



**HAL**  
open science

# Composition chimique des sédiments entrant dans la zone de subduction des Petites Antilles

Marion Carpentier

► **To cite this version:**

Marion Carpentier. Composition chimique des sédiments entrant dans la zone de subduction des Petites Antilles. Géochimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I; Université Libre de Bruxelles, 2007. Français. NNT: . tel-00187335

**HAL Id: tel-00187335**

**<https://theses.hal.science/tel-00187335v1>**

Submitted on 14 Nov 2007

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

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

Ecole Doctorale : Terre, Univers et Environnement

Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER**

*Marion CARPENTIER*

**Composition chimique des sédiments entrant dans la  
zone de subduction des Petites Antilles**

Soutenue publiquement le 26 Octobre 2007 devant le jury composé de:

Janne Blichert-Toft  
René Maury  
Ivan Vlastélic  
Colin Devey  
Nadine Mattielli  
Catherine Chauvel

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Co-Directeur  
Directeur







## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines pour m'avoir accueillie durant 4 ans au sein ses murs.

Je remercie les membres de mon jury de thèse (Janne Blüchert-Toft, René Maury, Ivan Vlastélic et Colin Devey) d'avoir accepté de juger ce travail, et d'avoir fait de ma soutenance, moment pourtant si redouté, un jour dont je me souviendrai avec grand plaisir.

Puis, mes remerciements se tournent bien sûr vers mes deux directrices de thèse, Catherine Chauvel et Nadine Mattielli. Merci Catherine de m'avoir encadrée pendant ces quatre ans et d'avoir toujours fait en sorte que je puisse travailler dans les meilleures conditions. Merci pour votre enthousiasme face aux nouveaux résultats et aussi et surtout merci de m'avoir fait confiance du début jusqu'à la fin. Nadine, je te remercie pour ton accueil toujours chaleureux à Bruxelles, pour ta disponibilité et ton aide lors des mesures sur le spectro et pour t'être toujours débrouillée pour que je puisse boucler mes analyses sur le Nu pourtant très prisé à Bruxelles...

Nombreuses personnes ont contribué à l'édification de cette thèse, à tous niveaux, et se doivent d'être remerciées. Commençons par les « chimistes » : tout d'abord, un grand merci à Francine Keller, Stéphane Guedron et Sylvain Campillo, responsables successifs du labo de chimie et de l'ICP-MS à Grenoble, pour s'être si bien « occupé » du labo et de notre maintenant défunte ICP-MS PQ2+. Merci également à Jereon De Jong et Claire Bassoulet pour leur bienveillance et leur disponibilité lors de mes mesures de rapports isotopiques par MC-ICP-MS et TIMS à Bruxelles et Brest respectivement, et merci à eux de si bien bichonner leurs appareils. Quelques mesures de rapports isotopiques ont été effectuées à l'ENS de Lyon lors de ma première année de thèse et je remercie Philippe Telouk ainsi qu'Arnaud Agranier pour leur accueil toujours sympathique ainsi que pour l'aide qu'ils m'ont offerte. J'en profite pour remercier Karine David et Chantal Bosq du LMV de Clermont Ferrand pour avoir encadré mes premiers pas en salle blanche (pas franchement concluants !) et pour avoir grandement contribué à mes connaissances analytiques. Enfin, merci à Ivan Vlastélic qui lors de sa présence au LGCA a toujours été bien disponible et toujours content de partager conseils avisés et « recettes de grand-mère » avec les petits apprentis chimistes du LGCA. Merci également pour m'avoir associée à ton étude sur les sédiments du « Grand Sud ».

Comme il n'y a pas que la chimie dans la vie... Je remercie René Maury pour son aide lors de l'échantillonnage à l'île de la Barbade, ainsi que les autres participants à la mission Grenade+Barbade (MF, Lolo et Nicole) pour avoir rendu ce voyage bien sympathique. Au sein du LGCA, je tiens tout particulièrement à remercier Pascale Talour qui m'a bien aidé lors de mes recherches biblio, tout comme Rodolph Pinon et Mathieu Corazzi, les informaticiens, sans lesquels mon ordinateur aurait probablement subi une fin atroce.

*Merci également à Claudie, Claudine, Martine puis Sylvianne pour leur disponibilité, leur patience et merci pour le chocolat!*

*Je remercie les différents « correcteurs - relecteurs » de mon manuscrit, Magali, Shasa, Andrea et Benoît, qui dans la panique des deux dernières semaines de rédaction m'ont donné un très sérieux coup de main... un grand merci également à Étienne Jaillard pour m'avoir orientée plus qu'efficacement dans ma biblío, pour les nombreux livres et articles qu'il m'a prêté et pour le temps qu'il a passé à essayer de me faire comprendre l'histoire du continent sud américain et de la région Caraïbe.*

*Pour finir (presque) et bien je remercie tous les gens sans qui ces quatre années passées n'auraient pas eu la même saveur.... Les nombreux thésards (et non thésards d'ailleurs!) du LGCA rencontrés lors de ma thèse, les Bruxellois de l'ULB, mes colocataires de compot (Tomtom et Choupinette), les Grelets et Morues ex-Clermontois, la Cécile, les amis, la famille, Mr et Mme Odru ... etc ... Merci pour les bons moments passés: les apéros en terrasse, les crémaillères, les anniversaires surprises (ou pas), les Yassou qui n'en finissent pas, les Kalachnikov endiablées, les « Titi robinerías », les congrès de Grelets, les soirées ñoños, les ballades en montagne, les ballades en vélo, les sessions RU, les courses de chaises dans les couloirs, les visites à la Bande à Bibil, les pauses clopes ....*

*Je finirai par un immense merci à tous « les acteurs » du 26 octobre 2007... merci à mes parents et à mon p'tit frangin qui ont assuré comme des bêtes! Merci à tous pour Mícmo II. Merci aux musiciens du LGCA-Brassband pour leur prestation et au public venu en nombre les applaudir... C'était une soirée géniale, Merci à tous.*

# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Présentation du contexte régional et de l'échantillonnage.....</b>	<b>5</b>
<b>1. Contexte géodynamique de l'arc des Petites Antilles.....</b>	<b>6</b>
1.1 Présentation générale de l'arc des Petite Antilles .....	6
1.2 Principales caractéristiques tectoniques et sédimentaires de la région avant arc de l'arc des Petites Antilles. ....	9
<b>2. Origine des laves des Petites Antilles.....</b>	<b>16</b>
2.1 Présentation de la variabilité géochimique des laves des Petites Antilles .....	16
2.2 Travaux antérieurs sur les sédiments de la région avant arc .....	19
2.3 Comparaison entre les compositions isotopiques des sédiments de la région avant arc et celles des laves des Petites Antilles et implications sur les modèles proposés pour la genèse de ces laves.....	20
2.4 Remarques conclusives et perspectives d'étude.....	23
<b>3. Echantillonnage .....</b>	<b>25</b>
3.1 Site 543.....	25
3.2 Site 144.....	25
3.3 L'île de la Barbade .....	31
<b>Chapitre II: Techniques analytiques.....</b>	<b>35</b>
<b>1. Analyses des éléments traces .....</b>	<b>36</b>
1.1 Dissolution des échantillons.....	36
1.2 Dilution et préparation des solutions ICP-MS .....	36
1.3 Mesure des concentrations par ICP-MS.....	38
1.4 Traitement des données brutes acquises par l' ICP-MS.....	40
1.5 Validation des données.....	44
<b>2. Séparation des isotopes .....</b>	<b>49</b>
2.1 Séparation du Sr, Nd et Hf. ....	49
2.2 Séparation du Pb.....	56
2.3 Mesure des blancs et rendements de chimie .....	57
<b>3. Mesure des rapports isotopiques de l'Hf, du Nd et du Pb par MC-ICP-MS.....</b>	<b>59</b>
3.1 Principe de fonctionnement de l'appareil.....	59
3.2 Méthodes de mesures .....	59
3.3 Mesures des rapports isotopiques de l'Hf .....	62
3.4 Mesures des rapports isotopiques du Nd.....	65
3.5 Mesures des rapports isotopiques du Pb .....	67

## Table des matières

<b>4. Mesure des rapports isotopiques du Sr sur TIMS .....</b>	<b>70</b>
4.1 Principe de fonctionnement de l'appareil.....	70
4.2 Préparation des échantillons.....	71
4.3 Résultats sur le standard NBS 987 et les dupliqués de chimie du Sr .....	72

### **Chapitre III: Compositions chimiques et lithologies des sédiments des trois sites.....73**

#### **Introduction .....**

74

#### **1. Caractérisation de la composition en éléments majeurs.....**

78

1.1 Le site 144 .....	78
1.2 Le site 543 .....	93
1.3 L'île de la Barbade .....	105
1.4 Comparaisons entre les 3 sites .....	112

#### **2. Caractérisation de la composition en éléments traces .....**

120

2.1 Introduction .....	120
2.2 Le site 144 .....	120
2.3 Le site 543 .....	156
2.4 La Barbade .....	175
2.5 Synthèse de l'ensemble des résultats .....	185

### **Chapitre IV: Compositions isotopiques des sédiments étudiés et implications pour la genèse des laves des Petites Antilles.....199**

#### **Introduction .....**

200

#### **1 Compositions isotopiques des sédiments des trois sites .....**

201

1.1 Compositions isotopiques des sédiments du site 144.....	201
1.2 Compositions isotopiques des sédiments du site 543.....	212
1.3. Compositions isotopiques des sédiments de l'île de la Barbade.....	218
1.4 Comparaison des compositions isotopiques des sédiments des trois sites.....	225

#### **2. Implications pour la genèse des laves des Petites Antilles .....**

235

2.1 Pb-Nd isotopes of the sedimentary input in the Lesser Antilles Arc system (article en préparation) .....	235
2.2 Contraintes supplémentaires apportées par les isotopes de l'Hf .....	269
2.3 Implication potentielle des sédiments de la Barbade .....	270
2.4 Conclusions .....	273

#### **Conclusion générale.....**

275

#### **Références bibliographiques.....**

279

#### **Annexes**

## Résumé

Les laves provenant de l'arc des Petites Antilles sont caractérisées par une grande variabilité chimique et leurs compositions isotopiques suggèrent une contribution variable de matériel crustal ancien dans leur genèse. L'arc des Petites Antilles est également caractérisé par une zonation chimique nord-sud, les laves des îles du sud présentant généralement des signatures isotopiques crustales plus fortes que celles des îles du nord. Nous avons tenté dans cette étude d'établir s'il existe des variations de la composition chimique des sédiments entrant en subduction le long de l'arc, et si d'éventuels changements de leur composition peuvent expliquer les variations chimiques observées au sein des laves. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude géochimique approfondie (majeurs, traces, isotopes du Sr, du Nd, de l'Hf et du Pb) du flux sédimentaire potentiellement entrant dans la zone de subduction à différentes latitudes. L'échantillonnage comprend des sédiments forés au niveau des sites 543 (nord de l'arc) et 144 (extrême sud de l'arc) lors des campagnes DSDP 78A et 14 respectivement, et des sédiments provenant de l'île de la Barbade (sud de l'arc).

Les échantillons présentent une grande hétérogénéité lithologique correspondant globalement à un mélange en proportion variable entre une composante détritique et une composante biogénique (siliceuse ou carbonatée). De plus, au niveau du site 144, des niveaux très riches en matière organique (black shales) datant du Cénomanién supérieur au Santonien (~ 95 à 84 Ma) ont été forés. Ces formations correspondent à l'enregistrement des Oceanic Anoxic Events 2 et 3. Nous avons montré que la « dilution » variable de la fraction détritique par la composante biogénique est le facteur qui contrôle largement les variations de concentrations en éléments traces observées. De plus, nous avons révélé un enrichissement en U extrêmement important au sein des black shales du site 144. Les signatures isotopiques de l'Hf, du Nd et du Pb sont dominées par la composante détritique, alors que celle du Sr, dans le cas d'échantillons riches en carbonates est dominée par celle de l'eau de mer. Les sédiments des trois sites présentent des compositions isotopiques du Pb fortement radiogéniques par rapports aux sédiments océaniques « classiques », que nous avons associées à une forte contribution de matériel issu de l'altération des cratons guyanais et brésilien dans la composante détritique. De plus, la décroissance radioactive de l'U dans les black shales du site 144 a généré des rapports  $^{206-207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  extrêmement radiogéniques.

Un mélange entre le manteau appauvri et les sédiments du site 543 reproduit les compositions isotopiques des laves de la partie nord de l'arc. Pour la partie sud de l'arc un mélange entre les sédiments les plus radiogéniques en Pb du site 144 et le manteau appauvri explique les compositions des laves des îles de la Martinique à Grenade. Une contribution croissante des black shales du nord vers le sud est nécessaire, et est de plus en accord avec l'augmentation du nord vers le sud de l'âge du plancher océanique subduit. Enfin, quelques sédiments de l'île de la Barbade présentent certaines caractéristiques compatibles avec leur implication dans la genèse des laves de la partie sud de l'arc.

## Abstract

Lesser Antilles lavas display large chemical variability and their isotopic compositions suggest variable incorporation of old crustal material during their genesis. The Lesser Antilles arc is also characterized by a chemical zoning from north to south along the arc, and lavas from the southern islands generally display a more pronounced crustal fingerprint than northern lavas. The aim of the study is to determine whether a north-south chemical variation exists within the subducting sediment cover, and if potential change in the sediment compositions can explain the chemical variations observed in the lavas. We have undertaken a detailed geochemical study (major and trace elements, Sr-Nd-Hf-Pb isotopes) of sedimentary flux potentially entering the subduction zones at different latitudes. Sampling includes sediments drilled at sites 543 (northern forearc) and 144 (extreme southern forearc) during DSDP Legs 78A and 14 respectively, and sediments from Barbados island (southern forearc). Samples display large lithological heterogeneity which can globally be explained by mixing in variable proportion of a detrital component and a biogenic one (carbonated or siliceous). Moreover, at site 144, some organic rich deposits (black shales) of upper Cenomanian to Santonian (~ 95 to 84 Ma) were drilled and correspond to sedimentary records of Cretaceous Oceanic Anoxic Events 2 and 3. We have shown that variable dilution of detrital component by biogenic one is the main factor controlling the observed variations of trace element concentrations. Moreover, we have revealed an extremely important enrichment of U in site 144 black shales. Nd-Hf-Pb isotopic compositions of studied sediments mainly represent those of the detrital component, whereas Sr isotope ratios, in the case of carbonate rich sediments, are dominated by the seawater signature. Sediments from the three sites exhibit highly radiogenic Pb isotopic compositions if compared with other sediments localized in front of the other major subduction zones, due in part to the important input of detrital material derived from the Guyana and Brazilian Shields. Moreover, Cretaceous black shales from site 144, U-enriched, are characterized by extremely high Pb isotopes ratios due to radioactive decay of U.

Mixing of depleted mantle with northern sediments (site 543) produce the isotopic compositions of lavas from the northern part of the arc. For the southern part of the arc, mixing of the depleted mantle and sediments from site 144 explain the compositions of lavas from the islands of Martinique to Grenada. An increase of black shales contribution from north to south is necessary and in agreement with the increasing age of subducting Atlantic crust from north to south along the Lesser Antilles trench. Finally, some sediments of Barbados island associated with sediments like those from site 543 may represent the appropriated sedimentary end member to explain isotopic composition of southern island lavas.

# *Introduction*



## **Introduction**

Les zones de subduction jouent un rôle fondamental dans la dynamique terrestre. Elles permettent le retour de la lithosphère océanique vers le manteau, compensant ainsi l'accrétion au niveau des rides médio-océaniques. L'intérêt des zones de subduction n'est pas seulement mécanique, en effet celles-ci représentent aussi des régions clés pour la dynamique chimique de la Terre. La croûte océanique subit d'importantes transformations depuis sa formation au niveau des rides jusqu'à sa subduction : 1) des modifications de sa composition chimique par réaction avec l'eau de mer sont fréquentes ; 2) en acquérant une couverture sédimentaire, elle s'enrichit d'éléments provenant majoritairement de la croûte continentale. Ces sédiments et les fluides qu'ils contiennent sont également subduits, faisant des zones de subduction un lieu unique d'échange et d'interaction entre trois grands réservoirs chimiques que sont la croûte continentale, le manteau et l'enveloppe fluide de la surface terrestre (Plank et Langmuir, 1998; Rea et Ruff, 1996; Von Huene et Scholl, 1991).

La subduction de lithosphère océanique est généralement le siège d'une activité magmatique donnant naissance à un arc volcanique édifié sur la plaque chevauchante. Le mécanisme générant la fusion du manteau est plus complexe qu'au niveau des rides médio-océaniques ou des points chauds et implique la participation d'une composante issue de la déshydratation et/ou fusion d'une partie de la plaque plongeante (voir par exemple les modèles d'Arculus (1994) ou de Tatsumi et Eggins (1995)). La conséquence est que les magmas d'arc présentent des caractéristiques géochimiques qui les distinguent des magmas générés dans les deux autres contextes (MORB et OIB). Tout d'abord, les magmas d'arc sont riches en volatils, ce qui confère généralement au volcanisme associé un caractère explosif (Gill, 1981). Ils sont également enrichis en éléments à forts rayons ioniques tels K, Cs, Rb, Ba et Sr (éléments du groupe des LILE pour « large ion lithophile elements ») par rapport aux autres éléments d'incompatibilité équivalente lors de la fusion du manteau, et présentent un net déficit de Nb et Ta, éléments à fortes valences et faibles rayons ioniques (éléments du groupe des HFSE pour « high field strength elements »). Ainsi, les magmas d'arc sont caractérisés notamment par des rapports LILE/terres rares, LILE/Th et LILE/HFSE plus élevés que ceux des magmas générés au niveau des rides médio-océaniques et des points chauds (Perfit et al., 1980; Tatsumi et al., 1986).

La source des laves d'arc est constituée du manteau supérieur appauvri source des MORB, modifié par l'ajout d'un fluide aqueux et/ou silicaté provenant de la plaque plongeante. La

signature particulière des laves d'arc a généralement été imputée au caractère soluble des LILE, et au contraire insoluble des HFSE (et des terres rares lourdes) dans les fluides aqueux, conduisant à un enrichissement relatif de la source des magmas d'arc en LILE (Keppler, 1996; Tatsumi et al., 1986).

De nombreuses études, utilisant notamment des traceurs isotopiques (Sr, Nd, Hf, Pb et Be), ont fourni l'évidence de l'implication des sédiments subduits dans la genèse des laves d'arc (par exemple, Elliott et al., 1997; Hauff et al., 2003; Marini et al., 2005; Shimoda et al., 1998; Sigmarsson et al., 1990; White et Dupré, 1986). Les sédiments océaniques sont largement plus riches que le manteau en éléments traces couramment utilisés dans l'étude du magmatisme, et la participation de faibles quantités de sédiments dans la genèse des laves d'arc peut avoir d'importantes conséquences sur la signature chimique de ces laves (Plank et Langmuir, 1998). Comme les piles sédimentaires actuellement à l'aplomb des zones de subduction ont des compositions chimiques extrêmement variables d'une zone à l'autre (Plank et Langmuir, 1998), leur variabilité chimique pour certains éléments explique les différences de composition observées dans les laves provenant de différents arcs (Plank et al., 2007). Ainsi une bonne connaissance de la chimie des sédiments entrant dans une zone de subduction donnée semble nécessaire pour interpréter au mieux la composition des magmas de l'arc associé.

Les laves de l'arc des Petites Antilles exhibent une grande variabilité géochimique, et leurs compositions isotopiques suggèrent une contribution variable de matériel crustal relativement ancien dans leur genèse (Davidson, 1985, 1986 et 1987; Davidson et Harmon, 1989; Hawkesworth et Powell, 1980; Smith et al., 1996; Thirlwall et Graham, 1984; Thirlwall et al., 1996; VanSoest et al., 1998; VanSoest et al., 2002; Vidal et al., 1991; White et Dupré, 1986). L'arc des Petites Antilles est également caractérisé par une zonation chimique nord-sud, les laves provenant des îles du sud de l'arc ayant généralement des compositions isotopiques du Pb et du Sr plus radiogéniques que celles des laves provenant des îles du nord (Davidson, 1987; Hawkesworth et Powell, 1980; Turner et al., 1996; White et Dupré, 1986). Cette forte signature crustale dans les laves de cet arc, pourtant intra-océanique, est attribuée par la totalité des auteurs cités ci-dessus à la proximité du continent sud américain, et notamment du craton guyanais. En effet, ces formations archéennes représentent une source potentielle de sédiments radiogéniques en Sr et en Pb (et peu radiogéniques en Nd) qui ont pu contribuer à la genèse des laves des Petites Antilles. Le fait que les laves des îles du sud, plus proches du continent sud américain, soient les plus radiogéniques en Pb et Sr semble corroborer cette

hypothèse. White et Dupré (1986) avaient suggéré que la zonation chimique des laves de l'arc des Petites Antilles reflétait probablement des changements dans la composition des sédiments subduits et impliqués dans la genèse des laves.

Cette étude a pour but de tester l'hypothèse pionnière de White et Dupré (1986) en établissant si oui ou non il existe des variations de la composition chimique des sédiments entrant en subduction le long de l'arc, et si ces éventuels changements de composition peuvent expliquer les variations chimiques observées au sein des laves. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude géochimique approfondie (éléments majeurs, traces et isotopes du Sr, du Nd, de l'Hf et du Pb) du flux sédimentaire potentiellement entrant dans la zone de subduction à différentes latitudes. L'échantillonnage comprend des sédiments forés au niveau des sites 543 et 144 lors des campagnes Deep Sea Drilling Project (DSDP) 78A et 14 respectivement, et des sédiments provenant de l'île de la Barbade. L'étude de la relation entre les concentrations en éléments majeurs et traces devrait permettre de contraindre en partie la nature des phases hôtes des éléments d'intérêt. Les compositions isotopiques du Sr, du Nd de l'Hf et du Pb apporteront des précisions quant à la source de ces éléments dans les sédiments. Enfin la comparaison entre les compositions isotopiques des sédiments potentiellement subduits au nord et au sud de l'arc avec celles des laves dont les analyses sont disponibles dans la littérature permettra d'établir s'il existe un lien entre les variations de la composition des laves et de celles des sédiments subduits, et de quantifier la participation éventuelle des sédiments dans la genèse des laves des Petites Antilles.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la présentation du contexte géologique de la marge des Petites Antilles et a pour vocation de fournir au lecteur les quelques clés nécessaires à la compréhension du sujet de cette étude. Les principales caractéristiques de l'arc insulaire, de la croûte océanique atlantique à l'aplomb de la zone de subduction et du prisme d'accrétion de la Barbade y sont présentées. Ensuite, un bref exposé de la signature géochimique des laves des Petites Antilles, de sa variabilité et des différents modèles actuellement proposés pour l'expliquer sera fait. Nous justifierons le choix des sites d'échantillonnage à la fin de cette section. Enfin, l'échantillonnage et la caractérisation des échantillons appuyée par les principaux résultats des campagnes DSDP 14 et 78 sont donnés. Les techniques analytiques utilisées pour mener à bien ce projet sont détaillées dans le chapitre 2. Les méthodes de dissolution des sédiments, de mesures des concentrations en éléments traces sont exposées dans une première section. Les différentes techniques de

séparation des éléments par chromatographie, puis quelques principes sur les mesures de rapports isotopiques par spectrométrie de masse sont exposés dans une deuxième section.

Les concentrations en éléments majeurs puis en éléments traces sont présentées et discutées dans le chapitre 3. La première section de ce chapitre est consacrée aux éléments majeurs, et les données acquises sur les sédiments de chacun des trois sites sont dans un premier temps traitées de manière indépendante puis regroupées dans une quatrième section afin d'établir les points communs aux trois sites ainsi que leurs caractéristiques propres. La deuxième section concernant les éléments traces est articulée de la même manière. Dans ce chapitre, le lien entre la lithologie et la composition chimique des sédiments ainsi que les facteurs contrôlant leur variabilité chimique sont détaillés, et les compositions moyennes des piles sédimentaires forées au niveau des sites 543 et 144 sont fournies.

Le chapitre 4 est consacré à la présentation des compositions isotopiques du Sr, du Nd, de l'Hf et du Pb des sédiments des sites 543, 144 et de l'île de la Barbade. Après avoir décrit les variations isotopiques site par site, nous comparons les trois lieux d'échantillonnage pour en extraire des informations plus globales. La nature des sources sédimentaires est tout d'abord discutée et le chapitre se poursuit par une discussion du rapport entre compositions des piles sédimentaires et compositions des laves de l'arc insulaire.

Enfin, ce manuscrit s'achève par une conclusion rappelant les informations essentielles apportées par l'étude géochimique des sédiments de la région des Petites Antilles et les conséquences de leur implication éventuelle dans la genèse des laves de l'arc des Petites Antilles.

En annexe, sont fournies les informations complémentaires mentionnées dans les chapitres 1 et 3, ainsi que les résultats de travaux effectués au cours de cette thèse mais n'ayant pas de rapport direct avec les Antilles.

*Chapitre 1 : Présentation du  
contexte régional et de  
l'échantillonnage*



<b>1. Contexte géodynamique de l'arc des Petites Antilles.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Présentation générale de l'arc des Petite Antilles .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2 Principales caractéristiques tectoniques et sédimentaires de la région avant arc de l'arc des Petites Antilles.....</b>	<b>9</b>
1.2.1 Âge de la croûte océanique atlantique.....	10
1.2.2 Distribution des sédiments sur la plaine abyssale atlantique .....	11
1.2.3 Structure du prisme de la Barbade et de son niveau de décollement .....	14
<b>2. Origine des laves des Petites Antilles.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Présentation de la variabilité géochimique des laves des Petites Antilles .....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Travaux antérieurs sur les sédiments de la région avant arc.....</b>	<b>19</b>
<b>2.3 Comparaison entre les compositions isotopiques des sédiments de la région avant arc et celles des laves des Petites Antilles et implications sur les modèles proposés pour la genèse de ces laves. ....</b>	<b>20</b>
<b>2.4 Remarques conclusives et perspectives d'étude .....</b>	<b>23</b>
<b>3. Echantillonnage .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Site 543 .....</b>	<b>25</b>
3.1.1 Présentation générale du site .....	25
3.1.2 Présentation de la lithostratigraphie et échantillonnage .....	26
<b>3.2 Site 144 .....</b>	<b>28</b>
3.2.1 Présentation générale du site .....	28
3.2.2 Présentation de la lithostratigraphie et échantillonnage .....	28
<b>3.3 L'île de la Barbade .....</b>	<b>31</b>

# 1. Contexte géodynamique de l'arc des Petites Antilles

## 1.1 Présentation générale de l'arc des Petite Antilles

L'arc des Petites Antilles est situé le long de la bordure orientale de la plaque caraïbe, selon une orientation Nord-Sud (figure 1). L'arc mesure environ 800 km de long, et possède un fort rayon de courbure de 450 km. Il s'étend du large des côtes vénézuéliennes jusqu'au Passage d'Anegada, qui le sépare des Grandes Antilles.

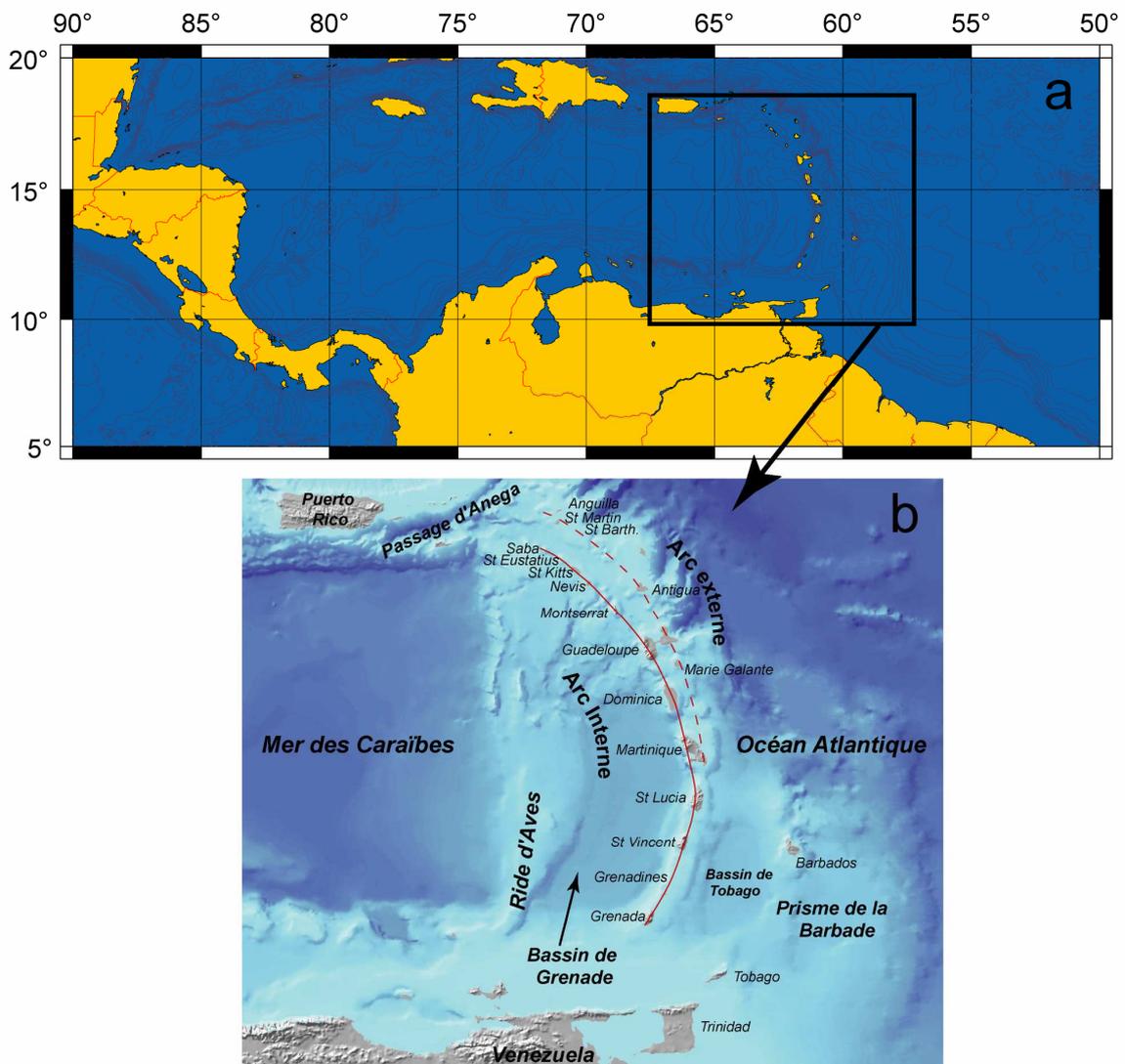
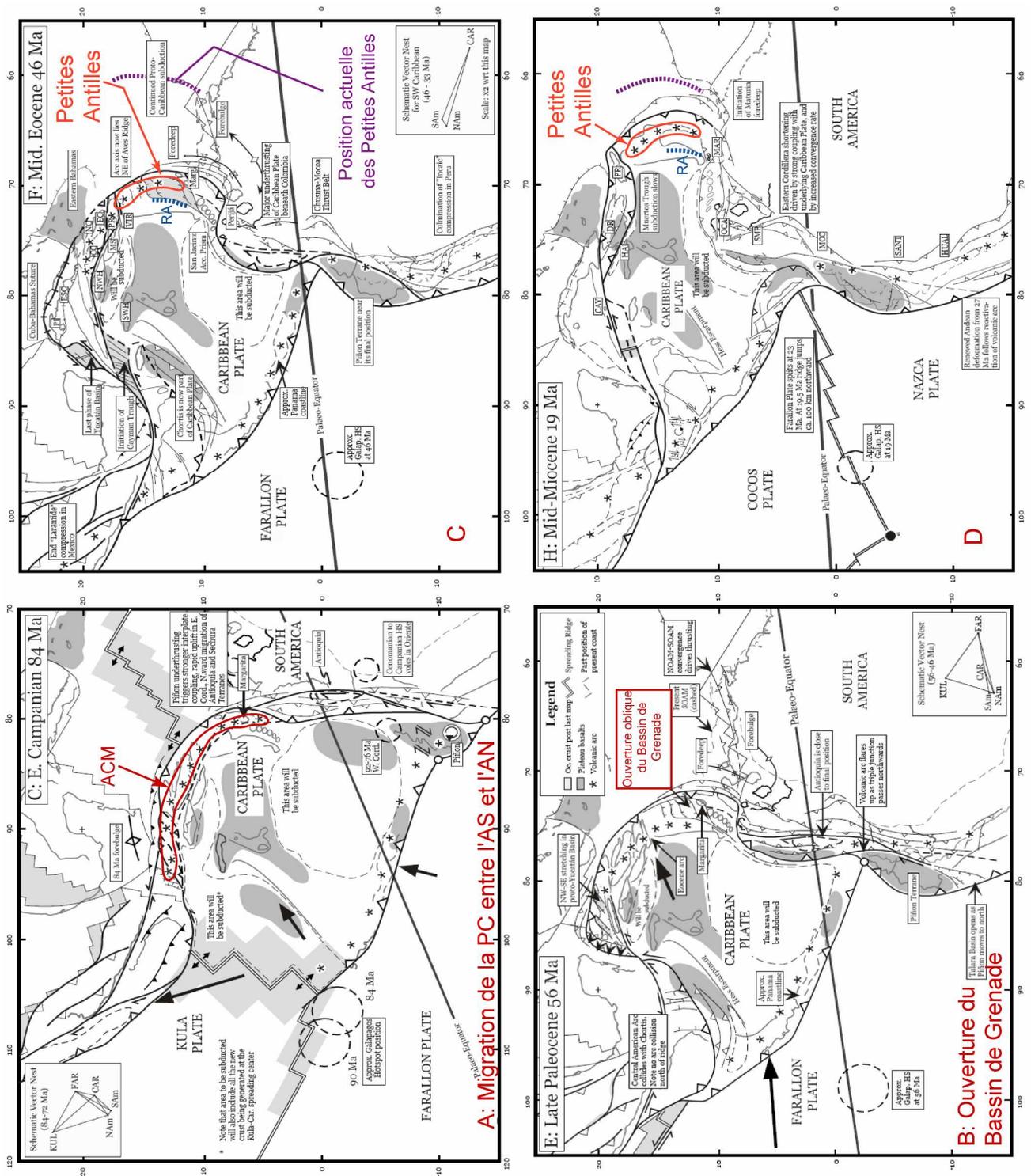


Figure 1 : Cartes bathymétriques de a) la région des Caraïbes b) l'arc des Petites Antilles.

Cet arc volcanique intra-océanique doit son existence à la subduction de la lithosphère océanique atlantique sous la plaque caraïbe. La vitesse de subduction d'environ 2 cm/an est relativement lente (Jordan, 1975; Minster et Jordan, 1978). L'arc des Petites Antilles est composé de deux arcs : l'arc externe et l'arc interne, correspondant respectivement à l'arc ancien et récent (Bouysse et al., 1990; Maury et al., 1990). Ces deux arcs sont superposés au sud de la Martinique (figure 1). L'arc ancien fut actif entre le début de l'Eocène inférieur et l'Oligocène moyen (30 – 28 Ma), et s'étendait de Grenade au sud, jusqu'à Anguilla au nord. En revanche, l'arc récent a débuté son activité au Miocène inférieur (Burdigalien, 22-19 Ma) et celle-ci perdure jusqu'à présent ; il s'étend depuis Grenade au sud, jusqu'à Saba au nord (Bouysse et al., 1990) (figure 1). Les îles constituant la partie nord de l'arc ancien (Marie Galante à Anguilla), sont caractérisées par une couverture carbonatée, d'âge Eocène moyen à Pléistocène recouvrant partiellement ou entièrement les formations volcaniques, qui leur a valu le nom de « Limestone Caribbees ». Cette pause de l'activité volcanique entre l'Oligocène moyen et le Miocène inférieur et sa migration vers l'ouest dans la partie nord de l'arc (figure 1) ont été attribuées à la subduction d'une ride asismique peu dense (à la latitude d'Antigua environ) qui aurait bloqué momentanément la progression du slab (Bouysse, 1984; Bouysse et al., 1990).

L'histoire de l'arc des Petites Antilles remonte au-delà de l'Eocène, et celle-ci est liée à l'évolution complexe de la plaque caraïbe. C'est pourquoi nous présentons dans la figure 2 quelques étapes choisies de l'évolution de la plaque caraïbe tirées de la reconstruction de Pindell et al. (2005). Les Petites Antilles ont probablement appartenu à l'arc Caraïbe Mésozoïque (ACM) qui comprenait la chaîne d'Aruba-Blanquilla, la ride d'Aves (située à l'ouest du bassin de Grenade, figure 1) et les Grandes Antilles (Bouysse et al., 1990). Ce système reposant sur la bordure orientale de la plaque caraïbe se serait inséré entre l'Amérique du Nord et l'Amérique du sud à la fin du Crétacé supérieur ((Bouysse et al., 1990), et voir les reconstitutions de Stephan et al. (1990) et Pindell et al. (2005) par exemple). La figure 2a présente la reconstruction au Campanien. L'ouverture du bassin de Grenade, datant probablement du Paléocène (figure 2b, (Pindell et al., 2005)), par accréation arrière arc aurait sectionné la partie sud du « proto arc des Petites Antilles » et déplacé vers l'ouest un fragment de cet arc, la ride d'Aves, devenant alors inactif (Maury et al., 1990; Westbrook et al., 1984). Les figures 2c et 2d montrent les reconstructions à l'Eocène moyen et Miocène moyen, et illustrent la migration de la plaque caraïbe, et de l'arc des Petites Antilles à proprement parler, vers leur position actuelle.



**Figure 2 :** Evolution de la région Caraïbe depuis le Campanien. Ces figures proviennent de la reconstruction de Pindell et al. (2005) et quelques précisions (en couleur) y ont été ajoutées. PC : Plaque Caraïbe ; ACM : Arc Caraïbe Mésozoïque ; AS : Amérique du Sud ; AN : Amérique du Nord ; RA : Ride d'Aves. L'emplacement de la ride d'Aves ne figure pas sur les illustrations de Pindell et al. (2005) et nous l'avons positionné approximativement d'après les reconstructions de Stephan et al. (1990). Les abréviations utilisées par l'auteur ne sont pas détaillées ici, et nous renvoyons le lecteur intéressé à la publication originale.

Boynton et al. (1979) proposent, d'après les résultats de sismique réfraction, une division en trois couches de la croûte à l'aplomb de l'arc des Petites Antilles. La couche la plus superficielle, présentant les vitesses sismiques moyennes les plus faibles ( $V_p = 3.3 \text{ km.s}^{-1}$ ) serait essentiellement composée de produits volcaniques (laves et débris pyroclastiques) et de sédiments. La seconde couche ( $V_p = 6.2 \text{ km.s}^{-1}$ ) serait dominée par des roches plutoniques de composition intermédiaire, et enfin la couche la plus profonde ( $V_p = 6.9 \text{ km.s}^{-1}$ ), de composition basique, correspondrait au soubassement océanique. L'épaisseur totale de la croûte varie de 30 à 37 km le long du segment Guadeloupe – St Vincent, le sommet de la couche inférieure se trouvant généralement à 15 km de profondeur (voir la synthèse de Maury et al., 1990). Au nord de la Guadeloupe, l'épaisseur crustale est moindre (~ 25 km).

Le substratum pré-Eocène de l'arc des Petites Antilles *sensu stricto* est relativement mal connu. Néanmoins, l'histoire des Grandes et des Petites Antilles étant commune jusqu'à l'Eocène (Bouysse, 1984), la nature de leurs substrats est probablement similaire. L'étude des séries affleurant dans l'île d'Hispaniola (Lapierre et al., 1997; 1999; 2000) permet de définir trois grands ensembles, formant la croûte des Grandes (et Petites) Antilles: 1) une croûte océanique initiale d'âge Jurassique supérieur (Lapierre et al., 1999), dont le complexe ophiolitique de la Désirade (Petites Antilles) représente probablement un équivalent (Lapierre et al., 1999); 2) un ensemble épais formé de laves et cumulats mafiques à ultramafiques recouvrant la croûte jurassique, datant du Crétacé supérieur et appartenant probablement au plateau océanique caraïbe formé au niveau du point chaud des Galapagos (Lapierre et al., 1999; 2000); 3) des plutons et laves datant du Crétacé supérieur à l'Eocène, témoins de magmatisme lié à la subduction, intrudant et recouvrant les deux précédents ensembles.

Le substratum de l'arc des Petites Antilles est donc relativement jeune (Jurassique supérieur à Eocène) et est essentiellement constitué de terrains d'affinité océanique.

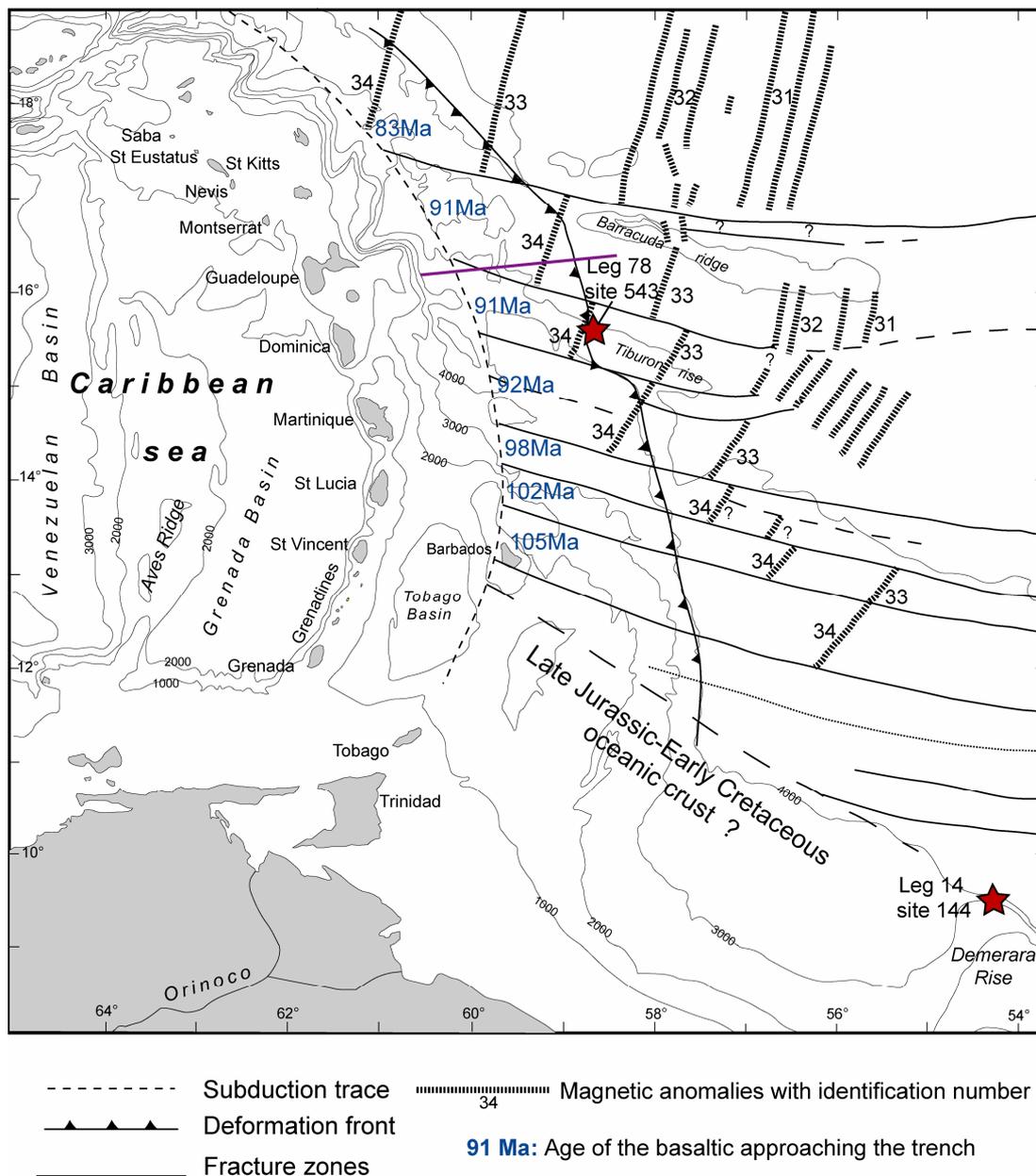
## **1.2 Principales caractéristiques tectoniques et sédimentaires de la région avant arc de l'arc des Petites Antilles.**

Le contact entre la plaque caraïbe et la croûte atlantique est marqué par une forte anomalie gravimétrique négative dont l'axe, parallèle à celui de l'arc récent, est situé à environ 170 km à l'est de l'arc (Bouysse et al., 1990). Cet axe correspond à la fosse qui rejoint au nord de cette zone de suture la fosse de Puerto Rico en atteignant 6000 m de profondeur. En revanche, dans la partie sud du contact, il n'existe pas d'expression bathymétrique de la fosse car celle-

ci est progressivement comblée par une épaisse couverture formée de sédiments détritiques provenant essentiellement des 2 fleuves majeurs d'Amérique du Sud, l'Orénoque et l'Amazone, qui par interaction avec la tectonique a donné naissance au prisme d'accrétion de la Barbade (figure 1).

### **1.2.1 Âge de la croûte océanique atlantique**

La plaine abyssale atlantique jouxtant l'arc des Petites Antilles est constituée d'une croûte océanique d'âge essentiellement crétacé. La figure 3 présente la carte bathymétrique de la région sur laquelle sont représentées les anomalies magnétiques et les principales zones de fracture du plancher océanique atlantique (d'après Speed et al. (1984)). L'anomalie magnétique 34 marque la fin de la longue période de polarité normale du Crétacé, ce qui rend son identification aisée (Westbrook et al., 1984). Cette anomalie est datée à 84 Ma (Lowrie et Alvarez, 1981), et cet âge correspond à la limite Santonien-Campanien (Ogg et al., 2004). Le forage réalisé en 1981 au niveau du site 543 lors de la mission DSDP 78A a atteint le plancher basaltique, et la datation de ce plancher au Campanien inférieur (Biju-Duval et al., 1984) est en accord avec sa position par rapport à l'anomalie 34 (figure 3). L'anomalie 34, bien identifiée le long de la fosse, est, du nord au sud, successivement décalée vers l'est par les failles transformantes (figure 3), impliquant que l'âge de la croûte entrant actuellement en subduction augmente du nord vers le sud. En nous basant sur la distance à l'anomalie magnétique 34, et sur un demi taux d'expansion de 2.2 cm/an pour la ride médio-atlantique au Crétacé (Cogné et Humler, 2004), nous avons calculé l'âge approximatif de la croûte océanique entrant actuellement en subduction sous la plaque caraïbe (figure 3). Les âges ainsi estimés sont compris entre 83 Ma (Campanien inférieur) à la latitude de Saba et 105 Ma (Albien supérieur) à la latitude de St Vincent. Au sud de l'île de la Barbade, la croûte océanique située à l'aplomb de la zone de subduction pourrait dater du Jurassique supérieur ou du Crétacé inférieur (Speed et al., 1984). Celle-ci est recouverte sous plusieurs milliers de mètres de sédiments et ne présente pas d'anomalies magnétiques, elle est de ce fait très mal connue. Elle pourrait correspondre à un petit fragment du secteur méridional de l'océan atlantique ouvert au Jurassique-Crétacé inférieur, avant l'ouverture de l'Atlantique sud (Westbrook et al., 1984), exceptionnellement préservé ici, la majeure partie de cet océan ayant disparu sous l'avancée de la plaque caraïbe vers l'est (Masclé, 1999).



**Figure 3 :** Carte bathymétrique de la région étudiée montrant les anomalies magnétiques et les zones de fracture de la croûte océanique atlantique (modifiée d'après Speed et al. (1984)). Position du front de déformation d'après Westbrook et al. (1984). La localisation des sites DSDP 543 et 144 est indiquée, ainsi que celle de la coupe présentée dans la figure 5 (ligne violette).

### 1.2.2 Distribution des sédiments sur la plaine abyssale atlantique

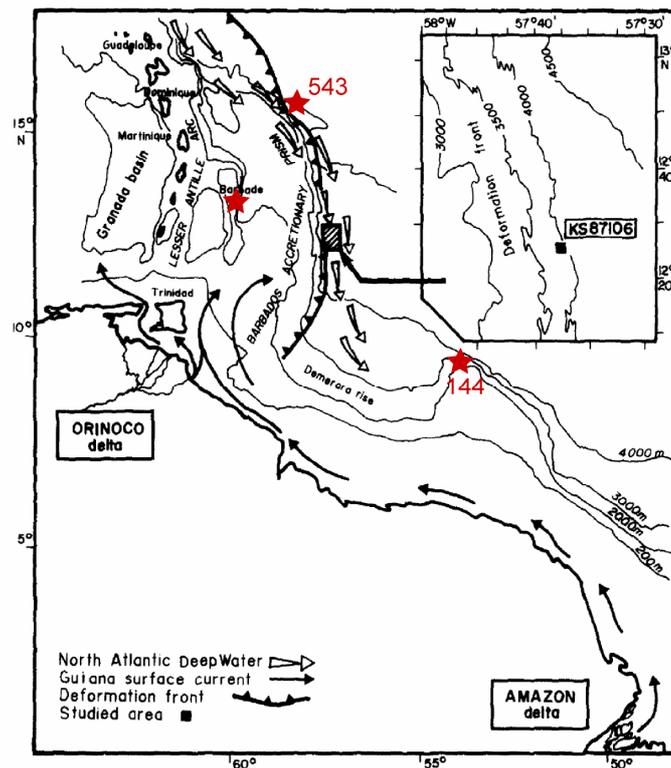
La région située à l'est de l'arc des Petites Antilles est occupée par un important prisme d'accrétion, le prisme de la Barbade (figures 1 et 3). La limite est du prisme, nommée front de déformation (figure 3), est définie par les premières apparitions majeures de structures

tectoniques telles des plis et chevauchements (Biju-Duval et al., 1982; Westbrook, 1982; Westbrook et al., 1984). Entre la latitude de Saba et celle de Grenade, la largeur du prisme (distance entre les Petites Antilles et le front de déformation) passe de 200 à 400 km (Westbrook, 1982) (figure 3). De même, l'épaisseur du prisme diminue du nord vers le sud, et son épaisseur pourrait être de 20 km sous l'île de la Barbade (Westbrook, 1975), qui constitue l'unique partie émergée du prisme (figure 3). A l'est du front de déformation, il existe également un gradient dans l'épaisseur des sédiments reposant sur le plancher atlantique, celle-ci variant de 200 m à la latitude de 19°N à environ 11 km au sud de la latitude 11°N (Speed et al., 1984). Cette diminution de l'épaisseur des sédiments du sud vers le nord a été attribuée à la réduction des apports détritiques en provenance d'Amérique du sud (Westbrook et al., 1984). De plus la présence de hauts topographiques sur le plancher atlantique telles que les rides de Tiburon et Barracuda (figure 3) a probablement limité en partie la propagation de ces sédiments terrigènes dans le nord de la région (Westbrook, 1982).

Plusieurs forages ont été réalisés à proximité directe, et au sein même du prisme d'accrétion. Lors de la campagne DSDP 78A, un forage a été effectué à l'est du front de déformation (site 543, figure 3), et plusieurs au sein même du prisme. De même, lors de la mission ODP 110 (1986), 6 forages alignés selon une ligne est-ouest traversant le front de déformation, localisée à environ 20 km au sud du site 543, ont été réalisés. L'un d'entre eux est situé à l'est du front de déformation (site 672). Au niveau du site 543, le plancher océanique, reposant sous 410 mètres de sédiments campaniens à actuels, a été atteint. En revanche, au niveau du site 672, le forage a été stoppé dans une séquence datée à l'Eocène inférieur (Moore et al., 1988). Les nombreux travaux dédiés à l'étude des sédiments récoltés lors de ces missions ainsi que des séries affleurant à l'île de la Barbade et des sédiments de surface dragués dans cette région ont permis de préciser la nature et l'origine des sédiments actuellement au front de l'arc des Petites Antilles. Les sédiments forés au niveau du site 543 sont essentiellement des boues pélagiques argileuses à radiolaires (Biju-Duval et al., 1984). Trois sources majeures ont été identifiées par Wright (1984) au sein des sédiments du site 543 et des sédiments de surface dragués dans la région: des sédiments volcanogéniques sous forme de cendre ou provenant de l'érosion de l'arc antillais, des sédiments issus du continent sud américain, et enfin le matériel biogénique. La lithologie des sédiments du site 672 diffère de par la présence dans les niveaux datés à l'Eocène de dépôt silteux à sableux fins intercalés entre des niveaux argileux, interprétés comme des dépôts turbiditiques (Beck et al., 1990). Les séries affleurant à l'île de la Barbade ont été divisées en deux ensembles. Le premier, essentiellement terrigène est constitué d'argilites et de grès fortement déformés. Cette unité, appelée la formation Scotland,

est datée de la fin du Paléocène à l'Eocène moyen (Biju-Duval et al., 1985; Pudsey, 1984). Elle se serait déposée sur la partie inférieure d'un éventail sous marin profond (Biju-Duval et al., 1985) alimenté essentiellement par des terrains métamorphiques d'Amérique du sud, d'après les résultats des analyses minéralogiques de Pudsey et Reading (1982). La seconde unité de l'île de la Barbade, la formation Oceanic, est principalement formée de marnes pélagiques à hémipélagiques déposées durant l'Eocène moyen jusqu'au Miocène moyen (Biju-Duval et al., 1985). Enfin l'étude plus récente de Parra et al. (1997) sur des sédiments sub-actuels prélevés dans la partie sud du prisme de la Barbade (figure 4) a montré sur la base d'observations minéralogiques et géochimiques (isotopes du Sr et du Nd) qu'il existait actuellement trois sources de sédiments détritiques dans la région, l'arc des Petites Antilles, et les fleuves Orénoque et Amazone drainant la moitié nord de l'Amérique du sud, précisant ainsi les conclusions de Wright (1984).

L'embouchure de l'Orénoque se situe aujourd'hui dans la prolongation sud de l'axe de l'arc des Petites Antilles (figures 4). L'Amazone se jette dans l'Atlantique à plus de 2000 km au sud est de cette région et pourtant les courants qui longent la marge des Guyanes dans une direction globalement nord-ouest (figure 4) apportent des quantités importantes de matériel provenant de l'Amazone dans la région du prisme de la Barbade (Parra et al., 1997). Ces deux fleuves majeurs drainent notamment les cratons précambriens guyanais et brésilien. Le cours de l'Orénoque a subi plusieurs changements depuis le début connu de son histoire et son embouchure n'occupe sa position actuelle que depuis le Miocène supérieur (soit ~ environ 10 Ma) (Diaz de Gamero, 1996; Hoorn et al., 1995). Du Paléocène supérieur à l'Eocène moyen (~ 56 Ma à 50 Ma), le proto Orénoque, drainant déjà le craton guyanais, se jetait dans la mer des Caraïbes dans la région de l'actuel lac Maracaibo (Diaz de Gamero, 1996), qui se situe sur la côte vénézuélienne à environ 1200 km à l'ouest de la position actuelle de l'embouchure de l'Orénoque. Pourtant, malgré l'importante distance entre l'embouchure paléocène – éocène du proto Orénoque et la région du prisme de la Barbade, la présence de turbidites (Eocène inférieur à moyen) au niveau du site 672 et à l'île de la Barbade (Scotland formation, Paléocène supérieur à Eocène moyen) semble montrer que le matériel issu de ce proto Orénoque se propageait très loin de la zone d'apport (Beck et al., 1990; Mascle, 1999). A l'Eocène supérieur, le cours du proto Orénoque commence à se décaler vers l'est (Diaz de Gamero, 1996). Les sédiments du site 672 (qui nous le rappelons est situé à 20 km au sud du site 543, figure 3) datant de l'Eocène supérieur ne montrent plus de niveaux turbiditiques, traduisant probablement une baisse de l'apport du proto Orénoque dans la région à cette période (Beck et al., 1990).



**Figure 4 :** Carte de la région montrant les principaux flux et sources de matériel détritique dans la région du prisme de la Barbade, tirée de Parra et al. (1997).

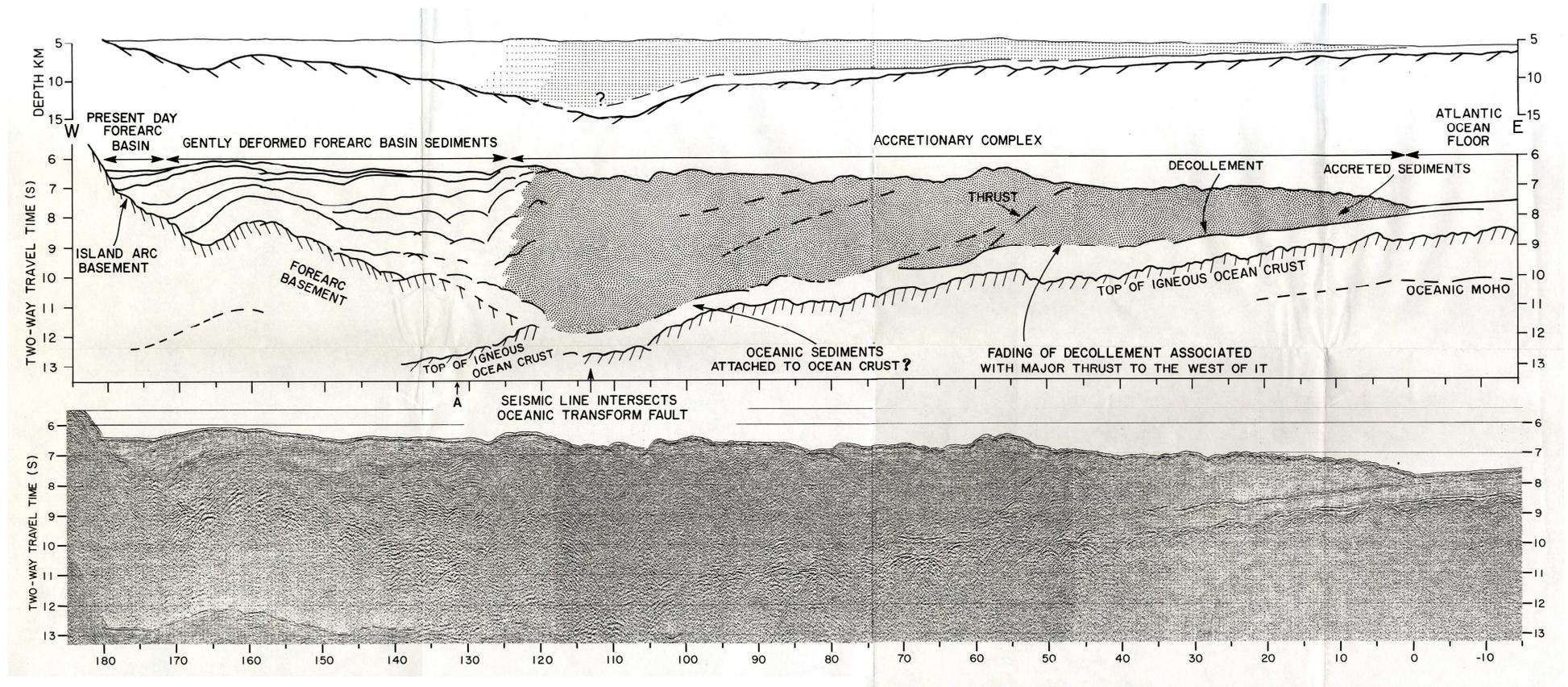
Enfin au Miocène supérieur (~ 10 Ma), l'uplift de la Cordillère Orientale de Colombie et des Andes de Mérida dévie fortement vers l'est le cours du fleuve qui acquiert alors son cours actuel, se jetant dans l'océan atlantique, au sud de Trinidad (Diaz de Gamero, 1996; Hoorn et al., 1995), et alimentant ainsi fortement le prisme de matériel terrigène. Morre et al. (1988) considèrent que le prisme d'accrétion de la Barbade est en très grande partie constitué de ce matériel récent (Miocène supérieur à actuel).

### 1.2.3 Structure du prisme de la Barbade et de son niveau de décollement

De nombreuses campagnes sismiques ont été réalisées dans la région du prisme de la Barbade au cours des années 70 et 80. Elles ont permis d'imager de manière relativement précise le prisme (voir Westbrook et al. (1984) et les références citées dans cet article). Ce prisme est caractérisé par de nombreuses structures chevauchantes, qui, secondées par une alimentation importante en matériel terrigène (surtout depuis le Miocène supérieur) ont accumulé une épaisseur considérable de sédiments, comblant la fosse des Petites Antilles. La particularité

majeure de ce prisme dans le cadre de cette étude est la présence d'un réflecteur sismique séparant les sédiments déformés et accrétés au prisme des sédiments non déformés et charriés sous ce prisme (Biju-Duval et al., 1982; Speed et al., 1984; Westbrook, 1982; Westbrook et al., 1988; Westbrook et al., 1984; Westbrook et Smith, 1983; Westbrook et al., 1982). Ce réflecteur, nommé niveau de décollement, a pu être tracé depuis le front de déformation jusqu'à environ 70 km à l'ouest du front, et ce tout le long du prisme d'accrétion (Speed et al., 1984; Westbrook et al., 1984). Cette découverte majeure implique que les sédiments les plus anciens, déposés sur le plancher basaltique sont charriés sous le prisme d'accrétion. La sismique réflexion ne permet pas de savoir si ces sédiments charriés sous le prisme sont incorporés au prisme à plus grande profondeur ou s'ils sont subduits sous la plaque caraïbe (Westbrook et al., 1988). Néanmoins, les nombreuses études géochimiques sur les laves de l'arc des Petites Antilles ont mis en évidence la participation de sédiments dans la genèse des laves, témoignant de leur subduction jusqu'à la région source des magmas d'arc (voir section suivante).

La figure 5 présente une des nombreuses coupes sismiques réalisées à travers le prisme d'accrétion de la Barbade, et son interprétation réalisée par Westbrook et al. (1988). Le niveau de décollement est bien visible au front du prisme et sépare une couche de sédiments d'environ 600 ms d'épaisseur (en temps double, figure 5) non déformés et sous charriés des sédiments accrétés au prisme. L'épaisseur de sédiments localisés entre le niveau de décollement et le plancher basaltique varie d'un facteur 4 environ. Elle est de 270 ms au niveau du site 543, de 600 ms à la latitude 16°12'N (figure 5) ainsi qu'à la latitude de St Lucie et de 1 s à la latitude de la Barbade et plus au sud (Speed et al., 1984). Considérant une vitesse sismique moyenne de 2 km/s, et constante (ce qui est une approximation), l'épaisseur de sédiments charriés sous le prisme varie d'environ 250 m à 1 km le long de ce prisme. Cette épaisseur apparaît peu dépendante de l'épaisseur totale de sédiments (Westbrook et al., 1984). Les forages réalisés lors des missions DSDP 78A et ODP 110 ont permis de caler stratigraphiquement le niveau de décollement au Miocène inférieur (Biju-Duval et al., 1984; Moore et al., 1988). En revanche, ce calage stratigraphique du fait de l'absence de forage n'est connu nul par ailleurs le long du front de déformation. Dans la partie sud, notamment, où les épaisses formations récentes masquent les sédiments anciens, l'âge des sédiments subduits tout comme celui du plancher océanique est très mal connu.



**Figure 5 :** Coupe sismique au travers du complexe d'accrétion de la Barbade réalisée à la latitude de 16°12'N, tirée de Westbrook et al. (1988). La localisation de la coupe est montrée dans la figure 3.

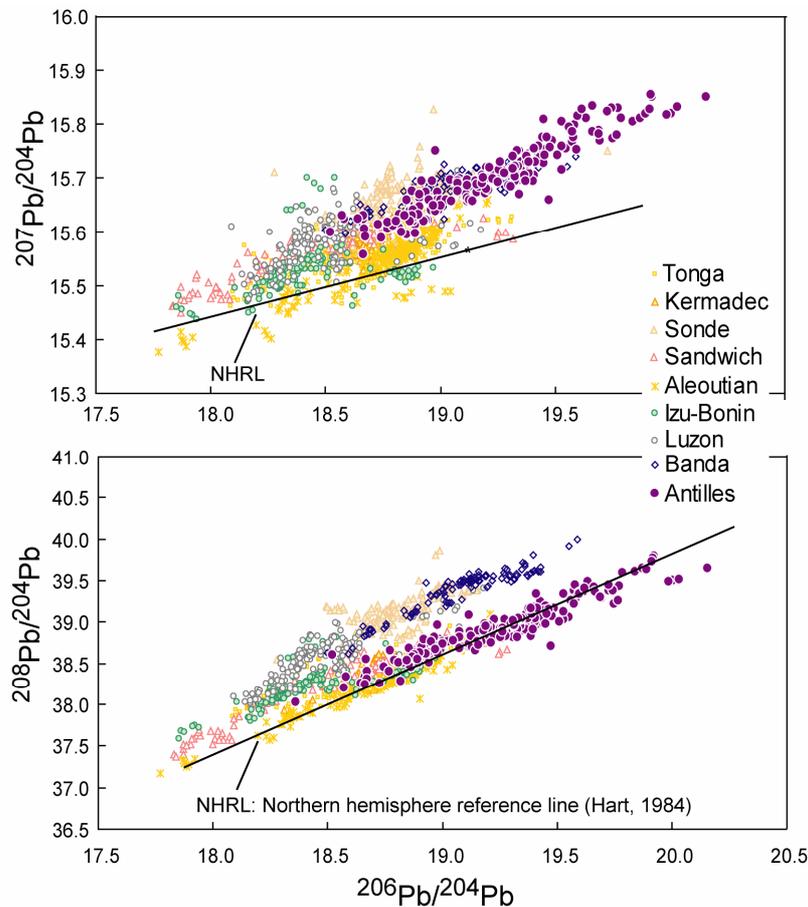
## 2. Origine des laves des Petites Antilles

### 2.1 Présentation de la variabilité géochimique des laves des Petites Antilles

Depuis la fin des années 1970, de nombreuses études sur la géochimie (éléments majeurs, traces et isotopes) des laves de l'arc des Petites Antilles ont été menées et la variabilité géochimique de ces laves est maintenant bien établie. La première singularité de l'arc des Petites Antilles est le large éventail du type de produits émis de manière contemporaine le long de l'arc puisque les trois grandes séries magmatiques sont représentées (Macdonald et al., 2000). Globalement, les produits émis dans la partie nord de l'arc (au nord de Montserrat) appartiennent à la série tholéiitique, ceux émis dans la partie centrale (Montserrat à St Lucie) à la série calco-alcaline et enfin ceux émis à Grenade et dans les Grenadines à la série alcaline (Brown et al., 1977). L'affinité magmatique des roches volcaniques de St Vincent, situé entre l'archipel des Grenadines et St Lucie (figure 3), est encore discutée (voir Heath et al. (1998) et références dans cet article) et l'étude la plus récente la qualifie de calco-alcaline (Heath et al., 1998).

Les compositions isotopiques du Sr, du Nd et du Pb montrent également d'importantes variations le long de l'arc. Dans la figure 6, les compositions isotopiques du Pb des laves des Petites Antilles sont comparées à celles des laves des autres arcs intra-océaniques de la planète. Les compositions isotopiques du Pb des laves des Petites Antilles sont extrêmement variables et recouvrent au moins les 3/4 de la gamme reportée sur les autres arcs (figure 6). De plus les rapports isotopiques du Pb des laves antillaises atteignent des valeurs fortement radiogéniques, généralement plus élevées que celles connues dans les autres arcs. Une des autres caractéristiques des laves des Petites Antilles est l'association à un  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  donné d'un fort rapport  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et d'un relativement faible rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en comparaison avec les autres arcs volcaniques. Ainsi, dans le diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , les données antillaises se situent (tout comme les autres arcs) au dessus de la NHRL de Hart (1984). Par contre dans le diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , les données antillaises sont situées de part et d'autre de cette ligne, alors que la majorité des laves des autres arcs est disposée au dessus de la NHRL (figure 6). Cette variabilité géochimique est également caractérisée par une zonation du nord au sud de l'arc (Davidson, 1987; Hawkesworth et Powell, 1980; Turner et al., 1996; White et Dupré, 1986). Les laves des îles de la moitié sud de l'arc (de la Martinique à Grenade) exhibent des rapports

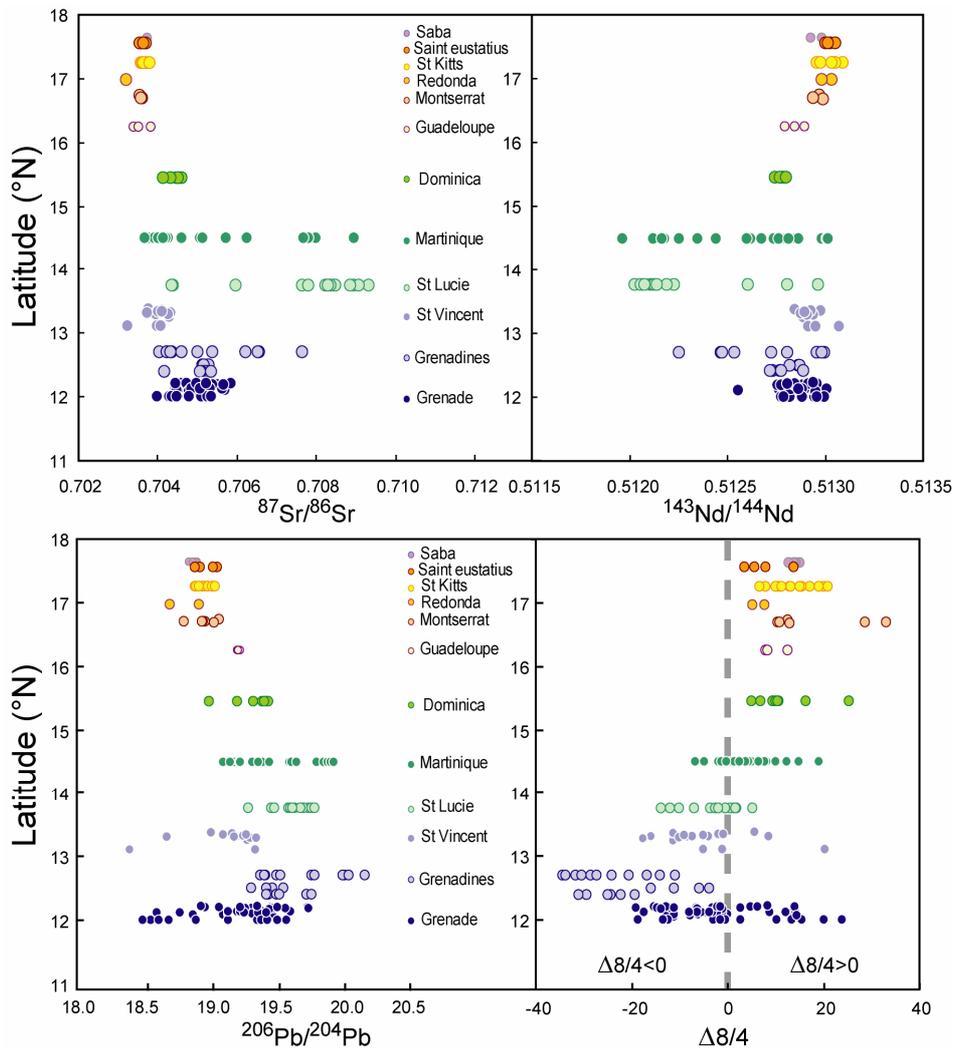
isotopiques du Pb, du Nd et du Sr largement plus variables que ceux des laves des îles de la moitié nord (de Dominica à Saba).



**Figure 6 :** Compositions isotopiques du Pb des laves des Petites Antilles comparées à celles des autres arcs intra-océaniques. Les données sur les laves Antillaises sont tirées de : Armstrong et Cooper, 1971; Chabaux et al., 1999; Davidson, 1986; Davidson, 1987; Heath et al., 1998; Smith et al., 1996; Thirlwall, 2000; Thirlwall et Graham, 1984; Thirlwall et al., 1996; Turner et al., 1996; Vidal et al., 1991; White et Dupré, 1986. Pour les autres laves d'arcs intra-océaniques, la source de données provient de <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>. Les droites de référence pour les basaltes océaniques de l'hémisphère nord de Hart (1984) sont également montrées.

De plus des valeurs plus radiogéniques en Pb et Sr, et moins radiogéniques en Nd, sont généralement atteintes dans cette même partie sud de l'arc (figure 7). La déviation verticale par rapport à la NHRL du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ( $\Delta 8/4$ ) montre également de larges variations le long de l'arc : positive dans les îles du nord, elle diminue à partir de la Martinique pour devenir fortement négative au niveau de l'archipel des Grenadines (figure 7). La totalité des études menées sur les laves des Petites Antilles a proposé l'incorporation variable de matériel crustal relativement ancien lors de la genèse des laves pour expliquer ces signatures isotopiques variables et parfois très radiogéniques. Après avoir présenté les résultats pionniers

de White et al. (1985) sur la géochimie des sédiments de la région avant arc, nous exposerons brièvement les différents modèles proposés pour la genèse des laves antillaises.

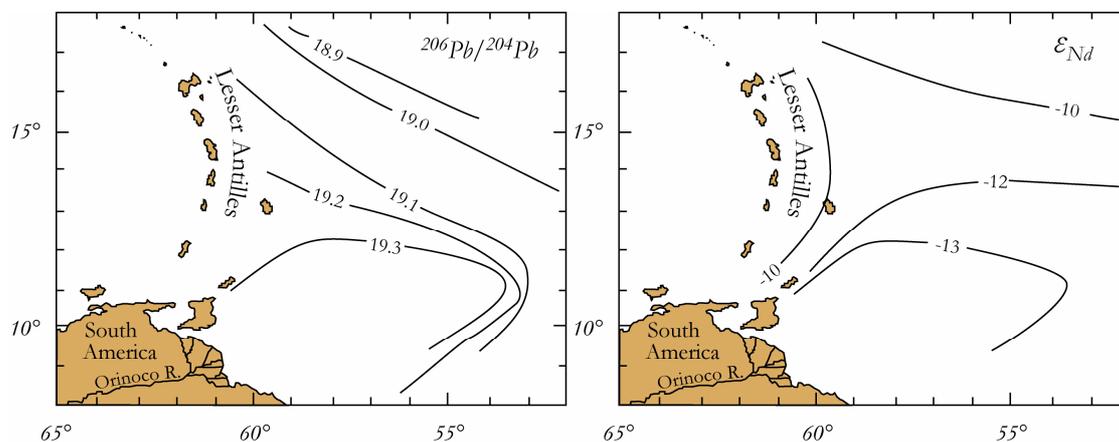


**Figure 7 :** Compositions isotopiques du Sr, du Nd et du Pb des laves des Petites Antilles en fonction de la latitude. La base de donnée est la même que pour la figure 6.  $\Delta 8/4$  correspond à la déviation verticale du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  par rapport à la NHRL et est défini pour un échantillon « e » par  $\Delta 8/4 = [(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_e - (^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{NHRL}}] * 100$ , pour un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  donné. Si  $\Delta 8/4 > 0$ , l'échantillon est placé au dessus de la NHRL dans un diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , et il est placé en dessous si  $\Delta 8/4 < 0$ .

## 2.2 Travaux antérieurs sur les sédiments de la région avant arc

Une étude géochimique des échantillons forés au niveau du site 543 (figure 3) et dragués dans la région avant arc des Petites Antilles a été proposée par White et al. (1985). Ce travail avait fourni la composition isotopique en Pb, Sr et Nd d'une vingtaine de sédiments de surface, de treize sédiments forés au niveau du site 543 localisés sous le niveau de décollement, et enfin des basaltes constituant le plancher atlantique du site 543. Les concentrations en terres rares, Cs et Ba avaient été mesurées sur sept échantillons du site 543 (White et al., 1985), et Ben

Othman et al. (1989) ont déterminé les compositions en éléments traces de sept sédiments de surface préalablement étudiés par White et al. (1985). Les résultats majeurs de cette étude sont : 1) les basaltes forés au niveau du site 543 ont des compositions isotopiques typiques de MORB appauvris ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre 18.44 et 18.56,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  entre 0.51305 et 0.51317), et leur implication éventuelle dans la genèse des laves antillaises ne peut expliquer à elle seule les compositions très radiogéniques en Pb et Sr de certaines laves de l'arc. 2) les sédiments de surface et les sédiments du site 543 ont des rapports isotopiques du Pb inhabituellement radiogéniques pour des sédiments océaniques ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  compris entre 18.88 et 19.79). De plus, White et al. (1985) ont observé une augmentation systématique, du nord vers le sud, des rapports isotopiques du Pb dans les sédiments de surface ainsi qu'une diminution des rapports isotopiques du Nd (figure 8).



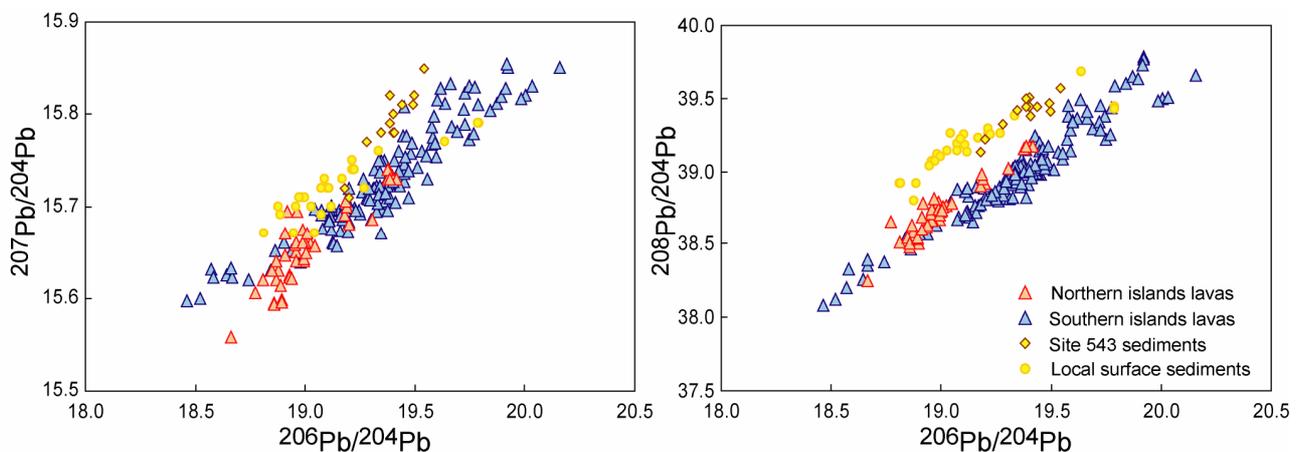
**Figure 8** : Distribution géographique des compositions isotopiques du Pb et du Nd des sédiments de surface dragués dans la région avant arc, tirée de White et al. (1985).

Ces mêmes auteurs ont attribué ces compositions radiogéniques à la forte influence de matériel détritique, via le fleuve Orénoque, provenant d'Amérique du sud, et plus particulièrement de matériel provenant du craton précambrien guyanais, en partie drainé par l'Orénoque. Le gradient isotopique observé le long de la région avant arc reflèterait alors la diminution de l'apport turbiditique de l'Orénoque vers le nord (White et al., 1985).

### **2.3 Comparaison entre les compositions isotopiques des sédiments de la région avant arc et celles des laves des Petites Antilles et implications sur les modèles proposés pour la genèse de ces laves.**

Les compositions isotopiques du Pb des laves des Petites Antilles sont comparées à celles des sédiments étudiés par White et al. (1985) dans la figure 9. Nous avons différencié les laves

provenant des îles de la partie nord de l'arc (de Saba à Dominica) de celles des îles de la partie sud de l'arc (Martinique à Grenade) (figure 9). Tout d'abord, les sédiments forés au niveau du site 543 analysés par White et al. (1985), dont les âges varient globalement de l'Eocène au Miocène inférieur, ont tendance à être plus radiogéniques en Pb que les sédiments de surface (figure 9). Bien que les sédiments de la région avant arc soient relativement radiogéniques en Pb, certaines laves provenant des îles de la partie sud de l'arc sont plus radiogéniques en Pb que ces sédiments. De plus, elles présentent généralement à rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  constant des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  plus élevés que ceux des sédiments (figure 9).



**Figure 9 :** Compositions isotopiques du Pb des laves des Petites Antilles (même source de données que dans la figure 6), des sédiments locaux de surface et de ceux forés au niveau du site 543 étudiés par White et al. (1985).

Depuis la publication en 1985 des analyses de ces sédiments, de nombreuses études ont proposé des modèles de genèse des laves de l'arc des Petites Antilles, en prenant en compte les résultats de White et al. (1985) (Davidson, 1985; Davidson, 1986; Davidson, 1987; Davidson et Harmon, 1989; Heath et al., 1998; Smith et al., 1996; Thirlwall et al., 1996; Turner et al., 1996; White et Dupré, 1986).

Tous les auteurs ayant publié, entre autres, des compositions isotopiques du Pb sur les laves provenant des îles de la partie nord de l'arc ont suggéré une contribution maximale de 1% des sédiments identiques à ceux du site 543 dans la source de ces laves pour expliquer les compositions isotopiques du Pb mesurées dans ces laves (Davidson, 1987; Turner et al., 1996; White et Dupré, 1986). C'est surtout dans la partie sud de l'arc que les modèles divergent, les sédiments analysés par White et al. (1985) ne pouvant représenter le pôle radiogénique en Pb dans le cas d'un mélange à trois composantes (manteau appauvri local, croûte océanique

subduite et sédiments subduits). Bien que l'incorporation de matériel crustal lors de la genèse des laves soit invoquée dans l'ensemble des modèles, la manière d'introduire cette signature crustale, « contamination » de la source par les fluides issus de la déshydratation et/ou fusion des sédiments subduits ou contamination des magmas lors de leur remontée vers la surface par les sédiments intercalés dans le soubassement de l'édifice, reste débattue.

Pour certains auteurs, l'incorporation variable de sédiments subduits dans la source des magmas est le mécanisme contrôlant essentiellement la variabilité chimique nord-sud observée au sein de l'arc (Davidson, 1983; Turner et al., 1996; White et Dupré, 1986). Turner et al. (1996) proposent que la proportion de sédiments impliqués augmente du nord vers le sud, passant ainsi de moins de 1% dans le nord à 15% pour les Grenadines. White et Dupré (1986) ont estimé une proportion de sédiments impliqués constante et relativement faible le long de l'arc (1 à 3 %). Ils proposent que l'augmentation générale des rapports isotopiques du Pb (et du Sr) du nord vers le sud de l'arc reflète un changement dans la composition isotopique des sédiments subduits. A l'image du gradient isotopique observé dans les sédiments de surface de la région avant arc (figure 8), les sédiments subduits dans la région sud de l'arc seraient plus radiogéniques en Pb et Sr que les sédiments forés au niveau du site 543, situé en face de l'île de Dominica (figure 3), et fourniraient alors le pôle radiogénique approprié (White et Dupré, 1986). Heath et al. (1998) suggèrent une légère contribution de sédiments identiques à ceux analysés par White et al. (1985) pour expliquer les compositions isotopiques des laves de la Soufrière de St Vincent. Enfin, Vidal et al. (1991) proposent une contribution exceptionnellement élevée des sédiments subduits (15 à 30%) dans la genèse de certaines laves andésitiques à dacitiques de St Lucie. Cependant, mis à part White et Dupré (1986), les études citées ci-dessus n'évoquent pas le fait que les sédiments analysés par White et al. (1985) ne fournissent pas tout à fait le pôle radiogénique en Pb approprié (figure 9) pour expliquer la composition isotopique des laves de la partie sud de l'arc.

La « deuxième école » préfère un scénario combinant une contamination du coin du manteau par des sédiments identiques à ceux du site 543 et des processus d'AFC (assimilation – cristallisation fractionnée) pour expliquer les compositions isotopiques du Pb, Nd et Sr des laves provenant de la Martinique (Davidson, 1985; 1986; 1987; Davidson et Harmon, 1989), de St Lucie (Davidson, 1987), des Grenadines (Smith et al., 1996) et de Grenade (Thirlwall et Graham, 1984; Thirlwall et al., 1996). Certaines de ces études s'appuient notamment sur la relation entre les isotopes radiogéniques et les isotopes de l'O. Ainsi Thirlwall et al. (1996) proposent une contribution de 0.2 à 2% de sédiments subduits (type site 543) dans la source des laves de Grenade, puis 2 à 6% d'assimilation d'une composante sédimentaire intercalée

dans le soubassement de l'édifice, plus radiogénique en Pb que les sédiments du site 543 analysés par White et al. (1985), et ce pour des volcanites allant de picrites à des andésites. Smith et al. (1996) proposent un modèle globalement similaire à celui de Thirlwall et al. (1996) pour expliquer les compositions isotopiques des laves de l'île de Bequia (archipel des Grenadines), mais ont suggéré jusqu'à 30% d'assimilation crustale pour certaines laves dont la teneur en SiO<sub>2</sub> est de 49.5% et celle en MgO de 7.1%.

Il existe en effet de nombreux témoignages de la présence de formations sédimentaires dans le soubassement de l'arc des Petites Antilles. Sur l'île de Grenade, affleure la formation « Tufton Hall », formée de sédiments volcanoclastiques dans lesquels sont intercalés quelques niveaux schisteux et marneux (Saunders et al., 1985). De même, Westercamp et al. (1985) ont révélé la présence de roches sédimentaires à l'affleurement dans l'archipel des Grenadines. Enfin, des xénolithes sédimentaires ont été ramenés vers la surface par des laves dans les îles de St Vincent et St Lucie. Cependant, les compositions isotopiques des xénolithes de St Lucie et St Vincent et de quelques échantillons de la formation « Tufton Hall » ont été déterminées par Vidal et al. (1991) et Thirlwall et al. (1996), et ces formations n'ont pas la composition en Pb requise (Pb radiogénique et <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb élevé pour un <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb « faible », figure 9) pour représenter la composante radiogénique en Pb impliquée dans le genèse des laves des îles du sud.

Thirlwall et al. (1996), pourtant défenseurs de la contamination crustale, concluent leur étude en insistant sur le fait que la composante probablement sédimentaire présentant des rapports isotopiques du Pb (et du Sr) très élevés, mais ayant en plus la particularité de présenter un Δ8/4 fortement négatif, qui n'est échantillonnée que par les laves de la partie sud de l'arc n'a pas encore été identifiée, ni dans les sédiments potentiellement subduits (site 543), ni dans les sédiments de surface situés dans la région avant arc, ni dans les sédiments intercalés dans le soubassement de l'arc.

## **2.4 Remarques conclusives et perspectives d'étude**

Ainsi existe-t-il encore quelques incertitudes quant à la signature isotopique des laves des Petites Antilles. En s'inspirant de l'hypothèse de White et Dupré (1986) selon laquelle il existe des variations dans la composition des sédiments subduits du nord au sud de l'arc, nous proposons donc une étude plus approfondie du flux sédimentaire potentiellement entrant dans la zone de subduction des Petites Antilles (éléments majeurs, traces et isotopes du Sr, Nd, Pb

et de l'Hf). Trois sites d'échantillonnage ont été choisis : le site 543 foré lors de la mission DSDP 78A, le site 144 foré lors de la mission DSDP 14 (figures 3 et 4) et enfin l'île de la Barbade (échantillons prélevés au cours de ma thèse, en juillet 2005)

Le site 543 a été échantillonné une seconde fois pour plusieurs raisons : 1) l'échantillonnage de White et al. (1985) est concentré entre 230 et 280 mètres de profondeur, alors que la partie localisée sous le niveau de décollement est comprise entre 180 et 410 mètres de profondeur, donc seul le quart de la pile forée entre le niveau de décollement et le plancher basaltique a été caractérisé par White et al. (1985). Nous ne pouvions donc pas exclure l'hypothèse de la présence d'horizons radiogéniques en Pb (et Sr) non analysés par White et al. ; 2) il convenait d'apporter des données supplémentaires (isotopes de l'Hf et concentrations en éléments majeurs et traces) sur les sédiments du site 543, site de référence pour la pile entrante dans la partie nord de la zone de subduction des Antilles.

Afin de pouvoir caractériser les sédiments entrant dans le sud de la zone de subduction, il nous a fallu choisir un forage situé le plus près possible de la fosse et à « basses » latitudes. Malheureusement, il n'existe pas de forage profond à l'aplomb même du front de déformation dans sa partie sud. Le forage le plus proche a été réalisé au niveau du site 144, sur le plateau de Demerara (figures 3 et 4). Ce site présente un avantage mais aussi un inconvénient. Nous rappelons au lecteur que l'âge du plancher océanique entrant actuellement en subduction augmente du nord vers le sud de l'arc (voir section 1.2.1, figure 3). De plus, en un point donné, seuls les sédiments les plus profonds, donc les plus anciens, sont subduits. L'âge de la formation dans laquelle le niveau de décollement intervient n'est connu que dans la région du site 543 (Miocène inférieur), nous ne pouvons donc que proposer une limite d'âge maximale pour les sédiments entrant en subduction qui correspond tout bonnement à l'âge du plancher océanique. Les sédiments à l'aplomb de la zone de subduction à la latitude de Saba ont un âge maximal campanien (~ 83 Ma), qui correspond à l'âge maximal des sédiments forés au niveau du site 543, alors que les sédiments à l'aplomb de la zone de subduction dans la région sud de l'arc ont des âges maximaux allant jusqu'à 105 Ma, voir plus au sud de la Barbade (figure 3). Selon l'endroit choisi, il existe donc un écart de 0 à au moins 20 millions d'années entre les âges maximaux des sédiments subduits le long de l'arc. Le site 543 permet certes de caractériser les sédiments, déposés dans la région, datés du Campanien au Miocène inférieur (~ 83 à 16 Ma) mais en revanche ne nous apporte aucune information sur les sédiments albiens à santonien (~ 105 à 84 Ma) pourtant les « meilleurs candidats » à la subduction dans la partie sud de l'arc (figure 3). Or, les sédiments forés au niveau du site 144 ont des âges allant de l'Aptien supérieur à l'Oligocène (~ 115 Ma à 30 Ma), et devraient donc nous

permettre de caractériser chimiquement entre autres les sédiments albiens à santoniens déposés dans la région. En revanche, le site 144 est certes à proximité des côtes sud américaines mais relativement loin de la zone d'apport de l'Orénoque. Cependant, l'Orénoque n'occupe sa position actuelle que depuis le Miocène supérieur (~ 10 Ma) (cf section 1.2.2) et les turbidites épaisses déposées depuis cette période sont très probablement accrétées au prisme d'accrétion, plutôt que sous charriées sous celui-ci.

Enfin, les formations présentes à l'île de la Barbade datant du Paléocène supérieur au Miocène moyen (~ 55 à 15 Ma) sont à cette latitude accrétées au prisme de la Barbade, mais vu qu'il n'existe pas de calage stratigraphique du niveau de décollement ailleurs que dans la région des sites 543 et 672, nous ne pouvons pas exclure que des formations équivalentes soient subduites à d'autres latitudes.

### **3. Echantillonnage**

Les deux principaux sites d'échantillonnage sont les sites de forage DSDP 543 et 144. Le site 543, situé à la latitude de l'île de Dominica a été foré lors de la mission DSDP 78A en 1981, non loin du front de déformation (figure 3). Le site 144 a été foré en 1970 lors de la mission DSDP 14. Ce site est situé sur la marge continentale des Guyanes, sur la bordure nord du plateau de Demerara. Les carottes prélevées lors de ces deux missions reposent à l'Observatoire Géologique de Lamont-Doherty, et les échantillons nous ont été gracieusement fournis par l'Observatoire. Les sédiments de l'île de la Barbade ont été récoltés en Juillet 2005.

#### **3.1 Site 543**

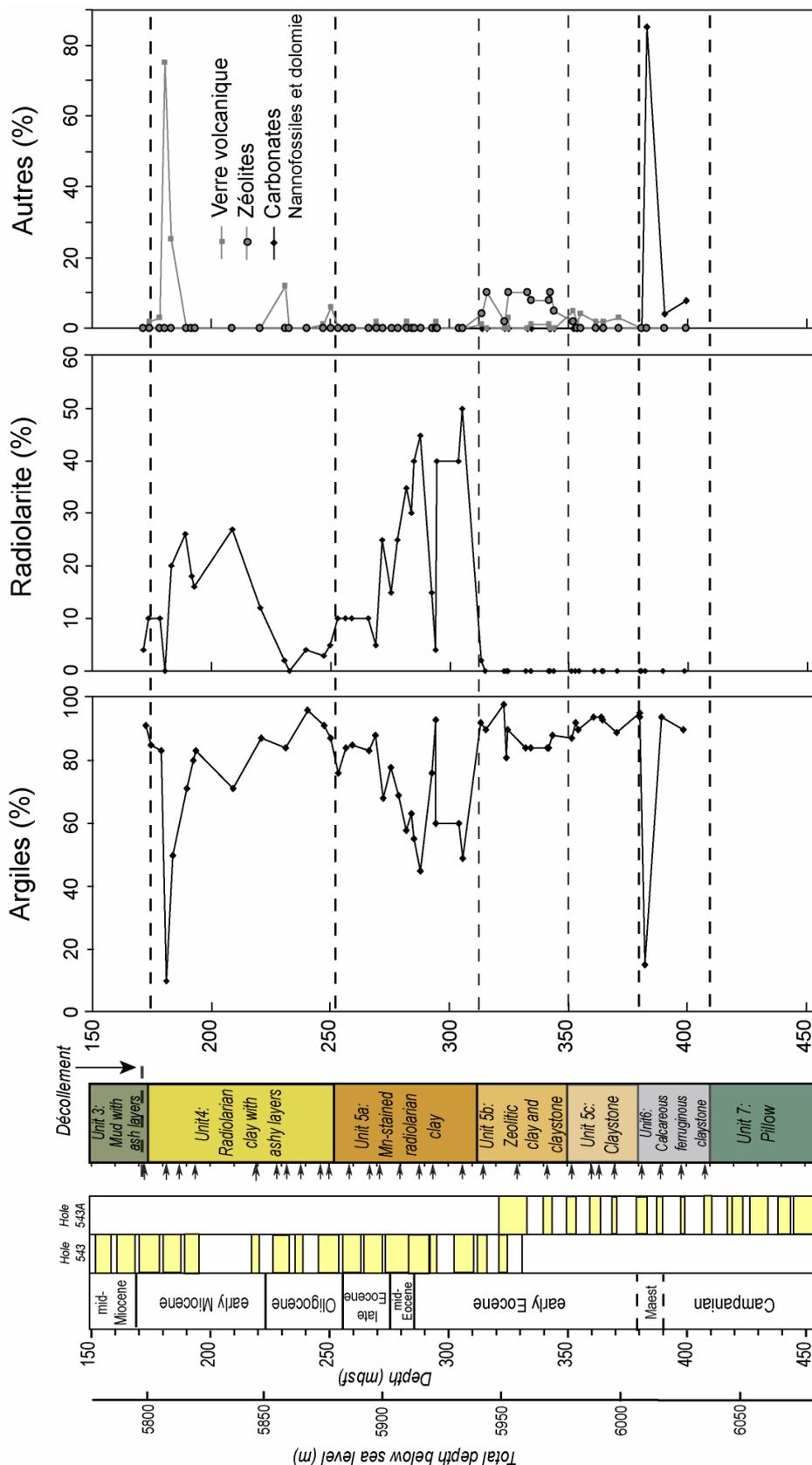
##### **3.1.1 Présentation générale du site**

Les principales motivations de la mission DSDP 78A étaient de caractériser le plancher océanique atlantique, ainsi que sa couverture sédimentaire, entrant dans la zone de subduction, et enfin de déterminer l'emplacement stratigraphique du niveau de décollement à cette latitude (Biju-Duval et al., 1984). Le site 543 se trouve actuellement à 5630 m sous le niveau de la mer, dans la plaine abyssale de Demerara (15°43'N ; 58°39'W). 410 m de sédiments et 44 m de plancher océanique d'âge Campanien ont été forés. Les sédiments pélagiques forés sont constitués principalement de boues argileuses à radiolarites pour les plus anciens puis de boues argileuses cendreuses. La teneur en cendre augmente dans les niveaux

les plus jeunes, traduisant la migration du plancher océanique en direction de l'arc volcanique des Petites Antilles (Pudsey, 1984). Le niveau de décollement marqué par de nettes structures cisailantes (Biju-Duval et al., 1984) a été localisé à environ 170 m de profondeur, dans une séquence Miocène inférieur, impliquant qu'actuellement, environ 240 m de sédiments sont subduits sous le prisme d'accrétion, à cette latitude. Le niveau de décollement se situe à la transition entre boues riches en radiolarites et boues riches en argiles. Cette transition lithologique correspond probablement également à une transition mécanique (Pudsey, 1984).

### **3.1.2 Présentation de la lithostratigraphie et échantillonnage**

Nous avons uniquement sélectionné des échantillons provenant de la partie inférieure de la pile, localisée sous le niveau de décollement. La lithostratigraphie de la partie inférieure forée au site 543 ainsi que la localisation des échantillons sont présentées dans la figure 10. Le tableau A-1, en annexe, présente la localisation exacte des échantillons au sein de la pile (carotte, intervalle prélevé dans chacune des carottes et profondeurs). Afin de familiariser le lecteur avec la lithologie des échantillons, nous présentons les principaux résultats des analyses microscopiques réalisées en mer lors de la mission. La séquence forée a été divisée en 7 unités lithostratigraphiques (Biju-Duval et al., 1984) et nos échantillons proviennent des unités 3 à 6. Au total, nous avons sélectionné 29 échantillons prélevés le plus régulièrement possible le long de la pile sédimentaire (figure 10, tableau A-1). A l'exception de l'unité 6, ces sédiments se sont déposés sous la limite de compensation de la calcite (CCD) et donc ne contiennent pas de carbonates. Le constituant majeur de ces sédiments est la phase argileuse. La teneur en argiles varie de 10 à 95 % et excède généralement les 70%. Les unités 4 et 5a sont caractérisées par des teneurs élevées en radiolarite (jusqu'à 50%). Les constituants majeurs de l'unité 5b sont les zéolites (15% en moyenne) et les argiles. L'unité 5c est essentiellement argileuse. Enfin, l'unité 6 se différencie des autres par des teneurs élevées en carbonate (jusqu'à 85%). La calcite est présente sous forme de nannofossiles montrant des évidences de dissolution (Hemleben et Troester, 1984), et enfin la présence de dolomite, probablement authigénique (Pudsey, 1984), est signalée (jusqu'à 5%). Cette unité repose sur le plancher basaltique et s'est donc déposée à proximité de la ride, sur un haut topographique. La transition des sédiments carbonatés à non carbonatés reflèterait le refroidissement de la plaque et sa subsidence sous la CCD (Hemleben et Troester, 1984). Mises à part les teneurs importantes en cendres caractérisant les sédiments Miocène à actuels, dues à la proximité de l'arc des Petites Antilles, les sédiments forés au site 543 correspondent bien à la distribution observée dans l'Atlantique nord (Pudsey, 1984).



**Figure 10 :** Lithostratigraphie et principales composantes des sédiments forés au niveau du site 543, localisés sous le niveau de décollement (Biju-Duval et al., 1984). Les localisations des échantillons prélevés pour cette étude sont indiqués par des flèches. Plus de précisions sont apportées dans le tableau A-1.

## 3.2 Site 144

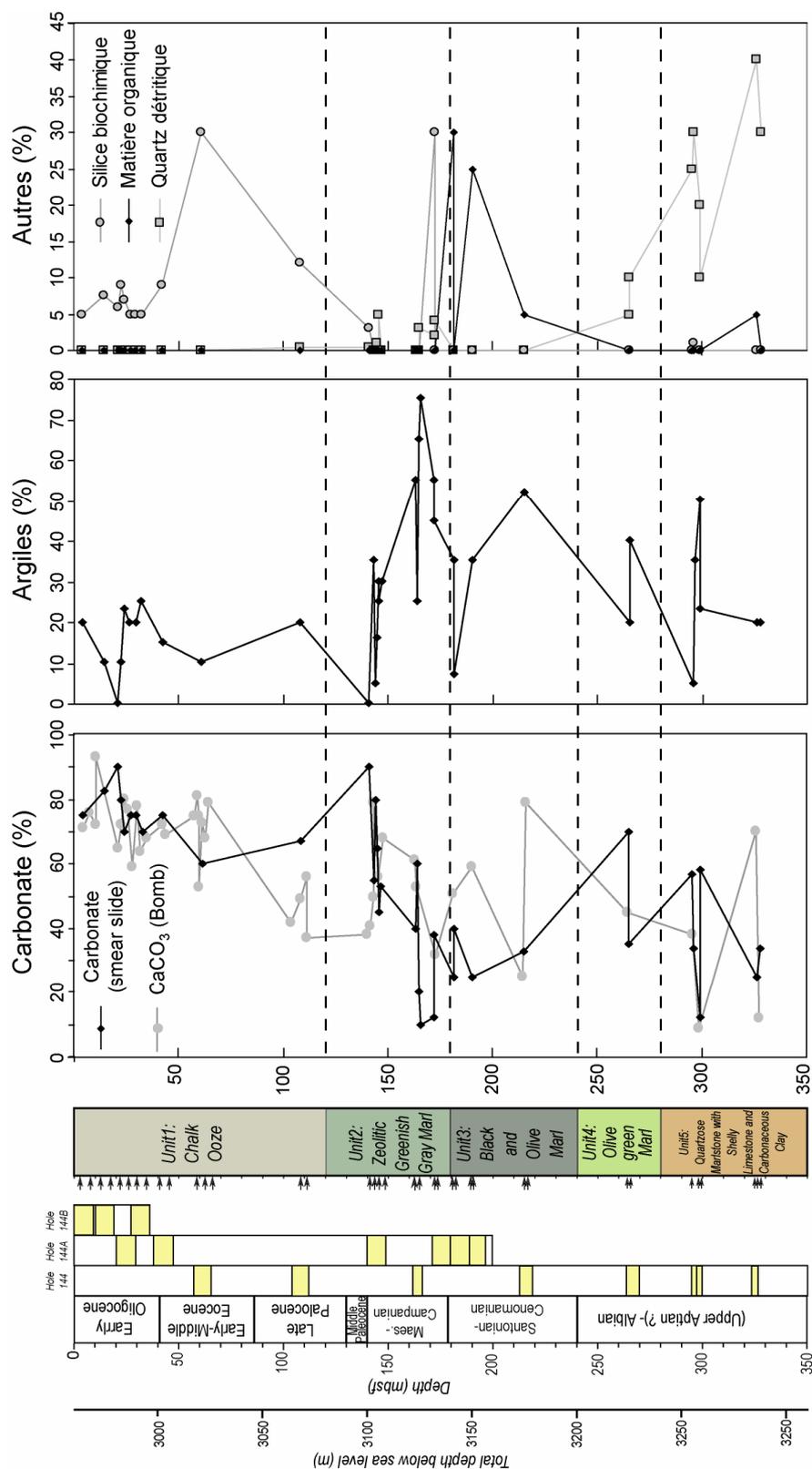
### 3.2.1 Présentation générale du site

Ce site est situé sur la marge continentale des Guyanes ( $9^{\circ}28'N$  ;  $54^{\circ}19'W$ ), sur la bordure nord du plateau de Demerara. Le but de la mission DSDP 14 était d'atteindre au niveau du site 144 les séries syn-rift liées à l'ouverture de l'océan atlantique central. Le site 144 se trouve actuellement à 2500 m sous le niveau de la mer. Environ 350 m de sédiments ont été forés. Les plus vieux sédiments atteints seraient d'âge Aptien supérieur - Albien (Hayes et al., 1972) et, les données de sismique réflexion acquises lors de la mission, ont permis de qualifier ces séries anciennes de « syn-rift ».

Le plateau de Demerara a été re-foré récemment lors de la mission ODP 207, durant l'hiver 2003. Les échantillons n'étaient pas disponibles au début de cette étude, donc notre travail s'est concentré sur le site 144 foré il y a 35 ans. Lors de la mission ODP 207, 6 sites ont été forés sur le plateau Demerara (Erbacher et al., 2004), dont un dans les environs immédiats du site 144 (site 1257). La détermination des âges et de la lithologie des sédiments du site 1257 est en accord avec les résultats obtenus lors de la mission DSDP 14 sur les 280 premiers mètres (profondeur maximale atteinte lors de la mission ODP 207 au niveau du site 1257). Cependant les rendements de forage ont été meilleurs lors de la mission ODP, et les limites entre les étages stratigraphiques déterminées de manière plus précise. Nous avons donc complété les données stratigraphiques disponibles pour le site 144 avec les données plus récentes acquises lors de la mission ODP 207 (Erbacher et al., 2004).

### 3.2.2 Présentation de la lithostratigraphie et échantillonnage

La lithostratigraphie du site 144 et la localisation des échantillons sont présentées dans la figure 11, et plus de précisions quant à la localisation des sédiments prélevés sont apportées dans le tableau A-2 en annexe. Le résultat des analyses microscopiques et chimiques (teneur en  $\text{CaCO}_3$  des sédiments) réalisées lors de la mission y figurent également. Cinq unités lithostratigraphiques ont été distinguées (Hayes et al., 1972). Au total, 38 sédiments ont été prélevés le long de la pile sédimentaire, de la manière aussi représentative que les rendements du forage l'auront permis. Le site 144 exhibe une plus grande variabilité lithologique que le site 543 et se distingue notamment de lui par une teneur élevée en carbonates.



**Figure 11 :** Lithostratigraphie et principales composantes des sédiments forés au niveau du site 144 (Hayes et al., 1972). Les localisations des échantillons prélevés pour cette étude sont indiquées par des flèches. Plus de précisions sont apportées dans le tableau A-2.

### 3.2.2.1 Unités 1 et 2

Les unités 1 et 2 (figure 11) présentent les 3 mêmes constituants majeurs : une composante biogénique carbonatée, une composante biogénique siliceuse et enfin une composante argileuse d'origine majoritairement détritique (Hayes et al., 1972). La composante carbonatée domine généralement le sédiment et comprend des foraminifères, des nannofossiles et de la « farine » carbonatée. La composante siliceuse comprend (par ordre décroissant d'abondance) des radiolaires, des diatomées et des spicules. La teneur en carbonates est relativement constante et élevée (~ 70%) dans l'unité 1 et varie entre 10 et 90% dans l'unité 2. La silice biochimique est généralement plus abondante dans l'unité 1 et peut atteindre 30%. Enfin les argiles peu abondantes dans l'unité 1 (~ 20%) peuvent représenter jusqu'à 75% du sédiment dans l'unité 2. La teneur en zéolite dans l'unité 2 varie entre 3 et 15% (Hayes et al., 1972).

### 3.2.2.2 Les « black shales » de l'unité 3 :

La transition entre l'unité 2 et 3 a été clairement identifiée, lors du forage, à 180 m de profondeur (Hayes et al., 1972). En effet, l'unité 3 présente une couleur noire et une odeur de soufre typique. La caractéristique fondamentale de cette unité est sa richesse en matière organique (figure 11). Les mesures de carbone organique total (TOC) réalisées à bord donnent des teneurs entre 1.5 et 15 % (Hayes et al., 1972). Les deux autres constituants majeurs de cette unité sont les carbonates et les argiles (figure 11). La teneur en carbonates varie entre 20 et 80%, celle en argiles entre 10 et 50% et la proportion de zéolites entre 0 et 15%. Des nodules phosphatés ont été repérés au sein de cette unité. Cette formation nommée « marnes noires et olives », correspond aux formations plus communément appelées « black shales » caractérisées par des teneurs très élevées en matière organique. Ces types de dépôts sont décrits abondamment dans la littérature dans les formations crétacées des bassins téthysien et atlantique (voir par exemple les synthèses de de Gracianski et al. (1981) et Arthur (1979)). De nombreuses campagnes DSDP ont foré dans le bassin atlantique des dizaines, voire des centaines, de mètres de black shales. La limite inférieure la plus commune pour le dépôt de black shales a été établie au début de l'Aptien (~ 120 Ma) et l'âge de la limite supérieure se situe entre la fin du Cénomaniens au Santonien, la limite la plus fréquente étant le Turonien (~ 90 Ma). Les épisodes majeurs de dépôts massifs de matière organique ont été nommés « Oceanic Anoxic Events » (OAE) (Schlanger et Jenkyns, 1976). La séquence de black shales du plateau de Demerara inclue les OAE 2 et 3 (Arndt et al., 2006; Erbacher et al., 2004). L'OAE 2, daté à la limite Cénomaniens - Turonien est largement distribué dans le bassin atlantique et les enregistrements sédimentaires de cet événement sont décrits aussi bien en

domaine océanique profond que dans des paléo-environnements de marge (Arthur, 1979; de Gracianski et al., 1981). Enfin, l'OAE 3 (Coniacien – Santonien) est plus restreint et apparemment confiné aux paléo-environnements peu profonds (Arthur et al., 1990; Rey et al., 2004).

### *3.2.2.3 Unités 4 et 5*

Les unités 4 et 5 comprennent 3 constituants majeurs : une composante carbonatée, une composante argileuse et du quartz d'origine détritique (Hayes et al., 1972). La proportion de carbonates varie entre 10 et 70%. Les teneurs en argiles sont comprises entre 5 et 50%, et enfin le quartz peut représenter jusqu'à 40% du sédiment. L'abondance de matériel terrigène est la caractéristique majeure de ces deux unités. Certains niveaux sont relativement riches en matière organique. Enfin la présence de chlorite est signalée dans les niveaux les plus anciens et son abondance peut atteindre les 10%. Ces séries furent interprétées lors de la mission DSDP 14 comme la partie supérieure de la séquence de dépôt syn-rift liée à l'ouverture de l'océan atlantique central (Hayes et al., 1972). L'acquisition de données supplémentaires de sismique réflexion, ainsi que les nouveaux forages, réalisés lors de la mission ODP 207 ont permis de confirmer cette interprétation (Erbacher et al., 2004).

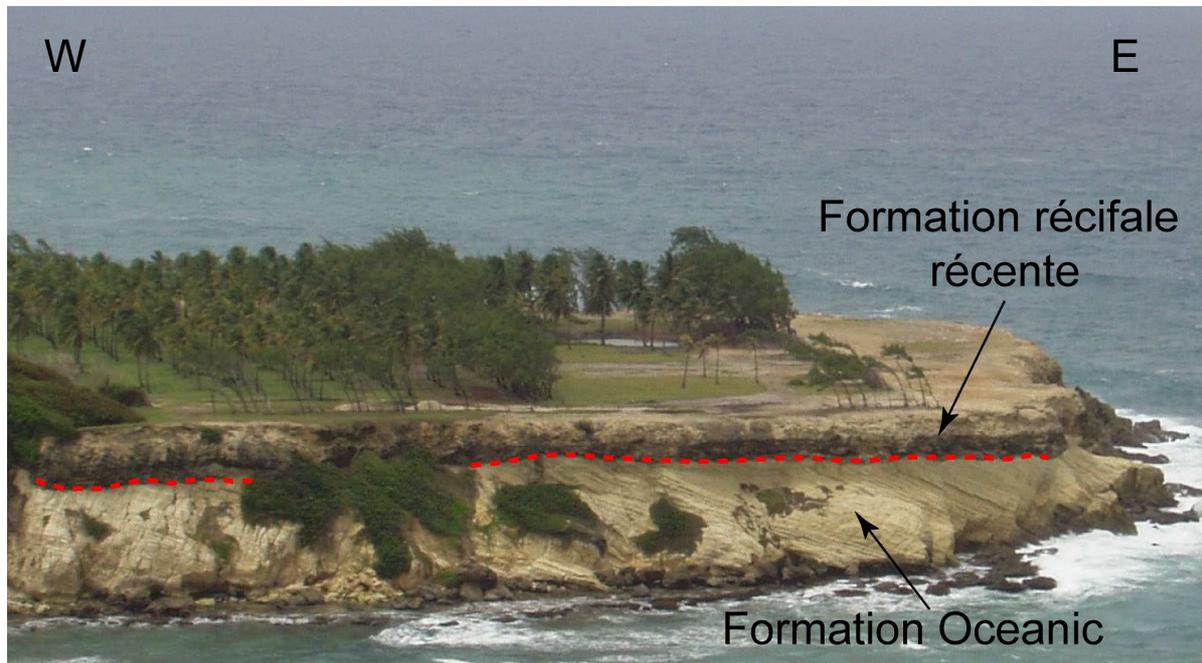
## **3.3 L'île de la Barbade**

L'île de la Barbade constitue l'unique partie émergente du prisme de la Barbade, et la grande majorité de l'île est couverte par des formations récifales datant du Pléistocène (~ 1.5 Ma) (Biju-Duval et al., 1985). Dans la partie nord-est de l'île, des séries plus anciennes sont à l'affleurement : les formations Scotland (Paléocène supérieur à Eocène supérieur) et Oceanic (Eocène moyen à Miocène moyen) (Biju-Duval et al., 1985; Pudsey et Reading, 1982).

La formation Oceanic est essentiellement composée de marnes pélagiques à hémipélagiques et de nombreux niveaux de cendres de quelques cm d'épaisseur sont signalés dans la littérature (Biju-Duval et al., 1985; Ferragne et al., 1985). La figure 12 offre un aperçu de la formation Oceanic le long de la côte nord-est de l'île de la Barbade.

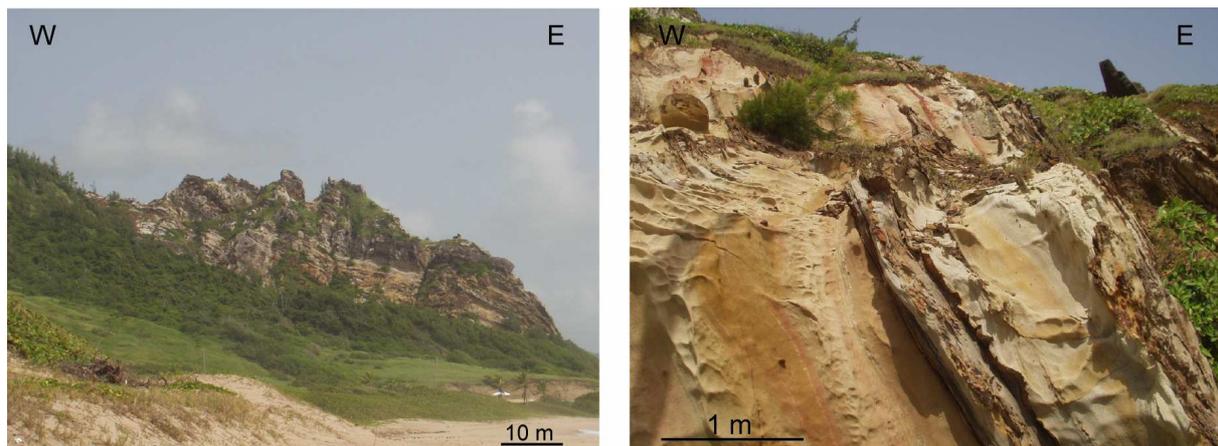
La formation Scotland, constituée essentiellement de dépôts gréseux et argileux très déformés, est divisée en « Lower Scotland formation » et « Upper Scotland formation », la première étant plus ancienne que la seconde. Pudsey et Reading (1982) ont défini plusieurs

membres au sein de ces deux formations et n'ont pu les dater que relativement les uns par rapport aux autres.



**Figure 12 :** Aperçu des marnes de la formation Oceanic, à pendage est, recouverte en discordance par des formations récifales récentes. Photo prise par Mr et Mme Maury en Juillet 2005.

La figure 13 montre deux clichés d'un affleurement de sédiments à dominante gréseuse appartenant au membre « Chalky Mount » de la formation Upper Scotland.



**Figure 13 :** Aperçu du membre « Chalky Mount » de la formation Upper Scotland, le long de la côte nord est de l'île de la Barbade. Clichés de Mr et Mme Maury.

La localisation des échantillons de l'île de la Barbade analysés dans le cadre de cette étude est présentée dans le tableau 1, les gammes d'âges fournies dans la littérature y sont indiquées.

Echantillon	Lieu	Latitude, longitude	Formation (Fm)	Lithologie	Membres de la formation Scotland	Age
<b>B-1</b>	Bath-Conset	13°11.0'N, 59°28.3'W	Oceanic Fm	Cendre		
<b>B-2</b>	Bath-Conset	13°11.0'N, 59°28.3'W	Oceanic Fm	centro-argileux		Eocène moyen à Oligocène moyen [1]
<b>B-3</b>	Bath-Conset	13°11.0'N, 59°28.3'W	Oceanic Fm	centro-argileux		
<b>B-4</b>	Bath-Conset	13°11.0'N, 59°28.3'W	Oceanic Fm	Marne riche en globigérine		
<b>B-7</b>	Gay's Cove	13°17.9'N, 59°34.5'W	Oceanic Fm	Marne riche en globigérine		Eocène moyen à supérieur [1]
<b>B-6</b>	Lakes	13°14.6'N, 59°33.2'W	Upper Scotland Fm	Grès lité		
<b>B-10b</b>	Barclay's park	13°14.2'N, 59°32.6'W	Upper Scotland Fm	Grès ferrugineux	membre "Chalky Mount"	
<b>B-10c</b>	Barclay's park	13°14.2'N, 59°32.6'W	Upper Scotland Fm	Pélite		
<b>B-11</b>	Windy hill	13°14.6'N, 59°32.9'W	Upper Scotland Fm	Grès-argileux		Formation Scotland datée du Paléocène supérieur à l'Eocène moyen. Les membres sont classés par ordre chronologique [2]
<b>B-12a</b>	Ouest de "The Chase"	13°16.5'N, 59°34.5'W	Lower Scotland Fm	Pélite	membre "Morgan Lewis"	
<b>B-12b</b>	Ouest de "The Chase"	13°16.5'N, 59°34.5'W	Lower Scotland Fm	Pélite riche en mo		
<b>B-8b</b>	Greenland Valley	13°15.5'N, 59°34.3'W	Lower Scotland Fm	Grès		
<b>B-8c</b>	Greenland Valley	13°15.5'N, 59°34.3'W	Lower Scotland Fm	Shale-argile	membre "Walkers"	
<b>B-8d</b>	Greenland Valley	13°15.5'N, 59°34.3'W	Lower Scotland Fm	Pélite		

**Tableau 1 :** Localisations et âges approximatifs des échantillons prélevés à l'île de la Barbade. [1] : Biju-Duval et al. (1985) ; [2] : Pudsey et Reading (1982).

Les échantillons ont tous été broyés à la main dans un mortier en agathe. Une partie des poudres ainsi obtenues a été envoyée au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy pour les déterminations des concentrations en éléments majeurs. Les autres analyses (traces et isotopes) ont été effectuées au Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines de Grenoble (LGCA) et au Département des Sciences de la Terre et de l'Environnement (DSTE) de Bruxelles et sont détaillées dans le chapitre 2.

## ***Chapitre 2 : Techniques Analytiques***



<b>1. Analyses des éléments traces</b> .....	36
<b>1.1 Dissolution des échantillons</b> .....	36
<b>1.2 Dilution et préparation des solutions ICP-MS</b> .....	37
1.2.1 Préparation des « solutions mères » .....	37
1.2.2 Préparation des solutions ICP-MS .....	37
<b>1.3 Mesure des concentrations par ICP-MS</b> .....	38
1.3.1 Principe de fonctionnement de l'ICP-MS .....	38
1.3.2 Méthode de dosages .....	38
1.3.3 Interférences .....	39
1.3.4 Acquisition des données.....	40
<b>1.4 Traitement des données brutes acquises par l' ICP-MS</b> .....	40
1.4.1 Correction des interférences.....	40
1.4.2 Correction de la dérive instrumentale .....	41
1.4.3 Calcul des concentrations dans les échantillons.....	42
<b>1.5 Validation des données</b> .....	44
1.5.1 Résultats sur les standards.....	44
1.5.2 Résultats sur les dupliqués de chimie.....	45
<b>2. Séparation des isotopes</b> .....	49
<b>2.1 Séparation du Sr, Nd et Hf.</b> .....	49
2.1.1 Remarques introductives .....	49
2.1.2 Dissolution des échantillons.....	50
2.1.3 Le premier stade de séparation.....	51
2.1.4 Séparation de l'Hf .....	52
2.1.5 Séparation du Nd.....	54
2.1.6 Séparation du Sr .....	56
<b>2.2 Séparation du Pb</b> .....	56
<b>2.3 Mesure des blancs et rendements de chimie</b> .....	57
2.3.1 Blancs de chimie .....	57
2.3.2 Mesure des rendements de chimie .....	57
<b>3. Mesure des rapports isotopiques de l'Hf, du Nd et du Pb par MC-ICP-MS</b> .....	59
<b>3.1 Principe de fonctionnement de l'appareil</b> .....	59
<b>3.2 Méthodes de mesures</b> .....	60
3.2.1 Fractionnement de masse et interférences.....	60
3.2.2 Standards de référence et « sample-standard bracketting » .....	62
<b>3.3 Mesures des rapports isotopiques de l'Hf</b> .....	62
3.3.1 Préparation des échantillons et acquisitions des données .....	62
3.3.2 Conditions de travail et résultats sur le standard.....	63
3.3.3 Résultats sur les dupliqués de chimie de l'Hf .....	64
<b>3.4 Mesures des rapports isotopiques du Nd</b> .....	65
3.4.1 Préparation des échantillons et acquisitions des données .....	65
3.4.2 Conditions de travail et résultats sur le standard.....	65
3.4.3 Résultats sur les dupliqués de chimie du Nd.....	67
<b>3.5 Mesures des rapports isotopiques du Pb</b> .....	67
3.5.1 Préparation des échantillons et acquisitions des données .....	67
3.5.2 Conditions de travail et résultats sur le standard.....	67
3.5.3 Résultats sur les dupliqués de chimie du Pb .....	70
<b>4. Mesure des rapports isotopiques du Sr sur TIMS</b> .....	70
<b>4.1 Principe de fonctionnement de l'appareil</b> .....	70
<b>4.2 Préparation des échantillons</b> .....	71
<b>4.3 Résultats sur le standard NBS 987 et les dupliqués de chimie du Sr</b> .....	72

## 1. Analyses des éléments traces

Les analyses des éléments traces ont été effectuées au LGCA à Grenoble. Tous les échantillons analysés lors de cette thèse ont subi le même traitement qui se résume comme suit: broyage des échantillons dans un mortier en agate, attaque en bombe des échantillons par voie humide et analyse par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry). Malgré l'utilisation relativement fastidieuse des bombes, celle-ci nous a semblé obligatoire afin de dissoudre les phases résistantes potentiellement présentes dans les sédiments. Les différentes étapes sont décrites ci-dessous.

### 1.1 Dissolution des échantillons

Les échantillons ont été analysés par série de 10 environ. Pour chaque série, deux blancs de chimie et 4 standards sont dissous dans les mêmes conditions que les échantillons.

Le protocole utilisé est similaire pour chaque série:

- Prélèvement d'environ 100 mg de poudre par échantillon ; la quantité de poudre a été précisément pesée après avoir été versée dans des saviglax en téflon (d'une contenance de 15 ml)
- Décarbonatation des échantillons: quelques gouttes d'acide HCl 2 M sont versées sur les échantillons jusqu'à ce que l'ébullition cesse (cette étape n'a pas été réalisée sur les standards internationaux). L'acide chlorhydrique est évaporé sur plaque chaude.
- Mise en attaque des échantillons dans 4 ml de HF 24M et 30 gouttes (environ 0.8 ml) de HNO<sub>3</sub> 14M. Les saviglax sont placés quelques heures sur plaques chaudes. Les standards resteront dans les saviglax sur plaque chaude durant quelques jours.
- Les solutions d'attaque des échantillons sont ensuite transvasées dans les bombes PARR et passeront au minimum 5 jours dans une étuve à 120°C.
- Les solutions d'attaque sont transvasées des bombes vers les saviglax et évaporées sur plaque à faible température (70°C) afin de limiter la formation de fluorures.
- Les attaques sont ensuite reprises quelques heures à chaud dans quelques ml de HNO<sub>3</sub> 7M puis évaporées afin de dissoudre les fluorures. Cette opération peut être renouvelée si l'échantillon présente de fortes quantités de fluorures.

## 1.2 Dilution et préparation des solutions ICP-MS

Les attaques sont finalement reprises dans quelques ml de HNO<sub>3</sub> 7M et placées à chaud jusqu'à l'obtention d'une solution limpide.

### 1.2.1 Préparation des « solutions mères »

Les échantillons dissous dans l'acide nitrique sont versés dans des tubes en polystyrène (préalablement pesés) dans lesquels de l'acide HNO<sub>3</sub> 7M est versé jusqu'à obtention d'environ 25 ml de solution. Cette solution mère est pesée. La forte concentration de l'acide permet de conserver en solution les échantillons pendant une période relativement longue.

### 1.2.2 Préparation des solutions ICP-MS

Une aliquote de la solution mère est prélevée (afin de n'utiliser qu'environ 1/5 de la masse totale de l'échantillon), pesée puis évaporée en savillex sur plaque chaude.

La solution de passage à l'ICP-MS est une solution de HNO<sub>3</sub> 2% et HF dilué (40 gouttes d'HF 24M dans 1L de HNO<sub>3</sub> 2%). Les aliquotes sont dissoutes quelques dizaines de minutes à chaud dans cette solution de reprise, puis versées dans de nouveaux tubes en polystyrène et enfin diluées jusqu'à obtention d'une solution d'environ 40 ml (pesée). Il est nécessaire d'ajouter un «spike» aux solutions ICP-MS afin de corriger de la dérive instrumentale pendant les mesures. Ce spike est une solution contenant 5 éléments, en concentration connue (2 ppm), couvrant un large éventail de masse: <sup>9</sup>Be, <sup>75</sup>As, <sup>115</sup>In, <sup>169</sup>Tm, <sup>209</sup>Bi. 300 mg de ce spike sont ajoutés (et pesés) dans chacune des solutions dorénavant prêtes pour le passage à l'ICP-MS. La concentration des éléments du spike dans la solution finale est d'environ 15 ppb. Le facteur de dilution des échantillons est d'environ 2000 (20 mg de roche dans 40 g de solution finale) et peut être déterminé précisément pour tous les échantillons et standards. Considérant les concentrations des différents éléments à analyser variant de 0.1 à 1000 ppm dans l'échantillon rocheux, les concentrations dans la solution finale seront ainsi comprises entre 0.05 et 500 ppb.

## 1.3 Mesure des concentrations par ICP-MS

### 1.3.1 Principe de fonctionnement de l'ICP-MS

La solution échantillon est introduite dans le nébuliseur avec un débit d'environ 0.8 mL/min. La solution est transformée en aérosol dans le nébuliseur puis dirigée vers la chambre de nébulisation refroidie. Les gouttelettes les plus fines sont injectées dans la torche à plasma alors que le reste de l'échantillon condensé sur les parois de la chambre est évacué par un drain. Dans la torche, le plasma atteint des températures de l'ordre de 8000 K et permet l'ionisation de la plupart des éléments présents dans l'échantillon. Les ions traversent une « interface » se composant de deux cônes en nickel et d'un système de pompage intermédiaire visant à abaisser la pression dans l'interface à environ 2 mbar. Les ions pénètrent ensuite dans le spectromètre de masse, où un puissant système de pompage permet d'atteindre un vide d'environ  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar nécessaire pour une bonne focalisation et séparation des ions par le spectromètre. Les ions sont orientés vers l'analyseur par un système de lentilles de focalisation puis discriminés selon leur rapport masse/charge par l'analyseur (le quadripôle) et enfin dirigés vers le détecteur (multiplicateur d'électron). L'appareil nous délivre ses résultats sous forme « d'intensité » en coup/sec mesurée pour chaque masse désirée.

### 1.3.2 Méthode de dosages

Les protocoles d'acquisition et de traitements des données utilisés lors de ma thèse ont été mis en place par Dimitri Ionov lors de son séjour au LGCA. La méthode de dosage choisie s'articule selon deux principes: 1) un étalonnage externe à l'aide d'un matériel de référence naturel (le standard international BHVO-2 dans le cas présent) dont les concentrations sont connues. La réponse de l'appareil sur les blancs de chimie et sur l'étalon permet de calculer les concentrations de chaque élément dans les échantillons ; 2) une standardisation interne à l'aide du spike enrichi en Be, As, In, Tm et Bi qui est ajouté à chaque solution d'échantillon. Les concentrations des 5 éléments du spike sont connues si l'on considère leurs abondances naturelles dans les échantillons négligeables par rapport à la quantité apportée par le spike. Les fluctuations de la réponse de l'appareil lors de la mesure de ces éléments au cours d'une session d'analyse traduiront alors la dérive instrumentale. Cette dérive peut ainsi être corrigée, nous détaillerons ces corrections dans la section 1.4.2.

### 1.3.3 Interférences

Les routines d'analyse n'ont pas été conçues de façon anodine, elles tiennent compte des effets potentiels d'interférence. En effet le quadripôle discrimine les ions selon leur masse. Or les éléments ont en général plusieurs isotopes de masse différente, et il est fréquent que deux éléments différents aient des isotopes de masse semblable. Il convient donc, dans la mesure du possible, de choisir pour un élément donné l'isotope dont la masse est «unique», afin d'éviter ce qu'on appelle les interférences isobariques. De plus, il est nécessaire que l'abondance naturelle de l'isotope choisi soit suffisante pour être détectable par l'appareil.

Il arrive également que lors de l'ionisation des échantillons dans la torche à plasma, certains éléments se combinent avec des atomes d'O et d'H pour former des molécules qui peuvent avoir la même masse que celle d'autres isotopes. Ces molécules, essentiellement sous forme d'oxydes et d'hydroxydes, peuvent alors générer des interférences isobariques lors de la mesure. La liste des oxydes et hydroxydes formés ainsi que l'isotope sur lequel ils peuvent interférer est présentée dans le tableau 1 ci-dessous:

Oxydes/hydroxydes interférents	Isotopes interférés
$^{135}\text{BaO}$	$^{151}\text{Eu}$
$^{140}\text{CeOH}$	$^{157}\text{Gd}$
$^{141}\text{PrO}$	$^{157}\text{Gd}$
$^{143}\text{NdO}$	$^{159}\text{Tb}$
$^{146}\text{NdOH}$	$^{163}\text{Dy}$
$^{148}\text{NdOH}$	$^{165}\text{Ho}$
$^{147}\text{SmO}$	$^{163}\text{Dy}$
$^{149}\text{SmO}$	$^{165}\text{Ho}$
$^{151}\text{EuO}$	$^{167}\text{Er}$
$^{153}\text{EuO}$	$^{169}\text{Tm}$
$^{157}\text{GdO}$	$^{173}\text{Yb}$
$^{158}\text{GdO}$	$^{174}\text{Yb}$
$^{159}\text{TbO}$	$^{175}\text{Yb}$

**Tableau 1 :** Principales interférences d'oxydes et hydroxydes

Chaque session d'analyse débute par le passage de «solutions d'interférence». Cinq solutions différentes sont analysées : 1) solution de reprise ( $\text{HNO}_3$  2%+traces d'HF), dite solution blanc ; 2) une solution de Ba pur ; 3) une solution de Ce pur ; 4) une solution contenant les éléments Pr et Nd ; 5) une solution contenant les éléments Sm, Eu, Gd et Tb.

Nous pouvons donc calculer le rapport métal sur oxyde ou hydroxyde (formé par combinaison de ce même métal avec des atomes d'O et d'H). Ce rapport est considéré constant pendant la session d'analyse et est défini par la formule ci-dessous (exemple de l'oxyde BaO) où I est l'intensité mesurée sur une masse donnée :

$$\tau_{BaO} = \frac{(I^{135}Ba)_{solBa} - (I^{135}Ba)_{solblanc}}{(I^{151}Eu)_{solBa} - (I^{151}Eu)_{solblanc}}$$

Ainsi, pour chaque échantillon, nous appliquerons cette correction aux intensités mesurées sur les isotopes potentiellement interférés.

### 1.3.4 Acquisition des données

Après le passage des solutions d'interférence, la session se poursuit par l'analyse des deux blancs de chimie. Ensuite les analyses des échantillons peuvent débuter ; elles sont effectuées en alternance avec l'analyse de deux standards internationaux (BR et AGV-1) et d'un standard maison (Bora Bora 24) qui sont mesurés à plusieurs reprises afin de vérifier régulièrement la qualité des mesures. L'étalon BHVO-2 est analysé tous les 4 échantillons. Une analyse se réalise en trois runs de 60 secondes d'acquisition et le lavage entre chaque analyse s'effectue avec la solution de HNO<sub>3</sub> 2% (+ trace d'HF) pendant 2 minutes.

## 1.4 Traitement des données brutes acquises par l' ICP-MS

### 1.4.1 Correction des interférences

La correction précédemment décrite est appliquée systématiquement sur toutes les intensités mesurées pour les isotopes potentiellement interférés (tableau 1). A titre d'exemple, la formule ci-dessous correspond à la correction appliquée à l'intensité, I, mesurée sur l'<sup>151</sup>Eu interféré par l'oxyde <sup>135</sup>BaO (de masse 151) pour un échantillon (ou standard), ech, donnée :

$$(I^{151}Eu_{vrai})_{ech} = (I^{151}Eu_{mesurée})_{ech} - \left[ \frac{(I^{135}Ba_{mesurée})_{ech} - (I^{135}Ba_{mesurée})_{blanc}}{\tau_{BaO}} \right]$$

### 1.4.2 Correction de la dérive instrumentale

Les fluctuations de la sensibilité de l'ICP-MS lors de la session d'analyse peuvent être évaluées à partir des intensités mesurées pour les masses des éléments du spike ajouté à chaque échantillon ( $^9\text{Be}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ). Le principe de la correction se résume en trois étapes : **1)** Calculer le facteur de dilution du spike dans chacun des échantillons et le normaliser au facteur de dilution du spike dans l'étalon BHVO-2. Dans le cas de l'échantillon 1, nous appellerons ce paramètre  $(D_{\text{spike}})_{\text{ech1}}$ , et celui-ci a une valeur proche de 1. **2)** Pour chaque élément enrichi du spike, nous calculons le « facteur de dérive instrumentale » relatif à cet élément (plus précisément à sa masse). Il représente le rapport entre l'intensité mesurée pour l'échantillon et la moyenne des intensités mesurées pour BHVO-2, en prenant en compte les différences de dilution du spike. Ce « facteur de dérive instrumentale » quantifie donc la différence entre la sensibilité de l'appareil pour une masse donnée lors de la mesure de l'échantillon par rapport à la sensibilité moyenne obtenue lors des analyses répétées de l'étalon BHVO-2. Par exemple, le facteur de dérive instrumentale sur la masse 9 (Be) lors de l'analyse de l'échantillon 1 est défini par la formule ci-dessous :

$$(F_{\text{Be}})_{\text{ech1}} = \frac{(I_{\text{Be}})_{\text{BHVO-2moy}}}{(I_{\text{Be}})_{\text{ech1}}} * (D_{\text{spike}})_{\text{ech1}}$$

Les facteurs relatifs à la dérive instrumentale sur les masses 75, 115, 169 et 209 sont calculés de manière analogue. **3)** La correction des intensités mesurées sur les autres masses peut alors être appliquée. La correction repose sur le principe que la dérive dépend de la masse et que des masses proches auront des comportements équivalents. Nous supposons que la dérive instrumentale pour la masse 7 (Li) est identique à celle de la masse 9 (Be) ; de même, les dérives pour les masses comprises entre 45 et 69 (Sc à Cr) vont être intermédiaires **X** celles estimées pour les masses 9 et 75 (Be et As), etc... Le détail des calculs pour les différents cas de figure est présenté dans le tableau 2.

Element	masse	Intensité Moy BHVO-2	Intensité échantillon 1	
Li	7	64141	207728	$((I_{Li})_{corr})_{ech1} = (I_{Li})_{ech1} * (F_{Be})_{ech1}$
Be	9	110212	114226	
Sc	45	291656	232491	
V	51	2093292	1667482	
Co	59	277934	379857	$((I_{Sc})_{corr})_{ech1} = (I_{Sc})_{ech1} * \left[ (F_{Be})_{ech1} * \left( 1 - \frac{m_{Sc} - m_{Be}}{m_{As} - m_{Be}} \right) + (F_{As})_{ech1} * \left( \frac{m_{Sc} - m_{Be}}{m_{As} - m_{Be}} \right) \right]$
Ni	60	160833	371947	
Cu	63	419349	259822	
Zn	66	112395	183061	
Ga	69	128045	288789	
As	75	23697	25992	
Rb	85	53568	278306	
Sr	86	356746	1248533	
Y	89	223109	251918	$((I_{Rb})_{corr})_{ech1} = (I_{Rb})_{ech1} * \left[ (F_{As})_{ech1} * \left( 1 - \frac{m_{Rb} - m_{As}}{m_{In} - m_{As}} \right) + (F_{In})_{ech1} * \left( \frac{m_{Rb} - m_{As}}{m_{In} - m_{As}} \right) \right]$
Zr	90	757703	1226311	
Nb	93	136805	889021	
In	115	305776	310608	
Cs	133	1015	7455	
Ba	135	87280	744237	
La	139	157378	877084	
Ce	140	379335	1546410	
Pr	141	64855	214407	
Nd	146	53295	146667	$((I_{Cs})_{corr})_{ech1} = (I_{Cs})_{ech1} * \left[ (F_{In})_{ech1} * \left( 1 - \frac{m_{Cs} - m_{In}}{m_{Tm} - m_{In}} \right) + (F_{Tm})_{ech1} * \left( \frac{m_{Cs} - m_{In}}{m_{Tm} - m_{In}} \right) \right]$
Sm	147	11508	23105	
Eu	151	12906	22749	
Gd	160	19441	31056	
Tb	159	12153	16591	
Dy	163	17099	20475	
Ho	165	12634	13739	
Er	167	7461	7452	
Tm	169	402065	393917	
Yb	174	8376	7539	
Lu	175	3490	2985	
Hf	178	15822	19736	$((I_{Yb})_{corr})_{ech1} = (I_{Yb})_{ech1} * \left[ (F_{Tm})_{ech1} * \left( 1 - \frac{m_{Yb} - m_{Tm}}{m_{Bi} - m_{Tm}} \right) + (F_{Bi})_{ech1} * \left( \frac{m_{Yb} - m_{Tm}}{m_{Bi} - m_{Tm}} \right) \right]$
Ta	181	13722	63757	
Pb	208	7020	20904	
Bi	209	204839	198000	
Th	232	7763	63925	
U	238	2452	13938	$((I_{Th})_{corr})_{ech1} = (I_{Th})_{ech1} * (F_{Bi})_{ech1}$

Tableau 2 : Principe du calcul de correction de la dérive instrumentale

### 1.4.3 Calcul des concentrations dans les échantillons

Les intensités corrigées des interférences puis de la dérive instrumentale sont ensuite traduites en terme de concentrations grâce à l'étalon BHVO-2. Cet étalon a été mis récemment en circulation par l'USGS et diffère sensiblement de l'étalon BHVO-1 (issu pourtant de la même coulée hawaïenne). A ce jour, peu de données de référence sont publiées pour BHVO-2 et

aucun jeu de données complet regroupant la totalité des éléments analysés dans cette étude par une même méthode n'est disponible. Nous avons utilisé la moyenne calculée sur 63 mesures de BHVO-2 effectuées au LGCA entre Novembre 2004 et Septembre 2005, par la même méthode que celle décrite précédemment, en utilisant le standard BR comme étalon dont les valeurs ont été recommandées par Eggins et al. (1997). Ces valeurs de référence du BHVO-2 obtenues au LGCA sont données dans le tableau 3 et comparées avec les valeurs récemment publiées dans la littérature.

Standard:	BHVO-2	BHVO-1	BHVO-2	BHVO-2	BHVO-2	BHVO-2	BHVO-2	BHVO-2
Références:	LGCA	1	2	3	4	5	6	7
ppm								
Li	4.84	4.90			4.60	5.86		4.8
Rb	9.65	9.5	9.8	9.04	9.76	9.6	9.08	9.11
Sr	413	390	389	399	388	381	396	396
Y	29.3	28.0	26	25.8	26.2	23.1		26
Zr	186	180	172	170	180	174		172
Nb	19.8	19.5	18	18.2	19.2	17.2		18.1
Cs	0.101	0.100		0.05	0.0965	0.03		0.10
Ba	131	133	130	134	129	133	131	131
La	15.2	15.5	15	15.1	15.0		15.2	15.2
Ce	37.8	38.0	33	37.6	36.8		37.5	37.5
Pr	5.32	5.45		5.13	5.29		5.29	5.35
Nd	24.4	24.7	25	25.1	24.2		24.5	24.5
Sm	6.07	6.17	6.2	6.31	5.92		6.07	6.07
Eu	2.01	2.06		1.94	1.94		2.07	2.07
Gd	5.98	6.22	6.3	5.76	6.32		6.24	6.24
Tb	0.952	0.95	0.9	0.9	0.950		0.936	0.92
Dy	5.18	5.25		5.3	5.34		5.31	5.31
Ho	0.987	1.00	1.04	1.05	0.984		0.972	0.98
Er	2.55	2.56		2.68	2.46		2.54	2.54
Yb	1.99	1.98	2	2.2	2.02		2.00	2.00
Lu	0.284	0.278	0.28	0.3	0.296		0.274	0.274
Hf	4.33	4.30	4.1	4.52	4.45	4.28		4.36
Ta	1.18	1.200	1.4	1.35	1.19	1.06		1.14
Pb	1.55	2.10			1.66	1.30		1.60
Th	1.25	1.26	1.2	1.2	1.19	1.03		1.22
U	0.408	0.420		0.45	0.412	0.38		0.403

**Tableau 3 :** Moyenne des 63 mesures de BHVO-2 réalisées au LGCA entre Novembre 2004 et Septembre 2005. Références : (1) (Eggins et al., 1997) ; (2) (Wilson, 1997) ; (3) (Lin et al., 2000) ; (4) (Kelley et al., 2003) ; (5) (Weis et al., 2005) ; (6) (Raczek et al., 2000) ; (7) valeurs préférées de GeoRem en ligne en Novembre 2006, disponibles à cette adresse : [http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample\\_query\\_pref.asp](http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query_pref.asp)

Enfin, la concentration d'un élément E dans un échantillon est calculée avec la formule ci-dessous, où  $F_D$  est le facteur de dilution total des échantillons et standards ( $\sim 2000$ ).

$$(C_E)_{ech} = (C_E)_{BHVO-2ref} * \left( \frac{(I_E)_{ech} - (I_E)_{blanc}}{(I_E)_{BHVO-2moy} - (I_E)_{blanc}} \right) * \left( \frac{(F_D)_{ech}}{(F_D)_{BHVO-2}} \right)$$

## 1.5 Validation des données

### 1.5.1 Résultats sur les standards

Afin de vérifier la qualité des données acquises, deux standards internationaux (BR et AGV-1) ont été analysés régulièrement lors des différentes sessions d'analyse (3 à 4 analyses par session). Ces standards, ainsi que notre standard maison Bora Bora 24 ont été traités de la même manière que nos échantillons. La comparaison de nos résultats obtenus sur ces standards avec les données publiées dans la littérature permet d'évaluer l'exactitude de nos résultats. Enfin le calcul des écarts types entre les n mesures d'un même standard (comprenant différentes dissolutions) permet de caractériser la reproductibilité externe de nos mesures. Cette reproductibilité externe prend en compte l'ensemble des incertitudes liées à la préparation des échantillons et à la mesure elle-même. L'ensemble des résultats sur ces standards est présenté dans le tableau 4. Nos résultats sur AGV-1 et BR sont comparés avec les concentrations recommandées par Eggins et al. (1997). La reproductibilité externe varie généralement entre 3 et 5% ( $2 \sigma$ ) pour la grande majorité des éléments et varie entre 6 et 10% pour les éléments Cs et Pb.

Les différences entre les concentrations obtenues lors de ma thèse sur BR et AGV-1 et celles recommandées par Eggins et al. (1997) sont toujours inférieures à 5% et pour la grande majorité des éléments inférieures à 3%. Ces résultats obtenus pour les standards sont donc entièrement satisfaisants.

### **1.5.2 Résultats sur les dupliqués de chimie**

Dix de nos échantillons ont été dupliqués de manière « complète » (dissolution séparée, en bombe, de deux aliquotes d'une même poudre). Les résultats obtenus pour ces dupliqués, ainsi que la différence relative entre dupliqués (% diff) sont présentés dans le tableau 5. Les résultats sont satisfaisants puisque 76% des différences calculées sont comprises entre 0 et 5% (en valeur absolue), 20 % sont comprises entre 5 et 10%, et seuls 4% des différences calculées excèdent les 10%.

En conclusion, malgré la matrice relativement complexe des échantillons (présence de carbonate, de matière organique, de minéraux réputés résistants, etc... ), nous avons toutes les bonnes raisons de penser que les analyses des éléments traces réalisées lors de cette thèse sont fiables et de bonne qualité.

	BR				AGV-1				Bora Bora 24	
	BR moyen (n=22)	2 RSD (%)	BR Eggins	% diff	AGV-1 moyen (n=32)	2 RSD %	AGV-1 Eggins	% diff	Bora Bora 24 moyen (n=24)	2 RSD %
<b>ppm</b>										
<b>Li</b>	15.0	5.2	14.9	0.7	10.7	4.8	11.2	-4.2	7.04	6.6
<b>Rb</b>	48.4	5.1	48.7	-0.6	70.1	4.4	68.3	2.6	82.9	6.5
<b>Sr</b>	1385	4.4	1364	1.6	689	4.7	655	5.2	630	5.2
<b>Y</b>	31.8	5.1	31.5	0.8	21.9	4.5	21.0	4.3	31.7	5.8
<b>Zr</b>	286	4.8	283	1.0	252	3.7	240	4.8	310	5.3
<b>Nb</b>	121	4.5	119.3	1.7	15.4	2.7	14.91	3.2	41.6	4.8
<b>Cs</b>	0.801	9.5	0.823	-2.6	1.27	8.3	1.305	-3.0	0.661	9.4
<b>Ba</b>	1090	4.0	1082	0.8	1226	2.9	1223	0.2	387	4.6
<b>La</b>	82.6	5.1	82.1	0.7	38.4	3.8	38.5	-0.4	33.7	4.6
<b>Ce</b>	154	4.0	152.2	0.9	69.5	3.9	68.5	1.4	73.9	4.5
<b>Pr</b>	17.5	4.1	17.36	0.6	8.45	3.2	8.45	0.0	9.56	4.5
<b>Nd</b>	66.1	4.2	66.1	0.0	31.7	3.8	31.6	0.5	39.8	4.3
<b>Sm</b>	12.1	3.5	12.11	0.1	5.81	4.2	5.82	-0.3	8.34	4.3
<b>Eu</b>	3.56	3.6	3.58	-0.7	1.57	4.8	1.565	0.6	2.51	5.3
<b>Gd</b>	9.62	5.5	9.57	0.5	4.67	6.4	4.73	-1.2	7.33	6.0
<b>Tb</b>	1.32	3.8	1.29	2.0	0.672	4.8	0.664	1.1	1.10	5.3
<b>Dy</b>	6.27	4.0	6.3	-0.5	3.51	3.4	3.54	-0.8	5.69	4.9
<b>Ho</b>	1.08	3.2	1.087	-0.3	0.682	4.8	0.690	-1.1	1.06	5.2
<b>Er</b>	2.58	4.1	2.59	-0.3	1.86	4.3	1.856	0.1	2.73	4.1
<b>Yb</b>	1.82	4.3	1.806	0.7	1.66	3.9	1.644	0.9	2.13	4.8
<b>Lu</b>	0.252	5.2	0.251	0.2	0.251	5.9	0.248	1.3	0.308	7.1
<b>Hf</b>	5.62	4.8	5.62	-0.1	5.00	5.6	5.00	0.1	6.67	6.4
<b>Ta</b>	5.82	3.8	5.79	0.5	0.863	3.9	0.882	-2.2	2.43	3.9
<b>Pb</b>	4.86	6.7	4.77	2.0	37.2	9.5	37.27	-0.2	3.82	8.9
<b>Th</b>	10.9	5.6	10.87	0.3	6.46	5.4	6.53	-1.1	4.85	5.4
<b>U</b>	2.46	6.1	2.5	0.1	1.85	5.8	1.885	-1.9	1.22	4.6

**Tableau 4 :** Résultats sur les standards obtenus lors de ma thèse, en utilisant BHVO-2 comme étalon avec les concentrations du LGCA (tableau 3). L'écart type relatif (RSD), donné en % correspond à l'écart type entre les n mesures du standard divisé par la moyenne des n mesures. Les différences entre nos valeurs et les valeurs recommandées par Eggins et al. (1997) pour les standards internationaux BR et AGV-1 sont divisées par les valeurs recommandées et fournis en % (% diff).

	144-1	144-1 dup	% diff	144-6	144-6 dup	% diff	144-25	144-25 dup	% diff	144-33	144-33 dup	% diff	543-2	543-2 dup	% diff
<b>ppm</b>															
<b>Li</b>	51.4	52.9	<b>-2.9</b>	18.8	19.3	<b>-2.7</b>	12.0	11.9	<b>0.8</b>	25.0	24.3	<b>2.8</b>	65.1	68.4	<b>-5.1</b>
<b>Rb</b>	92.5	90.3	<b>2.4</b>	24.7	24.6	<b>0.4</b>	16.1	16.4	<b>-1.9</b>	35.9	35.6	<b>0.8</b>	53.0	61.6	<b>-16.2</b>
<b>Sr</b>	440	407	<b>7.5</b>	1130	1135	<b>-0.4</b>	750	736	<b>1.9</b>	261	255	<b>2.3</b>	68.1	83.1	<b>-22.0</b>
<b>Y</b>	18.4	17.8	<b>3.3</b>	10.4	9.97	<b>4.1</b>	15.8	15.2	<b>3.8</b>	16.2	15.3	<b>5.6</b>	28.2	31.2	<b>-10.6</b>
<b>Zr</b>	89.4	87.8	<b>1.8</b>	33.3	32.2	<b>3.3</b>	19.9	19.0	<b>4.5</b>	274	260	<b>5.1</b>	98.5	103	<b>-4.6</b>
<b>Nb</b>	11.3	11.2	<b>0.9</b>	3.33	3.38	<b>-1.5</b>	1.94	1.92	<b>1.0</b>	11.9	12.0	<b>-0.8</b>	9.64	9.98	<b>-3.5</b>
<b>Cs</b>	7.25	7.40	<b>-2.1</b>	1.64	1.69	<b>-3.0</b>	1.13	1.18	<b>-4.4</b>	1.47	1.43	<b>2.7</b>	5.05	5.01	<b>0.8</b>
<b>Ba</b>	290	293	<b>-1.0</b>	375	397	<b>-5.9</b>	425	418	<b>1.6</b>	154	155	<b>-0.6</b>	261	271	<b>-3.8</b>
<b>La</b>	30.8	31.9	<b>-3.6</b>	11.7	11.3	<b>3.4</b>	10.4	10.5	<b>-1.0</b>	16.7	15.5	<b>7.2</b>	24.8	27.1	<b>-9.3</b>
<b>Ce</b>	61.2	62.4	<b>-2.0</b>	18.7	18.5	<b>1.1</b>	12.8	12.8	<b>0.0</b>	33.7	30.9	<b>8.3</b>	66.4	69.4	<b>-4.5</b>
<b>Pr</b>	7.08	7.36	<b>-4.0</b>	2.50	2.54	<b>-1.6</b>	1.94	2.00	<b>-3.1</b>	3.91	3.65	<b>6.6</b>	6.31	6.93	<b>-9.8</b>
<b>Nd</b>	26.0	26.1	<b>-0.4</b>	9.50	9.37	<b>1.4</b>	7.39	7.60	<b>-2.8</b>	15.4	13.5	<b>12.3</b>	24.6	26.9	<b>-9.3</b>
<b>Sm</b>	4.85	5.15	<b>-6.2</b>	1.72	1.71	<b>0.6</b>	1.46	1.44	<b>1.4</b>	3.02	2.70	<b>10.6</b>	5.23	5.64	<b>-7.8</b>
<b>Eu</b>	0.935	0.973	<b>-4.1</b>	0.373	0.375	<b>-0.5</b>	0.321	0.344	<b>-7.2</b>	0.765	0.719	<b>6.0</b>	1.17	1.20	<b>-2.6</b>
<b>Gd</b>	3.82	4.11	<b>-7.6</b>	1.56	1.62	<b>-3.8</b>	1.48	1.61	<b>-8.8</b>	2.83	2.51	<b>11.3</b>	0.804	0.848	<b>-5.5</b>
<b>Tb</b>	0.577	0.608	<b>-5.4</b>	0.228	0.231	<b>-1.3</b>	0.243	0.244	<b>-0.4</b>	0.460	0.412	<b>10.4</b>	4.94	5.15	<b>-4.3</b>
<b>Dy</b>	3.14	3.28	<b>-4.5</b>	1.34	1.36	<b>-1.5</b>	1.37	1.45	<b>-5.8</b>	2.63	2.46	<b>6.5</b>	4.75	4.78	<b>-0.6</b>
<b>Ho</b>	0.637	0.640	<b>-0.5</b>	0.265	0.280	<b>-5.7</b>	0.334	0.353	<b>-5.7</b>	0.538	0.526	<b>2.2</b>	0.994	1.03	<b>-3.6</b>
<b>Er</b>	1.85	1.91	<b>-3.2</b>	0.799	0.842	<b>-5.4</b>	0.985	1.09	<b>-10.7</b>	1.58	1.49	<b>5.7</b>	2.90	2.86	<b>1.4</b>
<b>Yb</b>	1.70	1.74	<b>-2.4</b>	0.780	0.721	<b>7.6</b>	0.983	0.980	<b>0.3</b>	1.62	1.61	<b>0.6</b>	2.70	2.82	<b>-4.4</b>
<b>Lu</b>	0.247	0.264	<b>-6.9</b>	0.128	0.131	<b>-2.3</b>	0.171	0.181	<b>-5.8</b>	0.246	0.243	<b>1.2</b>	0.430	0.452	<b>-5.1</b>
<b>Hf</b>	2.31	2.41	<b>-4.3</b>	0.817	0.814	<b>0.4</b>	0.537	0.499	<b>7.1</b>	6.87	6.65	<b>3.2</b>	2.71	2.71	<b>0.0</b>
<b>Ta</b>	0.788	0.820	<b>-4.1</b>	0.214	0.217	<b>-1.4</b>	0.159	0.153	<b>3.8</b>	0.741	0.737	<b>0.5</b>	0.665	0.683	<b>-2.7</b>
<b>Pb</b>	15.8	16.7	<b>-5.7</b>	4.71	5.02	<b>-6.6</b>	7.93	7.83	<b>1.3</b>	5.35	5.60	<b>-4.7</b>	14.3	15.5	<b>-8.4</b>
<b>Th</b>	10.7	11.6	<b>-8.4</b>	3.55	3.33	<b>6.2</b>	2.31	2.20	<b>4.8</b>	4.26	4.88	<b>-14.6</b>	8.61	9.01	<b>-4.6</b>
<b>U</b>	1.41	1.55	<b>-9.9</b>	0.531	0.541	<b>-1.9</b>	13.0	13.0	<b>0.0</b>	1.33	1.32	<b>0.8</b>	1.32	1.34	<b>-1.5</b>

**Tableau 5 :** Résultats sur les dupliqués de chimie (dup). Les différences entre les concentrations mesurées sur l'échantillon et celles mesurées sur son dupliqué sont divisées par les concentrations dans l'échantillon et fournies en % (% diff).

	543-5	543-5 dup	% diff	543-10	543-10 dup	% diff	543-11	543-11 dup	% diff	543-16	543-16 dup	% diff	543-22	543-22 dup	% diff
<b>ppm</b>															
<b>Li</b>	72.6	69.6	<b>4.1</b>	57.6	57.3	<b>0.5</b>	46.8	47.5	<b>-1.5</b>	46.9	46.3	<b>1.3</b>	39.1	41.9	<b>-7.2</b>
<b>Rb</b>	108	98.0	<b>9.3</b>	59.0	57.1	<b>3.2</b>	60.2	61.4	<b>-2.0</b>	63.7	67.6	<b>-6.1</b>	88.4	87.8	<b>0.7</b>
<b>Sr</b>	92.4	84.9	<b>8.1</b>	88.6	87.1	<b>1.7</b>	60.1	61.1	<b>-1.7</b>	140	152	<b>-8.6</b>	61.8	63.5	<b>-2.8</b>
<b>Y</b>	24.2	23.3	<b>3.7</b>	19.4	17.9	<b>7.7</b>	16.1	15.9	<b>1.2</b>	28.8	29.9	<b>-3.8</b>	34.8	35.7	<b>-2.6</b>
<b>Zr</b>	128	129	<b>-0.8</b>	93.8	91.8	<b>2.1</b>	81.0	81.5	<b>-0.6</b>	93.1	96.4	<b>-3.5</b>	109	108	<b>0.9</b>
<b>Nb</b>	15.8	15.9	<b>-0.6</b>	11.6	11.4	<b>1.7</b>	9.89	10.0	<b>-1.1</b>	10.6	10.8	<b>-1.9</b>	12.2	12.1	<b>0.8</b>
<b>Cs</b>	8.33	7.84	<b>5.9</b>	4.48	4.34	<b>3.1</b>	3.54	3.50	<b>1.1</b>	4.47	4.50	<b>-0.7</b>	4.40	4.49	<b>-2.0</b>
<b>Ba</b>	480	458	<b>4.6</b>	155	134	<b>13.5</b>	92.0	90.9	<b>1.2</b>	218	226	<b>-3.7</b>	242	265	<b>-9.5</b>
<b>La</b>	39.6	36.8	<b>7.1</b>	32.4	30.9	<b>4.6</b>	21.0	20.8	<b>1.0</b>	31.8	33.1	<b>-4.1</b>	42.1	42.0	<b>0.2</b>
<b>Ce</b>	91.2	84.6	<b>7.2</b>	74.0	71.5	<b>3.4</b>	53.5	52.4	<b>2.1</b>	87.8	88.9	<b>-1.3</b>	103	103	<b>0.0</b>
<b>Pr</b>	9.44	8.63	<b>8.6</b>	7.05	6.63	<b>6.0</b>	4.69	4.71	<b>-0.4</b>	8.29	8.55	<b>-3.1</b>	11.3	11.7	<b>-3.5</b>
<b>Nd</b>	33.4	31.2	<b>6.6</b>	25.5	24.1	<b>5.5</b>	17.2	16.9	<b>1.7</b>	31.6	32.5	<b>-2.8</b>	43.3	44.4	<b>-2.5</b>
<b>Sm</b>	6.44	5.86	<b>9.0</b>	4.74	4.47	<b>5.7</b>	3.25	3.31	<b>-1.8</b>	6.29	6.39	<b>-1.6</b>	8.72	8.88	<b>-1.8</b>
<b>Eu</b>	1.27	1.16	<b>8.7</b>	0.987	0.914	<b>7.4</b>	0.668	0.653	<b>2.2</b>	1.38	1.41	<b>-2.2</b>	1.85	1.84	<b>0.5</b>
<b>Gd</b>	0.778	0.740	<b>4.9</b>	0.624	0.598	<b>4.2</b>	0.437	0.428	<b>2.1</b>	0.908	0.911	<b>-0.3</b>	1.19	1.23	<b>-3.4</b>
<b>Tb</b>	5.05	4.70	<b>6.9</b>	3.92	3.84	<b>2.0</b>	2.74	2.65	<b>3.3</b>	5.67	5.68	<b>-0.2</b>	7.46	7.70	<b>-3.2</b>
<b>Dy</b>	4.36	4.02	<b>7.8</b>	3.46	3.23	<b>6.6</b>	2.45	2.43	<b>0.8</b>	5.06	5.04	<b>0.4</b>	6.42	6.57	<b>-2.3</b>
<b>Ho</b>	0.853	0.826	<b>3.2</b>	0.701	0.659	<b>6.0</b>	0.518	0.516	<b>0.4</b>	1.05	1.03	<b>1.9</b>	1.26	1.32	<b>-4.8</b>
<b>Er</b>	2.49	2.39	<b>4.0</b>	1.96	1.95	<b>0.5</b>	1.47	1.51	<b>-2.7</b>	2.91	2.92	<b>-0.3</b>	3.39	3.49	<b>-2.9</b>
<b>Yb</b>	2.51	2.32	<b>7.6</b>	1.93	1.85	<b>4.1</b>	1.45	1.42	<b>2.1</b>	2.66	2.71	<b>-1.9</b>	3.08	3.08	<b>0.0</b>
<b>Lu</b>	0.371	0.349	<b>5.9</b>	0.293	0.283	<b>3.4</b>	0.231	0.225	<b>2.6</b>	0.424	0.421	<b>0.7</b>	0.471	0.480	<b>-1.9</b>
<b>Hf</b>	3.32	3.22	<b>3.0</b>	2.60	2.61	<b>-0.4</b>	1.97	1.94	<b>1.5</b>	2.60	2.60	<b>0.0</b>	2.97	2.99	<b>-0.7</b>
<b>Ta</b>	1.11	1.07	<b>3.6</b>	0.832	0.823	<b>1.1</b>	0.636	0.626	<b>1.6</b>	0.742	0.724	<b>2.4</b>	0.844	0.860	<b>-1.9</b>
<b>Pb</b>	20.0	18.7	<b>6.5</b>	17.6	17.9	<b>-1.7</b>	12.4	12.4	<b>0.0</b>	12.3	12.6	<b>-2.4</b>	24.7	24.7	<b>0.0</b>
<b>Th</b>	16.3	14.6	<b>10.4</b>	11.2	10.9	<b>2.7</b>	8.28	8.15	<b>1.6</b>	12.3	12.6	<b>-2.4</b>	11.1	11.2	<b>-0.9</b>
<b>U</b>	1.94	1.93	<b>0.5</b>	1.34	1.30	<b>3.0</b>	1.08	1.02	<b>5.6</b>	1.64	1.64	<b>0.0</b>	0.966	0.970	<b>-0.4</b>

Tableau 5 (suite)

## 2. Séparation des isotopes

Dans le cadre de ce travail, nous avons décidé d'étudier 4 systèmes isotopiques différents : Sr, Nd, Hf et Pb. Pour effectuer des mesures exactes et précises de rapports isotopiques, il est nécessaire de purifier chimiquement l'échantillon, afin de limiter les effets de matrice et les interférences potentielles. Le cas idéal serait l'introduction d'une solution mono-élémentaire dans le spectromètre.

L'isolement des éléments d'intérêt (Sr, Nd, Pb, Hf) a été réalisé par chromatographie sur résines échangeuses d'ions, au LGCA à Grenoble. Au vue des protocoles de séparation utilisés, les séparations de l'Hf du Nd et du Sr ont été réalisées sur une même aliquote de poudre dissoute, et la séparation du Pb sur une autre aliquote.

Les échantillons ont tous été préalablement broyés à la main dans un mortier en agate et calcinés pendant environ 12h dans un four à 400°C afin de détruire la matière organique.

### 2.1 Séparation du Sr, Nd et Hf.

#### 2.1.1 Remarques introductives

Le protocole de séparation de l'Hf utilisé lors de ma thèse s'est inspiré de la procédure de Blichert-Toft et al. (1997) à laquelle nous avons apporté quelques modifications. Cette procédure comprend trois stades de séparation. Le premier stade vise à séparer l'Hf des terres rares lourdes Yb et Lu. En effet, le rapport isotopique de l'Hf mesuré au spectromètre de masse est  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ , or les éléments Yb et Lu comprennent chacun un isotope de masse 176, qui peuvent donc interférer lors de la mesure de  $^{176}\text{Hf}$  sur le spectromètre de masse. Il est donc absolument nécessaire de séparer l'Hf de ces deux éléments. Blichert-Toft et al. (1997) ont mis au point, à partir d'échantillons basaltiques, un leaching à l'HF permettant cette séparation. Alors que les terres rares précipitent dans les fluorures de Ca et Mg, plus de 90% du Zr et de l'Hf restent en solution dans l'HF. Cependant, Jean-Christophe Marini, lors de sa thèse réalisée au LGCA (Marini, 2004), a montré que le succès de cette séparation dépendait de la nature des fluorures formés, et donc de la matrice de l'échantillon :

- Des tests sur échantillons calcaires (50 % CaO) ont montré que l'Hf et le Zr précipitaient dans les fluorures formés, ce qui suggère une forte affinité de ces HFSE dans les fluorures riches en Ca.

- Des tests sur une andésite très pauvre en Ca (0.7 % CaO) et relativement riche en Mg (5.2 % MgO) ont montré que Hf et Zr se concentraient dans le surnageant, mais que les terres rares se distribuaient entre le surnageant et les fluorures pauvres en Ca (plus de 50 % de l'Yb et du Lu dans le surnageant).

Ainsi l'affinité de l'Hf et des terres rares vis-à-vis des fluorures dépend fortement de la nature des fluorures formés. Si la procédure de Blichert-Toft et al. (1997) est parfaitement adaptée au matrice basaltique, elle ne l'est plus dans les cas d'échantillons à très forte teneur ou très faible teneur en CaO. Or, les échantillons sédimentaires du présent travail présente ce type de caractéristique. Il a donc fallu trouver une alternative à la méthode de leaching à l'HF pour séparer efficacement l'Hf de l'Yb et du Lu.

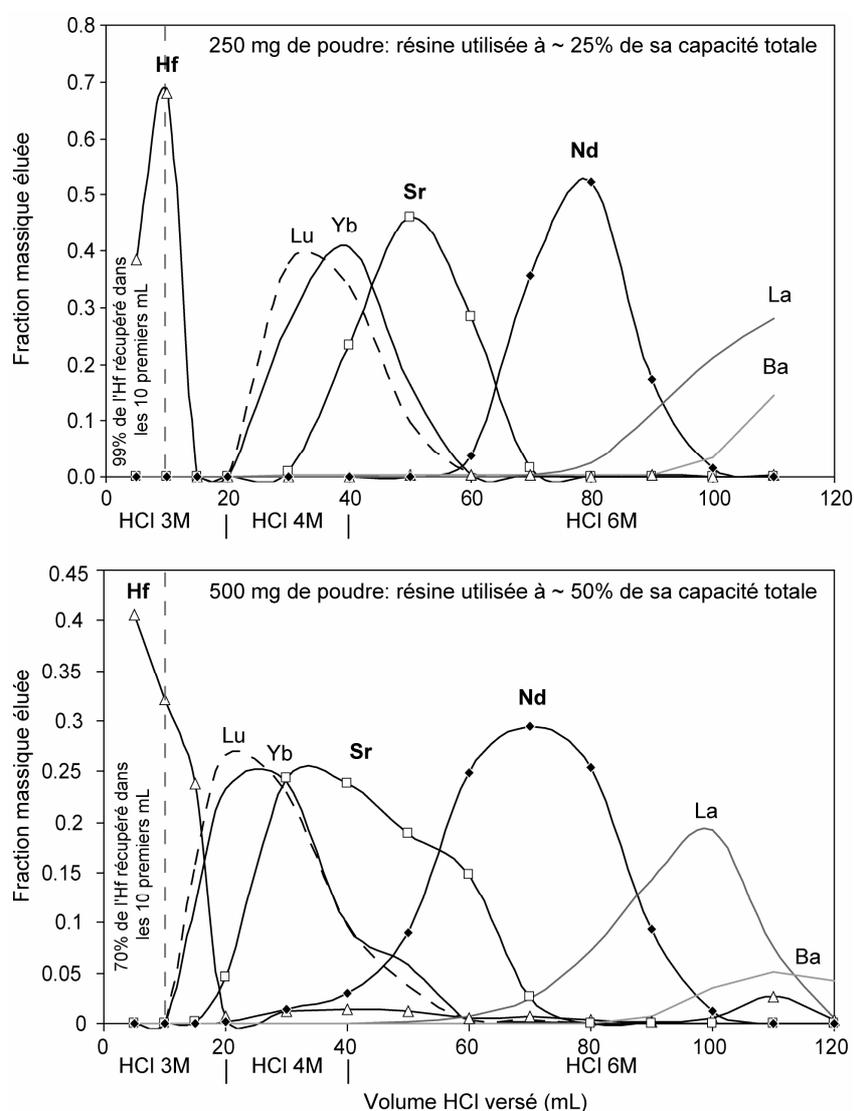
Nous avons remplacé le premier stade du protocole de Blichert-Toft et al. (1997) par une méthode plus conventionnelle de séparation sur résine échangeuse de cations.

### 2.1.2 Dissolution des échantillons

L'analyse des isotopes de l'Hf dans les sédiments requière des attaques en bombe. En effet le zircon, phase réputée résistante lors des dissolutions, contribue de manière importante au budget de l'Hf dans les sédiments. Il est donc absolument nécessaire de dissoudre ce minéral. Tous les échantillons ont ainsi été dissous en bombe suivant globalement le même protocole que celui décrit dans la partie 1.1. La quantité de poudre attaquée dépend de la teneur en Hf de l'échantillon car les concentrations en Hf dans les sédiments étudiés sont toujours largement inférieures aux concentrations en Nd et Sr. Nous avons attaqué pour chaque échantillon la masse nécessaire pour obtenir au minimum 300 ng d'Hf, et cette masse a varié entre ~ 70 à 700 mg. Après les attaques HF-HNO<sub>3</sub> (4:1) nous avons repris les échantillons dans un mélange HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>, puis effectué plusieurs cycles de reprise en HNO<sub>3</sub>/évaporation jusqu'à dissolution complète des fluorures. Les travaux de J-C Marini nous ont montré l'absolue nécessité de dissoudre entièrement les fluorures car ceux-ci, dans le cas d'échantillons riches en CaO, sont susceptibles de concentrer l'Hf. Le résidu est finalement repris en HCl 6N plusieurs heures à chaud puis évaporé, en vue du passage sur les résines cationiques.

### 2.1.3 Le premier stade de séparation

Le leaching à l'HF proposé par Blichert-Toft et al. (1997) a été remplacé par un passage sur des colonnes à résine cationique. Afin de séparer convenablement l'Hf des terres rares lourdes, mais aussi du fait que les masses attaquées pouvaient être relativement importantes (jusqu'à 700 mg) nous avons dû utiliser un volume important de résine à forte capacité : 8 mL de résine AG50W-X12 (capacité de 2.3 milliéquivalents/mL). Les premières semaines de ma thèse furent dédiées à la calibration de ces colonnes dans différentes conditions. Les profils de calibration sont présentés dans la figure 1.



**Figure 1 :** Profils d'éluion des colonnes contenant 8 mL de résine cationique AG50W-X12. Les éluas, prélevés tous les 5 mL puis tous les 10 mL, sont évaporés puis analysés par ICP-MS.

Les buts de ces calibrations visaient à déterminer les profils d'élution de ces colonnes, et tester la capacité de ces colonnes. La première calibration a été réalisée à partir de 250 mg d'une roche calcaire et la deuxième avec 500 mg de cette même roche. Les calculs de milliéquivalents à partir des compositions en éléments majeurs de cette roche montrent qu'avec 250 mg d'échantillons la colonne est utilisée à ~ 25% de sa capacité, et avec 500 mg cette même colonne est utilisée à 50 % de sa capacité. Dans le premier cas, 99 % de l'Hf sont élués dans les premiers 10 mL, et cette fraction ne contiendra aucune trace de Lu et d'Yb. Dans le deuxième cas, seuls 70% de l'Hf chargé sera récupéré dans les 10 premiers mL. De plus, l'élution de l'Hf ne pourra se poursuivre au-delà car les terres rares lourdes commencent à être libérées par la résine après les 10 ml d'HCl 3M versés (figure 1). Enfin, on observe de manière générale un étalement des pics dans le deuxième cas, et une libération plus précoce de tous les éléments présentés dans ces profils d'élution. Visiblement la résine est saturée lorsqu'elle est utilisée à 50% de sa capacité. Pour établir notre schéma de séparation nous sommes basés sur le premier profil d'élution. Nous avons choisi de ne jamais charger plus de 350 mg d'échantillon. Dans le cas où la masse attaquée était supérieure à 350 mg, l'échantillon a été chargé sur deux colonnes différentes. Le schéma de séparation sur cette première colonne est présenté ci-dessous (tableau 6).

	acide et volume	Eléments élués	rendement
<b>Chargement et élution de l'Hf</b>	HCl 3M - 5 ml	Hf, Zr, Ti, Ta, Pb	<b>Fraction Hf:</b> 99% de l' Hf
<b>Elution de l'Hf</b>	HCl 3M - 5 ml		
<b>Rinçage</b>	HCl 3M - 10 ml HCl 4M - 20 ml	Y, HREE, Rb, Cs,U	
<b>Elution du Sr</b>	HCl 6M - 20 ml	Y, HREE to MREE, Rb, Sr	<b>Fraction Sr:</b> 75% du Sr
<b>Elution du Nd</b>	HCl 6M - 20 ml	MREE, LREE	<b>Fraction Nd:</b> 80% du Nd

**Tableau 6 :** Schéma d'élution des colonnes contenant 8 mL de résine AG50W-X12

Les procédures complètes de séparation des éléments Hf, Nd et Sr sont résumées dans la figure 2 et sont décrites brièvement ci-dessous.

#### 2.1.4 Séparation de l'Hf

Suite au passage sur AG50W-X12, les éléments pouvant interférer lors de la mesure des rapports isotopiques de l'Hf (tels que le Lu et Yb) ont été « éliminés ». Cependant, la fraction

récupérée à la sortie de ces colonnes va encore subir deux étapes de séparation visant à purifier au maximum l'échantillon et ne conserver que l'Hf (et le Zr,) (figure 2).

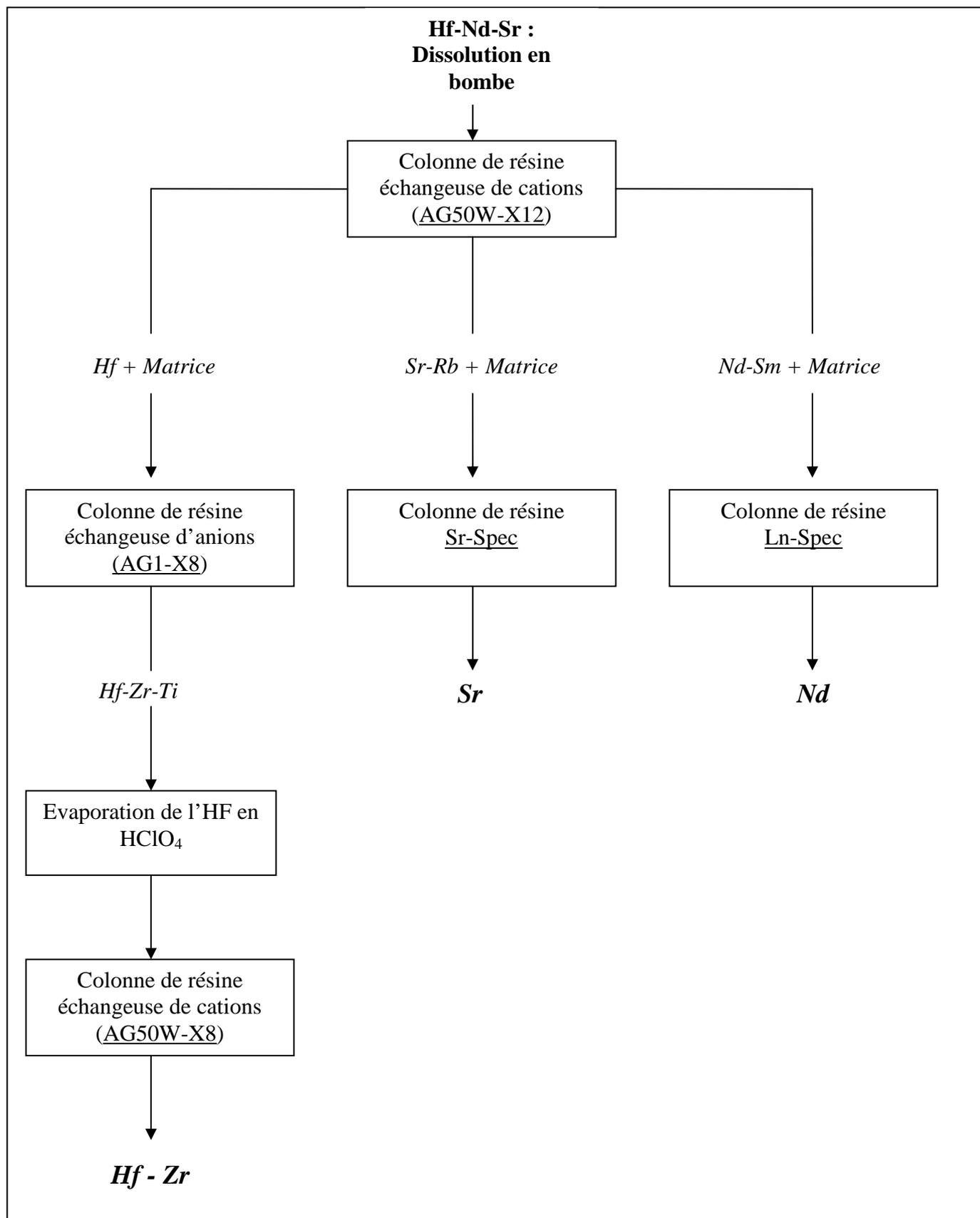
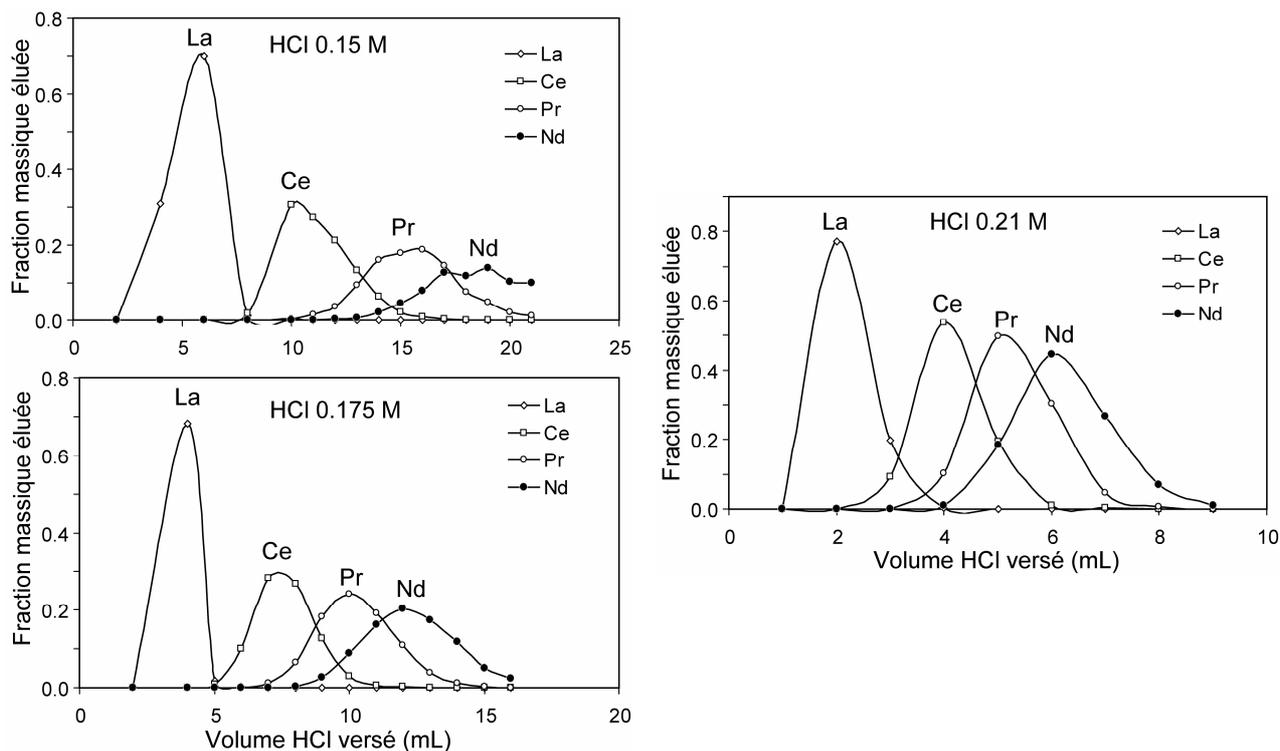


Figure 2 : Procédures complètes d'isolation des éléments Hf, Sr et Nd utilisées lors de cette étude

Le reste de la procédure étant parfaitement identique à celle décrite par Blichert-Toft et al. (1997), nous ne le décrivons que brièvement dans ce manuscrit. La fraction Hf récupérée à la sortie des colonnes cationiques est évaporée. Le résidu est repris dans un mélange HF 0.5 M/HCl 0.5M afin que les HFSE forment des complexes, chargés négativement, avec le Fluor. L'échantillon est alors chargé sur une nouvelle colonne contenant 2 ml de résine anionique AG1-X8. La matrice de l'échantillon est éluée avec le même mélange d'HF/HCl, alors que les complexes sont retenus par la résine. Les complexes sont finalement élués avec de l'HCl 6M. Cette fraction d'éluion récupérée à l'issue du passage sur cette colonne contient d'importantes quantités de Ti, susceptibles d'altérer la qualité des mesures de l'Hf (Blichert-Toft et al., 1997). La dernière étape vise donc à séparer l'Hf (et le Zr) du Ti. Après l'ajout de quelques gouttes d' $\text{HClO}_4$  dans l'élué, celui-ci est évaporé à environ  $180^\circ\text{C}$  jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques  $\mu\text{L}$  d' $\text{HClO}_4$  dans le bécher. Cette opération, visant à éliminer toute trace d'HF dans l'échantillon, est renouvelée deux fois. L'échantillon en solution dans quelques  $\mu\text{L}$  d' $\text{HClO}_4$  est finalement dilué dans de l'HCl 2.5M contenant des traces d' $\text{H}_2\text{O}_2$ . Le Ti forme un complexe de couleur rouge avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les échantillons sont alors chargés sur des colonnes contenant 2 ml de résine cationique AG50W-X8. Le complexe formé entre le Ti et l' $\text{H}_2\text{O}_2$  est élué avec le mélange HCl/  $\text{H}_2\text{O}_2$  de chargement, et enfin l'Hf et le Zr sont élués avec un mélange HCl 2.5M/HF 0.3M.

### 2.1.5 Séparation du Nd

A la sortie des colonnes AG50W-X12, la fraction Nd contient les terres rares légères et intermédiaires, le Sm est donc présent dans cette fraction. Or il existe un isotope du Sm de masse 144 qui peut interférer lors de la mesure du rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . Il convient donc de séparer Sm et Nd avant les mesures sur le spectromètre de masse. L'expérience montre également qu'une présence excessive de Ce (terre rare abondante par rapport au Nd) peut altérer la qualité des mesures. Le passage sur les résines Eichrom® Ln-Spec permet de séparer le Nd du Sm et également d'éliminer efficacement le Ce en utilisant un acide suffisamment dilué. J'ai effectué plusieurs calibrations de colonnes contenant environ 1.5 mL de résine Ln Spec, en utilisant de l'HCl de différentes normalités (figure 3). Ces calibrations ont été réalisées à partir d'un échantillon naturel préalablement passé sur résine cationique, et la fraction chargée sur les résines Ln-Spec contient essentiellement les terres rares légères et intermédiaires.



**Figure 3 :** Profils d'élution des colonnes contenant environ 1.5 mL de résine Ln-Spec. Les éluas sont évaporés puis analysés par ICP-MS.

Les résultats de ces calibrations montrent que les profils d'élution sont très sensibles aux variations de normalité de l'acide, de plus, les terres rares sont d'autant mieux séparées que l'acide est faiblement concentré. Lors des trois calibrations, aucune trace de Sm n'a été détectée par l'ICP MS. L'élution du Sm sur ce type de résine nécessite de l'HCl plus concentré (Pin et Zalduegui, 1997). L'élution en HCl 0.15 M permet de séparer efficacement Nd et Ce mais nécessite des volumes importants d'acide. L'élution en HCl 0.21 M permettra d'utiliser des volumes réduits d'acide, et offre ainsi une économie de temps mais le Nd et le Ce ne seront pas correctement séparés. Nous avons choisi d'éluer avec de l'HCl 0.175M, ce qui semble être un bon compromis entre les deux cas précédents. Les profils d'élution des douze colonnes disponibles varient sensiblement, chacune d'elle a dû être calibrée. Cependant nous avons utilisé une méthode plus rapide de calibration que celle présentées en figure 3, ne nécessitant ni la préparation d'un échantillon ni de dosage par ICP MS. Du Nd pur dilué dans 0.2 mL d'HCl 0.175M est chargé sur chacune des colonnes et environ 20 mL du même acide sont versés dans le réservoir. L'éluat est récupéré par fraction de 1 mL dans des petits piluliers. Quelques gouttes de  $\text{NH}_3$  concentré et de Noir d'Eriochrome sont versées dans chaque pilulier. En milieu basique, le Noir d'Eriochrome est bleu, mais en présence d'ions chargés  $3+$ , celui-ci devient rose. Ainsi tant que le mélange éluat,  $\text{NH}_3$  et Noir d'Eriochrome est bleu,

le Nd est retenu par la résine Ln-Spec. Lorsque le Nd est relargué par la résine, le mélange élué,  $\text{NH}_3$  et Noir d'Eriochrome est rose à cause de la présence d'ions  $3+$  dans la solution. Nous poursuivons la calibration jusqu'à ce que le mélange redevienne bleu. Les volumes nécessaires pour éluer le La et le Ce d'une part et le Nd d'autre part varient respectivement entre 6 et 9 mL et 7 et 10 mL selon les colonnes.

### 2.1.6 Séparation du Sr

Un deuxième stade de séparation est là encore nécessaire pour isoler le Sr de la matrice de l'échantillon mais surtout du Rb (tableau 6). En effet le Rb possède un isotope de masse 87 susceptible d'interférer lors de la mesure du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Cette séparation s'effectue sur des colonnes contenant  $\sim 150 \mu\text{L}$  de résine Sr-Spec. Les échantillons, repris en  $\text{HNO}_3$  3M sont chargés sur ces colonnes, la matrice et le Rb sont élués avec le même acide, et le Sr est élué avec de l'eau. La résine est ensuite jetée car l'expérience a montré que ces résines sont difficilement lavables.

## 2.2 Séparation du Pb

Nous avons choisi d'effectuer des dissolutions séparées pour le Pb, afin de limiter la masse attaquée (le Pb est largement plus abondant que l'Hf dans les échantillons), et ainsi de limiter les volumes d'acide utilisés pour préserver la qualité des blancs de chimie. Le protocole utilisé pour la séparation du Pb de la matrice de l'échantillon et de l'élément pouvant interférer lors des mesures ( $^{204}\text{Hg}$ ) est celui proposé par Manhès et al. (1984). Les poudres ont été dissoutes dans 2 mL d'HF et 0.5 mL d' $\text{HNO}_3$ . Tous les acides utilisés pour la chimie du Pb sont distillés 2 fois. Les attaques sont ensuite évaporées puis reprises une fois en  $\text{HNO}_3$ . Les résidus sont repris à deux reprises en HBr. Les échantillons dissous en HBr 0.7 M sont finalement chargés sur des colonnes contenant environ  $150 \mu\text{L}$  de résine anionique AG1-X8. La matrice de l'échantillon est éluée avec l'HBr 0.7 M puis de l'HCl 2M alors que le Pb ayant formé des complexes bromés chargés négativement est retenu par la résine. Le Pb est finalement élué avec de l'HCl 6M. Les éluas sont immédiatement évaporés puis repris en HBr 0.7M. Afin de parfaire l'isolement du Pb, les échantillons sont chargés à nouveau sur les mêmes colonnes préalablement lavées, et le Pb subit un deuxième stade de séparation identique au précédent. La résine anionique est ensuite jetée.

## 2.3 Mesure des blancs et rendements de chimie

### 2.3.1 Blancs de chimie

Régulièrement des blancs de chimie ont été réalisés lors des manipulations, afin de vérifier que les protocoles opératoires n'entraînaient pas de pollution extérieure significative dans nos échantillons. Il s'agit de blancs complets, ayant subi les mêmes traitements que les échantillons, de la mise en attaque jusqu'au dernier stade de séparation. Ces blancs sont dissous dans 2 mL de solution de HNO<sub>3</sub> dilué + trace d'HF, utilisée pour l'analyse des éléments traces, puis analysés à l'ICP-MS. Les droites d'étalonnage sont réalisées avec des solutions mono élémentaires de concentrations connues (de quelques ppt à plusieurs centaines de ppt). Les résultats de ces analyses de blancs sont présentés dans le tableau 7.

Eléments	masse (pg) des blancs de chimie										Moyenne
<b>Sr</b>	~ 20 pg limite de détection de l'ICP MS										
<b>Nd</b>	130	17	270	25	32	190	71				<b>104</b>
<b>Hf</b>	60	46	85	132	161	68	64				<b>88</b>
<b>Pb</b>	46	121	20	36	28	231	58	55	52	61	<b>71</b>

**Tableau 7** : Masse de Sr, Nd, Hf et Pb dans les différents blancs de chimie réalisés lors de ma thèse.

La détermination des blancs de Sr se situe à la limite de détection de l'appareil. En effet l'intensité mesurée sur le <sup>86</sup>Sr dans les blancs de chimie est similaire à celle mesurée dans la solution de reprise et dans la solution étalon à 10 ppt. Or le gaz Krypton qui possède un isotope de masse 86 est régulièrement présent dans les bouteilles d'Argon livrées au LGCA. Ce gaz est bien heureusement présent en très faible quantité mais néanmoins empêche les mesures de très faible concentration en Sr. Dans le cas présent nous ne pouvons déterminer quelle part de l'intensité mesurée (quelques centaines de coup/sec) sur la masse 86 est due à la présence de Kr ou de Sr. Les moyennes des blancs de Nd, Hf et Pb sont comprises entre 70 et 100 pg, masses négligeables par rapport à ce qui provient de l'échantillon lui-même (plusieurs centaines de ng).

### 2.3.2 Mesure des rendements de chimie

Au vue de la distance à parcourir pour effectuer les analyses isotopiques (à Bruxelles ou Brest !), il a semblé judicieux de vérifier les rendements de chimie systématiquement sur

chacun des échantillons. En fin de procédure de séparation, les échantillons sont repris dans 1 mL de HNO<sub>3</sub>, et une aliquote de 50 µL est prélevée puis diluée dans 5 mL dans la solution de passage à l'ICP-MS. Ces aliquotes sont analysées par ICP-MS rapidement avec 3 runs de 10 secondes. Comme pour la mesure des blancs, les droites d'étalonnage sont réalisées avec des solutions mono élémentaires. Nous savons ainsi quelles masses de Sr, Nd, Hf et Pb sont disponibles dans chaque échantillon. De plus, nous profitons de ces analyses pour vérifier l'absence du ou des éléments pouvant interférer. Cette précaution peu coûteuse en temps permet d'effectuer les mesures de rapport isotopique dans les meilleures conditions.

La reprise de l'échantillon en HNO<sub>3</sub> concentré, puis son évaporation, permet d'éliminer les résidus de matière organique liés à la résine et les chlorures qui pourraient altérer la qualité des mesures de rapports isotopiques sur MC-ICP-MS et TIMS.

### **3. Mesure des rapports isotopiques de l'Hf, du Nd et du Pb par MC-ICP-MS**

Les analyses isotopiques sur spectromètre de masse multi collecteur à source plasma (MC-ICP-MS) ont été réalisées au Département des Sciences de la Terre et de l'Environnement à l'Université Libre de Bruxelles sous la direction de Nadine Mattielli et avec l'aide précieuse de Jeroen de Jong. L'appareil utilisé est un MC-ICP-MS Nu Plasma de chez Nu Instrument (Nu 015).

#### **3.1 Principe de fonctionnement de l'appareil**

Les MC-ICP-MS sont des appareils couplant une source de type plasma, du même type que les sources des ICP-MS quadripolaires, et un ensemble secteur magnétique – multi-collecteurs (de type cage de Faraday), identique aux spectromètres de masse à thermo-ionisation (TIMS). L'introduction des échantillons en solution dans le nébuliseur se fait en aspiration libre, et le système d'ionisation est similaire à celui décrit dans la section 1.2.1. De même les ions traversent une interface composée de deux cônes, puis sont focalisés par un système de lentilles. Enfin, le faisceau d'ions passe au travers d'un analyseur électrostatique puis d'un secteur magnétique. Ce dernier sépare les différents ions selon leur masse et ceux-ci viennent percuter les cages de Faraday. Ces collecteurs sont au nombre de douze, et permettent donc de mesurer simultanément l'abondance relative de douze isotopes différents. Entre l'aimant et les collecteurs, se disposent deux lentilles qui permettent de dévier les différents ions dans les collecteurs adéquats en fonction de l'élément étudié. Ainsi, modifier la configuration des collecteurs pour changer d'analyte s'effectue en quelques secondes sans devoir modifier la position des collecteurs. Outre cet avantage spécifique au Nu Plasma, ce type d'appareil offre de nombreux autres avantages par rapport aux TIMS, essentiellement grâce au système d'introduction puis d'ionisation de l'échantillon. Tout d'abord les manipulations liées à la dernière étape de préparation de l'échantillon avant l'analyse sont réduites puisqu'elles ne consistent qu'en une mise en solution. De plus, l'efficacité de l'ionisation dans la torche à plasma est très élevée, puisqu'une température de 8000°K y est atteinte. L'ionisation est suffisante pour la grande majorité des éléments, y compris les éléments à fort potentiel d'ionisation tel l'Hf. L'ionisation est instantanée dans la torche à plasma, alors que lors des mesures sur TIMS, l'évaporation puis l'ionisation de l'échantillon déposé sur la surface d'un

filament métallique durent plusieurs dizaines de minutes. L'utilisation des MC-ICP-MS offre ainsi un gain de temps important.

Les performances de cet appareil décrites par Belshaw et al. (1998) et confirmées dans la littérature récente (par exemple Blichert-Toft et al., 2003 ; Goolaerts et al., 2004 ; Weis et al., 2005 et Weis et al., 2006) permettent de mesurer les rapports isotopiques du Nd, de l'Hf et du Pb de manière reproductible et extrêmement précise.

## 3.2 Méthodes de mesures

Cette section décrit brièvement les principes des différentes corrections effectuées sur les mesures brutes.

### 3.2.1 Fractionnement de masse et interférences

Lors des mesures de rapport isotopique sur spectromètre de masse, les isotopes sont fractionnés. Sur TIMS, le fractionnement a essentiellement lieu lors de l'évaporation et l'ionisation de l'échantillon. Les isotopes les plus légers de l'élément d'intérêt (l'analyte) sont plus facilement ionisés que les isotopes plus lourds et ce fractionnement évolue régulièrement lors de l'analyse car l'élément est progressivement consommé. Sur MC-ICP-MS, le fractionnement n'a pas lieu lors de l'ionisation car les températures très élevées du plasma permettent l'ionisation instantanée et complète de tous les isotopes (White et al., 2000). Le fractionnement de masse se produit essentiellement dans l'interface (au niveau des « sampler & skimmer » cônes) et résulte d'une migration des isotopes les plus légers vers la périphérie du plasma lors de la transmission du faisceau d'ions au travers des cônes. Ce fractionnement est d'autant plus grand que la masse de l'analyte étudié est faible. La transmission des ions plus légers vers les collecteurs est ainsi moins efficace que celle des ions plus lourds occupant le centre du faisceau (White et al., 2000). Contrairement au fractionnement de masse connu sur TIMS, le fractionnement sur MC-ICP-MS est indépendant du temps. Il est aussi beaucoup plus important.

Quelque soit l'appareil utilisé (TIMS ou MC-ICP-MS), il est nécessaire de corriger les valeurs brutes mesurées de ce fractionnement de masse. Pour ce faire, il convient de mesurer simultanément un rapport d'isotopes stables dont la valeur est connue et constante dans tous les échantillons naturels. Dans le cas de l'Hf, la différence entre le rapport  $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  mesuré

et le rapport  $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  vrai (0.7325) est quantifiable et une correction peut alors être appliquée au rapport  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  mesuré. Le Nd possède également un rapport isotopique constant,  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , permettant de corriger le fractionnement de masse. Par contre, pour le Pb, il n'existe pas de rapport d'isotopes stables naturels du Pb (seul le  $^{204}\text{Pb}$  est stable). Afin de corriger le fractionnement de masse pour les isotopes du Pb, on ajoute un traceur (spike), tel que le Tl, dont les isotopes ont des masses proches de celles du Pb (fractionnement quasiment similaire) et dont le rapport isotopique  $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$  est stable dans la nature et connu. Les rapports d'isotopes stables utilisés lors des mesures ainsi que leur valeurs sont résumés dans le tableau 8.

Les éléments pouvant interférer lors de la mesure des rapport isotopiques du Nd, de l'Hf et du Pb ont été dans leur grande majorité éliminés lors des protocoles de séparation. Néanmoins il est probable que des quantités infimes persistent. Il est donc nécessaire que l'appareil détecte et évalue la quantité de ces isotopes interférants afin d'effectuer des corrections d'interférence. Reprenons l'exemple de l'Hf où l'Yb et le Lu sont susceptibles d'interférer sur la masse 176 et donc sur la mesure du rapport  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ . L'Yb et le Lu possède des isotopes de masse 172 et 175 respectivement, sur lesquelles aucun autre élément ne peut interférer. L'appareil mesure les intensités sur les masses 172 et 175, lors de l'analyse. Les rapports  $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$  et  $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$  étant connus et considérés constants dans la nature, l'abondance des isotopes  $^{176}\text{Yb}$  et  $^{176}\text{Lu}$  peut donc être évaluée et le rapport  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  corrigé des éventuelles interférences. Nous précisons cependant que les intensités mesurées sur les éléments interférants sont toujours très faibles et que les corrections d'interférence sont minimales. Les isotopes interférants lors des mesures des rapports isotopiques de l'Hf, du Nd et du Pb sont résumés dans le tableau 8.

Eléments	Rapport(s) exploité(s)	rapport d'isotopes stables	Valeur naturelle de ce rapport	Isotope(s) interférant(s)	Masse(s) monitorée(s)
<b>Hf</b>	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	0.7325	$^{176}\text{Yb}$ , $^{176}\text{Lu}$	$^{172}\text{Yb}$ , $^{175}\text{Lu}$
<b>Nd</b>	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.7219	$^{144}\text{Sm}$	$^{147}\text{Sm}$
<b>Pb</b>	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ (spike)	2.3871	$^{204}\text{Hg}$	$^{202}\text{Hg}$

**Tableau 8 :** Rapports d'isotopes stables utilisés et isotopes interférant lors des mesures des rapports isotopiques de l'Hf, du Nd et du Pb sur le MC-ICP-MS.

La configuration exacte des collecteurs lors des mesures des rapports isotopiques de l'Hf, du Nd et du Pb est décrite dans Weis et al. (2005 ; 2006).

Les corrections du fractionnement de masse (suivant une loi exponentielle (White et al., 2000)) et des interférences isobariques sont effectuées automatiquement par l'appareil et celui-ci nous délivre des analyses directement exploitables.

### **3.2.2 Standards de référence et « sample-standard bracketing »**

Les mesures de standards de référence sont absolument nécessaires pour pouvoir comparer nos résultats avec des mesures provenant de différents laboratoires mais aussi que nos résultats soient par la suite exploitables par d'autres chercheurs. De plus, les mesures fréquentes à intervalle régulier de ce standard international (tous les deux échantillons) permettent de surveiller une éventuelle dérive instrumentale. Cette technique du « sample-standard bracketing » couramment utilisée (voir par exemple White et al., 2000 ; Blichert-Toft et al., 2003 ; Albarède et al., 2004 ; Weis et al., 2005 et Weis et al., 2006) permet d'évaluer la reproductibilité de l'appareil et de corriger les valeurs mesurées des échantillons de la différence entre les valeurs obtenues sur le standard et les valeurs de référence publiées dans la littérature. Les valeurs des rapports isotopiques des échantillons ont systématiquement été corrigées de la différence entre la valeur moyenne pondérée des rapports isotopiques mesurés sur les deux standards encadrants et la valeur de référence.

## **3.3 Mesures des rapports isotopiques de l'Hf**

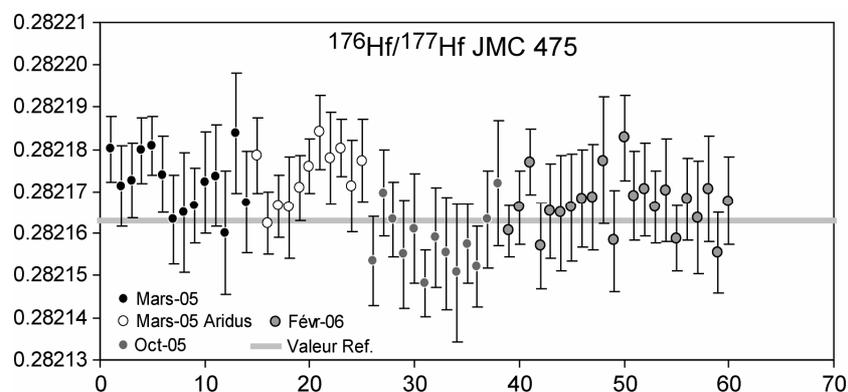
### **3.3.1 Préparation des échantillons et acquisitions des données**

Les échantillons sont mis en solution dans un mélange de HNO<sub>3</sub> 0.05M/HF 0.05M. Pour effectuer des mesures dans des conditions optimales (intensité du signal importante) la concentration en Hf doit être d'environ 250 ppb dans la solution. Pour chaque échantillon, le nombre de « runs » est généralement de 60 et le volume nécessaire de solution est alors d'environ 1.5 ml. La quantité d'Hf doit alors approcher les 380 ng. Lorsque les quantités d'Hf séparées sont trop faibles (~ < 200 ng), nous avons utilisé un appareil désolvateur nommé ARIDUS qui a pour but de « sécher » la solution de l'analyte en éliminant les grosses molécules, notamment les molécules d'eau, avant l'introduction de l'échantillon dans le

plasma et ainsi améliorer l'ionisation. Le signal total pour une concentration donnée (sensibilité) peut ainsi augmenter d'un facteur 4. Une session d'analyse débute toujours par un temps de chauffage (~ 2 heures) nécessaire à la stabilisation du plasma. Les paramètres de l'appareil sont ensuite optimisés pour obtenir un signal stable et le plus intense possible. Le standard Hf JMC 475 est alors analysé en routine afin de contrôler le réglage de l'instrument. Chaque analyse comprend 3 blocs de 20 "runs", avec un temps d'intégration de 10 secondes par "run". Les mesures sont réalisées en mode statique. Lorsque l'exactitude, la reproductibilité et la précision des valeurs obtenues pour le standard Hf JMC 475 répondent aux critères de qualité, l'analyse des échantillons peut commencer. Entre chaque échantillon et/ou standard, un rinçage de 3 minutes est effectué avec une solution de HNO<sub>3</sub> 3%, puis après un court passage en eau, l'appareil est rincé et reconditionné pendant 3 minutes avec le mélange HNO<sub>3</sub> 0.05M/HF 0.05M. Le standard JMC 475 est analysé tous les deux échantillons.

### 3.3.2 Conditions de travail et résultats sur le standard

Les mesures ont été réalisées sur 3 périodes d'analyse. Les conditions de travail et les résultats sur les standards lors de chaque période sont récapitulés dans la figure 4 et le tableau 9. Le standard JMC 475 aura été analysé 59 fois au cours de cette étude (figure 4) et la valeur moyenne obtenue sur le rapport  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  est  $0.282168 \pm 17 (2\sigma)$ , valeur en accord avec celle recommandée par Blichert-Toft et al. (1997) (voir légende de la figure 4). Considérant les 3 périodes d'analyse, la reproductibilité à long terme de l'appareil ( $1.7 \cdot 10^{-5}$ ) équivaut à 60 ppm.



**Figure 4 :** Résultats obtenus sur le standard Hf pendant les différentes périodes d'analyses. Les barres d'erreur correspondent à « l'erreur machine » qui est  $2SD/\sqrt{n}$ , où SD (pour standard déviation) est l'écart type entre les n mesures ( $n=60$  généralement). La valeur de référence pour JMC 475 est  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282163$  (Blichert-Toft et al., 1997).

Date	Plasma	Concentration JMC 475	N	Intensité Hf (V)	Sensibilité (V/ppm)	moyenne	2 SD	2 RSD ppm
mars-05	Wet Plasma	250 ppb	14	5.87	23.5	0.282172	$1.43 \cdot 10^{-5}$	51
	Aridus	100 ppb	11	10.1	101	0.282174	$1.36 \cdot 10^{-5}$	48
oct-05	Wet Plasma	250 ppb	13	7.34	29.4	0.282159	$1.44 \cdot 10^{-5}$	51
févr-06	Wet Plasma	250 ppb	22	5.72	22.9	0.282167	$1.34 \cdot 10^{-5}$	47

**Tableau 9** : Conditions de travail et reproductibilité du standard Hf JMC 475 lors des 3 périodes d'analyse.

Plasma : Wet plasma = plasma « humide » (condition « normale » de travail, par opposition à dry plasma (plasma sec) lorsqu'on utilise l'Aridus.

Nous faisons en sorte que les échantillons aient la même concentration que le standard.

N est le nombre d'analyse du standard.

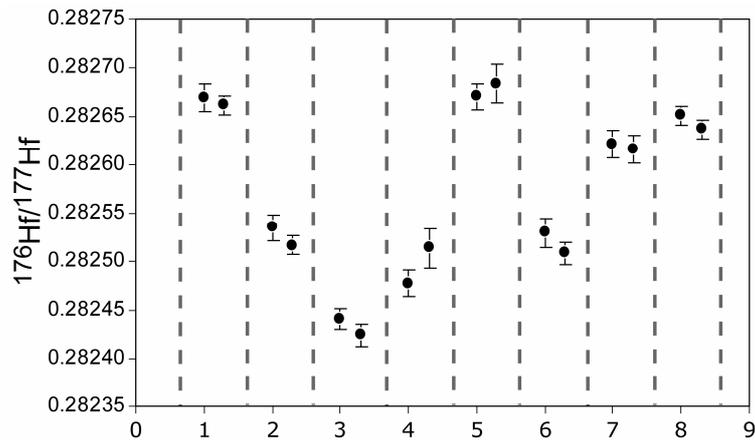
L'intensité Hf est la somme des intensités mesurées sur chacune des cages collectant un isotope de l'Hf. La sensibilité est l'intensité équivalente pour une concentration en Hf de 1 ppm.

SD est l'écart type sur les N analyses du standard, et RSD est l'écart type relatif.

Des tableaux similaires sont présentés pour le Nd et le Pb, les légendes et explications sont valables pour les 3 tableaux. De même, il semble nécessaire d'apporter quelques précisions supplémentaires qui sont valables pour les trois types d'analyse (Hf, Nd et Pb). Les valeurs moyennes de standards affichées par période (tableaux 9 à 11) correspondent soit à la moyenne sur une « session » d'analyse, soit sur plusieurs sessions selon le nombre d'échantillons à analyser. Nous entendons pas « session », le laps de temps entre l'allumage et l'extinction de l'appareil, une session durant en moyenne 12 à 24 heures.

### 3.3.3 Résultats sur les dupliqués de chimie de l'Hf

Afin d'évaluer la reproductibilité de la séparation chimique couplée à celle de la mesure nous avons réalisé des dupliqués de chimie sur certains échantillons. Deux aliquotes d'une même poudre sont traitées de manière indépendante depuis la pesée et la dissolution jusqu'à l'analyse sur le spectromètre de masse. Les résultats sont présentés sur la figure 5.



**Figure 5 :** Résultats obtenus sur les dupliqués de chimie de l'Hf. Deux points ayant la même abscisse représentent les résultats obtenus sur l'échantillon et son duplicat. Nous rappelons que les barres d'erreur correspondent à « l'erreur machine » qui est  $2SD/\sqrt{n}$ , où SD est l'écart type entre les n mesures (n=60 généralement).

Les calculs d'écart type entre les différents dupliqués de chimie donnent  $1.95 \cdot 10^{-5}$  en  $2\sigma$ , ce qui est légèrement supérieur à l'erreur machine (de l'ordre de  $1.3 \cdot 10^{-5}$  en moyenne). Ces résultats sont donc très satisfaisants.

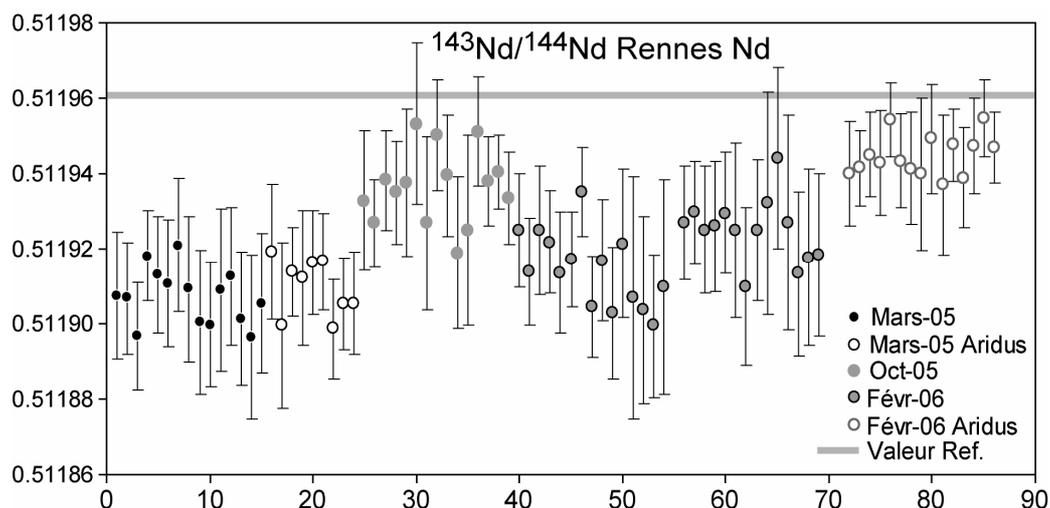
### 3.4 Mesures des rapports isotopiques du Nd

#### 3.4.1 Préparation des échantillons et acquisitions des données

Les échantillons sont mis en solution dans de l' $\text{HNO}_3$  0.05M. Pour effectuer des mesures dans des conditions optimales (intensité du signal importante) la concentration en Nd doit être de 300 ppb dans la solution. Quand les quantités de Nd séparées étaient insuffisantes, nous avons à nouveau eu recours à l'ARIDUS pour augmenter la sensibilité de la machine. Le réglage et l'optimisation de l'appareil ont été réalisés avec le standard Rennes Nd. L'acquisition des données se poursuit dans les mêmes conditions que pour l'Hf, et le spectromètre fonctionne là aussi en mode statique.

#### 3.4.2 Conditions de travail et résultats sur le standard

Les conditions de travail et les résultats sur les standards sont récapitulés dans la figure 6 et le tableau 10.



**Figure 6 :** Résultats obtenus sur le standard Rennes Nd pendant les différentes périodes d'analyses. La valeur de référence pour Rennes Nd est  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511961$  (Chauvel et Blichert-Toft, 2001)

Date	Plasma	C Rennes Nd	N	I Nd (V)	Sens. (V/ppm)	moyenne	2 SD	2 RSD ppm
mars-05	Wet Plasma	300 ppb	15	5.52	18.4	0.511907	$1.47 \cdot 10^{-5}$	29
	Aridus	100 ppb	8	7.24	72.4	0.511910	$1.53 \cdot 10^{-5}$	30
oct-05	Wet Plasma	300 ppb	15	7.18	23.9	0.511936	$1.98 \cdot 10^{-5}$	39
févr-06	Wet Plasma	300 ppb	32	6.9	23.0	0.511921	$2.25 \cdot 10^{-5}$	46
	Aridus	100 ppb	15	13.5	135	0.511945	$1.06 \cdot 10^{-5}$	21

**Tableau 10:** Conditions de travail et reproductibilité du standard Rennes Nd lors des 3 périodes d'analyse.

Outre l'ensemble des standards mesurés en routine en début de session, le standard Rennes Nd est analysé tous les deux échantillons. Ce standard aura été analysé 82 fois. La valeur moyenne du rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  est de  $0.511924 \pm 30$  ( $2\sigma$ ), ce qui équivaut à une reproductibilité à long terme de 60 ppm. Les valeurs de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  mesurées à Bruxelles pour le standard Rennes Nd sont inférieures à celle recommandée par Chauvel et Blichert-Toft (2001) (voir légende de la figure 6). La valeur de référence a été obtenue par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS). Il semble donc exister un biais entre nos mesures réalisées par MC-ICP-MS et celles réalisées par TIMS. Le fait de corriger nos résultats de cette différence entre valeurs obtenues sur le standard et valeur certifiée nous permet d'éliminer ce biais analytique.

### 3.4.3 Résultats sur les dupliqués de chimie du Nd

Les résultats sur les dupliqués de chimie sont présentés dans la figure 7.

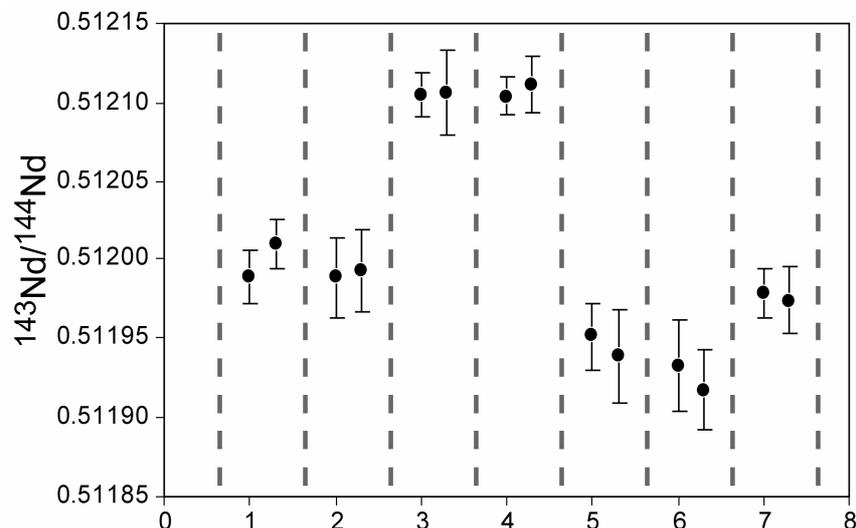


Figure 7 : Résultats obtenus sur les dupliqués de chimie du Nd.

Les calculs d'écart type entre les différents dupliqués de chimie donnent  $1.2 \cdot 10^{-5}$  en  $2\sigma$ , ce qui est généralement inférieure à l'erreur machine ( $1.8 \cdot 10^{-5}$  en moyenne). Là encore, ces résultats sont entièrement satisfaisants.

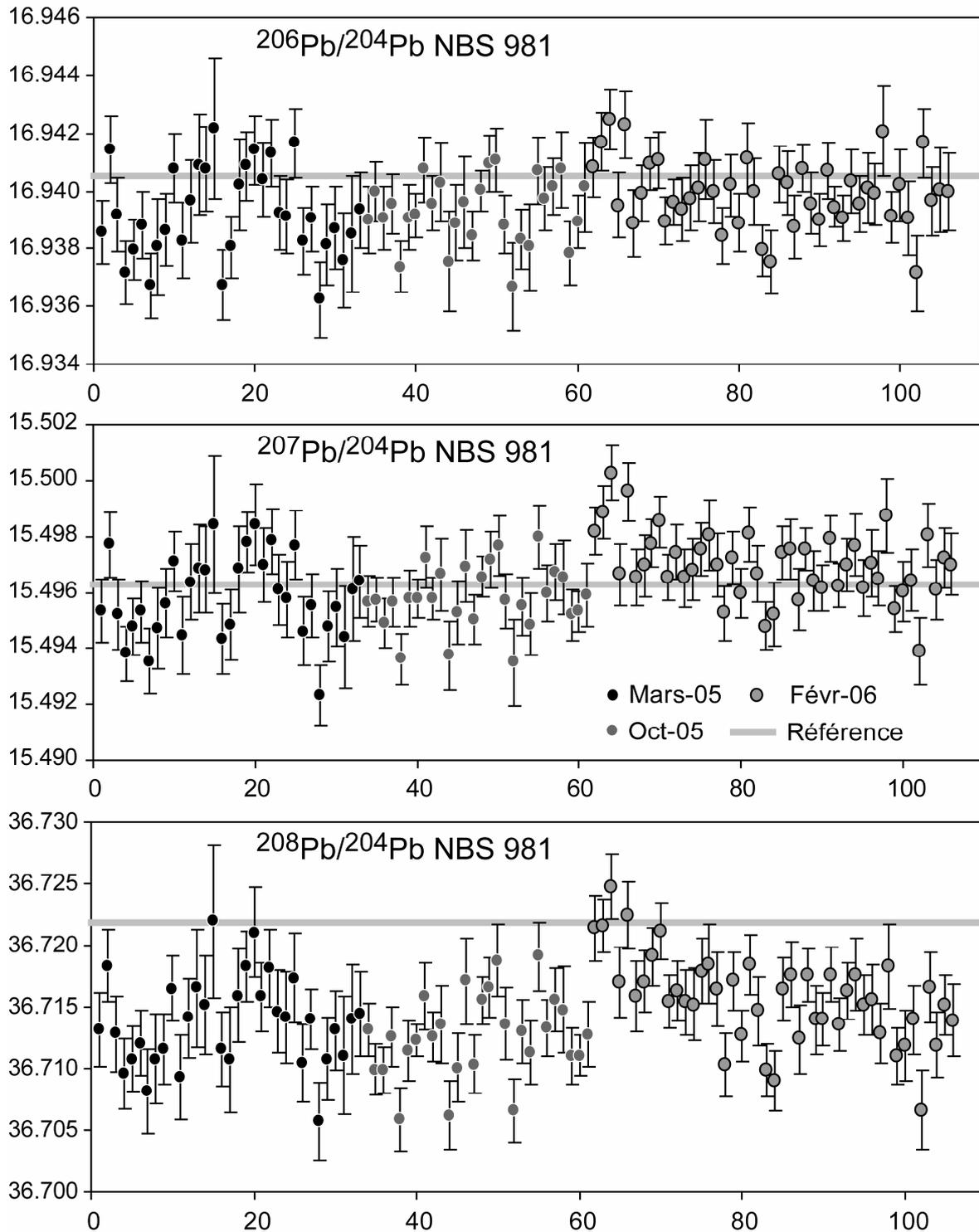
## 3.5 Mesures des rapports isotopiques du Pb

### 3.5.1 Préparation des échantillons et acquisitions des données

Les échantillons sont mis en solution dans de l' $\text{HNO}_3$  0.05M. Pour effectuer des mesures dans des conditions optimales, la concentration en Pb doit être de 200 ppb dans la solution. Le réglage et l'optimisation de l'appareil sont effectués avec le standard Pb NBS 981. L'acquisition des données se poursuit dans les mêmes conditions que pour l'Hf et le Nd, en mode statique également.

### 3.5.2 Conditions de travail et résultats sur le standard

Les conditions de travail et les résultats sur les standards sont récapitulés dans la figure 8 et le tableau 11.



**Figure 8:** Résultats obtenus sur le standard Pb NBS 981 pendant les différentes périodes d'analyses. Les valeurs de référence pour NBS 981 sont  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9405$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4963$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.7219$  d'après Galer et Abouchami (1998).

Date	mars-05	oct-05	févr-06
<b>Plasma</b>	Wet Plasma	Wet Plasma	Wet Plasma
<b>NBS 981</b>	200 ppb	200 ppb	200 ppb
<b>N</b>	33	29	45
<b>Intensité Pb (V)</b>	4.53	6.65	5.91
<b>Sensibilité (V/ppm)</b>	22.7	33.3	29.6
<b><sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb moy</b>	36.7137	36.7127	36.7157
<b>2 SD</b>	0.0073	0.0067	0.0072
<b>2 RSD ppm</b>	198	183	197
<b><sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb moy</b>	15.4958	15.4958	15.4970
<b>2 SD</b>	0.0030	0.0023	0.0024
<b>2 RSD ppm</b>	191	145	158
<b><sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb moy</b>	16.9392	16.9394	16.9399
<b>2 SD</b>	0.0031	0.0024	0.0023
<b>2 RSD ppm</b>	185	139	137

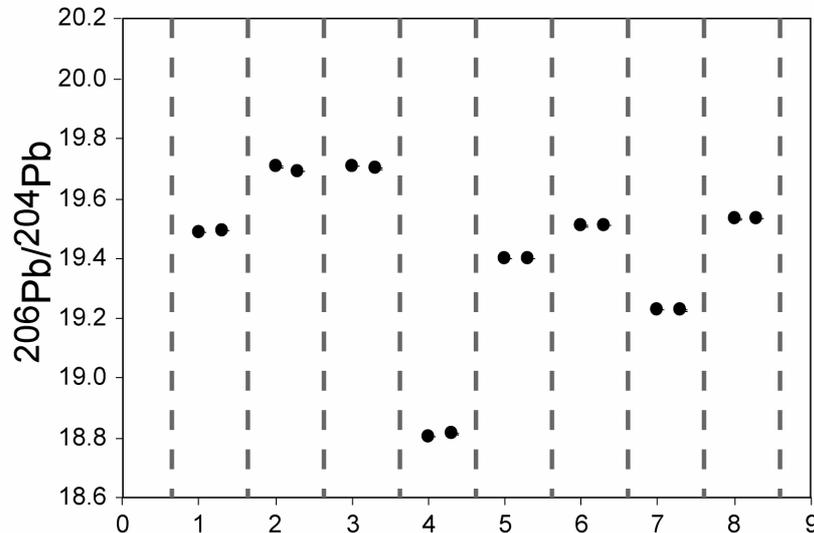
**Tableau 11** : Conditions de travail et reproductibilité du standard Pb NBS 981 lors des 3 périodes d'analyse.

Le standard Pb NBS 981 aura été analysé 105 fois. Les valeurs moyennes des trois rapports isotopiques du Pb exploités sont  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.7143 \pm 75$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4963 \pm 28$  et  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9395 \pm 26$ . La reproductibilité à long terme de l'appareil sur la mesure du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  est de 200 ppm, de 180 ppm pour le rapport  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et enfin de 160 ppm pour le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Les valeurs des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  mesurées à Bruxelles sur le standard Pb NBS 981 sont tout à fait comparables aux valeurs recommandées par Galer et Abouchami (1998) (voir légende de la figure 8). En revanche les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  mesurés à Bruxelles sont très légèrement inférieurs à la valeur recommandée par Galer et Abouchami (1998). Les mesures de Galer et Abouchami (1998) ont été réalisées sur TIMS et il existe un très léger biais entre nos mesures du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  réalisées par MC-ICP-MS et celles réalisées sur TIMS. Weis et al. (2006) rapportent des valeurs du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , mesurées sur 2 MC-ICP-MS Nu Instrument différents, tout à fait similaires aux nôtres (de même que pour les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) :  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.7163 \pm 121$  (n = 65, sur le Nu015 du DSTE à Bruxelles) et  $36.7145 \pm 88$  (n = 167, sur le Nu021 du PCIQR à Vancouver). Weis et al. (2006) ont également pointé la légère différence entre les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  mesurés par MC-ICP-MS et par TIMS.

Cette fois encore le fait de corriger nos résultats de la différence entre valeurs obtenues sur le standard et la valeur certifiée nous permet d'éliminer ce biais analytique.

### 3.5.3 Résultats sur les dupliqués de chimie du Pb

Les résultats sur les dupliqués de chimie sont présentés dans la figure 9.



**Figure 9** : Résultats obtenus sur les dupliqués de chimie du Pb. L'erreur machine est inférieure à la taille des points.

Dans la plupart des cas, la différence entre les valeurs mesurées de l'échantillon et de son dupliqué est du même ordre de grandeur que l'erreur analytique. Cependant nous voyons sur la figure 9 que pour la paire 2, la différence observée est légèrement supérieure à l'erreur analytique. Il est probable que ce biais soit dû à l'hétérogénéité des poudres d'échantillons broyés. Ces variations restent néanmoins insignifiantes par rapport à la gamme globale des signatures isotopiques du Pb mesurées au cours de cette étude. Les calculs d'écart type entre les différents dupliqués de chimie donnent  $11 \cdot 10^{-3}$  (~ 300 ppm) pour le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $20 \cdot 10^{-4}$  (~ 130 ppm) pour le rapport  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et enfin  $70 \cdot 10^{-4}$  (~ 370 ppm) pour le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , en  $2\sigma$ .

## 4. Mesure des rapports isotopiques du Sr sur TIMS

### 4.1 Principe de fonctionnement de l'appareil

Les mesures de rapport isotopique du Sr ont été effectuées à Brest sur un spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS), Triton T1 (Thermoquest-Finnigan) sous la direction de Claire Bassoulet. L'échantillon préalablement déposé sur un filament métallique, est introduit

dans la source du spectromètre. Le filament est ensuite chauffé sous vide pour permettre l'évaporation et l'ionisation de l'élément déposé. La nature du filament, sa géométrie ainsi que la température d'ionisation dépend de l'élément considéré. Le faisceau d'ions formé est focalisé puis passe au travers d'un secteur magnétique. Ce dernier sépare les différents ions selon leur masse et ceux-ci aboutissent à un système de multi collection équivalent à celui des MC-ICP-MS. Les problèmes liés au fractionnement de masse et aux interférences ayant déjà été évoqués dans la section 3.2, nous n'y reviendrons pas dans cette partie. Le tableau 12 résume les conditions opératoires.

Elément	Rapport exploité	rapport d'isotopes stables	Valeur naturelle de ce rapport	Isotope interférant	Masse monitorée
Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	0.1194	$^{87}\text{Rb}$	$^{85}\text{Rb}$

**Tableau 12 :** Rapport d'isotopes stables utilisé et isotope interférant lors des mesures des rapports isotopiques du Sr sur TIMS

Le standard Sr international NBS 987 est régulièrement analysé afin de vérifier la justesse des mesures et le reproductibilité de l'appareil.

## 4.2 Préparation des échantillons

Les échantillons sont dissous dans quelques  $\mu\text{L}$  d' $\text{H}_2\text{O}$  ultra pure. Une bonne analyse de rapport isotopique de Sr sur ce spectromètre nécessite environ 500 ng de Sr. Nous diluons les échantillons de telle sorte que 500 ng de Sr soient contenus dans 1  $\mu\text{L}$  de solution. Les échantillons seront déposés sur des filaments en Tungstène. Ces filaments préalablement soudés sur des supports ont été dégazés sous vide pendant une trentaine de minute. Un  $\mu\text{L}$  d'activateur au Ta est déposé au centre de chaque filament avant dépôt de l'échantillon lui-même. La solution activatrice est évaporée. Chaque échantillon (1  $\mu\text{L}$  de solution, soit 500 ng de Sr) est ensuite déposé sur le filament. Les filaments sont chauffés quelques secondes pour évaporer l' $\text{H}_2\text{O}$  et détruire les éventuelles traces de matière organique résiduelle. Les supports sont finalement placés sur un « barillet » comportant 21 positions. Nous avons placé le standard international NBS 987 tous les 4 échantillons.

### 4.3 Résultats sur le standard NBS 987 et les dupliqués de chimie du Sr

Le standard NBS 987 aura été analysé 26 fois au cours de cette étude, lors de 2 périodes (figure 10) et la valeur moyenne obtenue sur le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est  $0.710246 \pm 19$  ( $2\sigma$ ), valeur en accord avec les valeurs fournies dans la littérature sur ce même standard. Considérant les 2 périodes d'analyse, la reproductibilité à long terme de l'appareil de  $1.9 \cdot 10^{-5}$  équivaut à environ 30 ppm.

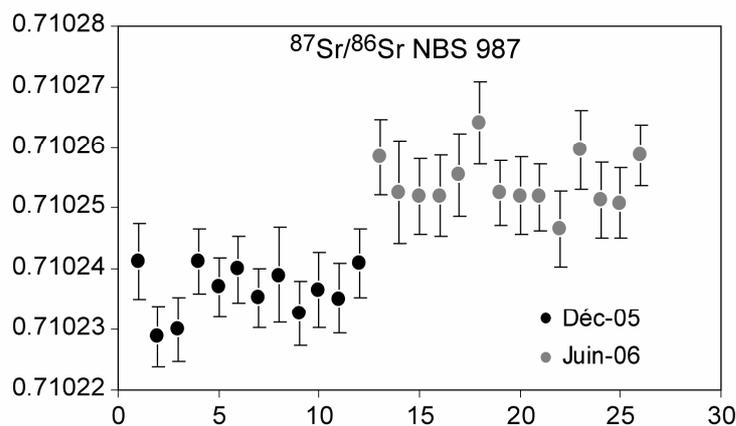


Figure 10 : Résultats obtenus sur le standard Sr NBS 987 pendant les différentes sessions d'analyses

Les résultats sur les dupliqués de chimie du Sr sont présentés dans la figure 11.

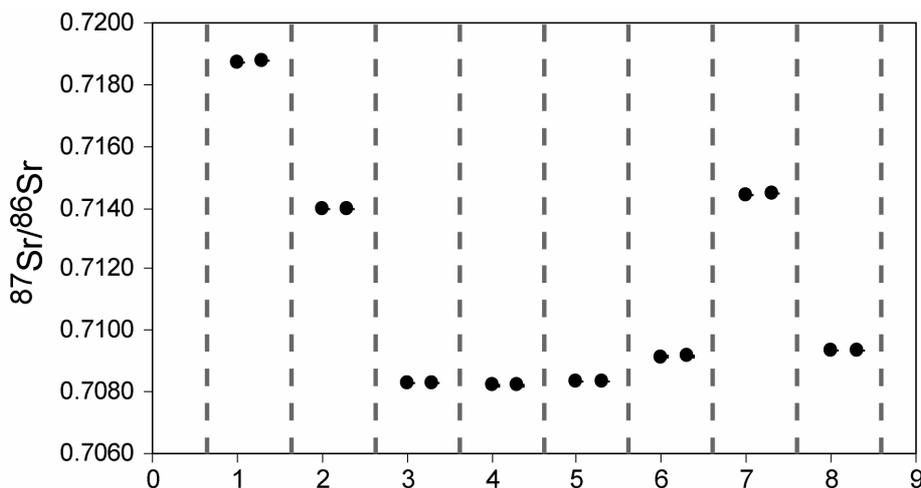


Figure 11 : Résultats obtenus sur les dupliqués de chimie du Sr. L'erreur analytique est inférieure à la taille des points.

Les calculs d'écart type entre les différents dupliqués de chimie donnent  $3.0 \cdot 10^{-5}$  en  $2\sigma$ , ce qui est supérieur à l'erreur machine ( $7.10^{-6}$  en moyenne).

*Chapitre 3 : Compositions  
chimiques et lithologies des  
sédiments des trois sites*



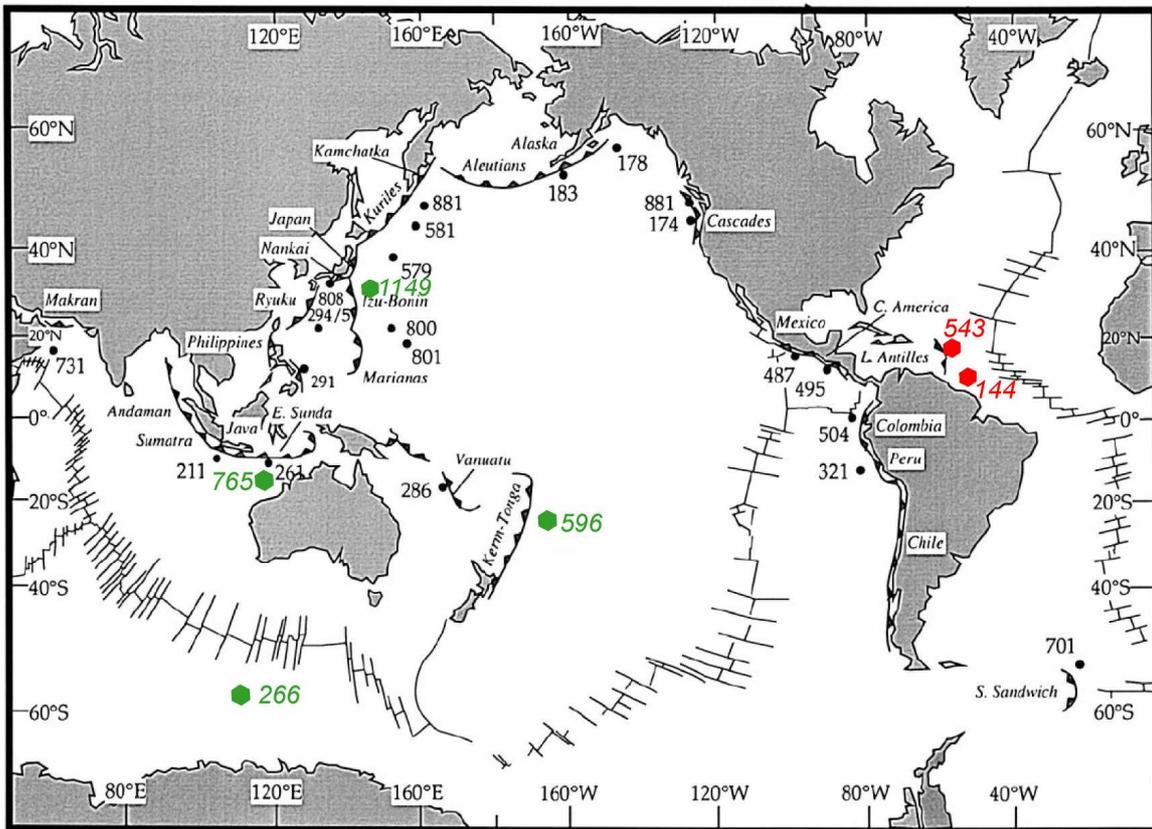
<b>Introduction</b> .....	74
<b>1. Caractérisation de la composition en éléments majeurs</b> .....	78
<b>1.1 Le site 144</b> .....	78
1.1.1 Présentation des concentrations en éléments majeurs des sédiments du site 144... 78	
1.1.2 Dilution par les carbonates .....	83
1.1.3. Dilution par la silice .....	86
1.1.5 Synthèse .....	91
<b>1.2 Le site 543</b> .....	93
1.2.1 Présentations des concentrations en éléments majeurs des sédiments du site 543 . 93	
1.2.2 Dilution par les carbonates .....	99
1.2.3 Dilution par la silice .....	100
1.2.4 Mécanismes autre que la dilution par les phases biogéniques .....	102
1.2.5 Synthèse .....	104
<b>1.3 L'île de la Barbade</b> .....	105
1.3.1 Présentations des concentrations en éléments majeurs des sédiments de l'île de la Barbade.....	105
1.3.2 La formation Scotland .....	109
1.3.3 La formation Oceanic.....	111
<b>1.4 Comparaisons entre les 3 sites</b> .....	112
1.4.1 Points communs aux trois sites .....	114
1.4.2 Particularités propres à certaines unités .....	117
<b>2. Caractérisation de la composition en éléments traces</b> .....	120
<b>2.1 Introduction</b> .....	120
<b>2.2 Le site 144</b> .....	120
2.2.1 Présentations des données .....	120
2.2.2 Liens entre les concentrations en éléments traces et la lithologie.....	122
2.2.3 Présentation de la composition moyenne de la pile sédimentaire forée au niveau du site 144. ....	149
2.2.4 Synthèses .....	153
<b>2.3 Le site 543</b> .....	156
2.3.1 Présentation des données.....	156
2.3.2 Liens entre les concentrations en éléments traces et la lithologie.....	157
2.3.3 Synthèses et présentation de la composition moyenne de la pile sédimentaire forée au niveau du site 543. ....	170
<b>2.4 La Barbade</b> .....	175
2.4.1 Présentation des données.....	175
2.4.2 Liens entre les concentrations en éléments traces et la lithologie des sédiments .	176
2.4.3 La formation Scotland .....	179
2.4.4 La formation Oceanic.....	184
<b>2.5 Synthèse de l'ensemble des résultats</b> .....	185
2.5.1 Processus principaux contrôlant la composition en éléments traces des sédiments étudiés.....	186
2.5.2 Comparaison des compositions chimiques moyennes des piles forées au niveau des sites 144 et 543. ....	197

## **Introduction**

Ce chapitre se consacre à la caractérisation chimique du flux sédimentaire potentiellement entrant dans la zone de subduction des Petites Antilles. Nous présenterons dans ce chapitre nos analyses des éléments majeurs et des éléments traces des sédiments des sites DSDP 14 et 78 et des sédiments de l'île de la Barbade.

Toute la discussion sur la composition chimique (majeurs et traces) des sédiments étudiés dans le cadre de cette thèse va très largement s'inspirer de la synthèse de Plank et Langmuir (1998) sur la signature chimique des sédiments océaniques. Cette étude avait compilé les données chimiques préexistantes sur les sédiments, actuellement à l'aplomb des zones de subduction majeures, forés lors des missions DSDP et ODP, et fourni de nouvelles analyses (majeurs et traces) afin de compléter la base de donnée préexistante. Cette synthèse, reprenant également des travaux antérieurs (voir références dans cet article) a clairement fait le lien entre la lithologie des échantillons et leur composition chimique en s'appuyant sur le fait que les sédiments marins représentent un mélange mécanique entre plusieurs composantes lithologiques : 1) composante d'origine détritique, 2) composante biogénique (carbonatée, siliceuse ou phosphatée), 3) composante hydrogénique issue de la précipitation de certains éléments chimiques dissous dans l'eau de mer. La présence et l'abondance relative de ces composantes vont dépendre de plusieurs facteurs. La proximité des sources de sédiments détritiques (continents, arc insulaires, îles et plateaux océaniques) contrôle l'abondance de la composante détritique. La productivité biologique et la profondeur du lieu de dépôt (en dessous ou au dessus de la limite de compensation de la calcite) sont les deux facteurs déterminant l'abondance des phases biogéniques. L'abondance de la phase hydrogénique est fortement dépendante du taux de sédimentation, de faible taux de sédimentation favorisant la concentration de cette composante. Ces différents « pôles purs » ont des chimies relativement contrastées et c'est en premier lieu la proportion de chacun de ces pôles qui va déterminer la composition chimique du sédiment. L'étude de Plank et Langmuir (1998) a finalement proposé les compositions chimiques moyennes des piles sédimentaires à l'aplomb de chacune des zones de subduction majeures, et enfin une moyenne globale des sédiments entrant actuellement en subduction à la surface du globe : le GLOSS (GLObal Subducting Sediment). Ce GLOSS est constitué de matériel terrigène (76%), de carbonate de calcium (7%), de silice biogénique (10%) et de 7% d'eau interstitielle.

Les différentes notions développées par Plank et Langmuir (1998) seront au besoin détaillées, et éventuellement complétées le long de ce chapitre. De plus, afin d'illustrer notre propos et de resituer nos données dans un contexte plus général, nous avons à plusieurs reprises intégré à la discussion des données chimiques acquises sur des sédiments forés lors de différentes missions DSDP et ODP. La figure 1 présente la localisation de ces différents sites dont proviennent les sédiments intégrés dans la discussion.



**Figure 1 :** Carte du monde montrant les rides médio-océaniques et les principales zones de subduction. Les numéros correspondent aux sites DSDP et ODP localisés à l'avant des zones de subduction majeures intégrés dans la synthèse de Plank et Langmuir (1998). Nos deux sites d'étude (sites DSDP 144 et 543) sont indiqués en rouge et les sites DSDP et ODP desquels proviennent les sédiments que nous avons intégrés à la discussion sont indiqués en vert. Modifié d'après Plank et Langmuir (1998).

Ces sites ont été choisis parce que les échantillons récoltés ont été le sujet d'études géochimiques détaillées (site 266 : Vlastélic et al. (2005) ; site 596 : Chan et al. (2006), Plank et Langmuir (1998) et Zhou et Kyte (1992) ; site 1149 : Plank et al. (2007) et site 765 : Plank et Ludden, (1992)), et les éléments analysés sont similaires aux nôtres ce qui permet ainsi la comparaison. De plus, les milieux de dépôts sont localisés dans des environnements variés et les taux de sédimentation sont différents de ceux des sédiments déposés au niveau des sites 543 et 144, pour lesquels les taux moyens sont d'environ 0.4 à 0.5 cm/ka.

Le site 1149 (Leg ODP 185) se situe dans l'océan Pacifique, à l'est de la fosse d'Izu-Bonin (figure 1). La pile forée (410 m) date du Valanginien à l'Actuel (Plank et al., 2000) et le site est caractérisé par un taux de sédimentation moyen relativement faible (0.3 cm/ka) qui n'était que de 0.06 cm/ka de l'Albien au Miocène supérieur. Ce faible taux de sédimentation est en partie dû à l'éloignement des sources continentales. Les sédiments échantillonnés présentent des lithologies variées : radiolarites, carbonates et argiles pélagiques plus ou moins riches en oxydes de Fe-Mn et débris phosphatés (Plank et al., 2000).

La pile sédimentaire, Jurassique à Actuel, forée au niveau du 596 (Leg DSDP 91), à l'aplomb de la zone de subduction de Tonga, dans l'océan Pacifique (figure 1) est caractérisée par des taux de sédimentation extrêmement faibles. Seuls 70 mètres de sédiments se sont déposés en 158 Ma (Plank et Langmuir, 1998), ce qui correspond à un taux moyen d'environ 0.04 cm/ka. Les boues argileuses métallifères déposées dans cet environnement propice à la concentration d'oxydes authigéniques de Fe-Mn présentent effectivement des teneurs en MnO élevées pouvant dépasser les 7% (Plank et Langmuir, 1998).

Enfin, le site 765 (Leg ODP 123) se trouve dans l'océan Indien, au pied de la marge continentale australienne, non loin de la fosse de Java (figure 1). La pile forée (950 m) date du Valanginien à l'actuel et ce site est caractérisé par un taux de sédimentation moyen élevé (0.7 cm/ka), attribué à des apports continus et importants de matériel détritique provenant du continent australien (Plank et Ludden, 1992). Les sédiments du Cénozoïque sont essentiellement des turbidites plus ou moins carbonatées et les sédiments du Crétacé sont dominés par des argiles pélagiques présentant des quantités variables de radiolaires. La fraction détritique de ces sédiments est constituée d'argiles mais certains niveaux contiennent des proportions importantes de quartz et de minéraux lourds, témoignant de la proximité des sources (Plank et Ludden, 1992).

Ces différents sites constituent en quelque sorte des cas extrêmes. Le site 1149, loin des sources de sédiments détritiques, nous fournit la composition (éléments majeurs et traces) de radiolarites et carbonate de calcium quasiment purs, et d'une fraction détritique ayant été transportée sur de longues distances. Les sédiments de la section albienne à miocène du site 1149 et surtout les sédiments du site 596, déposés sous très faibles taux de sédimentation nous offrent des exemples typiques de sédiments dont la composante hydrogénique est abondante. En revanche, le site 765, situé au pied du continent australien, présente peu d'exemples de sédiments biogéniques « purs » à cause d'apports détritiques continus mais nous fournit des informations sur la composition de sédiments détritiques continentaux ayant subi un transport réduit. Plank et Ludden (1992) avaient d'ailleurs suggéré la similitude entre les zones de

subduction de Java et celle des petites Antilles de par leur proximité des sources de sédiments continentaux. Néanmoins, les taux de sédimentation moyens au niveau des sites 543 et 144 (entre 0.4 et 0.5 cm/ka) sont plus faibles qu'au niveau du site 765. De plus le site 543 présente quelques caractéristiques communes au site 1149 (fraction détritique largement argileuse, radiolaires relativement abondantes).

En résumé, les sédiments que nous avons choisi d'intégrer dans la discussion de ce chapitre présentent un large éventail des composantes lithologiques qui constituent les sédiments océaniques. Ces différentes composantes sont probablement présentes en quantités variables dans les sédiments des sites 543, 144 et de l'île de la Barbade. Les données chimiques fournies par Chan et al. (2006), Plank et al. (2007), Plank et Langmuir (1998); Plank et Ludden (1992), Vlastélic et al. (2005) et Zhou et KYTE (1992) ainsi que les interprétations proposées par ces différents auteurs nous serviront à de nombreuses reprises dans ce chapitre pour discuter de la variabilité géochimique de nos échantillons et l'interpréter au mieux. Enfin, le GLOSS (Plank et Langmuir, 1998), ainsi que la moyenne représentative de la croûte continentale supérieure, l'UCC (Upper Continental Crust, McLennan, 2001), source principale de sédiments détritiques, apparaîtront systématiquement dans les différentes figures présentant nos données afin de pouvoir situer la composition de nos échantillons par rapport à ces deux moyennes.

Nous présenterons dans une première partie les compositions en éléments majeurs des trois sites. Chaque site sera traité de manière individuelle. Les données acquises lors des missions DSDP (analyses visuelles des échantillons et diffraction X) seront intégrées à la discussion afin de lier les observations lithologiques et géochimiques. Nous essaierons ainsi, pour chaque site, de déterminer les différentes composantes formant le sédiment et d'en dégager les principales caractéristiques géochimiques. Nous discuterons des caractéristiques communes aux trois sites ainsi que des différences importantes et de leurs causes. Les analyses des éléments traces seront présentées dans une deuxième partie, suivant un schéma analogue à celui décrit précédemment et nous présenterons dans cette partie les compositions chimiques moyennes des piles sédimentaires forées au niveau des sites 144 et 543.

## **1. Caractérisation de la composition en éléments majeurs**

### **1.1 Le site 144**

#### **1.1.1 Présentation des concentrations en éléments majeurs des sédiments du site 144**

Les résultats des analyses des éléments majeurs sont présentés dans le tableau 1. Les variations en fonction de la profondeur de trois des constituants majeurs ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$ ) de ces sédiments sont présentées dans la figure 2. Afin de faciliter la lecture du tableau de données, nous présentons dans la figure 3 des diagrammes 1D des concentrations de chacun des éléments majeurs, groupés par unités lithologiques. Les concentrations en éléments majeurs des sédiments du site 144 montrent de larges variations (figures 2 et 3), le long de la séquence forée. Les teneurs en  $\text{SiO}_2$  varient entre 1 et 66% le long de la pile sédimentaire (figure 2). Les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont comprises entre 0.3 et 14%, et enfin les concentrations en  $\text{CaO}$  varient de 3.3 à 54%. Les évolutions des teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont globalement parallèles le long de la pile alors que les teneurs en  $\text{CaO}$  évoluent de manière opposée (figure 2).

Les éléments majeurs des unités 1 et 2 varient dans la même gamme de concentration (figures 2 et 3). Les teneurs en  $\text{CaO}$  globalement élevées (entre 15 et 45 %) reflètent la proportion importante de carbonate de calcium dans ces deux unités (cf chapitre 1). De même, les pertes au feu des échantillons des unités 1 et 2 sont élevées (entre 20 et 40%). La perte au feu traduit essentiellement l'abondance d'eau et de  $\text{CO}_2$  (elle-même liée à l'abondance de carbonates). L'unité 3 présente généralement les concentrations les plus basses pour la majorité des éléments, à l'exception de  $\text{CaO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  (figure 3). La perte au feu des échantillons de cette unité est également très élevée (jusqu'à 45%). Nous rappelons que cette unité est constituée principalement de dépôts carbonatés riche en matière organique, ce qui explique les teneurs élevées en  $\text{CaO}$ , ainsi que les pertes au feu importantes, la matière organique étant « comptabilisée » dans la perte au feu. La présence de nodules phosphatés dans cette unité (Hayes et al., 1972) explique pleinement les teneurs élevées en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , comprises entre 0.16 et 1.46 %, mesurées dans les échantillons de cette unité (figure 3).

Echantillon	144-1	144-2	144-3	144-4	144-5	144-6	144-7	144-8		
Profondeur (m)	2	7	12	17	22	25	29	34		
Carotte	B-1	B-1	B-2	B-2	A-1	A-1	B-3	B-3		
Unité	1	1	1	1	1	1	1	1		
<b>%</b>										
SiO <sub>2</sub>	38.4	13.3	12.9	16.9	19.4	31.4	23.2	18.6		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.9	3.75	3.22	4.38	5.14	5.70	7.22	5.23		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.64	1.44	1.27	1.62	1.89	2.80	2.78	1.90		
MnO	0.06	0.08	0.04	0.04	0.02	0.07	0.04	0.05		
MgO	1.83	0.87	0.86	0.89	1.12	1.00	1.18	0.92		
CaO	14.8	41.2	40.8	37.9	33.8	27.0	30.9	36.0		
Na <sub>2</sub> O	2.24	1.34	1.96	1.60	2.42	1.83	1.67	1.53		
K <sub>2</sub> O	2.08	0.67	0.67	0.69	0.76	1.03	0.97	0.93		
TiO <sub>2</sub>	0.53	0.13	0.12	0.16	0.19	0.22	0.28	0.21		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.12	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.09		
PF	21.2	37.8	39.0	36.5	36.1	28.2	31.8	34.9		
Total	100.7	100.6	100.9	100.7	100.8	99.3	100.0	100.4		
<b>ppm</b>										
	144-1	144-1 dup	144-2	144-3	144-4	144-5	144-6	144-6 dup	144-7	144-8
Li	51.4	52.9	15.6	12.6	17.9	25.6	18.8	19.3	31.4	18.4
Rb	92.5	90.3	24.4	19.5	21.8	25.8	24.7	24.6	33.5	28.0
Sr	440	407	1140	1027	984	1058	1130	1135	979	1022
Y	18.4	17.8	13.5	11.3	10.8	11.7	10.4	9.97	13.7	13.0
Zr	89.4	87.8	26.2	23.9	32.6	40.2	33.3	32.2	56.7	42.7
Nb	11.3	11.2	2.90	2.53	3.36	4.13	3.33	3.38	5.88	4.44
Cs	7.25	7.40	1.62	1.19	1.43	1.64	1.64	1.69	2.21	1.78
Ba	290	293	346	367	407	437	375	397	505	389
La	30.8	31.9	13.0	11.0	12.5	13.5	11.7	11.3	18.0	15.1
Ce	61.2	62.4	21.2	16.1	19.8	21.8	18.7	18.5	31.5	25.9
Pr	7.08	7.36	2.99	2.44	2.79	2.90	2.50	2.54	3.97	3.44
Nd	26.0	26.1	11.4	9.30	10.1	10.6	9.50	9.37	14.8	12.8
Sm	4.85	5.15	2.18	1.87	1.90	2.02	1.72	1.71	2.85	2.38
Eu	0.935	0.973	0.445	0.376	0.431	0.421	0.373	0.375	0.590	0.532
Gd	3.82	4.11	1.94	1.68	1.72	1.80	1.56	1.62	2.38	2.06
Tb	0.577	0.608	0.287	0.250	0.251	0.275	0.228	0.231	0.371	0.331
Dy	3.14	3.28	1.63	1.47	1.52	1.59	1.34	1.36	2.05	1.80
Ho	0.637	0.640	0.350	0.304	0.317	0.333	0.265	0.280	0.428	0.376
Er	1.85	1.91	1.04	0.897	0.857	0.934	0.799	0.842	1.18	1.08
Yb	1.70	1.74	0.928	0.849	0.832	0.870	0.780	0.721	1.09	1.02
Lu	0.247	0.264	0.138	0.127	0.131	0.130	0.128	0.131	0.176	0.152
Hf	2.31	2.41	0.694	0.621	0.778	0.991	0.817	0.814	1.46	1.07
Ta	0.788	0.820	0.174	0.179	0.232	0.261	0.214	0.217	0.389	0.286
Pb	15.8	16.7	5.34	4.05	4.51	6.68	4.71	5.02	8.96	5.79
Th	10.7	11.6	3.56	2.94	3.57	3.93	3.55	3.33	5.95	4.71
U	1.41	1.55	0.731	0.438	0.447	0.658	0.531	0.541	0.681	0.493

**Tableau 1 :** Concentrations en éléments majeurs (%) et traces (ppm) des sédiments du site 144. « dup » signifie dupliqué.

Echantillon	144-9	144-10	144-11	144-12	144-13	144-14	144-15	144-16	144-17	144-18
Profondeur (m)	41	45	58	62	65	108	111	141	143	144
Carotte	A-2	A-2	1	1	1	2	2	A-3	A-3	A-3
Unité	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2
<b>%</b>										
SiO <sub>2</sub>	16.4	17.4	15.3	20.7	21.0	32.6	35.5	38.8	28.7	15.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.63	4.38	2.44	2.37	2.29	5.69	5.64	9.64	6.97	2.75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.78	1.75	0.82	0.82	0.79	2.70	2.97	3.40	2.15	0.92
MnO	0.07	0.06	0.03	0.03	0.03	0.08	0.08	0.07	0.05	0.07
MgO	0.88	0.82	0.57	0.56	0.58	0.98	1.02	1.33	1.04	0.52
CaO	36.3	37.0	40.4	38.2	38.0	27.4	25.0	20.8	28.6	42.8
Na <sub>2</sub> O	1.87	1.29	1.32	1.41	1.31	1.79	2.17	2.04	1.96	1.10
K <sub>2</sub> O	0.70	0.77	0.26	0.25	0.26	1.03	1.05	1.66	1.26	0.59
TiO <sub>2</sub>	0.19	0.18	0.09	0.09	0.08	0.22	0.21	0.38	0.27	0.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.08	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.15	0.04
PF	36.7	35.2	38.0	36.2	36.1	27.4	26.8	22.8	29.4	36.5
Total	99.5	98.9	99.3	100.7	100.4	99.9	100.6	100.9	100.5	101.0
<b>ppm</b>										
Li	18.6	18.9	14.0	11.1	10.9	11.5	11.9	15.6	14.1	7.06
Rb	22.9	20.6	12.0	10.3	10.1	33.5	32.8	56.2	37.5	20.7
Sr	1086	964	1153	833	743	830	748	986	983	697
Y	13.5	13.4	9.53	9.32	9.41	12.2	11.9	16.8	21.7	10.5
Zr	39.9	36.6	18.4	17.7	16.1	43.7	43.3	68.6	54.8	28.3
Nb	3.81	3.44	2.14	2.03	1.77	4.68	4.68	8.27	6.22	2.60
Cs	1.35	1.58	0.784	0.645	0.663	1.98	1.80	3.52	2.37	0.928
Ba	468	572	578	618	698	890	944	943	989	315
La	13.9	15.3	8.51	8.15	8.24	13.5	13.8	20.6	22.2	10.5
Ce	23.6	26.8	10.3	10.0	10.4	24.9	26.0	38.3	36.6	17.9
Pr	3.03	3.42	1.78	1.79	1.81	3.12	3.05	4.83	5.19	2.19
Nd	11.2	13.3	7.01	6.81	6.94	11.5	11.5	17.8	19.4	8.24
Sm	2.20	2.60	1.38	1.33	1.39	2.22	2.20	3.34	3.90	1.54
Eu	0.457	0.548	0.325	0.297	0.318	0.466	0.461	0.706	0.797	0.317
Gd	2.00	2.31	1.29	1.31	1.31	2.07	1.92	2.76	3.53	1.46
Tb	0.300	0.340	0.200	0.202	0.205	0.318	0.304	0.454	0.526	0.218
Dy	1.79	2.02	1.12	1.17	1.14	1.70	1.69	2.50	3.01	1.31
Ho	0.367	0.429	0.251	0.247	0.254	0.380	0.358	0.522	0.628	0.285
Er	1.06	1.23	0.680	0.726	0.722	1.08	1.09	1.48	1.76	0.860
Yb	0.995	1.12	0.631	0.641	0.622	0.963	0.984	1.45	1.57	0.806
Lu	0.161	0.169	0.097	0.095	0.102	0.158	0.157	0.220	0.255	0.131
Hf	0.964	1.02	0.447	0.410	0.420	1.15	1.06	1.68	1.33	0.674
Ta	0.253	0.233	0.140	0.128	0.115	0.308	0.312	0.550	0.845	0.160
Pb	6.25	7.86	3.28	3.03	2.35	7.72	8.07	7.68	6.73	3.91
Th	3.86	4.54	1.84	1.88	1.85	4.44	4.56	7.11	6.88	2.97
U	0.571	0.679	0.305	0.283	0.298	0.698	0.673	0.965	1.01	0.425

Tableau 1 (suite)

<b>Ech.</b>	<b>144-19</b>	<b>144-20</b>	<b>144-21</b>	<b>144-22</b>	<b>144-23</b>	<b>144-24</b>	<b>144-25</b>		<b>144-26</b>	<b>144-27</b>	<b>144-28</b>
<b>Prof.(m)</b>	148	163	165	172	173	181	181		182	190	190
<b>Carotte</b>	A-3	3	3	A-4	A-4	A-5	A-5		A-5	A-6	A-6
<b>Unité</b>	2	2	2	2	2	3	3		3	3	3
<b>%</b>											
<b>SiO<sub>2</sub></b>	33.1	28.2	44.4	45.7	43.1	1.4	15.3		31.7	21.0	31.1
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	8.11	4.50	3.97	8.79	5.99	0.31	3.31		3.47	3.36	3.20
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.51	1.24	1.04	2.79	1.59	0.12	1.13		1.14	1.12	1.10
<b>MnO</b>	0.07	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01	0.01	0.00
<b>MgO</b>	1.07	0.75	0.70	1.53	1.00	0.54	0.79		0.76	0.66	0.56
<b>CaO</b>	25.2	33.2	22.2	15.8	22.2	53.8	32.2		22.2	28.8	23.0
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.78	1.30	1.43	1.96	1.67	0.24	2.05		1.26	1.83	2.25
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.51	0.86	0.78	1.68	1.22	0.06	0.61		0.35	0.67	0.65
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.32	0.18	0.16	0.35	0.25	0.01	0.13		0.14	0.12	0.11
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.09	0.05	0.04	0.23	0.16		1.46		1.06	0.46	0.40
<b>PF</b>	26.5	30.3	24.1	20.2	23.5	44.5	44.0		37.4	40.8	37.7
<b>Total</b>	100.2	100.6	98.9	99.0	100.6	100.9	101.0		99.5	98.8	100.0
	<b>144-19</b>	<b>144-20</b>	<b>144-21</b>	<b>144-22</b>	<b>144-23</b>	<b>144-24</b>	<b>144-25</b>	<b>144-25 dup</b>	<b>144-26</b>	<b>144-27</b>	<b>144-28</b>
<b>ppm</b>											
<b>Li</b>	12.5	12.0	10.1	32.3	20.2	1.44	12.0	11.9	10.4	9.48	9.21
<b>Rb</b>	49.9	31.1	31.5	65.0	49.6	1.70	16.1	16.4	16.6	13.6	13.7
<b>Sr</b>	992	805	772	652	694	237	750	736	563	681	632
<b>Y</b>	18.9	14.7	11.5	34.3	23.1	2.04	15.8	15.2	19.7	13.9	16.1
<b>Zr</b>	59.3	42.1	40.5	115	79.6	1.95	19.9	19.0	19.8	15.5	16.7
<b>Nb</b>	6.95	4.45	4.12	8.74	5.92	0.246	1.94	1.92	2.00	1.79	1.88
<b>Cs</b>	3.02	1.42	1.40	3.12	2.21	0.108	1.13	1.18	1.13	1.12	1.06
<b>Ba</b>	867	1243	5032	605	455	38.2	425	418	337	335	347
<b>La</b>	21.2	14.7	11.4	30.0	21.7	1.37	10.4	10.5	13.6	11.5	12.4
<b>Ce</b>	36.8	27.1	20.7	49.3	35.8	1.52	12.8	12.8	14.3	13.7	14.7
<b>Pr</b>	4.80	3.11	2.58	6.39	4.67	0.225	1.94	2.00	2.28	2.10	2.37
<b>Nd</b>	18.0	11.7	9.64	24.1	17.6	0.844	7.39	7.60	8.67	8.24	9.34
<b>Sm</b>	3.49	2.13	1.74	4.73	3.30	0.164	1.46	1.44	1.65	1.56	1.80
<b>Eu</b>	0.768	0.435	0.450	0.969	0.715	0.037	0.321	0.344	0.376	0.364	0.391
<b>Gd</b>	2.99	2.01	1.69	4.35	3.17	0.152	1.48	1.61	1.72	1.55	1.77
<b>Tb</b>	0.466	0.314	0.248	0.699	0.478	0.025	0.243	0.244	0.268	0.236	0.277
<b>Dy</b>	2.64	1.80	1.51	4.11	2.92	0.144	1.37	1.45	1.71	1.43	1.60
<b>Ho</b>	0.576	0.384	0.302	0.886	0.628	0.038	0.334	0.353	0.398	0.333	0.351
<b>Er</b>	1.58	1.10	0.899	2.64	1.78	0.128	0.985	1.09	1.34	0.997	1.05
<b>Yb</b>	1.51	1.14	0.804	2.48	1.77	0.127	0.983	0.980	1.26	0.888	0.946
<b>Lu</b>	0.227	0.181	0.140	0.394	0.269	0.024	0.171	0.181	0.199	0.149	0.151
<b>Hf</b>	1.41	1.05	0.950	2.88	1.88	0.046	0.537	0.499	0.559	0.456	0.532
<b>Ta</b>	0.436	0.294	0.253	0.614	0.392	0.011	0.159	0.153	0.150	0.146	0.142
<b>Pb</b>	6.82	4.36	3.71	9.00	7.23	0.629	7.93	7.83	6.60	6.33	4.54
<b>Th</b>	6.23	4.26	3.62	8.61	5.60	0.217	2.31	2.20	2.07	2.16	2.11
<b>U</b>	0.825	0.804	0.617	2.32	1.16	5.37	13.0	13.0	14.6	13.7	12.6

Tableau 1 (suite)

<b>Ech.</b>	<b>144-29</b>	<b>144-30</b>	<b>144-31</b>	<b>144-32</b>	<b>144-33</b>		<b>144-34</b>	<b>144-35</b>	<b>144-36</b>	<b>144-37</b>	<b>144-38</b>
<b>Prof. (m)</b>	215	217	264	265	295		299	299	326	327	328
<b>Carotte</b>	4	4	5	5	6		7	7	8	8	8
<b>Unité</b>	3	3	4	4	5		5	5	5	5	5
<b>SiO<sub>2</sub></b>	11.9	18.5	35.4	37.8	58.5		56.1	56.8	66.4	64.1	53.8
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.11	3.44	10.4	11.3	6.48		14.35	11.51	6.16	10.35	13.78
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.86	1.35	4.65	4.95	3.35		7.84	6.01	3.05	5.18	7.44
<b>MnO</b>	0.01	0.01	0.03	0.03	0.10		0.06	0.05	0.05	0.05	0.10
<b>MgO</b>	0.71	0.88	1.32	1.26	1.02		2.03	1.63	0.97	1.78	2.26
<b>CaO</b>	39.8	32.3	19.7	19.1	14.3		3.35	7.98	9.69	5.40	5.62
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.56	1.93	1.08	1.03	0.90		1.46	1.34	0.88	1.35	1.32
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.45	0.70	1.20	1.07	1.12		2.07	1.69	1.19	1.69	2.21
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.09	0.15	0.65	0.76	0.92		0.91	0.93	0.51	0.66	0.81
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.16	0.43	0.16	0.13	0.07		0.12	0.13	0.08	0.11	0.14
<b>PF</b>	43.2	40.7	24.3	21.9	13.5		11.5	12.2	10.5	10.2	13.3
<b>Total</b>	100.8	100.4	98.8	99.3	100.3		99.7	100.3	99.5	100.9	100.8
	<b>144-29</b>	<b>144-30</b>	<b>144-31</b>	<b>144-32</b>	<b>144-33</b>	<b>144-33 dup</b>	<b>144-34</b>	<b>144-35</b>	<b>144-36</b>	<b>144-37</b>	<b>144-38</b>
<b>Li</b>	6.96	13.0	33.3	35.7	25.0	24.3	58.4	49.2	24.8	38.9	49.2
<b>Rb</b>	11.0	17.6	62.0	56.5	35.9	35.6	86.5	63.8	34.6	53.8	93.3
<b>Sr</b>	570	573	512	446	261	255	270	438	412	293	349
<b>Y</b>	7.27	9.58	20.2	19.9	16.2	15.3	24.9	21.8	14.2	17.0	25.4
<b>Zr</b>	14.7	20.1	117	120	274	260	180	208	131	130	167
<b>Nb</b>	1.43	2.25	9.67	10.8	11.9	12.0	13.3	12.4	6.54	9.29	12.8
<b>Cs</b>	0.842	1.38	4.00	3.50	1.47	1.43	4.74	3.41	1.27	2.48	4.64
<b>Ba</b>	149	233	108	102	154	155	226	190	8966	202	228
<b>La</b>	6.49	8.41	21.2	22.5	16.7	15.5	28.8	25.4	13.8	18.1	29.4
<b>Ce</b>	9.38	12.8	42.6	46.6	33.7	30.9	61.5	56.3	27.6	39.1	61.9
<b>Pr</b>	1.30	1.74	5.28	5.43	3.91	3.65	7.13	6.43	3.24	4.69	7.12
<b>Nd</b>	4.95	6.77	20.4	20.8	15.4	13.5	27.6	25.2	12.7	17.8	26.9
<b>Sm</b>	0.973	1.30	4.15	4.20	3.02	2.70	5.40	5.06	2.55	3.61	5.50
<b>Eu</b>	0.212	0.300	0.952	0.934	0.765	0.719	1.20	1.07	0.899	0.931	1.25
<b>Gd</b>	0.924	1.24	3.85	3.61	2.83	2.51	4.86	4.28	2.32	3.26	4.83
<b>Tb</b>	0.145	0.189	0.569	0.597	0.460	0.412	0.796	0.680	0.384	0.526	0.789
<b>Dy</b>	0.888	1.18	3.25	3.45	2.63	2.46	4.57	3.94	2.22	2.97	4.57
<b>Ho</b>	0.201	0.270	0.689	0.715	0.538	0.526	0.919	0.810	0.441	0.612	0.912
<b>Er</b>	0.614	0.807	2.01	2.04	1.58	1.49	2.63	2.29	1.32	1.79	2.57
<b>Yb</b>	0.560	0.779	1.79	1.95	1.62	1.61	2.52	2.23	1.22	1.60	2.49
<b>Lu</b>	0.088	0.126	0.281	0.296	0.246	0.243	0.388	0.350	0.195	0.248	0.370
<b>Hf</b>	0.434	0.654	3.05	3.16	6.87	6.65	4.72	5.54	3.14	3.45	4.21
<b>Ta</b>	0.108	0.189	0.655	0.737	0.741	0.737	0.946	0.864	0.424	0.616	0.886
<b>Pb</b>	4.77	5.99	8.66	8.91	5.35	5.60	14.0	10.5	5.62	8.56	13.3
<b>Th</b>	1.45	2.22	5.86	6.39	4.26	4.88	8.42	7.29	3.39	4.91	8.19
<b>U</b>	11.1	10.3	2.24	1.81	1.33	1.32	1.84	1.94	0.896	1.12	1.61

Tableau 1 (fin)

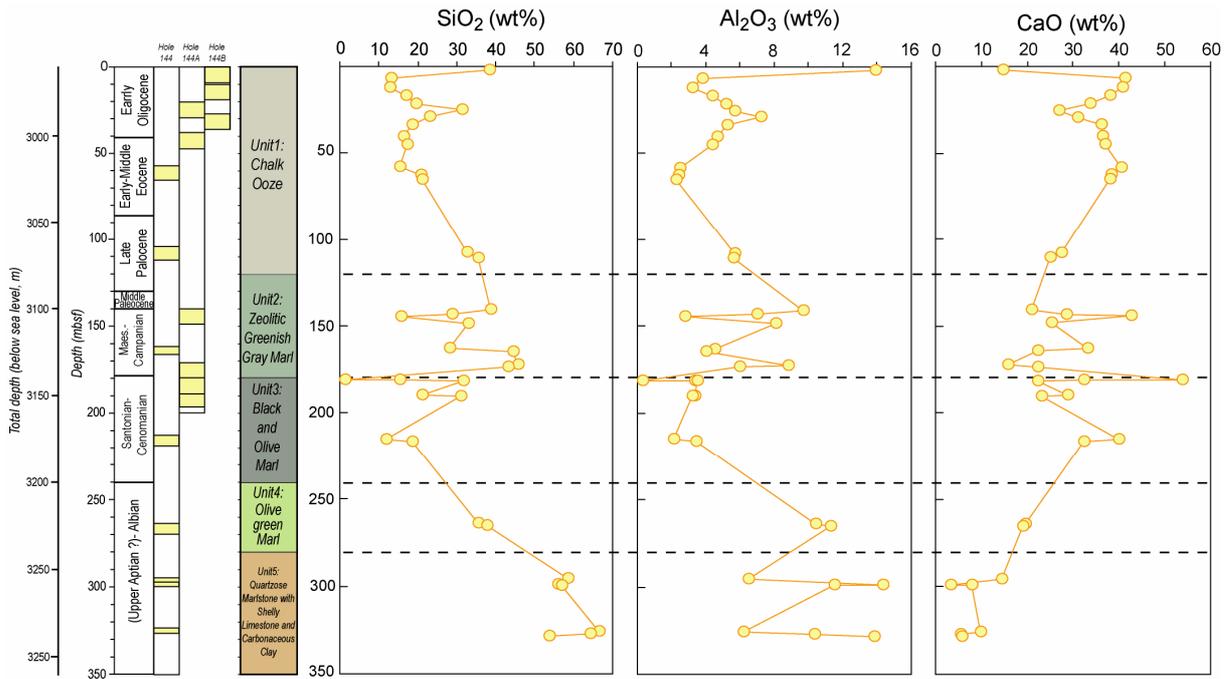


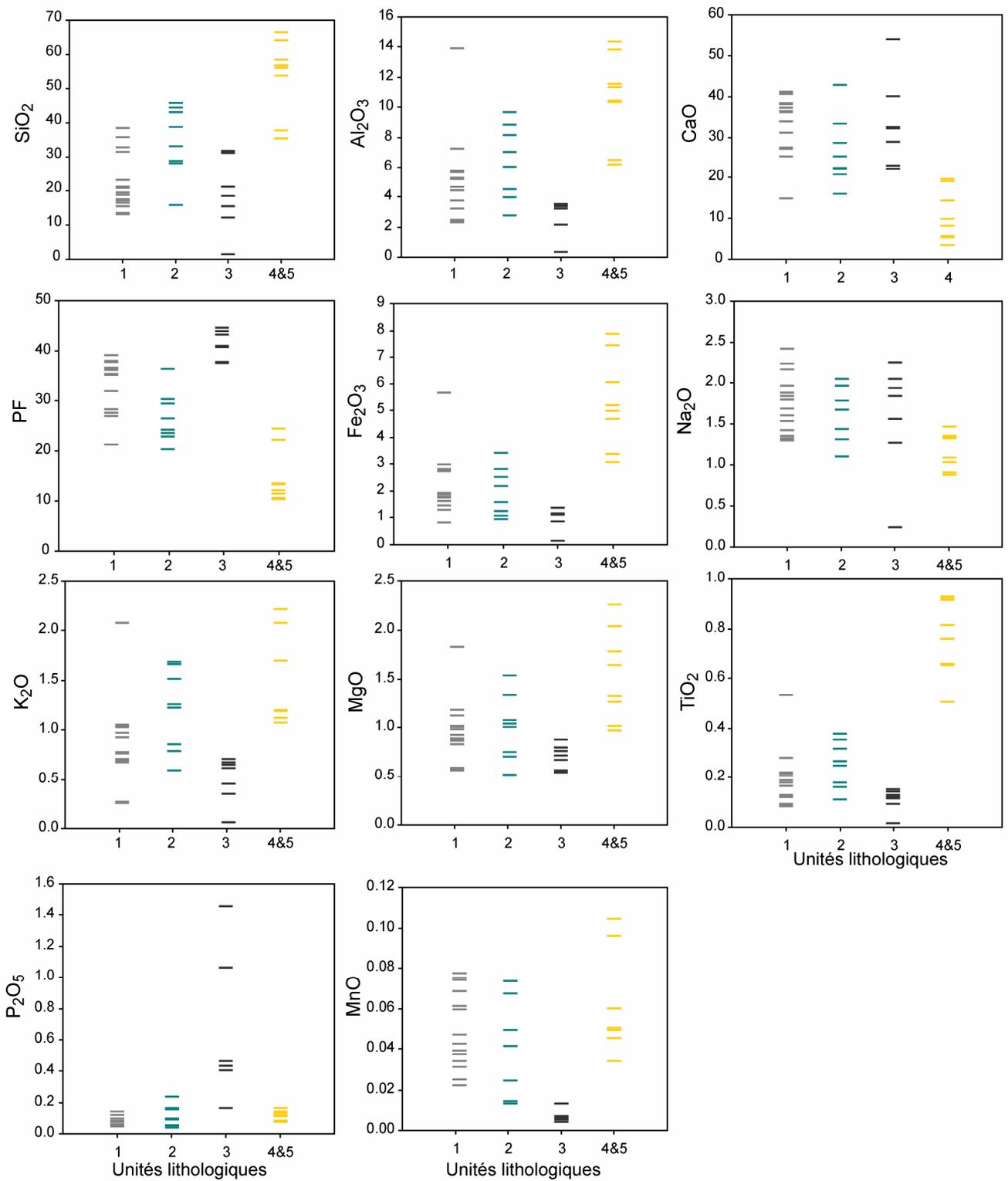
Figure 2 : Concentrations en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$  des sédiments du site 144 en fonction de la profondeur.

Enfin, les unités 4 et 5 se distinguent des 3 autres unités lithologiques par des teneurs nettement plus élevées en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et  $\text{TiO}_2$ . Les concentrations en  $\text{CaO}$  ainsi que les pertes au feu sont relativement faibles. Les concentrations en  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  atteignent des valeurs plus élevées que celles des 3 autres unités.

Les constituants majeurs des sédiments du site 144 sont le carbonate de calcium (foraminifères et nannofossiles essentiellement), la silice biogénique (radiolaires, diatomées et spicules) et enfin une composante détritique (cf chapitre 1). La fraction détritique est constituée principalement d'argiles dans les unités 1 à 3, et d'argiles et de quartz dans les unités 4 et 5. Les deux composantes biogéniques ont des compositions chimiques très simples  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{SiO}_2$ .

### 1.1.2 Dilution par les carbonates

Le carbonate de calcium est présent en quantité variable dans ces sédiments (10 à 90%), et représente souvent plus de 50% du sédiment (cf chapitre 1). Les coefficients de corrélation de Pearson entre les différents éléments majeurs des sédiments du site 144 sont présentés dans le tableau 2.

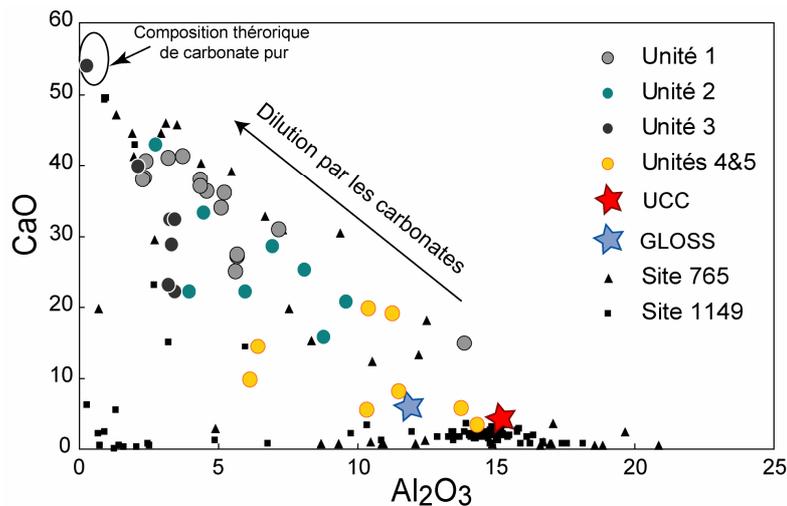


**Figure 3 :** Concentrations en éléments majeurs (en %) des sédiments du site 144 groupés par unités lithologiques (Fe total sous forme Fe<sup>3+</sup>).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF
SiO <sub>2</sub>	1										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.715	1									
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.727	0.958	1								
MnO	0.314	0.408	0.471	1							
MgO	0.674	0.946	0.942	0.396	1						
CaO	-0.950	-0.824	-0.824	-0.251	-0.786	1					
Na <sub>2</sub> O	-0.101	0.086	-0.026	-0.072	0.116	-0.059	1				
K <sub>2</sub> O	0.755	0.938	0.880	0.466	0.925	-0.831	0.202	1			
TiO <sub>2</sub>	0.805	0.862	0.909	0.427	0.808	-0.834	-0.228	0.775	1		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.153	-0.192	-0.191	-0.449	-0.145	-0.012	0.190	-0.212	-0.179	1	
PF	-0.956	-0.815	-0.820	-0.465	-0.767	0.897	0.155	-0.834	-0.868	0.343	1

**Tableau 2 :** Coefficients de corrélation de Pearson entre les éléments majeurs des sédiments du site 144 (38 échantillons).

Les coefficients de corrélation entre le CaO (oxyde essentiellement contenu dans le carbonate de calcium) et les oxydes d’Al, de Fe, de K, de Mg et de Ti sont négatifs et leurs valeurs absolues sont élevées (> 0.78). Ces éléments, ainsi qu’une partie de la silice, sont essentiellement d’origine détritique dans les sédiments et en premier lieu contenus dans les argiles (Plank et Ludden, 1992 ; Plank et Langmuir, 1998 ; Vlastélic et al., 2005). Nous suggérons que le facteur de premier ordre contrôlant la variabilité de la plupart des éléments analysés dans les sédiments du site 144 est la dilution de la phase détritique par le carbonate de calcium. La figure 4 illustre la forte corrélation négative qui lie les concentrations en CaO et celles en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un mélange binaire simple entre le carbonate de calcium et la fraction argileuse (qui contient l’essentiel de l’Al) aboutirait à une droite parfaite dans ce diagramme.



**Figure 4 :** CaO vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en %). Les analyses des échantillons du site 144 sont groupées par unités lithologiques. Les données de la littérature proviennent de Plank et Langmuir (1998) pour le GLOSS, de McLennan (2001) pour UCC, de Plank et Ludden (1992) pour le site 765 et enfin de Plank et al. (2007) pour le site 1149.

Un examen plus approfondi la figure 4 montre qu'il existe des variations significatives des concentrations d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour une concentration en  $\text{CaO}$  donnée, et ce aussi bien dans les sédiments du site 144 que 765 et 1149, qui ne peuvent s'expliquer par de la dilution par le carbonate de calcium. Ainsi bien qu'une large part de la variabilité des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (et des autres éléments enrichis dans la fraction détritique) puisse s'expliquer par la dilution par le carbonate de calcium, il existe probablement un ou plusieurs mécanismes secondaires responsables, dans une moindre mesure, de cette variabilité.

### 1.1.3. Dilution par la silice

La figure 5 montre la relation entre les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  dans les sédiments du site 144 (les exemples pris de la littérature sont les mêmes que dans la figure 4). Les données forment un triangle dont chaque sommet représente un « pôle pur lithologique ». Le coin supérieur gauche du graphique est occupé par les radiolarites quasiment pures du site 1149. Quelques carbonates des sites 1149 et 765 ainsi qu'un échantillon de l'unité 3 (black shales) du site 144 représente « virtuellement » un pôle carbonaté pur (dénue de la fraction argileuse). Enfin le dernier pôle riche en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est représenté par les argiles pélagiques des sites 765 et 1149. Ce pôle présente une concentration plus élevée en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~20%) et plus basse en  $\text{SiO}_2$  (~55%) que la moyenne de la croûte continentale supérieur (UCC, figure 5).

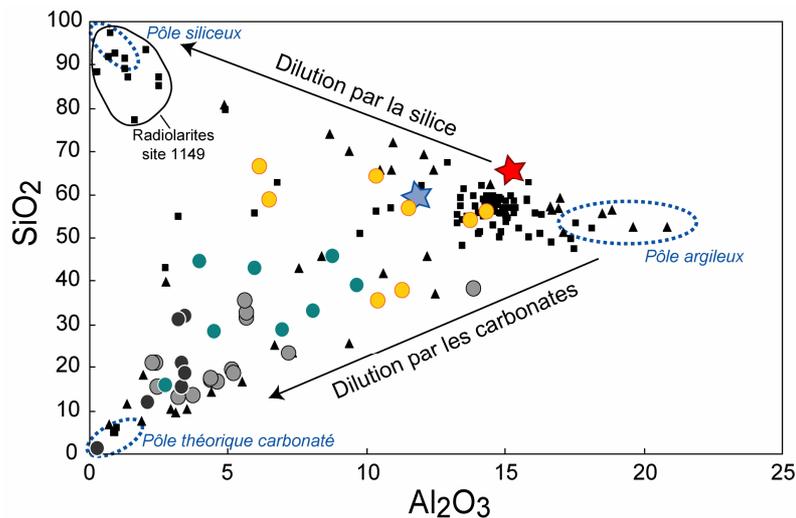
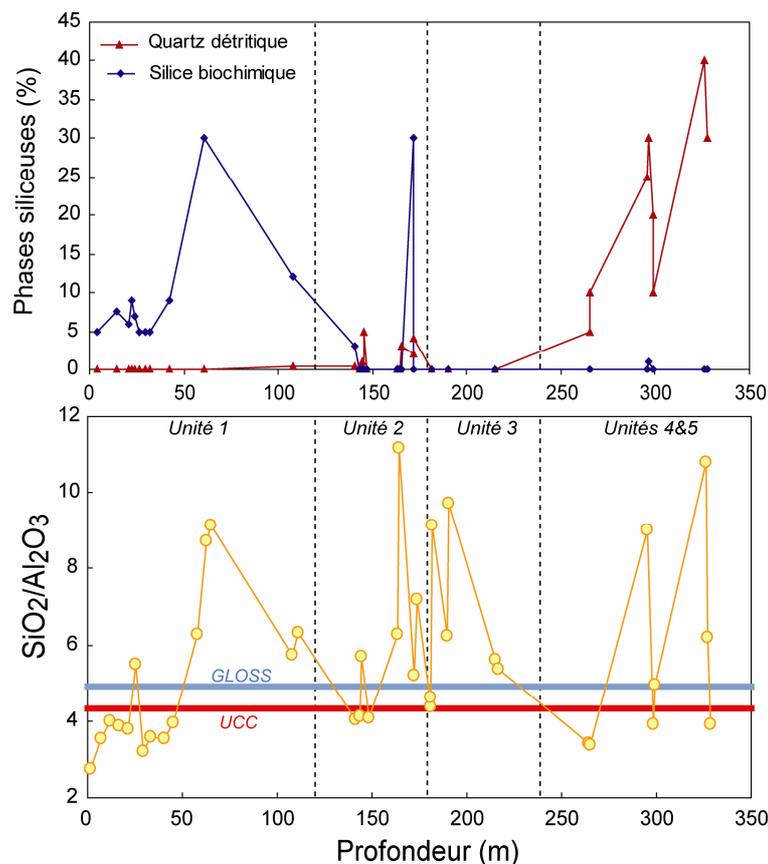


Figure 5 :  $\text{SiO}_2$  vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (en %). La légende est identique à celle de la figure 4.

Le transport des sédiments détritiques est probablement responsable de cette observation. En effet, un transport important (ou sous faible énergie) de sédiments issus de l'altération

mécanique de la croûte continentale peut produire un tri sédimentaire et une perte relative de silice. En effet les grains de quartz vont avoir tendance à se déposer non loin des continents, alors que les argiles sont transportées à des distances plus importantes, et il résulte de ce tri un enrichissement en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et un appauvrissement en  $\text{SiO}_2$  par rapport au matériel de départ. Les effets de dilution de la fraction argileuse par les carbonates et par la « silice pure » sont indiqués par des flèches (figure 5). Les données du site 144 montrent une forte dispersion reflétant un mélange à trois pôles, où le pôle argileux et carbonaté domine généralement le mélange (figure 5). C'est dans les unités 4 et 5 que le pôle siliceux a le plus d'influence. Les observations visuelles réalisées lors de la mission ont révélé la présence à la fois de silice biogénique (radiolaires, diatomées et spicules) dans les unités 1 et 2 et la présence de quartz détritique dans les unités 4 et 5 (cf chapitre 1). Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (insensible à l'effet de dilution par le carbonate de calcium) reflète l'excès de silice. Les variations de ce rapport le long de la pile sédimentaire forée au niveau du site 144 sont comparées aux quantifications visuelles des phases siliceuses (d'origine biogénique ou détritique) dans la figure 6.



**Figure 6 :** Comparaison entre les variations du pourcentage des phases siliceuses dans les sédiments du site 144 (Hayes et al., 1972), incluant silice biogénique (essentiellement radiolaires et diatomées) et quartz d'origine détritique, et les variations du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001)

Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est bien corrélé aux teneurs en phases siliceuses (figure 6). Les fluctuations du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  semblent être liées aux variations des teneurs en fossiles siliceux dans les unités 1 et 2, et à celles du quartz détritique dans les unités 4 et 5. Les valeurs élevées mesurées dans l'unité 3 sont en apparente contradiction avec l'absence de phases siliceuses dans cette unité (figure 6). Néanmoins, nous rappelons que les analyses chimiques (ce travail) et les quantifications visuelles (Hayes et al., 1972) n'ont pas été effectuées sur les mêmes échantillons. Ce paradoxe peut donc partiellement être imputé à l'hétérogénéité lithologique de cette unité. De plus, les analyses de diffraction X réalisées dans des échantillons de cette unité révèlent la présence de quartz dans cette unité (Fan et Rex, 1972). Il est également concevable que l'abondance de matière organique dans cette unité ait gêné les observations visuelles.

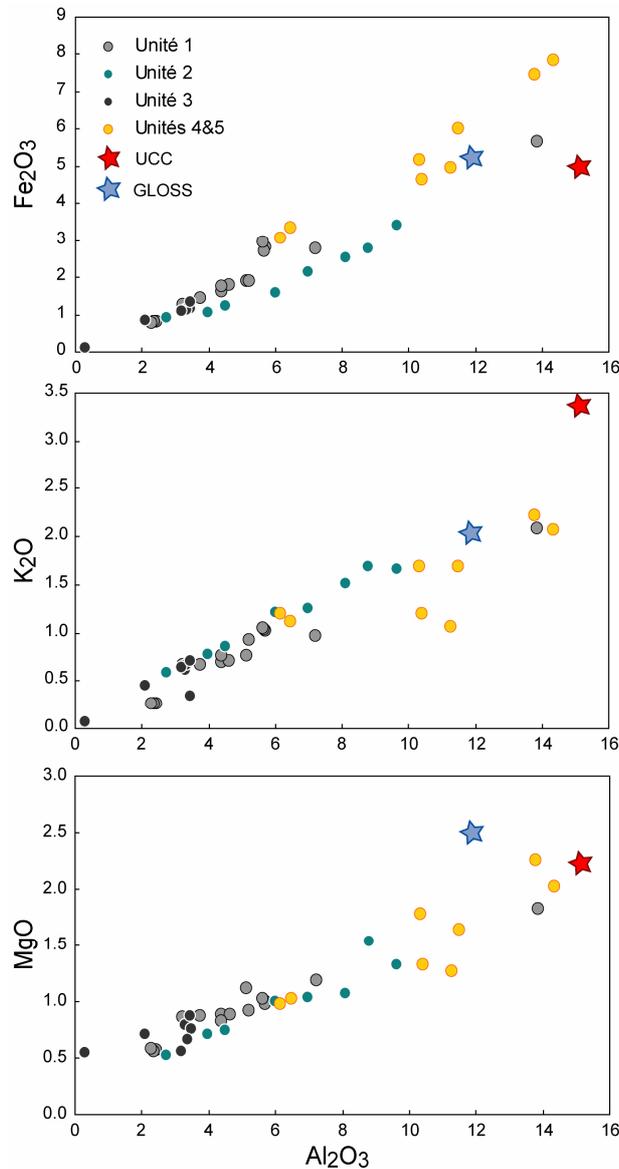
#### **1.1.4 Mécanismes autre que la dilution par les phases biogéniques**

La composition chimique des composantes biogéniques est relativement simple et l'effet des fluctuations de leur abondance est facilement décelable. D'autres mécanismes plus complexes contribuent à la variabilité observée. Tout d'abord, la composition chimique de la fraction détritique peut présenter une variabilité importante. La signature chimique de la fraction détritique est très largement dépendante de la minéralogie. Des variations importantes de la minéralogie se traduiront donc par des variations de composition chimique. Plusieurs mécanismes peuvent induire des changements dans la minéralogie des apports détritiques : 1) changement de source des sédiments détritiques, 2) variations de la distance parcourue par les sédiments, impliquant un tri sédimentaire différent.

Des modifications chimiques du système (phases biogéniques et détritiques) par interaction avec l'eau de mer lors de la diagenèse sont courantes. Enfin, la précipitation, et la concentration de phases authigéniques (oxydes de Fe-Mn) est un mécanisme important dans les régions où le taux de sédimentation est très faible.

La dilution par le carbonate de calcium ou la silice biogénique va affecter les concentrations des éléments mais ne modifie pas les rapports d'éléments. L'examen plus approfondi des relations entre les teneurs en Al, élément associé presque uniquement à la composante détritique, et les teneurs des éléments tel Fe, Mg, Ti et K devrait permettre d'évaluer la variabilité chimique dont seule la dilution ne peut pas être responsable. Les coefficients de corrélation de Pearson (tableau 2) entre l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et les oxydes de Fe, Mg et K sont positifs et très élevés ( $> 0.93$ ), et la figure 7 illustre ces excellentes corrélations. La relation linéaire

entre les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et les concentrations en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{MgO}$ , éléments essentiellement contenus dans la phase argileuse, illustre le rapport quasi constant entre ces éléments. La variabilité observée est ainsi largement due à l'effet de dilution par le carbonate de calcium et la silice, qui ne modifie pas les rapports entre les éléments discutés ici.



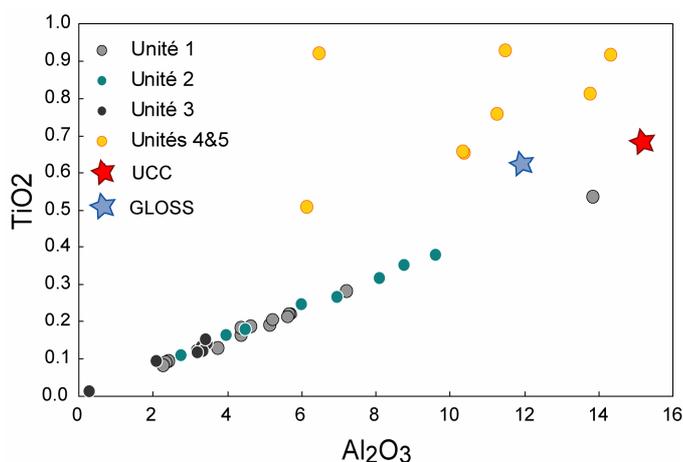
**Figure 7 :**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{MgO}$  vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (en %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001).

Les données ne semblent donc pas révéler de variation majeure de la composition chimique de la phase détritique le long de la pile sédimentaire, ni de fractionnement chimique important lié à des processus diagénétiques, en ce qui concerne les rapports  $\text{Fe}/\text{Al}$ ,  $\text{K}/\text{Al}$  et  $\text{Mg}/\text{Al}$ . Les teneurs en  $\text{MnO}$  des sédiments du site 144 sont comprises entre 0.01 et 0.10 % (tableau 1 et figure 3). Ces concentrations sont faibles par rapport au GLOSS (0.32 %, Plank et Langmuir,

1998), et par rapport à certains sédiments métallifères des sites 1149 et 596 dans lesquels les teneurs en MnO dépassent les 2 et 7% respectivement (Plank et Langmuir, 1998 ; Plank et al., 2007) et suggèrent que la précipitation d'oxydes authigéniques n'est pas un mécanisme important dans la genèse des sédiments du site 144.

Les sédiments du site 144 ont un rapport  $K_2O/Al_2O_3$  plus bas que la moyenne de la croûte continentale (figure 7). Ces faibles teneurs relatives en  $K_2O$  peuvent être attribué à l'abondance de kaolinite dans la fraction argileuse de ces sédiments (von Rad et Rösch, 1972). Cette argile, ne contenant pas de K, est abondante dans les régions tropicales où le lessivage intense aboutit à la formation de sols latéritiques appauvris en cations mobiles (essentiellement K et Na) (Chamley, 1989).

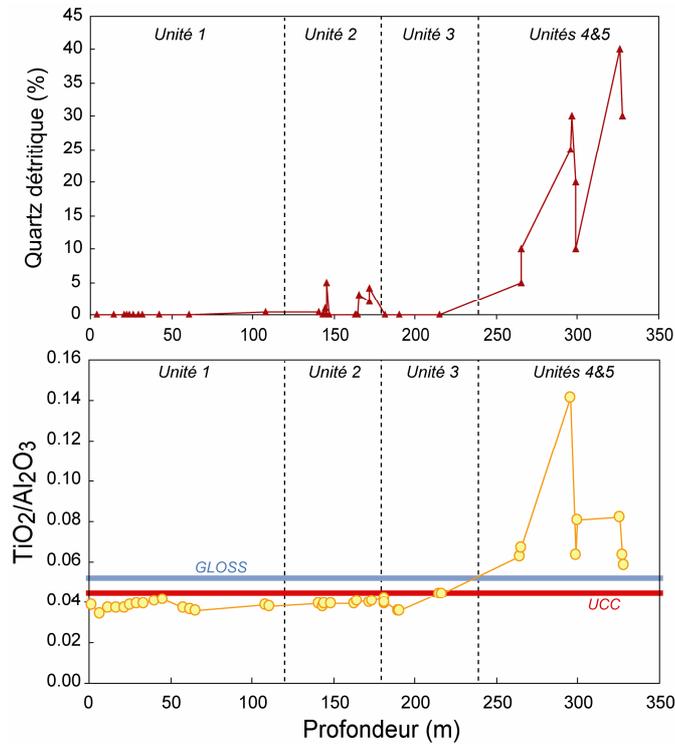
Le coefficient de corrélation de Pearson entre les concentrations en  $Al_2O_3$  et  $TiO_2$  est légèrement plus bas que ceux liant  $Al_2O_3$  avec  $K_2O$ ,  $MgO$  et  $Fe_2O_3$  (tableau 2). La figure 8 illustre la relation entre ces deux oxydes.



**Figure 8 :**  $TiO_2$  vs  $Al_2O_3$  (en %). GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001)

En excluant, les unités 4 et 5, la relation est parfaitement linéaire. Les unités 4 et 5 montrent un excès important de Ti par rapport à l'Al. La figure 9 montre le lien entre les variations du rapport  $TiO_2/Al_2O_3$  et l'abondance de quartz détritique dans le sédiment le long de la pile sédimentaire. Ce rapport est constant dans les unités 1 à 3, illustration de la relation linéaire présentée dans la figure 8 et suggère que le Ti dans les unités 1 à 3 est essentiellement contenu dans la fraction argileuse. Le rapport augmente brutalement dans les unités 4 et 5 parallèlement à l'apparition en quantité importante de quartz détritique dans le sédiment. L'abondance de matériel terrigène dans ces unités ainsi que la morphologie des grains de

quartz suggèrent un environnement de dépôt relativement proximal (Erbacher et al., 2004 ; Hayes et al., 1972). Il est probable que des minéraux lourds contenant du Ti (rutile, ilménite, ou sphène par exemple) soient présents dans ces unités, même s'ils ne sont pas signalés ni dans le rapport de la mission DSDP 14, ni dans celui de la toute récente mission 207.



**Figure 9** : Comparaison entre les variations du pourcentage de quartz détritique des sédiments du site 144 (Hayes et al., 1972) et les variations du rapport  $TiO_2/Al_2O_3$ .

### 1.1.5 Synthèse

Les sédiments du site 144 sont constitués de 3 composantes majeures, deux composantes biogéniques et une composante détritique. La composante détritique est essentiellement argileuse dans les unités 1 à 3 (Hayes et al., 1972), puis argileuse et quartzreuse dans les unités 4 et 5. Les éléments Al, Fe, Mg et K ainsi qu'une partie de la silice et du Ti sont contenus dans la fraction argileuse. La composition chimique de la fraction argileuse est relativement constante le long de la pile sédimentaire. Dans les unités 4 et 5, la fraction détritique contient jusqu'à 30% de quartz et probablement des minéraux lourds responsables des forts rapports Si/Al et Ti/Al mesurés dans ces unités. Les composantes biogéniques (siliceuses et carbonatées) diluent les éléments contenus dans la fraction détritique, et les fluctuations de

leur abondance sont responsables en grande partie de la variabilité chimique observée dans les sédiments du site 144. Enfin, la présence de nodules de phosphate dans l'unité 3 (Hayes et al., 1972) explique les concentrations élevées en  $P_2O_5$  mesurées dans cette unité.

## 1.2 Le site 543

### 1.2.1 Présentations des concentrations en éléments majeurs des sédiments du site 543

Les résultats des analyses des éléments majeurs sont présentés dans le tableau 3. La figure 10 montre les variations des concentrations en CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> en fonction de la profondeur. Des diagrammes 1D de distribution des éléments majeurs groupés par unité lithologique sont présentés dans la figure 11. Seul un échantillon provient de l'unité lithologique 3, nous l'avons associé à l'unité 4. Les teneurs en SiO<sub>2</sub> varient de 27 à 62% le long de la pile sédimentaire forée au niveau du site 543 (tableau 3 et figure 10). Les concentrations en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont comprises entre 7.4 et 20.6%. Les concentrations en CaO sont basses et relativement constantes (de 0.4 à 1.5%) du sommet de la pile jusqu'à la base de l'unité 5c. En revanche, les teneurs en CaO dans l'unité 6 sont variables et atteignent des valeurs relativement élevées (2 à 26%).

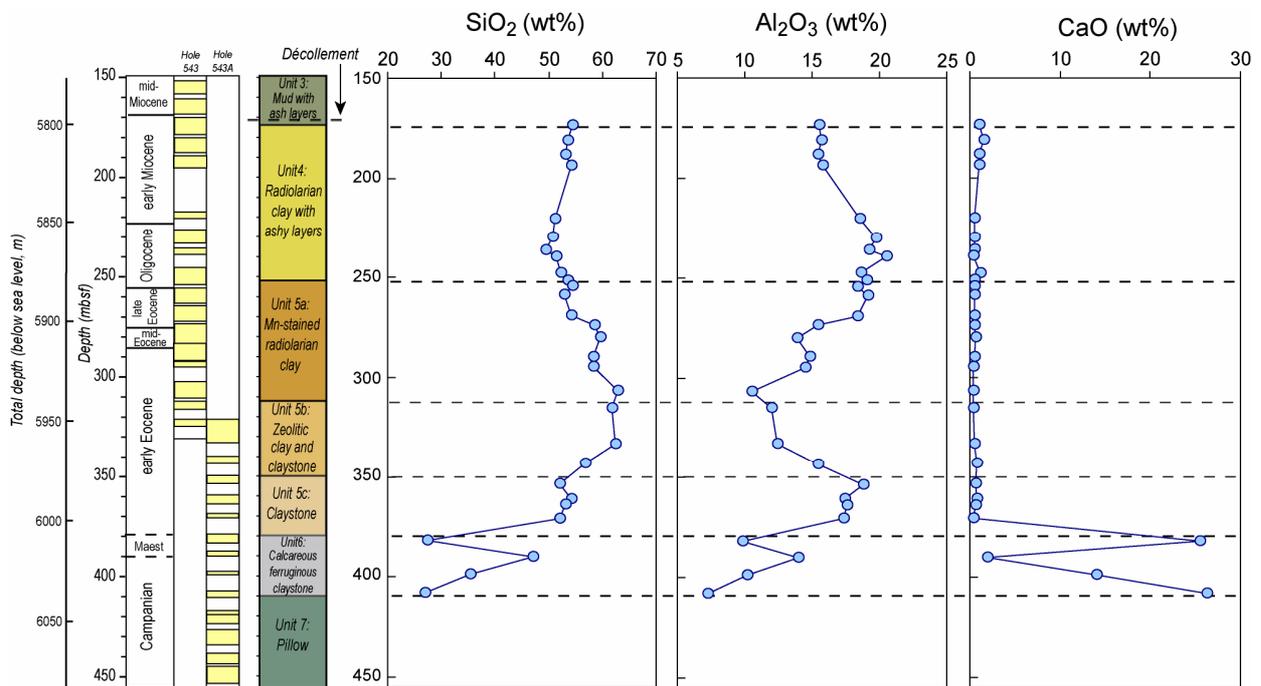


Figure 10 : Concentrations en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CaO des sédiments du site 543 en fonction de la profondeur.

Ech.	543-1W	543-1	543-2	543-3	543-4	543-5	543-6	543-2W	543-7		
Prof. (m)	174	181	188	194	220	230	236	239	248		
Carotte	18	19	19	20	23	24	24	25	26		
Unité	3	4	4	4	4	4	4	4	4		
%											
SiO <sub>2</sub>	54.4	53.5	53.2	54.2	51.2	50.8	49.4	51.3	52.2		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.5	15.7	15.5	15.8	18.5	19.8	19.2	20.6	18.6		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.15	6.64	7.46	6.49	8.76	7.37	7.66	8.10	6.97		
MnO	0.23	0.23	0.29	0.50	0.13	0.11	0.28	0.12	0.35		
MgO	2.91	2.37	2.43	2.35	1.96	1.92	2.04	2.09	2.17		
CaO	1.04	1.53	1.02	1.08	0.50	0.46	0.47	0.45	1.22		
Na <sub>2</sub> O	3.08	3.41	3.08	2.60	1.76	1.63	1.99	1.58	3.04		
K <sub>2</sub> O	1.54	1.35	1.49	1.40	1.68	2.05	1.99	2.11	2.47		
TiO <sub>2</sub>	0.62	0.68	0.58	0.62	0.72	0.72	0.69	0.80	0.73		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.15	0.14	0.13	0.15	0.11	0.14	0.12	0.15		
PF	13.6	14.6	15.2	15.0	15.1	14.9	16.1	13.0	12.1		
Total	100.2	100.2	100.3	100.2	100.4	99.8	100.0	100.2	100.0		
ppm											
	543-1W	543-1	543-2	543-2 dup	543-3	543-4	543-5	543-5 dup	543-6	543-2W	543-7
Li	61.2	56.7	65.1	68.4	60.1	76.9	72.6	69.6	73.9	76.5	73.6
Rb	63.0	52.1	53.0	61.6	47.2	79.0	108	98.0	106	95.9	80.9
Sr	82.5	92.4	68.1	83.1	58.3	85.0	92.4	84.9	90.0	85.4	99.2
Y	27.3	26.5	28.2	31.2	18.0	23.7	24.2	23.3	25.1	23.5	23.2
Zr	101	110	98.5	103	83.7	118	128	129	139	128	118
Nb	10.6	9.97	9.64	9.98	8.55	14.9	15.8	15.9	14.9	16.6	13.2
Cs	5.34	4.14	5.05	5.01	4.98	6.37	8.33	7.84	7.85	7.51	8.12
Ba	289	299	261	271	160	501	480	458	423	457	386
La	23.5	23.0	24.8	27.1	24.3	38.1	39.6	36.8	36.7	38.4	35.5
Ce	65.3	59.9	66.4	69.4	64.4	95.7	91.2	84.6	85.6	89.9	78.9
Pr	6.09	5.95	6.31	6.93	5.95	8.93	9.44	8.63	8.59	8.70	8.63
Nd	23.4	23.1	24.6	26.9	22.7	32.8	33.4	31.2	31.7	32.3	31.6
Sm	4.83	5.04	5.23	5.64	4.61	6.28	6.44	5.86	5.99	5.94	6.15
Eu	1.08	1.19	1.17	1.20	1.01	1.27	1.27	1.16	1.20	1.17	1.28
Gd	4.39	4.60	4.94	5.15	4.21	5.06	5.05	4.70	4.88	4.55	5.19
Tb	0.723	0.773	0.804	0.848	0.667	0.810	0.778	0.740	0.772	0.716	0.817
Dy	4.08	4.47	4.75	4.78	3.88	4.39	4.36	4.02	4.23	3.96	4.56
Ho	0.863	0.923	0.994	1.03	0.790	0.889	0.853	0.826	0.869	0.787	0.918
Er	2.57	2.61	2.90	2.86	2.35	2.56	2.49	2.39	2.49	2.26	2.63
Yb	2.40	2.52	2.70	2.82	2.22	2.43	2.51	2.32	2.36	2.26	2.54
Lu	0.376	0.383	0.430	0.452	0.341	0.383	0.371	0.349	0.364	0.351	0.397
Hf	2.62	2.88	2.71	2.71	2.88	3.26	3.32	3.22	3.60	3.35	3.47
Ta	0.684	0.657	0.665	0.683	0.707	1.05	1.11	1.07	1.01	1.17	0.994
Pb	12.9	13.9	14.3	15.5	19.1	22.2	20.0	18.7	26.8	24.9	22.4
Th	8.69	7.66	8.61	9.01	8.15	16.5	16.3	14.6	13.8	13.8	11.7
U	1.22	1.19	1.32	1.34	1.50	1.72	1.94	1.93	1.85	1.82	2.01

**Tableau 3 :** Concentrations en éléments majeurs (%) et traces (ppm) des sédiments du site 543. « dup » signifie dupliqué.

<b>Ech.</b>	<b>543-3W</b>	<b>543-4W</b>	<b>543-5W</b>	<b>543-6W</b>	<b>543-7W</b>	<b>543-8</b>	<b>543-9</b>	<b>543-10</b>	<b>543-11</b>		
<b>Prof. (m)</b>	251	254	259	269	274	280	290	295	307		
<b>Carotte</b>	26	26	27	28	28	29	30	31	32		
<b>Unité</b>	4	5a	5a	5a	5a	5a	5a	5a	5a		
<b>%</b>											
<b>SiO<sub>2</sub></b>	53.6	54.4	52.9	54.2	58.4	59.5	58.4	58.3	62.9		
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19.1	18.3	19.1	18.4	15.5	13.9	14.8	14.5	10.5		
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.07	7.17	8.02	7.53	6.33	6.01	6.07	5.78	4.55		
<b>MnO</b>	0.14	0.22	0.23	0.13	0.12	0.09	0.28	0.13	0.15		
<b>MgO</b>	1.91	1.91	2.00	1.84	1.62	1.45	1.71	1.67	3.01		
<b>CaO</b>	0.51	0.55	0.54	0.52	0.55	0.63	0.51	0.43	0.37		
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.68	1.71	1.64	1.67	1.73	1.79	1.67	1.77	1.62		
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.84	1.81	1.55	1.58	1.48	1.35	1.55	1.67	1.29		
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.70	0.67	0.70	0.68	0.58	0.50	0.56	0.56	0.38		
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.13	0.15	0.13	0.14	0.18	0.24	0.17	0.12	0.10		
<b>PF</b>	13.0	13.0	13.4	13.2	12.6	15.0	14.4	15.2	15.5		
<b>Total</b>	99.6	99.9	100.2	99.9	99.1	100.4	100.1	100.1	100.3		
	<b>543-3W</b>	<b>543-4W</b>	<b>543-5W</b>	<b>543-6W</b>	<b>543-7W</b>	<b>543-8</b>	<b>543-9</b>	<b>543-10</b>	<b>543-10 dup</b>	<b>543-11</b>	<b>543-11 dup</b>
<b>ppm</b>											
<b>Li</b>	84.6	76.4	79.0	76.5	71.6	62.2	63.5	57.6	57.3	46.8	47.5
<b>Rb</b>	74.5	83.3	63.2	66.9	67.8	58.4	63.2	59.0	57.1	60.2	61.4
<b>Sr</b>	88.0	88.0	68.4	72.4	78.6	81.3	75.6	88.6	87.1	60.1	61.1
<b>Y</b>	22.7	24.9	21.5	24.0	25.0	36.3	22.9	19.4	17.9	16.1	15.9
<b>Zr</b>	133	126	127	113	97.4	96.7	110	93.8	91.8	81.0	81.5
<b>Nb</b>	14.9	13.9	13.0	13.7	11.6	10.9	12.5	11.6	11.4	9.89	10.0
<b>Cs</b>	6.78	6.92	5.85	5.33	4.90	3.91	4.40	4.48	4.34	3.54	3.50
<b>Ba</b>	608	176	158	168	156	132	207	155	134	92.0	90.9
<b>La</b>	32.7	34.3	31.1	32.6	33.2	34.9	28.8	32.4	30.9	21.0	20.8
<b>Ce</b>	74.1	82.3	81.4	84.6	86.2	93.6	75.0	74.0	71.5	53.5	52.4
<b>Pr</b>	7.63	7.96	7.30	7.87	8.25	8.66	6.61	7.05	6.63	4.69	4.71
<b>Nd</b>	28.4	29.8	26.3	28.7	31.3	33.1	23.9	25.5	24.1	17.2	16.9
<b>Sm</b>	5.48	5.92	5.16	5.82	6.17	6.71	4.53	4.74	4.47	3.25	3.31
<b>Eu</b>	1.09	1.19	1.12	1.21	1.33	1.49	0.970	0.987	0.914	0.668	0.653
<b>Gd</b>	4.57	4.74	4.55	4.96	5.24	5.98	3.93	3.92	3.84	2.74	2.65
<b>Tb</b>	0.713	0.749	0.712	0.782	0.845	0.997	0.636	0.624	0.598	0.437	0.428
<b>Dy</b>	3.87	4.17	3.98	4.29	4.61	5.60	3.49	3.46	3.23	2.45	2.43
<b>Ho</b>	0.817	0.861	0.808	0.864	0.904	1.15	0.726	0.701	0.659	0.518	0.516
<b>Er</b>	2.34	2.48	2.39	2.50	2.46	3.23	2.08	1.96	1.95	1.47	1.51
<b>Yb</b>	2.25	2.25	2.15	2.32	2.30	2.90	2.02	1.93	1.85	1.45	1.42
<b>Lu</b>	0.350	0.355	0.321	0.351	0.341	0.441	0.303	0.293	0.283	0.231	0.225
<b>Hf</b>	3.61	3.23	3.37	2.96	2.72	2.49	2.74	2.60	2.61	1.97	1.94
<b>Ta</b>	1.02	0.938	0.943	0.950	0.800	0.710	0.791	0.832	0.823	0.636	0.626
<b>Pb</b>	21.5	19.7	12.6	19.9	14.1	11.3	21.1	17.6	17.9	12.4	12.4
<b>Th</b>	12.1	12.1	11.4	12.4	11.1	10.5	9.95	11.2	10.9	8.28	8.15
<b>U</b>	1.80	1.83	1.62	1.39	1.37	1.33	1.30	1.34	1.30	1.08	1.02

Tableau 3 (suite)

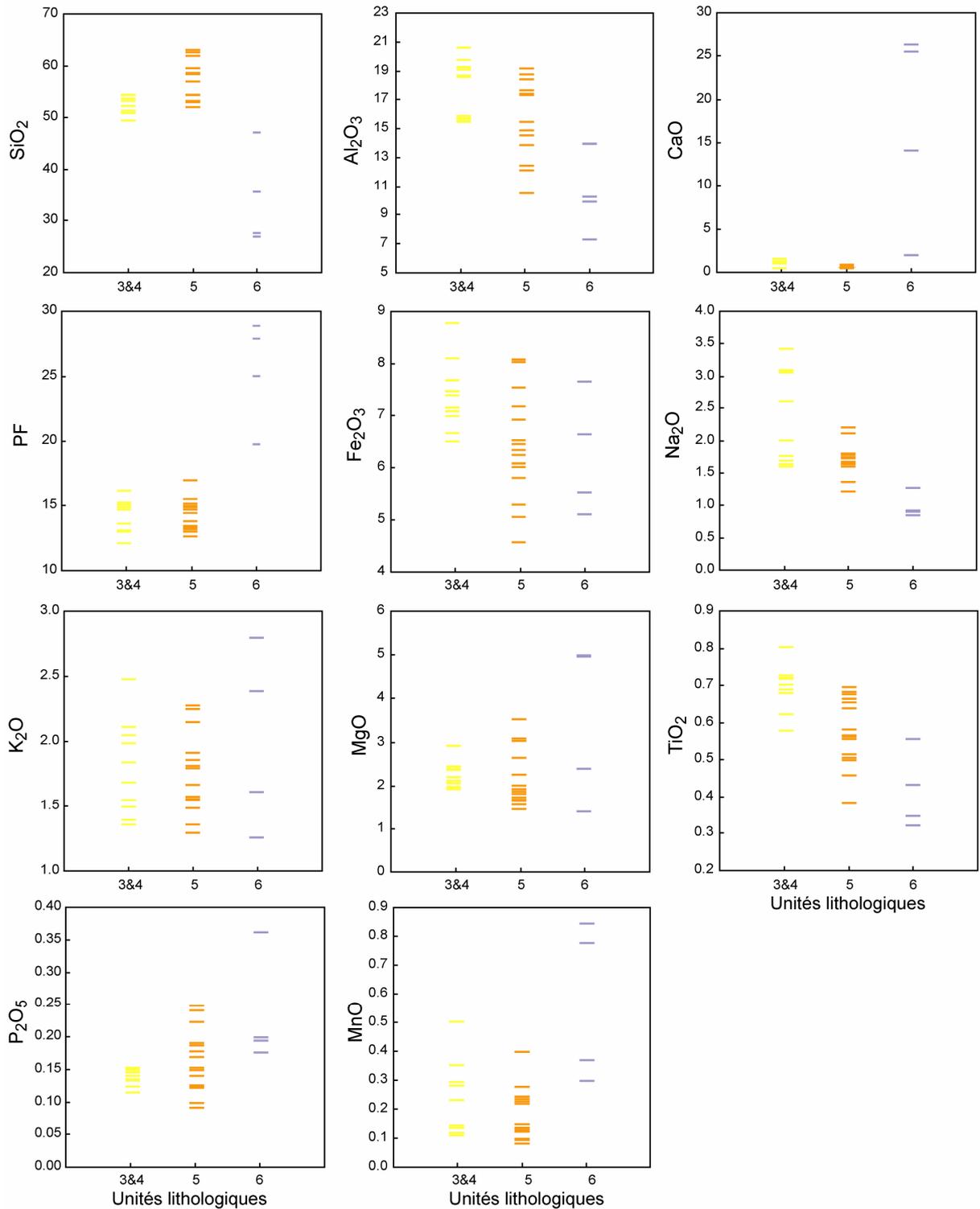
<b>Ech.</b>	<b>543-12</b>	<b>543-15</b>	<b>543-16</b>	<b>543-17</b>	<b>543-18</b>	<b>543-19</b>	<b>543-20</b>	<b>543-21</b>	<b>543-22</b>	<b>543-23</b>	<b>543-24</b>	
<b>Prof. (m)</b>	315	333	343	353	361	364	371	382	390	399	408	
<b>Carotte</b>	33	A-2	A-3	A-4	A-5	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	
<b>Unité</b>	5b	5b	5b	5c	5c	5c	5c	6	6	6	6	
<b>%</b>												
<b>SiO<sub>2</sub></b>	61.7	62.4	56.8	52.0	54.3	53.1	52.0	27.4	47.0	35.5	26.8	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12.0	12.4	15.4	18.8	17.4	17.6	17.3	9.86	13.9	10.2	7.24	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.28	5.05	6.51	8.07	6.24	6.90	6.44	5.09	7.64	6.63	5.51	
<b>MnO</b>	0.13	0.08	0.12	0.24	0.40	0.23	0.10	0.37	0.84	0.775	0.294	
<b>MgO</b>	2.63	1.55	1.79	1.99	2.23	3.07	3.51	1.38	4.94	4.98	2.38	
<b>CaO</b>	0.38	0.55	0.72	0.68	0.81	0.70	0.44	25.5	1.98	14.1	26.3	
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.73	2.10	2.18	1.59	1.63	1.34	1.20	0.89	1.26	0.92	0.85	
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.85	1.91	2.25	1.80	1.85	2.27	2.14	1.61	2.79	2.38	1.26	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.51	0.46	0.50	0.65	0.56	0.64	0.66	0.35	0.56	0.43	0.32	
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.09	0.15	0.19	0.19	0.25	0.22	0.12	0.18	0.19	0.20	0.36	
<b>PF</b>	13.7	13.3	14.4	14.9	14.9	14.6	16.9	27.8	19.7	24.9	28.8	
<b>Total</b>	100.1	99.9	100.8	100.9	100.5	100.7	100.8	100.4	100.8	101.0	100.2	
	<b>543-12</b>	<b>543-15</b>	<b>543-16</b>	<b>543-16 dup</b>	<b>543-18</b>	<b>543-19</b>	<b>543-20</b>	<b>543-21</b>	<b>543-22</b>	<b>543-22 dup</b>	<b>543-23</b>	<b>543-24</b>
<b>ppm</b>												
<b>Li</b>	41.2	38.7	46.9	46.3	71.2	60.6	66.2	48.7	39.1	41.9	31.0	21.5
<b>Rb</b>	56.5	41.5	63.7	67.6	74.7	52.5	67.1	47.9	88.4	87.8	62.6	52.0
<b>Sr</b>	83.5	81.8	140	152	101	60.7	83.5	415	61.8	63.5	167	355
<b>Y</b>	15.9	24.5	28.8	29.9	38.8	32.2	22.4	31.9	34.8	35.7	30.6	34.1
<b>Zr</b>	99.2	86.9	93.1	96.4	97.8	122	114	61.4	109	108	79.2	68.1
<b>Nb</b>	11.7	11.0	10.6	10.8	12.7	14.2	12.9	7.65	12.2	12.1	7.88	6.47
<b>Cs</b>	4.17	3.58	4.47	4.50	5.35	5.50	5.34	2.96	4.40	4.49	3.55	2.76
<b>Ba</b>	116	112	218	226	244	183	188	125	242	265	173	97.3
<b>La</b>	27.7	19.6	31.8	33.1	46.3	37.9	40.3	44.9	42.1	42.0	40.1	35.2
<b>Ce</b>	72.6	69.9	87.8	88.9	115	106	90.5	90.2	103	103	63.1	51.9
<b>Pr</b>	5.90	4.90	8.29	8.55	11.6	8.93	8.69	13.6	11.3	11.7	11.0	8.21
<b>Nd</b>	21.3	18.5	31.6	32.5	43.0	33.6	31.1	53.6	43.3	44.4	42.3	31.9
<b>Sm</b>	3.70	3.84	6.29	6.39	8.42	6.63	5.78	11.4	8.72	8.88	8.72	6.35
<b>Eu</b>	0.764	0.881	1.38	1.41	1.75	1.32	1.14	2.42	1.85	1.84	1.87	1.40
<b>Gd</b>	3.14	3.72	5.67	5.68	7.15	5.57	4.57	9.16	7.46	7.70	7.36	5.93
<b>Tb</b>	0.489	0.628	0.908	0.911	1.13	0.898	0.720	1.45	1.19	1.23	1.14	0.925
<b>Dy</b>	2.71	3.75	5.06	5.04	6.15	5.26	4.06	7.47	6.42	6.57	6.23	5.21
<b>Ho</b>	0.562	0.785	1.05	1.03	1.28	1.11	0.854	1.39	1.26	1.32	1.22	1.05
<b>Er</b>	1.71	2.25	2.91	2.92	3.67	3.18	2.40	3.69	3.39	3.49	3.26	3.00
<b>Yb</b>	1.70	2.13	2.66	2.71	3.23	3.03	2.45	3.00	3.08	3.08	2.95	2.58
<b>Lu</b>	0.266	0.334	0.424	0.421	0.500	0.475	0.371	0.425	0.471	0.480	0.444	0.392
<b>Hf</b>	2.57	2.27	2.60	2.60	2.70	3.22	3.10	1.83	2.97	2.99	2.28	1.71
<b>Ta</b>	0.799	0.721	0.742	0.724	0.895	0.979	0.937	0.560	0.844	0.860	0.577	0.439
<b>Pb</b>	17.9	16.6	12.3	12.6	23.2	23.2	26.7	18.2	24.7	24.7	24.1	12.3
<b>Th</b>	10.1	8.76	12.3	12.6	14.1	11.8	12.5	9.49	11.1	11.2	6.92	5.85
<b>U</b>	1.32	1.27	1.64	1.64	1.78	1.48	1.31	0.702	0.966	0.970	0.812	0.639

Tableau 3 (fin)

Les sous - unités 5a et 5b présentent les teneurs en  $\text{SiO}_2$  les plus élevées (figure 10), et l'unité 4 ainsi que la sous - unité 5c sont les plus alumineuses. De manière générale, les concentrations élevées en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reflètent l'abondance de la phase argileuse dans les sédiments du site 543 (cf chapitre 1). De même, seule l'unité 6 présente des concentrations élevées en  $\text{CaO}$ , car c'est la seule à contenir des carbonates (cf chapitre 1). Les pertes au feu des unités 4 et 5 varient dans une même gamme restreinte (entre 12 et 16%, figure 11), et reflètent essentiellement la teneur en eau du sédiment, alors que celles de l'unité 6 sont nettement plus élevées (de 20 à 29%), dues à la présence d'eau mais aussi de  $\text{CO}_2$  contenu dans le carbonate de calcium.

Les oxydes  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{MnO}$  des échantillons des unités 4 et 5 varient dans la même gamme de concentrations (figure 11). Les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$  des sédiments de l'unité 4 sont généralement plus élevées que dans l'unité 5. En revanche, les concentrations en  $\text{P}_2\text{O}_5$  atteignent des valeurs plus élevées dans l'unité 5 (figure 11). L'unité 6, est caractérisée par des concentrations plus faibles en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$  que celles des unités 4 et 5. Les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$  sont comparables à celles des autres unités. Enfin, certains échantillons de l'unité 6 présentent des enrichissements importants en  $\text{MnO}$ , jusqu'à 0.84% (tableau 3 et figure 11) et dans une moindre mesure en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (jusqu'à 0.36%).

La discussion s'articule selon un raisonnement analogue à celui suivi dans la section concernant le site 144. Nous allons ici encore tenter de dégager les principales caractéristiques chimiques de chacun des constituants de ces sédiments et de discuter des mécanismes responsables de la variabilité observée. Les constituants majeurs des sédiments du site 543 sont la silice biogénique (radiolarite), le carbonate de calcium, et enfin une « composante détritique » (cf chapitre 1). Nous employons le terme détritique avec prudence car ce terme signifie plutôt dans le cas présent « non biogénique ». Cette composante « non biogénique » comprend des sédiments détritiques (largement dominants) mais aussi authigéniques (cf chapitre 1). Les radiolaires sont présentes dans les unités 4 et 5a, et leur abondance varie entre 0 et 50%, d'après les observations visuelles réalisées à bord (« smear slides », Biju-Duval et al., 1984). La composante détritique est constituée d'argiles et son abondance comprise entre 10 et 95% dépasse généralement les 70%. Bien que le quartz n'ait pas été repéré de manière visuelle, les analyses de diffraction X ont révélé la présence de quartz en faible quantité (~ 5% du sédiment), sur l'ensemble de la pile forée.



**Figure 11 :** Concentrations en éléments majeurs (en %) des sédiments du site 543 groupés par unités lithologiques (Fe total sous forme Fe<sup>3+</sup>)

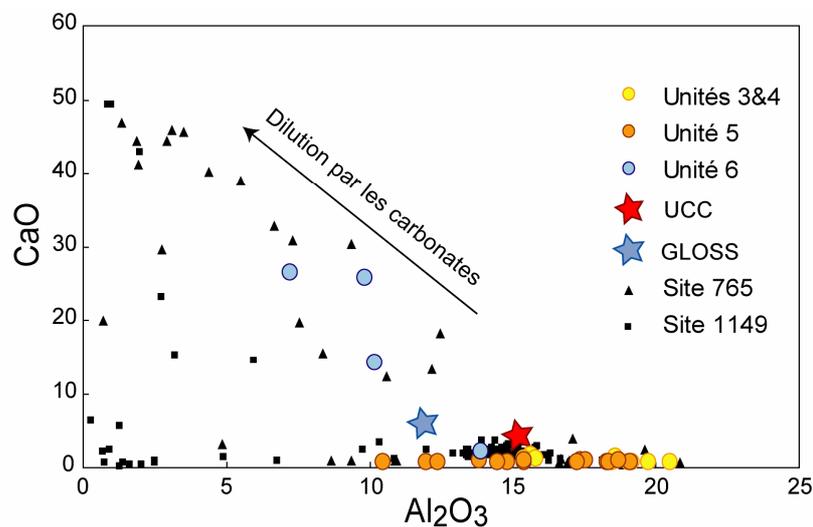
(Pudsey, 1984). Enfin, seule l'unité 6 contient des carbonates (essentiellement sous forme de nanfossiles). Les coefficients de corrélation de Pearson entre les éléments majeurs des sédiments du site 543 sont présentés dans le tableau 4.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF
SiO <sub>2</sub>	1										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,374	1									
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,029	0,768	1								
MnO	-0,495	-0,287	0,091	1							
MgO	-0,250	-0,255	0,077	0,703	1						
CaO	-0,903	-0,675	-0,355	0,344	0,099	1					
Na <sub>2</sub> O	0,451	0,275	0,157	-0,149	-0,203	-0,463	1				
K <sub>2</sub> O	-0,098	0,248	0,295	0,409	0,514	-0,135	-0,197	1			
TiO <sub>2</sub>	0,333	0,950	0,792	-0,227	-0,140	-0,647	0,361	0,240	1		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0,527	-0,405	-0,153	0,282	0,056	0,579	-0,356	-0,057	-0,473	1	
PF	-0,896	-0,700	-0,308	0,505	0,337	0,934	-0,549	-0,005	-0,673	0,566	1

**Tableau 4 :** Coefficients de corrélation de Pearson entre les éléments majeurs des sédiments du site 543 (29 échantillons)

### 1.2.2 Dilution par les carbonates

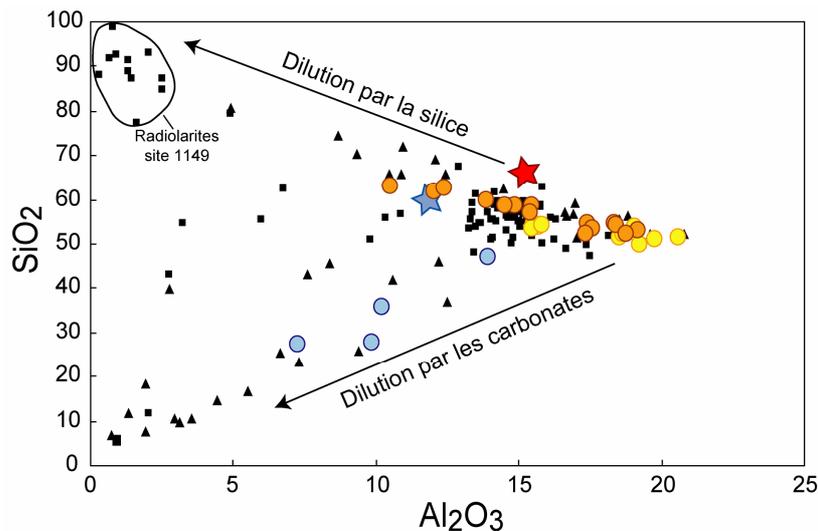
Contrairement au site 144, la dilution par le carbonate de calcium a un effet seulement minime sur la variabilité chimique des sédiments du site 543 (figure 12). Seule l'unité lithologique 6 contient des carbonates, donc seule cette unité est touchée par ce mécanisme. Les autres échantillons du site 543 présentent des concentrations peu variables et très faibles en CaO (< 1.5%), néanmoins les variations des teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (de 10 à 20%) dans ces mêmes échantillons sont importantes (figure 12).



**Figure 12 :** CaO vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en %). Les analyses des échantillons du site 543 sont groupées par unités lithologiques. Les données de la littérature proviennent de Plank et Langmuir (1998) pour le GLOSS, de McLennan (2001) pour UCC, de Plank et Ludden (1992) pour le site 765 et enfin de Plank et al. (2007) pour le site 1149.

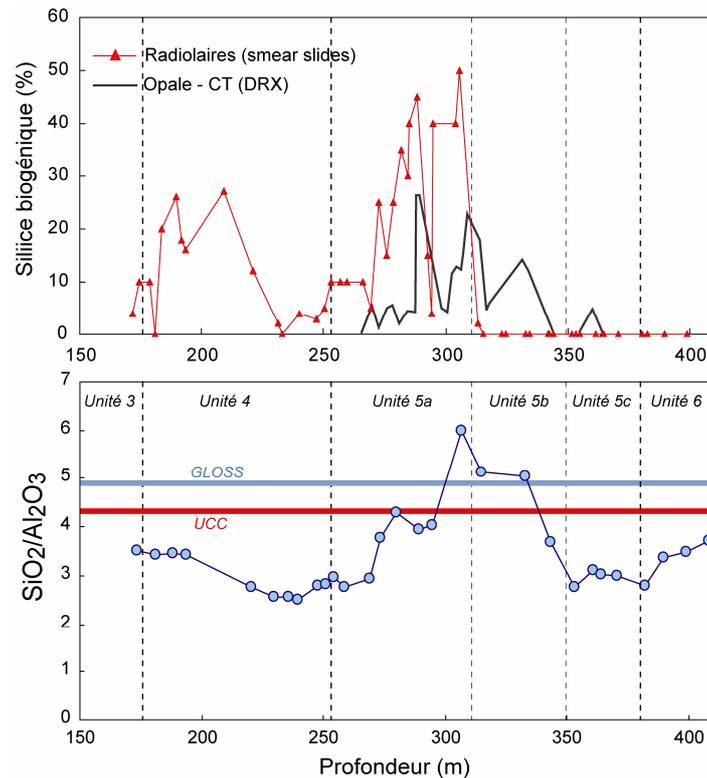
### 1.2.3 Dilution par la silice

La figure 13 montre la relation entre les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  dans les sédiments du site 543. Les échantillons les plus alumineux (correspondant aux faciès les plus argileux) du site 543 montrent un appauvrissement en  $\text{SiO}_2$  et un enrichissement en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport à la moyenne de la croûte continentale, caractéristiques similaires à celles déjà évoquées pour les argiles pélagiques de sites 765 et 1149 (cf section 1.1.3).



**Figure 13 :**  $\text{SiO}_2$  vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (en %). La légende est identique à celle de la figure 12.

Les échantillons provenant des unités 3 à 5 forment une belle corrélation linéaire négative illustrant l'effet de dilution de la fraction argileuse par la silice. Le coefficient de corrélation entre les concentrations en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est néanmoins positif et faible (0.37, tableau 4) mais cette apparente dispersion est uniquement due à l'unité 6 (figure 13). Lorsque les 4 échantillons de l'unité 6 sont éliminés, le coefficient de corrélation entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  est de -0.906, en accord avec la corrélation linéaire négative observée dans la figure 13. Les sédiments du site 543 contiennent certes du quartz, mais en quantité faible et surtout peu variable (5 à 10%). Ainsi, contrairement au site 144, seule la silice biogénique peut être responsable de la dilution de la fraction argileuse et d'un fractionnement important du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La figure 14 présente les variations du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ainsi que les teneurs en silice biogénique dans les sédiments, le long de la pile sédimentaire. Nous reportons le résultat des estimations visuelles du pourcentage de radiolaire dans le sédiment, ainsi que les résultats des analyses d'opale cristobalite (opale CT) réalisées par diffraction X. L'opale CT s'est formée par cristallisation de la silice amorphe d'origine biogénique (Pudsey, 1984).

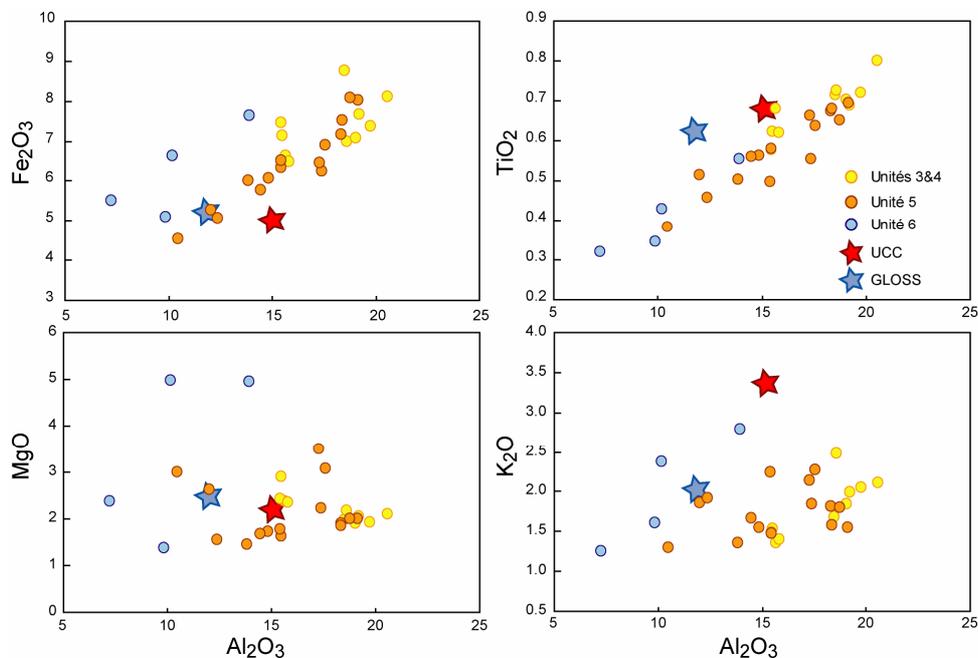


**Figure 14 :** Comparaison entre les variations du pourcentage de radiolaires (smear slides, Biju-Duval et al., 1984) et d’opale CT (DRX, (Pudsey, 1984)) dans les sédiments du site 543 et les variations du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. GLOSS d’après Plank et Langmuir (1998) et UCC d’après McLennan (2001)

Les fluctuations du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semblent relativement bien corrélées aux variations des teneurs en silice biogénique, l’unité 5a présentant à la fois les teneurs en silice biogénique et les rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> les plus élevés. Nous remarquons cependant que le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesuré dans les sédiments de l’unité 4 ne semble pas refléter les fortes abondances de radiolaires estimées visuellement (Biju-Duval et al., 1984). Même si le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente de la base de l’unité 4 vers son sommet (figure 14), les valeurs maximales mesurées sont inférieures à celles escomptées par analogie avec l’unité 5. Nous rappelons une nouvelle fois que les analyses chimiques et les quantifications visuelles n’ont pas été effectuées sur les mêmes échantillons, et que l’hétérogénéité du sédiment peut expliquer les éventuelles « contradictions » entre les données chimiques et lithologiques. De même, la présence d’opale CT, associée à de forts rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la sous – unité 5b ne reflète visiblement pas la présence de radiolaires. Ce paradoxe peut s’expliquer par des phénomènes diagénétiques aboutissant à la cristallisation d’opale dans la sous - unité 5b par apport de fluides chargés en SiO<sub>2</sub> provenant de la dissolution partielle des radiolaires de la sous – unité 5a.

### 1.2.4 Mécanismes autre que la dilution par les phases biogéniques

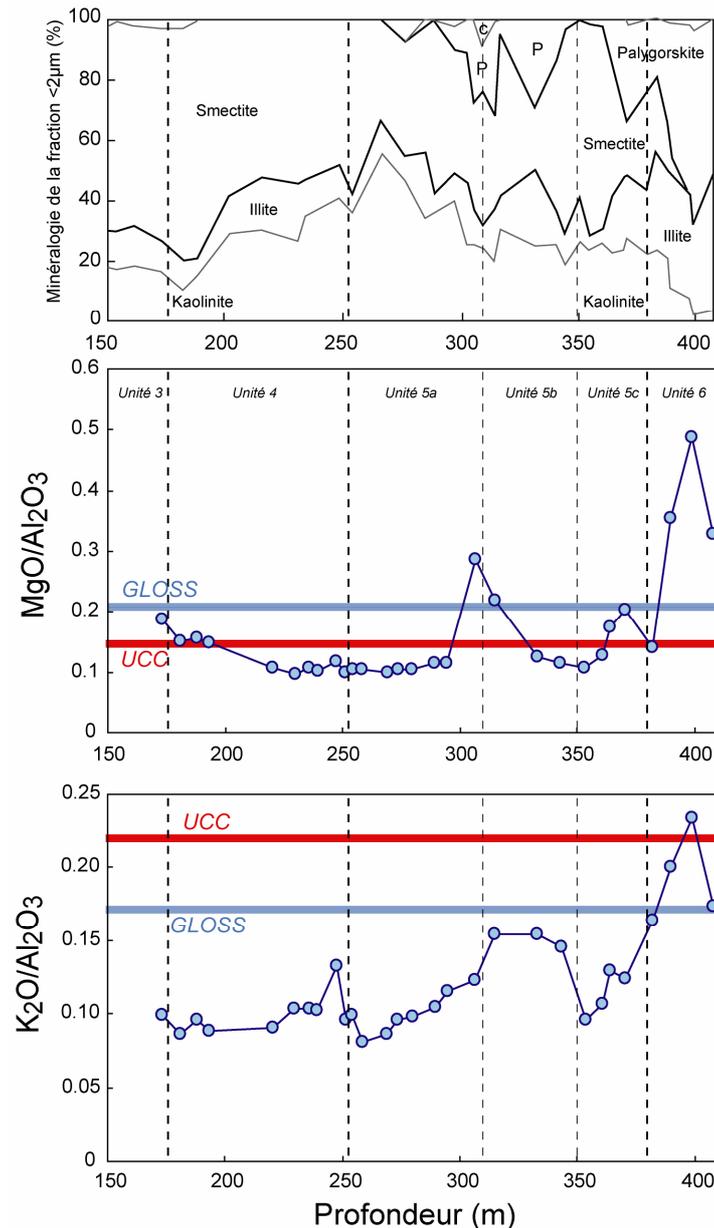
Les relations entre les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et les oxydes de Fe, Ti, Mg et K sont représentées dans la figure 15. Il existe une relativement bonne relation linéaire entre les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ . Les coefficients de corrélation de Pearson entre ces oxydes sont élevés (tableau 4). Visiblement, le mécanisme de dilution par les phases biogéniques, qui ne modifie pas les rapports des éléments discutés ici, est largement responsable de la variabilité observée dans la figure 15. L'unité 6 présente néanmoins un enrichissement relatif en Fe. Les concentrations en MnO dans cette unité sont également élevées (figure 11 et tableau 3). Cette unité, qualifiée de « ferrugineuse » (Biju-Duval et al., 1984) contient probablement des oxydes de Fe-Mn expliquant cet enrichissement.



**Figure 15 :**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{MgO}$  vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (en %, Fe total sous forme de  $\text{Fe}^{3+}$ ) GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001)

Contrairement au site 144, les coefficients de corrélation de Pearson entre les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et les concentrations en  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{MgO}$  ont des valeurs absolues faibles (0.248 et 0.255 respectivement). Ces dispersions sont diagnostiques de fractionnement des rapports  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les mécanismes pouvant générer de tels fractionnements ont été évoqués dans la discussion des données du site 144 (section 1.1.4) et sont principalement des variations de la minéralogie de l'apport détritique ou des interactions avec l'eau de mer

aboutissant à des modifications chimiques du système. La figure 16 montre les variations des rapports  $K_2O/Al_2O_3$  et  $MgO/Al_2O_3$  et la composition minéralogique de la fraction inférieure à  $2\ \mu m$  (résultats de Pudsey, 1984) le long de la pile sédimentaire. Le rapport  $MgO/Al_2O_3$  est élevé dans l'unité 6 puis diminue jusqu'à la moitié de la sous - unité 5b. Un pic est à nouveau observé à la limite entre les sous - unités 5b et 5a. Le rapport est ensuite relativement constant jusqu'à la moitié de l'unité 4 puis augmente légèrement jusqu'à l'unité 3 (figure 16).



**Figure 16 :** Comparaison entre la minéralogie de la fraction  $< 2\ \mu m$  (DRX, (Pudsey, 1984)) dans les sédiments du site 543 et les variations des rapport  $MgO/Al_2O_3$  et  $K_2O/Al_2O_3$ . GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001)

Les deux pics majeurs coïncident assez bien avec des pics d'abondance de palygorskite qui est une argile riche en Mg (Chamley, 1989). Elle est considérée comme diagénétique dans les sédiments du site 543 et proviendrait de la recristallisation de smectite, avec apport de Mg provenant de l'eau mer (Pudsey, 1984). De plus, les mesures DRX sur roches totales ont confirmé la présence de dolomite dans l'unité 6, dont l'abondance varie entre 0 et 10% (Pudsey, 1984) et dont l'origine est sans doute authigénique. Les nannofossiles présents uniquement dans cette unité montrent des évidences de dissolution, et représenteraient la source de Ca, alors que le Mg proviendrait là encore de l'eau de mer, ou bien de l'altération des basaltes sous jacents (Pudsey, 1984). Ainsi des recristallisations diagénétiques avec apport « extérieur » de Mg peuvent elles expliquer les forts rapports  $MgO/Al_2O_3$  dans les unités 6 et 5. En revanche, la légère augmentation observée le long de la partie supérieure de l'unité 4 ne peut s'expliquer par la présence de palygorskite ni de dolomite (figure 16). Le rapport  $Na_2O/Al_2O_3$  suit d'ailleurs une évolution parallèle le long de l'unité 4. L'apparition de cendres volcaniques à partir de l'unité 4 (cf chapitre 1) pourrait être une explication. Cependant, nous préférons rester prudent dans l'interprétation de cette variation, car les cendres peuvent avoir des compositions variables, et différencier celles-ci des apports détritiques en se basant sur les compositions en éléments majeurs est loin d'être trivial.

Le rapport  $K_2O/Al_2O_3$  montre lui aussi de larges variations le long de la pile sédimentaire (figure 16). Les valeurs maximales sont atteintes dans l'unité 6. La sous - unité 5b présente des valeurs relativement élevées, par rapport au reste de la pile. L'unité 4 présente un petit pic en base d'unité (figure 16). Les deux pics majeurs de l'unité 6 et la sous - unité 5b coïncident avec des pics d'abondance de l'illite. L'illite est le seul minéral, présenté dans la figure 16, contenant du K. L'illite (petit mica) est d'origine détritique (Pudsey, 1984) et les fluctuations de son abondance reflètent des variations dans la minéralogie de l'apport détritique. La clinoptilite (variété de zéolite) présente dans l'unité 5b (cf chapitre 1) peut également contenir du K (Chamley, 1989) et participe probablement aussi à l'enrichissement en K dans cette sous - unité. En revanche, le « pic » de l'unité 4 n'a pas d'équivalent d'un point de vue minéralogique.

### **1.2.5 Synthèse**

Les sédiments du site 543 sont constitués essentiellement de silice biogénique et d'argiles dans les unités 4 et 5, et de carbonates et d'argiles dans l'unité 6. Les éléments Al, Fe, Mg, K

et Ti ainsi qu'une partie de la silice sont généralement d'origine détritique et contenus dans la fraction argileuse. La dilution de ces éléments par la silice biogénique dans les unités 4 et 5 et par les carbonates de calcium dans l'unité 6 est le principal mécanisme responsable de la variabilité géochimique observée le long de la pile sédimentaire. Cependant des mécanismes secondaires contribuent, dans une moindre mesure, à cette variabilité. La précipitation d'oxydes de Fe-Mn a enrichi l'unité 6 en ces éléments. La cristallisation de minéraux riches en Mg, palygorskite et dolomite, au cours de la diagenèse, avec apport externe de Mg explique les forts rapports Mg/Al mesurés dans les unités 5 et 6. Enfin, les proportions relativement élevées d'illite dans l'unité 6 et la sous - unité 5b, et probablement la présence de clinoptilite dans l'unité 5b, permettent d'expliquer les forts rapports K/Al mesurés dans les sédiments provenant de ces unités.

### **1.3 L'île de la Barbade**

#### **1.3.1 Présentations des concentrations en éléments majeurs des sédiments de l'île de la Barbade**

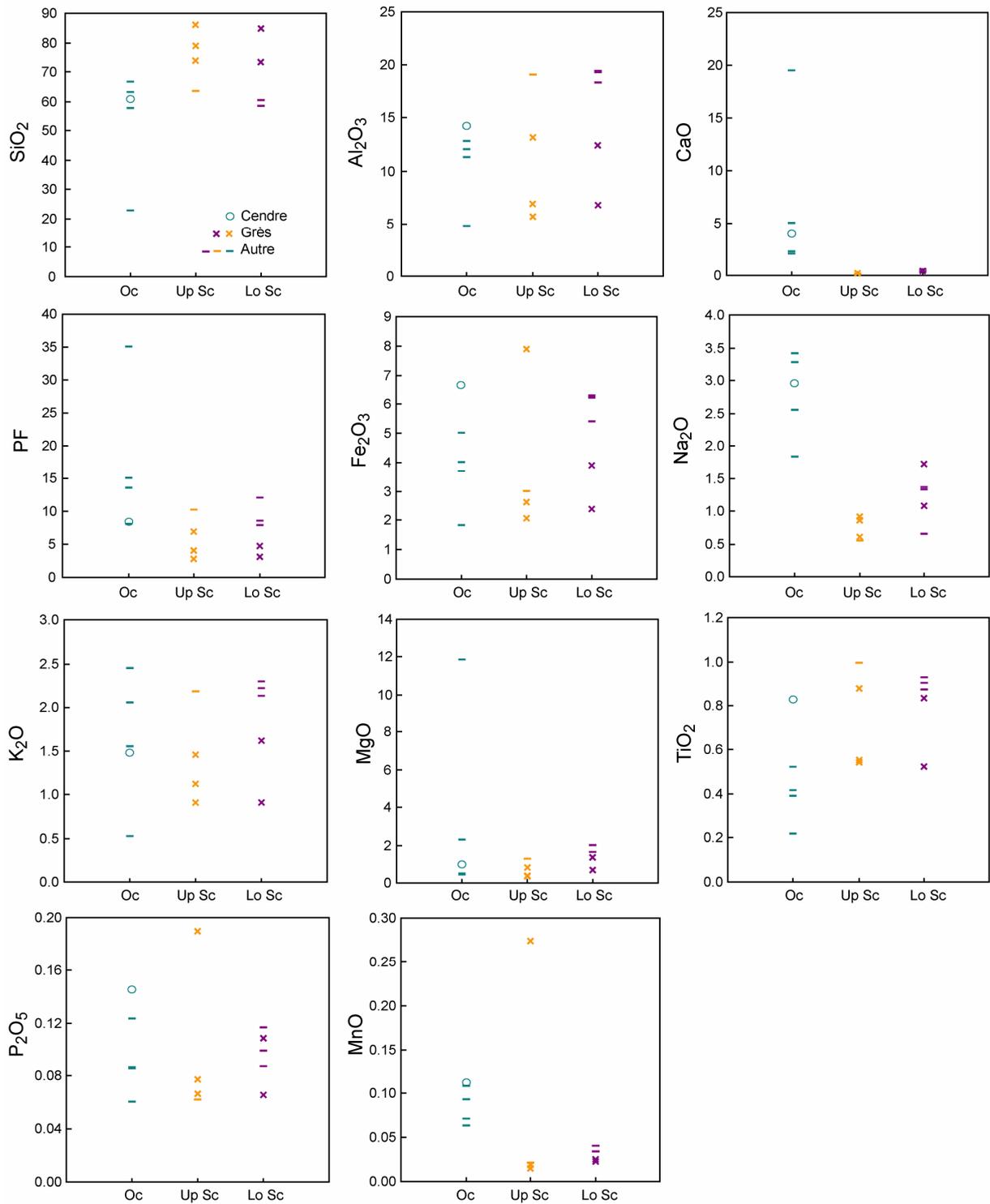
Les résultats des analyses des éléments majeurs sont présentés dans le tableau 5. Des diagrammes 1D de distribution des éléments majeurs groupés par formation géologique (cf chapitre 1) sont présentés dans la figure 17. Des « sous groupes » ont été créés au sein des différentes formations : l'échantillon de cendre pure est distingué des autres échantillons de la formation Oceanic, et nous avons séparé les argilites des grès de la formation Scotland selon leur teneur en SiO<sub>2</sub> en choisissant arbitrairement la limite à 70% de SiO<sub>2</sub> (figure 17). L'échantillon B-7 de la formation Oceanic présente la concentration la plus basse en SiO<sub>2</sub> (22.8%), alors que la teneur en SiO<sub>2</sub> dans les grès atteint 85.5%. Les argilites de la formation Scotland (Upper et Lower) ainsi que les marnes (autres que B-7) et la cendre de la formation Oceanic ont des teneurs en silice comprises entre 57.5 et 66.5% (tableau 5 et figure 17). Les concentrations en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont comprises entre 5 et 19.3% et ce sont les argilites de la formation Scotland qui présentent les teneurs les plus élevées. Les échantillons de la formation Scotland ont des teneurs très basses en CaO (0.1 à 0.5%), et les échantillons de la formation Oceanic présentent des concentrations plus variables, allant de 2.à 19.5%, mais seul l'échantillon B-7 contient une proportion importante de calcium (figure 17), le CaO ne dépasse pas 5% dans les autres échantillons de cette formation.

Echantillon	B-1	B-2	B-3	B-4	B-7	B-6	B-10b
Lithologie	Cendre	Cendro-argileux	Cendro-argileux	Marne	Marne	Grès lité	Grès ferrugineux
Formation	Oc Fm	Oc Fm	Oc Fm	Oc Fm	Oc Fm	Up Sc Fm	Up Sc Fm
%							
SiO <sub>2</sub>	60.8	66.5	62.9	57.5	22.8	85.5	78.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.2	12.7	11.2	12.0	4.80	6.79	5.66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.62	4.00	3.70	5.01	1.84	2.59	7.86
MnO	0.11	0.07	0.11	0.09	0.06	0.02	0.27
MgO	0.95	0.48	0.42	2.30	11.8	0.37	0.34
CaO	3.89	2.27	2.06	4.98	19.5	0.10	0.13
Na <sub>2</sub> O	2.95	3.27	2.53	1.83	3.41	0.90	0.59
K <sub>2</sub> O	1.47	2.44	2.06	1.55	0.52	1.11	0.89
TiO <sub>2</sub>	0.83	0.42	0.39	0.52	0.22	0.54	0.55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.09	0.09	0.12	0.06	0.08	0.19
PF	8.31	7.97	15.0	13.6	35.0	2.68	3.96
<b>Total</b>	100.2	100.2	100.4	99.5	100.0	100.7	99.1
ppm							
	B-1	B-2		B-4	B-7	B-6	B-10b
Li	10.4	7.45		58.1	16.6	13.2	15.1
Rb	23.6	28.0		51.3	18.6	30.2	29.5
Sr	155	102		259	218	35.3	85.3
Y	33.2	39.5		26.8	11.2	18.6	57.3
Zr	112	154		94.1	38.4	258	381
Nb	2.30	3.48		5.93	2.87	8.14	11.2
Cs	1.40	1.77		3.30	1.01	1.52	1.38
Ba	347	364		183	72.1	270	281
La	6.55	8.77		18.4	7.51	17.2	35.9
Ce	15.8	18.9		36.3	13.6	36.3	56.8
Pr	2.32	2.97		4.84	1.97	4.43	18.0
Nd	11.0	13.5		19.0	7.65	17.3	77.9
Sm	3.41	3.97		4.18	1.68	3.58	18.2
Eu	1.02	0.852		0.953	0.411	0.730	3.64
Gd	4.51	4.97		4.19	1.68	3.28	14.5
Tb	0.801	0.912		0.713	0.279	0.522	2.36
Dy	5.18	5.94		4.14	1.62	3.14	13.5
Ho	1.17	1.35		0.876	0.344	0.673	2.63
Er	3.60	4.25		2.59	1.04	2.04	7.58
Yb	3.55	4.34		2.51	0.979	2.10	8.35
Lu	0.559	0.701		0.387	0.155	0.330	1.23
Hf	3.29	4.46		2.46	0.976	6.92	10.3
Ta	0.141	0.218		0.391	0.187	0.620	0.879
Pb	5.30	5.52		8.57	2.96	7.82	9.30
Th	2.01	3.10		5.38	2.07	5.56	7.86
U	2.10	2.87		1.55	0.456	1.69	3.59

Tableau 5 : Concentrations en éléments majeurs (%) et traces (ppm) des sédiments de l'île de la Barbade.

Echantillon	B-10c	B-11	B-8b	B-8c	B-8d	B-12a	B-12b
Lithologie	Pélite	Grès-argileux	Grès	Grès-argileux	Pélite	Pélite	Pélite riche en mo
Unité	Up Sc Fm	Up Sc Fm	Lo Sc Fm	Lo Sc Fm	Lo Sc Fm	Lo Sc Fm	Lo Sc Fm
<b>%</b>							
SiO <sub>2</sub>	63.4	73.4	84.5	73.1	60.1	58.5	58.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.1	13.1	6.69	12.3	19.2	19.3	18.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.99	2.06	2.39	3.87	6.27	6.21	5.39
MnO	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03
MgO	1.26	0.80	0.67	1.29	2.00	1.95	1.59
CaO	0.06	0.08	0.51	0.53	0.27	0.36	0.31
Na <sub>2</sub> O	0.55	0.85	1.07	1.72	1.36	1.31	0.65
K <sub>2</sub> O	2.17	1.45	0.90	1.61	2.29	2.21	2.13
TiO <sub>2</sub>	0.99	0.88	0.52	0.83	0.93	0.87	0.90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.07	0.07	0.11	0.12	0.09	0.10
PF	10.1	6.89	2.99	4.66	7.84	8.53	12.1
<b>Total</b>	100.7	99.6	100.3	100.1	100.4	99.4	99.9
<b>ppm</b>							
Li	47.2	25.2	20.0	35.6	63.3	55.1	69.5
Rb	82.8	52.5	29.0	54.2	97.0	83.9	71.1
Sr	68.4	54.2	52.1	81.0	113	86.7	60.3
Y	23.2	25.1	13.6	22.1	25.9	23.1	20.3
Zr	233	320	168	173	160	140	160
Nb	18.7	18.0	8.41	11.8	16.8	13.5	14.1
Cs	5.45	3.16	1.52	3.41	7.31	6.18	6.10
Ba	320	382	277	440	550	405	388
La	37.2	32.9	15.5	25.0	37.8	34.0	34.0
Ce	68.8	69.4	33.3	51.8	74.4	68.5	63.9
Pr	8.26	8.05	3.82	6.25	8.93	8.36	8.17
Nd	29.6	29.6	14.3	23.6	32.5	30.1	29.4
Sm	5.21	5.82	2.85	4.75	6.10	5.71	5.64
Eu	0.986	1.14	0.580	0.970	1.23	1.18	1.06
Gd	4.30	4.90	2.42	4.18	5.02	4.75	4.36
Tb	0.697	0.817	0.387	0.674	0.814	0.764	0.707
Dy	4.05	4.78	2.35	3.96	4.62	4.38	4.02
Ho	0.845	0.999	0.496	0.820	0.974	0.887	0.848
Er	2.58	2.87	1.48	2.44	2.88	2.55	2.50
Yb	2.65	3.03	1.55	2.43	2.78	2.59	2.56
Lu	0.414	0.480	0.235	0.370	0.437	0.395	0.402
Hf	6.64	8.14	4.55	4.76	4.53	3.99	4.86
Ta	1.38	1.44	0.606	0.908	1.24	0.996	1.08
Pb	14.0	18.8	5.43	13.3	18.9	21.0	20.1
Th	12.2	12.6	5.07	7.74	13.5	12.5	13.1
U	2.85	3.61	1.63	2.57	3.16	2.53	3.89

Tableau 5 (fin)



**Figure 17 :** Concentrations en éléments majeurs (en %) des sédiments de l'île de la Barbade groupés par formations géologiques (Fe total sous forme Fe<sup>3+</sup>). Oc : Oceanic Formation ; Up Sc : Upper Scotland Formation ; Lo Sc : Lower Scotland Formation.

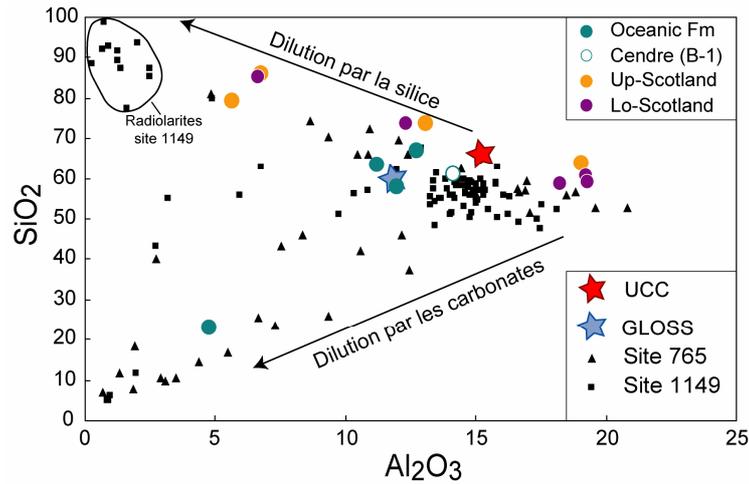
Les pertes au feu des argilites et grès de la formation Scotland sont comprises entre 2.7 et 12.1%, les argilites ayant des pertes au feu plus élevées que les grès. Dans la formation Oceanic, seul l'échantillon B-7 a une perte au feu élevée (35%), témoignant des teneurs

importantes en carbonate dans cet échantillon (figure 17). Les teneurs en Mg dans tous les échantillons, à l'exception de B-7, sont relativement faibles et peu variables. La concentration en MgO dans B-7 est élevée (11.8%) et, couplée à une forte teneur en CaO et relativement faible en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, elle suggère que le terme de dolomie est probablement plus approprié à cet échantillon. Les « marnes » de la formation Oceanic présentent des concentrations en TiO<sub>2</sub> plus faibles que la formation Scotland (figure 17). En revanche, les teneurs en Na<sub>2</sub>O sont plus élevées dans la formation Oceanic. Cette observation est valable pour les concentrations en MnO, si l'on exclut l'échantillon B-10b de la formation Scotland. Cet échantillon (appartenant à l'Upper Scotland), qualifié de « grès ferrugineux » est effectivement enrichi en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais aussi en MnO ainsi qu'en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (figure 17). Enfin, les teneurs en K<sub>2</sub>O dans les trois ensembles varient dans la même gamme, et les grès de la formation Scotland sont systématiquement plus pauvres en K que les argilites.

Les sédiments cénozoïques de l'île de la Barbade ont été groupés en deux formations principales, les formations Scotland et Oceanic., la formation Scotland étant divisée en 2 parties (Upper et Lower Scotland).

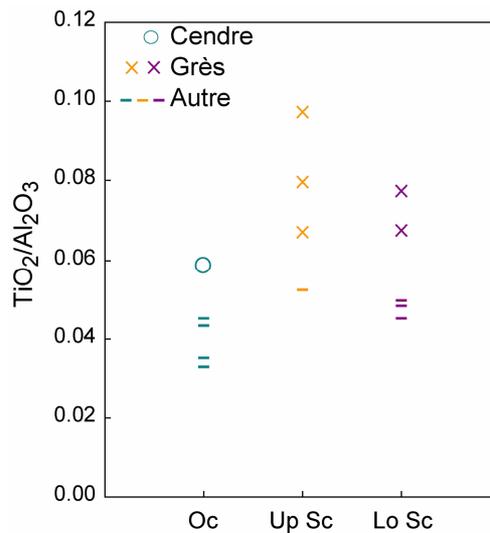
### **1.3.2 La formation Scotland**

La formation Scotland, qualifiée de terrigène est constituée essentiellement de quartz et d'argiles. La fraction argileuse est composée de smectites, de kaolinites et d'illites (Pudsey et Reading, 1982). Les proportions relatives de quartz et d'argiles sont extrêmement variables et ces variations sont en grande partie responsables de la variabilité chimique observée dans cette formation. Le processus de dilution par la silice d'origine détritique (déjà évoqué lors de la discussion sur le site 144, section 1.1.3) est illustré dans la figure 18. Il existe une bonne corrélation linéaire négative entre les concentrations en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> dans les deux sous-unités de la formation Scotland (figure 18). De même, les autres éléments d'origine largement détritique dans les sédiments, tels le K, Ti, Mg et Fe sont moins concentrés dans les grès que dans les argilites (figure 17). Ces éléments, généralement contenus dans les argiles, sont dilués par le quartz détritique. Seul le grès ferrugineux B-10b (enrichi en Fe, MnO et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) n'obéit pas à cette tendance.



**Figure 18 :**  $\text{SiO}_2$  vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (en %). Les données de la littérature proviennent de Plank et Langmuir (1998) pour le GLOSS, de McLennan (2001) pour UCC, de Plank et Ludden (1992) pour le site 765 et enfin de Plank et al. (2007) pour le site 1149.

Nous avons observé dans les unités lithologiques 4 et 5, riches en quartz détritique, du site 144, un enrichissement en Ti par rapport à l'Al, avec des rapports  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre 0.06 et 0.14 (section 1.1.4). Nous avons associé cet enrichissement à la probable présence de minéraux lourds dans les horizons riches en quartz. La figure 19 présente les rapports  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  des sédiments de l'île de la Barbade. Nous retrouvons ici la même tendance que pour le site 144 puisque les grès ont des rapports compris entre 0.06 et 0.10, systématiquement plus élevés que ceux des argilites de la formation Scotland et que ceux des sédiments de la formation Oceanic.



**Figure 19 :** Rapports  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  des sédiments de l'île de la Barbade groupés par formations. Oc : Oceanic Formation ; Up Sc : Upper Scotland Formation ; Lo Sc : Lower Scotland Formation.

La présence de minéraux lourds dans les niveaux gréseux de la formation Scotland est reportée dans la littérature (Pudsey et Reading, 1982). Il est donc très probable que des minéraux lourds contenant du Ti (tels le rutile et l'ilménite ou le sphène) soient présents dans ces horizons riches en quartz. Enfin, les argilites de la formation Scotland et la cendre ont des rapports légèrement plus élevés que les marnes de la formation Oceanic.

### **1.3.3 La formation Oceanic**

La formation Oceanic est décrite comme essentiellement marneuse et carbonatée (Biju-Duval et al., 1985). Ces mêmes auteurs précisent néanmoins que la teneur en carbonate est extrêmement variable et qu'une série complète allant de sédiments largement carbonatés à des sédiments largement siliceux peut être observée. Les principales composantes de la formation Oceanic sont des fossiles carbonatés et siliceux (foraminifères nannoplanctons et radiolaires), des argiles et des cendres (Biju-Duval et al., 1985). Bien qu'à notre connaissance, l'occurrence de dolomie n'ait pas été signalée dans la littérature, l'analyse de l'échantillon B-7 suggère sa présence dans la formation Oceanic. La dilution de la fraction argileuse par la composante biogénique (siliceuse et carbonatée) est un facteur déterminant dans le contrôle de la variabilité chimique de cette formation. Nous n'avons prélevé qu'un échantillon fortement carbonaté (la dolomie B-7), les 3 autres sédiments présentant des teneurs faibles en CaO (2 à 5 %, tableau 5 et figure 17). Néanmoins, les teneurs en Al, K, Ti sont généralement plus faibles dans les marnes et dolomies de la formation Oceanic que dans les argilites de la formation Scotland (figures 17 et 18). De plus, la position des marnes de la formation Oceanic dans le diagramme  $\text{SiO}_2$  vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 18) par rapport à la moyenne de la croûte continentale (UCC) ou aux argilites de la formation Scotland révèle l'effet de dilution par la silice biogénique. Nous remarquons également la relative abondance de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et MnO dans cette formation, qui pourrait éventuellement être liée à la présence d'oxydes de Fe-Mn. Cependant, en l'absence de données pétrographiques, nous ne pouvons guère aboutir à de plus robustes conclusions. Enfin nous ajouterons que la cendre échantillonnée dans la falaise de Bath a une chimie andésitique, d'après la classification alcalin-silice de Cox et al. (1979). En nous basant sur l'étude géochimique détaillée des cendres de l'île de la Barbade de Ferragne et al. (1985), notre échantillon de cendre correspond à l'un des termes les moins évolués de l'île.

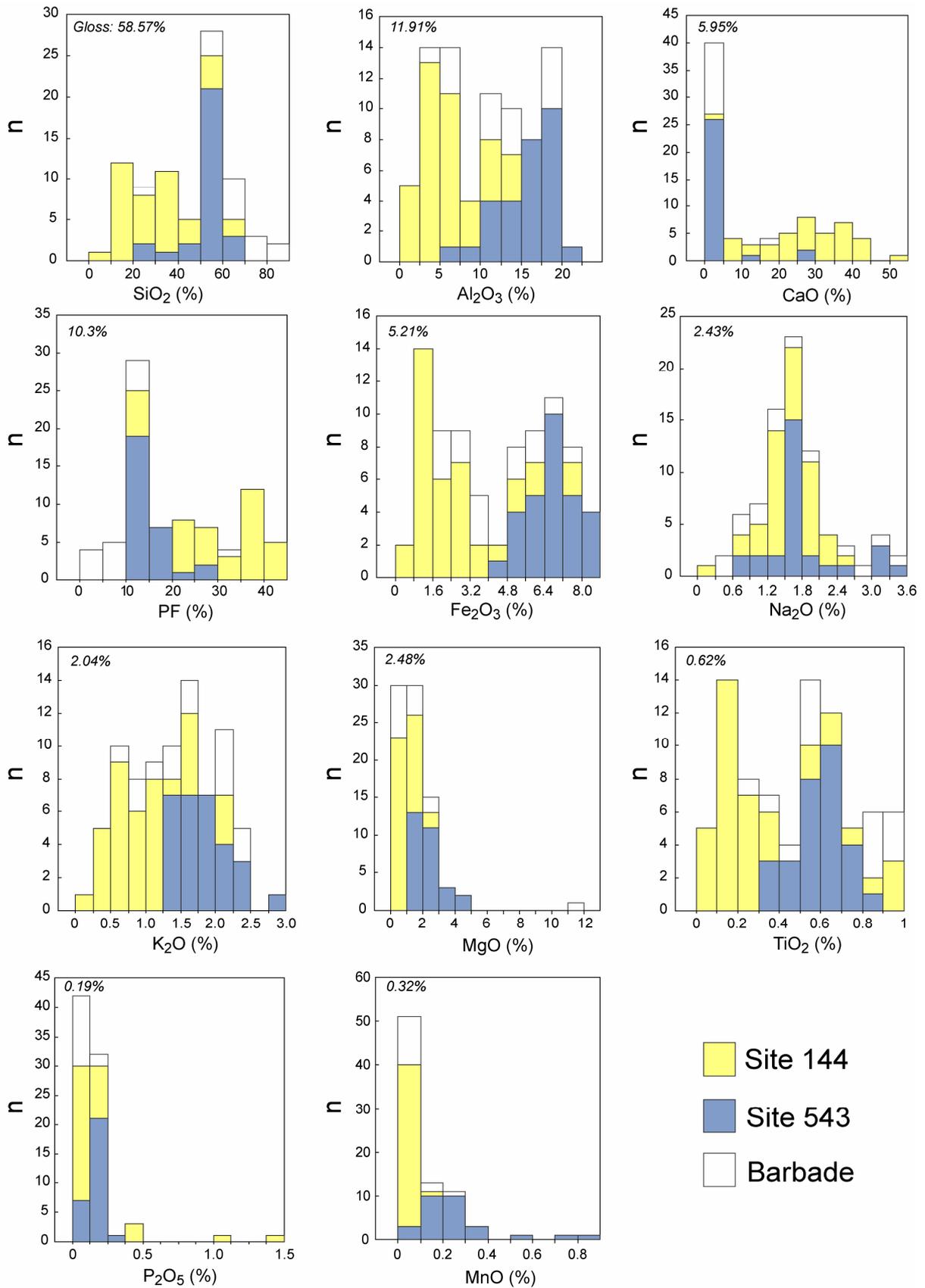
## **1.4 Comparaisons entre les 3 sites**

Nous concluons cette partie concernant la composition en éléments majeurs des sédiments des sites DSDP 543 et 144 et de l'île de la Barbade par une comparaison entre les trois sites.

Des histogrammes de distribution des concentrations en éléments majeurs groupant les échantillons des trois sites sont présentés dans la figure 20. Les concentrations en éléments majeurs des sédiments du site 144 et de l'île de la Barbade montrent généralement une variabilité plus importante que celles des sédiments du site 543 (figure 20). Seules les concentrations en MnO des sédiments du site 543 sont largement plus variables que celles des sédiments des deux autres sites. Enfin, les pertes au feu des échantillons du site 543 sont comprises dans une gamme plus restreinte que celle des échantillons provenant du site 144 et de l'île de la Barbade.

Les sédiments provenant du site 144 exhibent généralement des concentrations plus basses que ceux du site 543 pour la majorité des éléments à l'exception du CaO (figure 20), et ceci en raison de l'abondance de carbonates dans ces échantillons, qui se traduit également par de fortes pertes au feu. Il existe cependant quelques exceptions. Les teneurs en Na<sub>2</sub>O sont comparables à celles du site 543 et les fortes concentrations en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans l'unité 3 (black shales), liées à la présence de nodules de phosphates dans cette unité, sont largement plus élevées que celles des sédiments du site 543 et de l'île de la Barbade. Enfin, les concentrations en TiO<sub>2</sub> dans les unités 4 et 5 du site 144 atteignent des valeurs plus élevées que celles atteintes par les échantillons du site 543.

Les sédiments échantillonnés à l'île de la Barbade présentent des concentrations variables généralement intermédiaires entre les sites 144 et 543. Les faciès gréseux de la formation Scotland présentent les teneurs en SiO<sub>2</sub> les plus élevées (jusqu'à 85%) mesurées sur l'ensemble des échantillons, ainsi que les pertes au feu les plus faibles (figure 20). Les concentrations en TiO<sub>2</sub> des échantillons de la formation Scotland sont également élevées et comparables à celles mesurées dans les sédiments des unités 4 et 5 du site 144. Pour finir, la dolomie de la formation Oceanic est, de loin, l'échantillon le plus magnésien (figure 20).



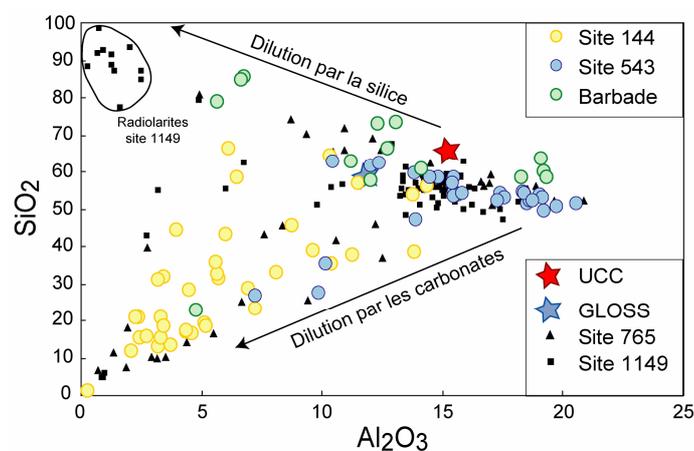
**Figure 20 :** Histogrammes de distribution des éléments majeurs des sédiments des sites 543 (29 échantillons), 144 (38 échantillons) et de l'île de la Barbade (14 échantillons). La composition du GLOSS (Plank et Langmuir, 1998) est indiquée en italique.

### 1.4.1 Points communs aux trois sites

Les sédiments des trois sites montrent une grande variabilité géochimique qui peut largement être imputée à la large gamme de lithologie échantillonnée.

#### *Dilution de la fraction argileuse par le carbonate de calcium et la silice (biogénique ou détritique)*

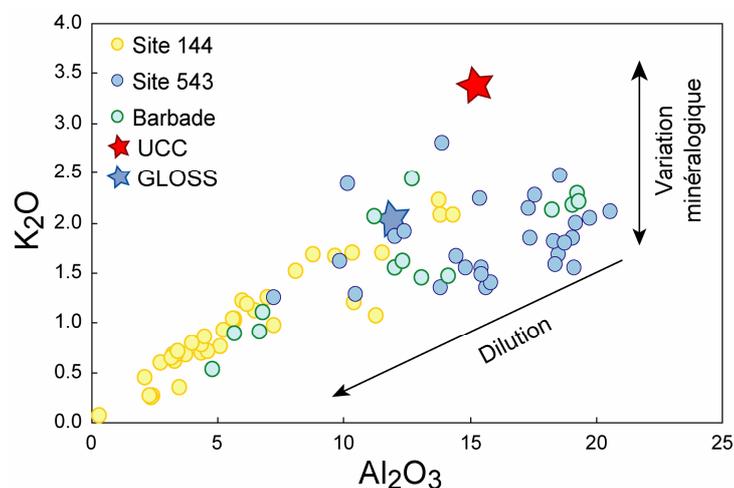
Les mécanismes responsables de la variabilité géochimique observée dans les sédiments étudiés dans le cadre de cette étude ont déjà été évoqués à plusieurs reprises. Le plus important d'entre eux étant la dilution de la fraction argileuse soit par le carbonate de calcium, soit par la silice (biogénique ou détritique). Le site 144 est situé au dessus de la CCD, les deux types de fossiles coexistent, mais le sédiment est généralement dominé par la phase carbonatée. En revanche, le site 543 est actuellement sous la CCD et la composante biogénique est exclusivement siliceuse dans les unités 3 à 5. Seule l'unité la plus profonde (l'unité 6) contient des fossiles carbonatés. L'unité Oceanic de la Barbade contient à la fois une composante biogénique carbonatée et siliceuse. Enfin, le quartz détritique est abondant dans les unités syn-rift du site 144 (unités 4 et 5) mais aussi et surtout dans la formation terrigène Scotland de l'île de la Barbade. La dilution de la fraction argileuse par le carbonate de calcium affecte essentiellement les sédiments du site 144, et dans une moindre mesure les échantillons de l'unité lithologique 6 du site 543 ainsi que la dolomie de la Barbade. La dilution par la silice (biogénique et détritique) est un mécanisme commun aux trois sites. La figure 21, regroupant l'ensemble des échantillons analysés dans le cadre de cette étude montre l'effet variable de la dilution.



**Figure 21 :** SiO<sub>2</sub> vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en %). Les données de la littérature proviennent de Plank et Langmuir (1998) pour le GLOSS, de McLennan (2001) pour UCC, de Plank et Ludden (1992) pour le site 765 et enfin de Plank et al. (2007) pour le site 1149.

Les sédiments du site 144 exhibent la plus grande dispersion due à la dilution de la fraction argileuse à la fois par les carbonates et par la silice (biogénique dans les unités 1 à 3 et détritique dans les unités 4 et 5). A l'exception de l'unité lithologique 6, les sédiments du site 543 sont uniquement affectés par la dilution par la silice biogénique (figure 21). Les échantillons de la formation Oceanic sont légèrement affectés par la dilution par la silice biogénique. Enfin les teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de la formation Scotland définissent une corrélation linéaire négative illustrant la dilution de la phase argileuse par la silice détritique, les grès de cette formation représentant les échantillons les plus siliceux de cette étude.

L'effet de dilution de la fraction argileuse par la silice pure ou le carbonate de calcium peut aussi être illustré par la relation entre les teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 22). Les concentrations en  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des sédiments des trois sites définissent globalement une corrélation positive. La dilution par le carbonate de calcium ou la silice fait chuter les concentrations mais ne fractionne normalement pas le rapport  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les concentrations sont généralement plus faibles dans le site 144 à cause des proportions importantes de carbonate de calcium, et les argilites du site 543 ainsi que celles de la formation Scotland de l'île de la Barbade sont les plus riches en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$ .



**Figure 22** :  $\text{K}_2\text{O}$  vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (en %) avec les échantillons des trois sites. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001).

Les variations du rapport  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  peuvent être causées par des variations de la minéralogie, et du rapport minéraux potassiques sur minéraux alumineux (exemple : illite/(smectite+kaolinite), cf section 1.2.4). Même s'il existe des variations du rapport  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  au sein des sédiments des trois sites, celui-ci est inférieur à celui de l'UCC (figure

22). Ce rapport reflète majoritairement celui de la fraction détritique, en provenance essentiellement du continent sud américain et de l'arc des Petites Antilles. Cet appauvrissement en K provient probablement du fait que les terrains sources des sédiments détritiques sont situés à basses latitudes, dans la zone intertropicale, où le lessivage intense aboutit à la formation de sols appauvris en cations mobiles (tels K et Na) (Chamley, 1989).

De manière générale, les échantillons du site 144 présentent généralement les concentrations en éléments essentiellement d'origine détritique (Al, Fe, Mg, K, Ti) les plus basses dues aux teneurs élevées en carbonate (jusqu'à 50 % de CaO) (figures 20 à 22). En revanche les argilites du site 543 ainsi que celles de la formation Scotland de l'île de la Barbade sont les plus riches en ce type d'éléments.

#### ***Taux de sédimentation élevés inhibant de fortes concentrations en MnO et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>***

Les teneurs en MnO sont comprises entre 0 et 0.84 % sur l'ensemble des échantillons et sont inférieures à celle du GLOSS (0.32%) dans leur grande majorité et ce sont les sédiments du site 543 qui présentent les concentrations les plus élevées (figure 20). Ces faibles teneurs en MnO peuvent être attribuées au taux de sédimentation relativement élevé dans la région (cf introduction de ce chapitre). En effet l'abondance d'oxydes de Fe-Mn est fortement dépendante du taux de sédimentation, de faible taux de sédimentation favorisant la concentration de ces oxydes hydrogéniques. A titre d'exemple, les sédiments de la section albienne à miocène du site ODP 1149 (figure 1), caractérisée par un taux de sédimentation très faible (0.06 cm/km contre des taux moyens compris entre 0.4 et 0.5 cm/ka pour les sites 543 et 144), présentent des teneurs en MnO élevées atteignant 2.9% (Plank et al., 2007). De même, la pile sédimentaire forée au niveau du site DSDP 596 (figure 1), à l'aplomb de la zone de subduction de Tonga est caractérisée par un taux de sédimentation moyen extrêmement faible (0.04 cm/ka). Les sédiments déposés dans cet environnement propice à la concentration d'oxydes de Fe-Mn présentent effectivement des teneurs en MnO élevées pouvant dépasser les 7% (Plank et Langmuir, 1998).

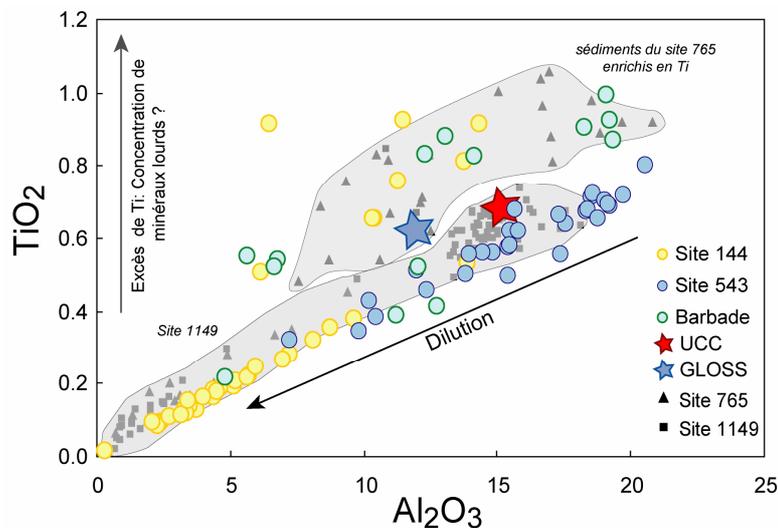
La teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les sédiments est largement contrôlée par l'abondance de débris de poissons dans le sédiment (Plank et Langmuir, 1998). Excluant les black shales du site 144, les sédiments étudiés ont des teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comprises entre 0.04 et 0.36% dont plus de la moitié sont inférieures à celle du GLOSS (figure 20). La concentration de débris de poissons est, tout comme pour les oxydes de Fe-Mn, favorisée dans les environnements à faible taux de sédimentation, ce qui explique la relative pauvreté des sédiments étudiés. A titre de

comparaison les teneurs en  $P_2O_5$  dans les sédiments du site 1149 atteignent 1.9% (Plank et al., 2007), et 4 % dans les boues argileuses du site 596 (Plank et Langmuir, 1998). Les teneurs élevées en  $P_2O_5$  dans les black shales du site 144 (jusqu'à 1.46%) sont évidemment à mettre en relation avec les événements d'anoxie qui ont abouti à des enfouissements massifs de matière organique et des phosphates associés (squelette d'organisme). Cette unité apparaît comme une exception par rapport aux autres sédiments étudiés.

### 1.4.2 Particularités propres à certaines unités

#### *Présence de minéraux lourds dans certaines unités*

L'étude du rapport  $TiO_2/Al_2O_3$  des sédiments du site 144 et de l'île de la Barbade avait révélé un excès de Ti dans les unités 4 et 5 du site 144, ainsi que dans la formation Scotland de la Barbade, cet excès au sein de la formation Scotland étant plus marqué dans les grès que dans les argilites. La figure 23 représente les teneurs en  $TiO_2$  de l'ensemble des échantillons en fonction des teneurs en  $Al_2O_3$ .



**Figure 23 :**  $TiO_2$  vs  $Al_2O_3$  (en %) avec les échantillons des trois sites. Les références pour les données de la littérature sont les mêmes que pour la figure 21.

Les sédiments du site 543, des unités 1 à 3 du site 144 et de la formation Oceanic de la Barbade (à l'exception de la cendre) forment une parfaite corrélation linéaire illustrant un rapport  $TiO_2/Al_2O_3$  relativement constant dans l'ensemble de ces sédiments, et de valeur similaire à celle de l'UCC (~ 0.04). Les variations de concentrations en  $Al_2O_3$  et  $TiO_2$  au sein

de ce groupe sont largement dues à la dilution par la composante biogénique (figure 23), qui nous le rappelons ne fractionne pas le rapport entre ces deux éléments.

En revanche, les échantillons de la formation Scotland, ainsi que ceux des unités 4 et 5 du site 144 présentent un large excès de Ti par rapport à l'Al ( $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  variant de 0.05 à 0.14). Cet excès a été attribué à la présence de minéraux lourds contenant du Ti (rutile, ilménite ou sphène) dans ces unités. La présence de minéraux lourds est signalée dans la formation Scotland (Pudsey et Reading, 1982) et interprétée comme résultant d'un transport à forte énergie (turbidite). L'abondance de matériel détritique grossier dans les unités inférieures (4 et 5) du plateau de Demerara (site 144) ainsi que la morphologie des grains de quartz ont, elles, été interprétées comme caractéristiques d'un environnement de dépôt relativement proximal et donc marquant un transport limité des sédiments qui a permis la concentration de minéraux lourds. Il apparaît donc qu'un faible transport des sédiments détritiques et/ou un transport à forte énergie favorise la concentration de minéraux lourds et se traduit par un excès de Ti dans le sédiment.

Nous avons également représenté les sédiments des sites 765 et 1149 dans la figure 23. Les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  des sédiments du site 1149, et de quelques sédiments du site 765 forment un alignement confondu avec celui défini par les sédiments du site 543, des unités 1 à 3 du site 144 et de la formation Oceanic de la Barbade. Bien que ces sédiments se soient déposés dans des bassins océaniques et dans des environnements différents, leurs rapports  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont remarquablement similaires et de l'ordre de celui de l'UCC (figure 23). Le site 1149 est caractérisé par de faibles taux de sédimentation et par l'éloignement des sources continentales. La fraction détritique a donc subi un transport important et est composée essentiellement d'argiles. De même, la fraction détritique des sédiments du site 543, des unités 1 à 3 du site 144 et de la formation Oceanic est essentiellement argileuse. Dans ce cas, ce sont ces argiles qui contrôlent le budget du Ti (et de l'Al), d'où le même rapport  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (~ 0.04) dans ce groupe de sédiment.

En revanche, la majorité des échantillons du site 765 forment un champ placé au dessus de la corrélation principale, traduisant un excès de Ti par rapport à l'Al, tout comme les unités 4 et 5 du site 144 et la formation Scotland de la Barbade (figure 23). Le site 765, situé au pied de la marge continentale australienne, est caractérisé par des apports détritiques importants en provenance du continent Australien. Les turbidites du site 765 montrent un excès de Ti reflétant la présence de minéraux lourds. Dans le cas présent, où les environnements de sédimentation sont propices au dépôt de minéraux lourds (transport limité, ou de type turbiditique), un découplage entre le Ti et l'Al est observé (figure 23). Alors que les argiles

contrôlent le budget de l'Al et contiennent une partie du Ti, la présence de minéraux lourds titanifères se traduit par un excès de Ti, et probablement des autres HFSE, dans le sédiment (figure 23).

Ainsi, le rapport  $TiO_2/Al_2O_3$  est relativement constant dans les sédiments du site 543, ceux des unités 1 à 3 du site 144 et ceux de la formation Oceanic de la Barbade et comparable à celui de l'UCC. Dans le cas présent les argiles détritiques sont la source du Ti (et de l'Al), et la dilution de la fraction argileuse par la composante biogénique est responsable des variations de concentrations observées. En revanche les unités syn – rifts 4 et 5 du site 144 et les turbidites de la Barbade (formation Scotland) montrent un excès de Ti par rapport à l'Al imputé à la présence de minéraux lourds contenant du Ti, associés au niveaux riches en quartz.

#### ***Forte concentration en matière organique dans les black shales***

L'unité 3 du site 144, formée essentiellement de marnes plus ou moins carbonatées présente des concentrations importantes en matière organique (cf chapitre 1). Les mesures de carbone organique total donnent des teneurs comprises entre 1.5 et 15% (Hayes et al., 1972). Ces chiffres ont été confirmés dans le rapport de la mission récente ODP 207 (Erbacher et al., 2004). Cette unité, dite des black shales, correspond de toute évidence à l'enregistrement des OAE (Oceanic Anoxic Events) 2 et 3 (Arndt et al., 2006; Erbacher et al., 2004).

## **2. Caractérisation de la composition en éléments traces**

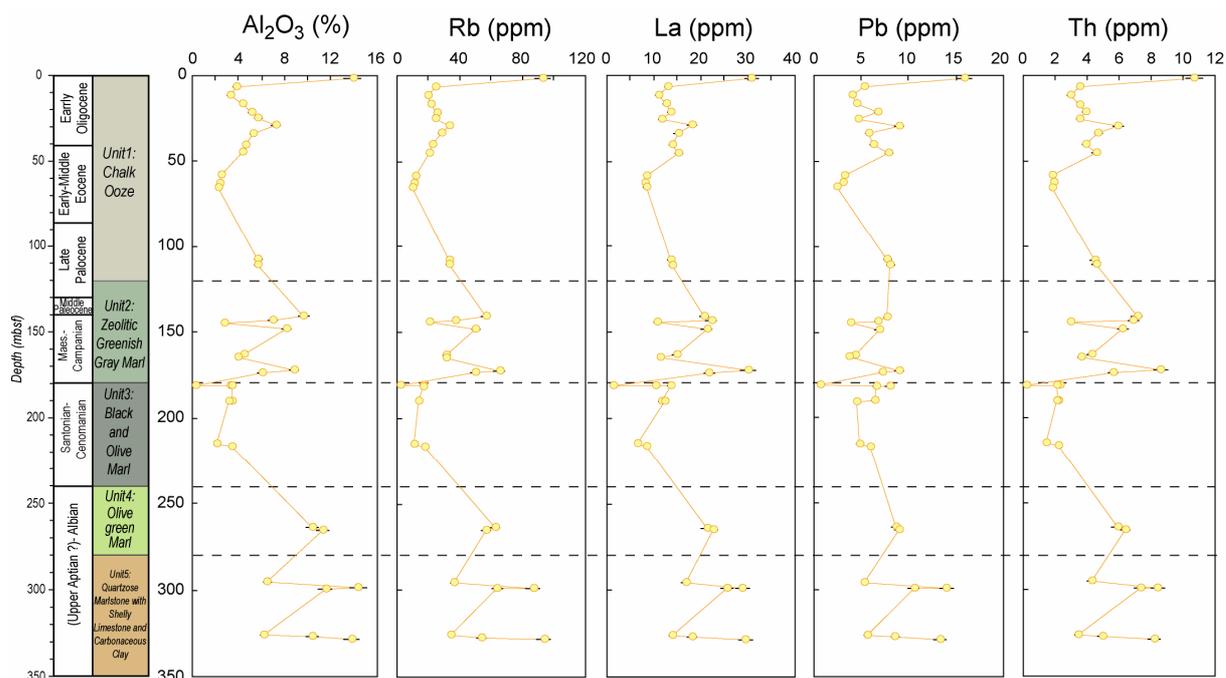
### **2.1 Introduction**

La source majeure des sédiments se déposant dans les bassins océaniques est la croûte continentale supérieure. Cependant les processus d'érosion, de transport de sédiments peuvent modifier la composition initiale du terrain source. En plus de l'apport de sédiments biogéniques, des mécanismes « secondaires » liés à des processus marins altèrent de manière variable le signal crustal (Plank et Langmuir, 1998). Ainsi, il existe un lien important entre la lithologie des sédiments et leurs concentrations en éléments traces. L'analyse systématique des relations entre les éléments majeurs et les éléments traces devraient permettre de préciser les phases hôtes des éléments traces discutées dans ce manuscrit. Comme pour la partie concernant les éléments majeurs, chaque site va être traité de manière indépendante, puis l'ensemble des données sera comparé dans une quatrième section, en intégrant également des données de la littérature afin de resituer nos résultats dans un cadre plus global. Nous présenterons les compositions chimiques moyennes des piles sédimentaires au niveau des sites 144 et 543.

### **2.2 Le site 144**

#### **2.2.1 Présentations des données**

Les résultats des analyses des éléments traces sont présentés dans le tableau 1 (section 1.1.1 de ce chapitre). Les variations en fonction de la profondeur des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en Rb (groupe des alcalins), en La (groupe des terres rares), ainsi que celles du Pb et du Th sont illustrées dans la figure 24. Les teneurs de ces quatre éléments traces montrent des variations importantes, globalement parallèles à celles d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les concentrations en Rb sont comprises entre 1.7 et 93.3 ppm, celles du La entre 1.4 et 32 ppm, celles du Pb entre 0.63 et 16.7 ppm et enfin celles du Th entre 0.22 et 10.7 ppm. De manière générale, les sédiments des unités lithologiques 2, 4 et 5 ont les concentrations en Rb, La, Th et Pb les plus élevées alors que l'unité 3 exhibe les concentrations les plus basses (tableau 1 et figure 24).



**Figure 24 :** Concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Rb, La, Pb et Th des sédiments du site 144 en fonction de la profondeur. L'erreur est de  $\pm 5\%$  pour les éléments traces. Pour les éléments majeurs l'erreur affichée est celle recommandée par le SARM du CRPG de Nancy : <http://crpg.cnrs-nancy.fr/SARM/Incertitude.html>

Les variations de concentration de  $\text{TiO}_2$  et Zr (groupe des HFSE), du Sr et Ba (groupe des alcalino-terreux) et enfin de l'U sont présentées dans la figure 25. Les concentrations en  $\text{TiO}_2$  et Zr évoluent de manière parallèle. Les sédiments des unités lithologiques 1 à 3 exhibent des concentrations en Zr comprises entre 1.95 et 115 ppm, les valeurs les plus basses revenant à l'unité 3. En revanche, les teneurs en Zr dans les unités 4 et 5 sont nettement plus élevées que dans les échantillons provenant des unités 1 à 3 et atteignent 274 ppm (tableau 1 et figure 25). En excluant les deux échantillons les plus jeunes de l'unité 1 (114-1 et 2), les concentrations en Sr, comprises entre 237 et 1150 ppm, décroissent globalement du sommet de la pile forée à sa base. La courbe de variation des teneurs en Ba montre deux pics importants dans l'unité 2 à 165 m de profondeur (5032 ppm) et dans l'unité 5 à 326 m (8966 ppm). En excluant ces deux pics majeurs, les teneurs en Ba dans les unités 3, 4 et 5 sont relativement basses, comprises entre 38.2 et 420 ppm, puis les concentrations augmentent brusquement à la base de l'unité 2 pour atteindre 1243 ppm et diminuent ensuite régulièrement jusqu'au sommet de l'unité 1 (tableau 1 et figure 25). Enfin, les teneurs en U sont comprises entre 0.28 et 14.6 ppm, et l'unité 3 montre un très net enrichissement en U. En effet les concentrations en U dans cette unité sont comprises entre 5.37 et 14.6 ppm, alors qu'elles varient de 0.28 à 2.32 ppm dans le reste de la pile sédimentaire.

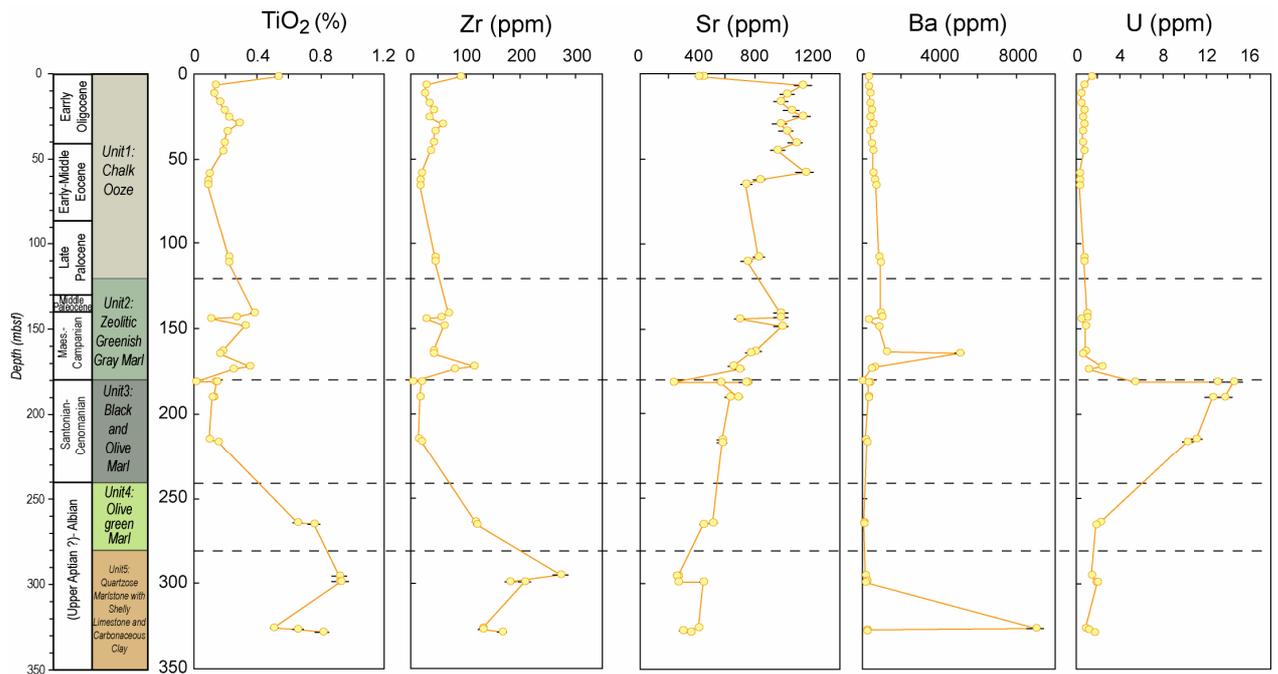


Figure 25 : Concentrations en  $\text{TiO}_2$ , Zr, Sr, Ba et U des sédiments du site 144 en fonction de la profondeur.

### 2.2.2 Liens entre les concentrations en éléments traces et la lithologie

Les sédiments forés au niveau du site 144 sont constitués de trois composantes majeures, 2 composantes d'origine biogénique et une composante détritique. La fraction détritique est essentiellement argileuse dans les unités 1 à 3, puis argileuse et quartzueuse dans les unités 4 et 5. Alors que les phases biogéniques carbonatées et siliceuses contrôlent largement le budget du calcium et une partie du budget de la silice (l'autre partie étant d'origine détritique), la fraction détritique contrôle clairement le budget des éléments Al, Fe, Mg, Ti, K. L'étude de la relation entre les concentrations en éléments traces et certains éléments majeurs représentatifs d'un type de lithologie donné peut permettre d'apporter des contraintes quant à la source de ces éléments dans le sédiment. Le tableau 6 présente les coefficients de Pearson entre l'ensemble des éléments traces analysés dans les sédiments du site 144 et les éléments majeurs. Les coefficients de Pearson entre les différents éléments traces sont fournis en annexe (tableau A-3). A l'exception du Sr, du Ba et de l'U, les éléments traces montrent globalement la même systématique. Les coefficients entre les éléments traces et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont positifs et relativement élevés ( $>0.73$ ), comme le laissait présager la figure 24, alors que les

coefficients entre ces mêmes éléments et le CaO sont négatifs et de valeur absolue élevée (< 0.67). Cette observation de premier ordre montre que la majorité des éléments traces est associée aux phases alumino-silicatées, d'origine essentiellement détritique, et que la présence variable de carbonate de calcium dans le sédiment tend à diminuer largement les teneurs en éléments traces (effet de dilution). Cette première approximation nécessite néanmoins d'être affinée, et l'origine de chacun des éléments traces (groupés par nature chimique) se doit d'être discutée plus en détail.

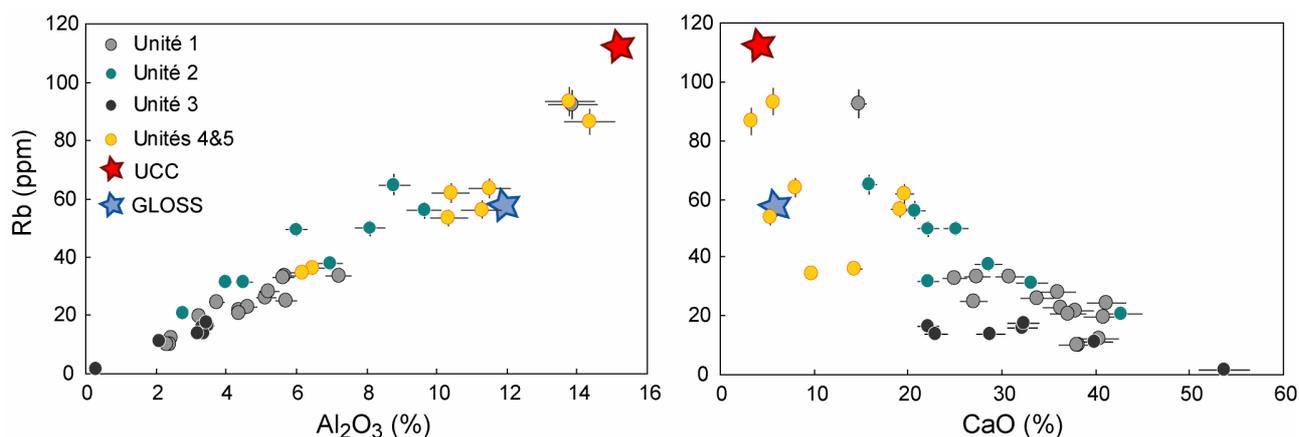
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF
Alcalin et alcalino-terreux	<b>Li</b>	0.655	0.908	0.926	0.300	0.915	-0.757	-0.004	0.811	0.853	-0.177	-0.749
	<b>Rb</b>	0.708	0.969	0.907	0.391	0.933	-0.799	0.086	0.951	0.803	-0.205	-0.808
	<b>Cs</b>	0.526	0.932	0.844	0.338	0.867	-0.673	0.206	0.877	0.690	-0.147	-0.638
	<b>Sr</b>	-0.555	-0.398	-0.495	0.078	-0.414	0.556	0.455	-0.340	-0.602	-0.151	0.492
	<b>Ba</b>	0.375	-0.065	-0.065	0.002	-0.116	-0.221	-0.182	0.027	0.005	-0.127	-0.306
Terres rares et Y	<b>La</b>	0.658	0.921	0.814	0.328	0.864	-0.765	0.194	0.914	0.738	-0.140	-0.740
	<b>Ce</b>	0.713	0.969	0.906	0.422	0.915	-0.795	0.069	0.942	0.842	-0.239	-0.822
	<b>Pr</b>	0.687	0.955	0.871	0.385	0.898	-0.779	0.127	0.933	0.801	-0.217	-0.790
	<b>Nd</b>	0.701	0.954	0.879	0.381	0.896	-0.791	0.104	0.929	0.819	-0.212	-0.800
	<b>Sm</b>	0.704	0.953	0.888	0.378	0.900	-0.794	0.078	0.920	0.835	-0.204	-0.802
	<b>Eu</b>	0.812	0.937	0.899	0.383	0.885	-0.866	-0.037	0.909	0.888	-0.209	-0.884
	<b>Gd</b>	0.726	0.931	0.870	0.345	0.882	-0.811	0.061	0.903	0.833	-0.169	-0.806
	<b>Tb</b>	0.746	0.935	0.883	0.346	0.891	-0.829	0.041	0.906	0.852	-0.153	-0.821
	<b>Dy</b>	0.747	0.919	0.869	0.318	0.879	-0.829	0.030	0.892	0.846	-0.137	-0.814
	<b>Ho</b>	0.730	0.903	0.843	0.281	0.860	-0.821	0.048	0.877	0.823	-0.086	-0.788
	<b>Er</b>	0.742	0.892	0.834	0.262	0.853	-0.834	0.042	0.867	0.818	-0.048	-0.786
	<b>Yb</b>	0.744	0.886	0.831	0.272	0.848	-0.831	0.030	0.866	0.829	-0.037	-0.789
	<b>Lu</b>	0.750	0.869	0.814	0.244	0.830	-0.836	0.035	0.854	0.817	-0.003	-0.784
	<b>Y</b>	0.636	0.727	0.619	0.095	0.693	-0.737	0.173	0.747	0.610	0.140	-0.628
HFSE	<b>Zr</b>	0.826	0.738	0.786	0.437	0.708	-0.793	-0.266	0.711	0.953	-0.206	-0.870
	<b>Nb</b>	0.797	0.945	0.924	0.460	0.884	-0.838	-0.078	0.892	0.954	-0.256	-0.892
	<b>Hf</b>	0.820	0.746	0.798	0.423	0.717	-0.797	-0.264	0.710	0.961	-0.192	-0.862
	<b>Ta</b>	0.787	0.957	0.941	0.422	0.902	-0.847	-0.060	0.900	0.952	-0.216	-0.876
Pb et actinides	<b>Pb</b>	0.540	0.888	0.853	0.314	0.882	-0.723	0.284	0.847	0.685	0.077	-0.599
	<b>Th</b>	0.582	0.915	0.795	0.412	0.853	-0.676	0.241	0.918	0.680	-0.259	-0.711
	<b>U</b>	-0.211	-0.303	-0.271	-0.589	-0.262	0.051	0.132	-0.307	-0.246	0.797	0.435

**Tableau 6 :** Coefficients de corrélation de Pearson entre les concentrations en éléments majeurs et traces dans les sédiments du site 144 (38 échantillons).

### *Groupe des alcalins*

Les coefficients de corrélation entre les éléments traces appartenant au groupe des alcalins (Li, Rb, Cs) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont positifs et très élevés (>0.9, tableau 6). En revanche les coefficients de corrélation entre le CaO et ces mêmes éléments sont négatifs et de valeurs absolues élevées (tableau 6). La figure 26 illustre ces deux observations. Les concentrations en Rb et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forment une belle corrélation linéaire positive (r = 0.97, tableau 6). En revanche, les teneurs

en Rb et CaO des sédiments du site 144 définissent une corrélation négative montrant une légère dispersion ( $r = -0.8$ , tableau 6). La composition chimique de la fraction détritique des sédiments du site 144 peut être estimée, à première approximation, comme similaire à celle de la moyenne de la croûte continentale supérieure (Rb = 112 ppm, tableau 7). L'UCC occupe d'ailleurs le sommet des deux tendances observées dans la figure 26.



**Figure 26 :** Concentrations en Rb en fonction des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et CaO des sédiments du site 144. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001). L'erreur est de  $\pm 5\%$  pour les éléments traces. Pour éléments majeurs l'erreur affichée est celle recommandée par le SARM du CRPG de Nancy : <http://crpg.cnrs-nancy.fr/SARM/Incertitude.html>

Peu de concentrations en alcalins dans les sédiments biogéniques « purs » sont disponibles dans la littérature, néanmoins nous reportons dans le tableau 7 des concentrations en éléments traces, provenant de la littérature, mesurées dans des sédiments largement biogéniques. Les échantillons sélectionnés sont des carbonates et des radiolarites dont les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont inférieures à 1%, témoignant d'une très faible contribution détritique. Ces différents exemples tirés de la littérature montrent que les phases biogéniques qu'elles soient carbonatées ou siliceuses sont pauvres en Rb par rapport à la croûte continentale supérieure, Plank et Langmuir (1998) suggérant l'absence complète d'élément du groupe des alcalins dans la silice ou les carbonates biogéniques purs.

Les corrélations observées dans la figure 26 peuvent ainsi être aisément expliquées par un mélange entre les 3 composantes majeures de ces sédiments. La forte corrélation positive entre le Rb et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  illustre le mélange binaire apparent entre la fraction argileuse détritique riche en Rb ( $\text{Rb} > 100$  ppm) et la composante biogénique (carbonatée ou siliceuse) pauvre en Rb ( $\text{Rb} < 10$  ppm). La corrélation négative entre Rb et CaO illustre l'effet de dilution du Rb, associé aux phases alumino-silicatés, par le carbonate de calcium. La dispersion verticale

observée dans ce diagramme est due à la participation du pôle pur siliceux (d'origine biogénique dans les unités 1 à 3 et détritique dans les unités 4 et 5).

Localisation	Carbonates				Radiolarites		UCC
	site ODP 1149	site ODP 765	Australie	Europe	Site ODP 1149	Site DSDP 266	
Nature	boue carbonatée	boue carbonatée	carbonate - stromatolites	carbonate microbien	boue à radiolaire	boue à radiolaire ( $\pm$ CaCO <sub>3</sub> )	
nombre d'échantillons	3	1	6	6	4	1	
références	1	2	3	4	1	5	<b>6</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.90 - 0.98	0.69		0.02 - 0.98	0.24 - 0.91	0.87	
<b>ppm</b>							
<b>Li</b>	8.44 - 19.2		3.27 - 37.5		8.86 - 25.5		<b>20</b>
<b>Rb</b>	9.40 - 12.3	5.4	0.26 - 3.48		1.60 - 6.50	10.3	<b>112</b>
<b>Cs</b>	0.38 - 0.48	0.44	0.04 - 0.39		0.07 - 0.30		<b>4.6</b>
<b>Sr</b>	320 - 482	1624	20.1 - 155		9.09 - 59.2	390	<b>350</b>
<b>Ba</b>	1019 - 2658	92	4.07 - 11.6		11.7 - 20.0	1240	<b>550</b>
<b>Zr</b>	11.5 - 15.0	38.7	1.41 - 2.94	0.10 - 5.25	3.08 - 7.30	26.8	<b>190</b>
<b>Nb</b>	0.92 - 1.20	1.0	0.01 - 0.04	0.02 - 1.60	0.2 - 0.8	2.30	<b>12</b>
<b>Hf</b>	0.25 - 0.37	1.00	0.02 - 0.10	0.06 - 0.43	0.06 - 0.17	0.49	<b>5.8</b>
<b>Ta</b>	0.05 - 0.09	0.10		0.07 - 0.38	0.02 - 0.06	0.14	<b>1</b>
<b>Pb</b>	3.31 - 4.25		0.81 - 27.4	0.11 - 3.29	0.90 - 1.79	3.13	<b>17</b>
<b>Th</b>	0.77 - 0.94	1.33	0.07 - 0.87	0.01 - 0.80	0.15 - 0.63	1.13	<b>10.7</b>
<b>U</b>	0.12 - 0.14	1.00	0.04 - 0.19	0.19 - 0.37	0.09 - 0.76	0.83	<b>2.8</b>

**Tableau 7 :** Concentrations en éléments traces mesurées dans des échantillons de sédiments biogéniques et estimation de la moyenne de la croûte continentale supérieure (UCC). Références : (1) (Plank et al., 2007) ; (2) (Plank et Ludden, 1992) ; (3) (Bolhar et Van Kranendonk, 2007) ; (4) (Olivier et Boyet, 2006) ; (5) (Vlastélic et al., 2005) ; (6) (McLennan, 2001). Les sites ODP et DSDP sont localisés dans la figure 1. Les concentrations en éléments majeurs dans les stromatolites n'ont pas été déterminées, néanmoins, au vu des analyses pétrographiques, ils sont considérés comme des carbonates purs (Bolhar et Van Kranendonk, 2007).

Les teneurs en Cs dans les sédiments du site 144 sont comprises entre 0.108 et 7.4 ppm (tableau 1). Les sédiments biogéniques « purs » présentés dans le tableau 7 ont des teneurs en Cs basses (< 0.5 ppm). De plus le coefficient de corrélation entre les concentrations en Cs, et Rb est très élevé (> 0.94, tableau A-3), de même que celui entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cs (tableau 6). Le Cs est donc, tout comme le Rb associé aux phases alumino-silicatés, et est dilué par les phases biogéniques. Les teneurs en Li varient entre 1.44 et 58.4 ppm dans les sédiments du site 144 (tableau 1). Contrairement au Cs, les concentrations en Li des sédiments biogéniques du tableau 7 sont variables (3 à 37.5 ppm) et supérieures à celle de l'UCC pour certaines d'entre elles. Cependant, les teneurs en Li dans les sédiments les plus carbonatés du site 144 sont basses (tableau 1). De plus, le coefficient de corrélation entre les concentrations en Li et CaO est relativement bas (-0.76) alors que ceux entre les concentrations en Li, Rb et Cs (tableau A-3) ainsi que ceux entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Li (tableau 6) sont élevés (>0.84). Il semble donc que, dans le

cas du site 144, les teneurs en Li soient basses dans la composante biogénique, et que le Li, tout comme le K (cf section 1.1.4), le Rb et le Cs, soit associé aux phases alumino-silicatées et donc d'origine largement détritique.

Le rapport Rb/Cs varie entre 12 et 27 dans les sédiments du site 144, avec une moyenne de 17.0 tout à fait comparable au rapport Rb/Cs de 16.4 du GLOSS (Plank et Langmuir, 1998). La différence entre le rapport Rb/Cs de l'UCC (24.3) et celui du GLOSS est discuté par Plank et Langmuir (1998) et McLennan (2001), et est attribué par McLennan (2001) à un enrichissement en Cs dans la fraction argileuse issue de l'altération de la croûte continentale supérieure lors de son interaction avec l'eau (d'après les travaux de Dupré et al., 1996). L'apport détritique en domaine océanique est largement dominé par les particules argileuses fines, et explique donc cette différence entre le rapport Rb/Cs des sédiments océaniques et celui de la croûte continentale supérieure (McLennan, 2001).

Le rapport K/Cs est compris entre 2381 et 7792, et la plupart des échantillons (36 sur 38) ont un rapport K/Cs inférieur à celui de l'UCC (6082). D'après les travaux de McLennan et al. (1990), les faibles rapports mesurés dans les sédiments du site 144 sont diagnostiques de terrains sources fortement altérés chimiquement (figure 14 de McLennan et al., 1990), en adhésion avec les conclusions tirées de l'étude de la relation entre  $Al_2O_3$  et  $K_2O$  dans ces sédiments (cf section 1.1.4).

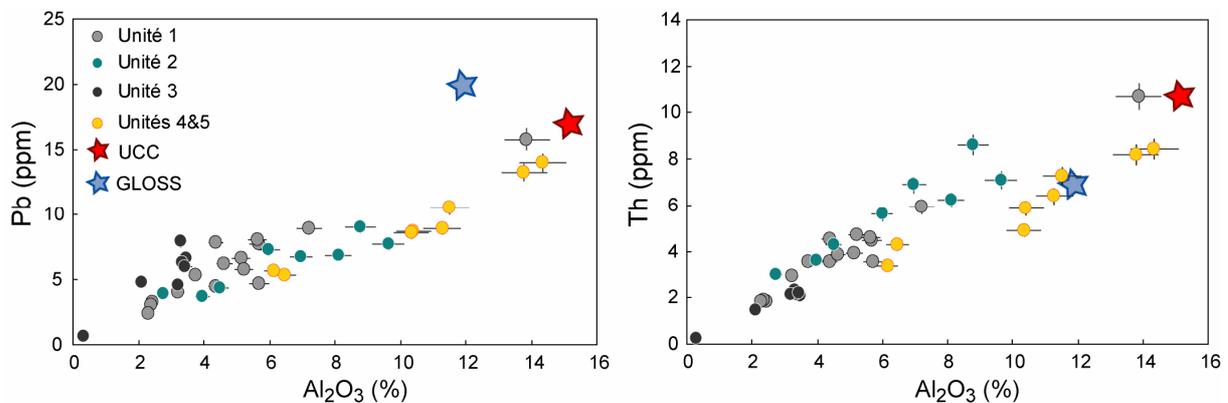
En conclusion, les éléments Rb, Cs et Li sont associés à la fraction argileuse essentiellement d'origine détritique dans les sédiments du site 144. De ce fait, les unités lithologiques contenant les proportions les plus élevées d'argiles, les plus alumineuses, sont les plus riches en alcalins. Il s'agit des unités 4 et 5, et de l'unité 2 dans une moindre mesure (tableau 1 et figure 26). En revanche l'unité 1, pauvre en argile mais riche en radiolaires et carbonate, (à l'exception de l'échantillons 144-1) présente des teneurs relativement faibles en alcalins (Rb <33 ppm). De même, l'unité 3, également peu argileuse et riche en carbonate et matière organique, est pauvre en alcalins (Rb <18 ppm). Enfin les rapports K/Cs des sédiments du site 144, reflétant la signature de la fraction détritique, témoignent de terrains sources ayant subi une altération chimique importante.

### ***Actinides (Th, U) et Pb:***

#### ***Pb et Th***

Les concentrations en Th et Pb en fonction des concentrations en  $Al_2O_3$  dans les sédiments du site 144 sont présentées dans la figure 27. Dans les deux cas les données forment une

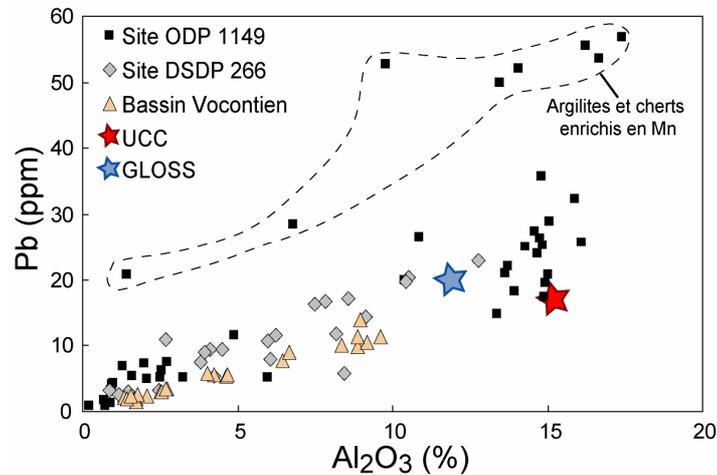
corrélation linéaire positive illustrant les coefficients de corrélation élevés entre les concentrations en Pb et Th et celles en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $> 0.88$ , tableau 6). De même que pour les alcalins, les coefficients de corrélation avec le CaO sont très faibles. De plus les concentrations en Th et Pb dans les sédiments biogéniques reportées dans le tableau 7 sont généralement faibles par rapport à l'UCC. Au vu de ces observations, les données suggèrent là encore une association du Pb et du Th avec les phases alumino-silicatées et donc une origine largement détritique pour ces deux éléments. Les variations de concentrations observées sont donc largement dues à la dilution de la fraction argileuse détritique par les carbonates, et dans une moindre mesure par les phases biogéniques siliceuses (unité 1 et 2) ou par le quartz détritique (unités 4 et 5).



**Figure 27 :** Concentrations en Pb et Th en fonction des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des sédiments du site 144. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001).

La synthèse de Plank et Langmuir (1998) avait établi une origine principalement détritique pour le Th dans les sédiments océaniques. Cependant, ces mêmes auteurs ont mis en évidence des enrichissements en Th dans les sédiments provenant de zones à faible taux de sédimentation, dû à la précipitation du Th dans les oxydes de Fe-Mn (site DSDP 596 par exemple). Dans le cas du site 144, les concentrations en Mn sont faibles ( $< 0.1\%$ , tableau 1). Les sédiments du site 144 ne contiennent donc pas (ou très peu) de ces oxydes hydrogéniques, et l'abondance du Th est donc contrôlée par l'abondance de la fraction argileuse. Le comportement et l'origine du Pb dans les sédiments océaniques n'est en revanche que peu discuté dans la synthèse de Plank et Langmuir (1998) à cause du « manque de données de qualité » disponibles à cette époque. La figure 28 présente des données récentes de Pb et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans des sédiments océaniques, provenant d'environnements très différents (voir légende de la figure). Les données forment globalement une corrélation linéaire positive. Les

quelques échantillons du site 1149 montrant des enrichissements importants en Pb par rapport à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont des cherts et argilites enrichis en Mn ( $\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.1$ ).



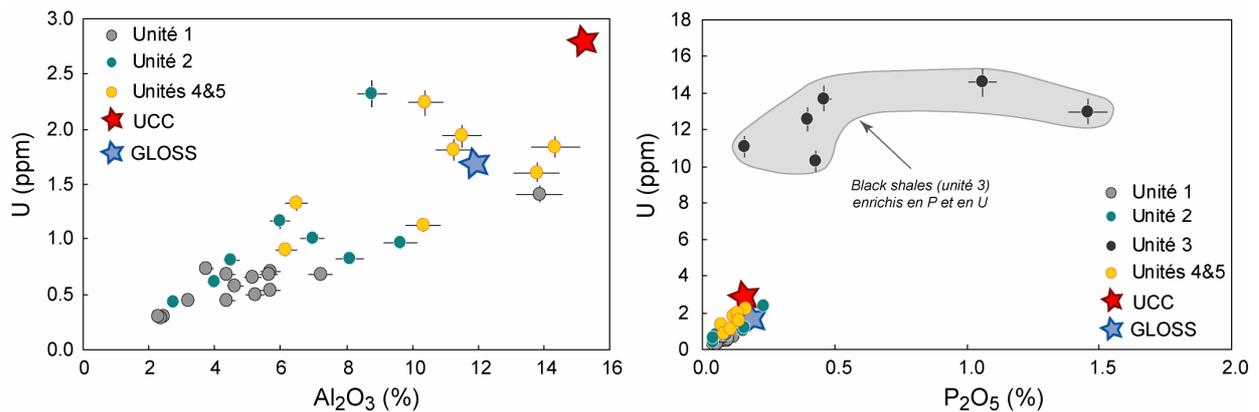
**Figure 28 :** Pb vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans des sédiments océaniques divers. Références : Site 1149 (bassin pacifique) : Plank et al. (2007) ; Site 266 (bassin australien-antarctique) : Vlastélic et al. (2005) et bassin Vocontien : Carpentier et al. (2004).

Malgré la base de données relativement restreinte ( $n = 90$ ), la tendance observée semble montrer que le Pb est associé à la phase détritique dans les sédiments, et ce dans des environnements très variés. Toutefois un enrichissement en Pb est observé dans les sédiments déposés dans des environnements à faible taux de sédimentation où le Pb précipite dans les oxydes hydrogéniques de Fe-Mn (voir argilites et cherts enrichis en Mn du site 1149). Les sédiments du site 596 analysés par Plank et Langmuir (1998) et Chan et al. (2006) dans lesquels les oxydes de Fe-Mn sont très abondants exhibent également des concentrations en Pb extrêmement élevées allant jusqu'à 860 ppm. Mais dans un but de clarté, ils n'ont pas été représentés dans la figure 28.

En conclusion, les éléments Th et Pb, tout comme les alcalins, sont associés à la fraction argileuse détritique dans les sédiments du site 144. Les concentrations en Pb et Th seront d'autant plus élevées que les teneurs en carbonate et silice pure seront basses dans le sédiment. Les unités lithologiques 4 et 5 sont globalement les plus riches en Pb et Th, alors que les unités 1 (à l'exception de l'échantillon 144-1) et 3, les plus carbonatées, sont les plus pauvres (tableau 1 et figure 27).

**U et black shales**

La figure 25 représentant les concentrations en U en fonction de la profondeur montre qu'il existe des variations très importantes des teneurs en U le long de la pile sédimentaire. A l'exception de l'unité 3, les concentrations varient de 0.28 à 2.32 ppm. L'unité 3 (black shales) montre un enrichissement très important avec des teneurs en U atteignant plus de 14 ppm (tableau 1). A l'échelle de la pile sédimentaire complète, le seul oxyde d'élément « majeur » avec lequel l'U semble être corrélé est le  $P_2O_5$ . Cependant, si les mêmes calculs sont effectués en excluant les échantillons appartenant à l'unité 3, les coefficients de corrélation entre U et  $Al_2O_3$  et U et CaO sont alors respectivement de 0.82 et -0.76. L'U semble donc d'origine largement détritique dans les unités 1, 2, 4 et 5. La figure 29 (gauche) illustre la relation entre U et  $Al_2O_3$  dans ces unités. Les unités 4 et 5 (les plus alumineuses) sont les plus riches en U, et l'unité 1, dans laquelle la composante biogénique domine, est la plus pauvre (mis à part l'échantillon 144-1).



**Figure 29 :** Concentrations en U en fonction des concentrations en  $Al_2O_3$  et  $P_2O_5$  des sédiments du site 144. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001).

La figure 29 (droite) présente les teneurs en U de l'ensemble des échantillons en fonction des concentrations en  $P_2O_5$ . L'unité 3 montre un clair enrichissement à la fois en P et en U qui justifie le coefficient de corrélation élevé entre ces deux éléments (tableau 6). Nous rappelons que les black shales (unité 3) forés au niveau du site 144 sont caractérisés par des teneurs élevées en matière organique (jusqu'à 30%), et des proportions variables mais globalement élevées en carbonate (Hayes et al., 1972). Les forages récents réalisés sur le plateau de Demerara (mission ODP 207) confirment les observations réalisées lors de la première mission (Erbacher et al., 2004). La présence de nodules phosphatés et de débris de poissons dans cette unité (Erbacher et al., 2004; Hayes et al., 1972) explique les teneurs élevées en

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La publication récente de Hetzel et al. (2006) sur la géochimie des sédiments forés lors de la mission 207 confirme pleinement les fortes teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et U dans les black shales, et ce sur l'ensemble des forages réalisés (teneurs en U allant jusqu'à 47 ppm).

Des concentrations élevées en U semblent être une caractéristique commune des sédiments riches en matière organique, et sont documentées pour des black shales d'âge et de provenances variés (Azah Abanda et Hannigan, 2006 ; Brumsack, 2006 ; Fisher et Wignall, 2001 ; Fisher et al., 2003 ; Lange et al., 1977 ; Lev et Filer, 2004). Cet enrichissement est dû aux conditions anoxiques régnant lors du dépôt de ces sédiments, et à la dépendance de la solubilité de l'U vis à vis des conditions redox. Lors de la diagenèse sous conditions réductrices, les sédiments riches en matière organique piègent l'U présent dans l'eau de mer, et ce dû à la réduction de l'U<sup>VI</sup>, soluble, en U<sup>IV</sup>, insoluble (Anderson et al., 1989 ; Klinkhammer et Palmer, 1991). Peu de données de concentrations en U dans les black shales Crétacé de l'Atlantique sont disponibles dans la littérature. A notre connaissance, en dehors des black shales du plateau de Demerara (ce travail et Hetzel et al., 2006), il n'existe qu'une seule publication rapportant des teneurs en U dans ce type de formation (Lange et al., 1977). Cette étude porte sur une séquence de black shales de 200 m d'épaisseur, d'âge Albien à Turonien inférieur, forée dans le bassin du Cap Vert lors de la mission DSDP 41. Ces black shales déposés en milieu profond (sous la CCD) montrent également des concentrations élevées en U avec des concentrations comprises entre 3.7 et 35 ppm (Lange et al., 1977).

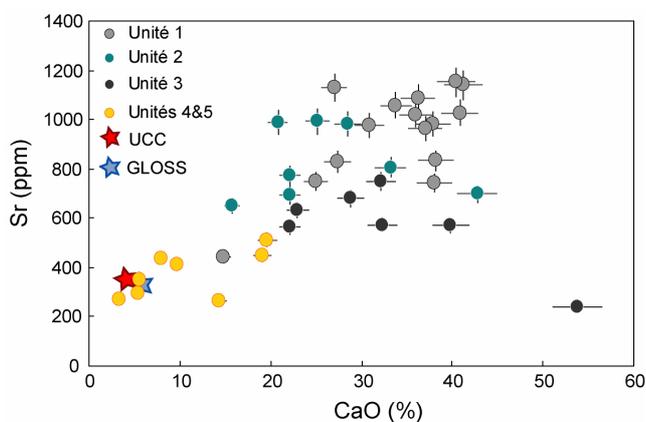
En conclusion, l'U contenu dans les sédiments du site 144 déposés sous conditions relativement oxydantes est associé à la composante détritique du sédiment, sa concentration dépendant alors de l'abondance de cette composante dans le sédiment. Les black shales (unité 3) du site 144 déposés sous conditions anoxiques sévères lors des OAE 2 et 3 (cf chapitre 1) sont enrichis en U, ce qui semble être une caractéristique commune de ce type de roche.

### ***Alcalino- terreux : Ba et Sr***

#### ***Sr***

Les concentrations en Sr des sédiments du site 144 varient de 237 à 1150 ppm, et l'unité 1 montre les concentrations les plus élevées alors que les unités 4 et 5 ont les plus basses teneurs (tableau 1 et figure 25). D'après la synthèse de Plank et Langmuir (1998), le Sr est présent dans la composante détritique, il est peu abondant dans les sédiments biogéniques siliceux (tableau 7) et il est de manière générale associé aux carbonates, par substitution avec le Ca. Le coefficient de corrélation entre le Sr et CaO n'est cependant que de 0.56 (tableau 6).

Cette corrélation certes positive mais montrant une certaine dispersion est illustrée dans la figure 30.



**Figure 30** : Concentrations en Sr en fonction des concentrations en CaO des sédiments du site 144. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001).

La grande majorité des échantillons du site 144 ont des concentrations en Sr largement supérieures à celle du GLOSS et de l'UCC (figure 30). Seules les concentrations les plus basses mesurées le long de la pile, dans les sédiments riches en argiles des unités 4 et 5 sont comparables à celles de l'UCC et du GLOSS.

### **Ba**

Les teneurs en Ba évoluent fortement le long de la pile sédimentaire forée au site 144 (tableau 1, figure 25). Deux « pics » de Ba ont été détectés, un à la base de l'unité 2, et un autre à la base de l'unité 5. Les analyses réalisées récemment sur les échantillons récoltés lors de la mission 207 confirment l'existence de fortes concentrations en Ba à la base de l'unité 2 (Hetzl et al., 2006), les horizons profonds de l'unité 5 n'ayant pas été atteint lors de cette mission. En dehors de ces 2 pics, ce sont les unités 1 et 2 qui sont les plus riches en Ba, avec des concentrations généralement supérieures à celles de l'UCC (tableau 7). Au vu des coefficients de corrélation présentés dans le tableau 6, le Ba ne semble être associé à aucun élément majeur en particulier (même en excluant les deux échantillons extrêmement riches en Ba du calcul). La synthèse de Plank et Langmuir (1998) avait précédemment indiqué que le Ba n'était pas systématiquement associé à un type de lithologie donné et nos observations concernant le site 144 vont dans le même sens.

Une partie du Ba contenu dans les sédiments océaniques provient des produits d'altération de la croûte continentale (Plank et Langmuir, 1998), mais les sédiments déposés dans des régions à forte productivité biologique montre généralement un large excès de Ba (Dymond et al., 1992 ; Schmitz, 1987), sous forme de baryte biogénique. Ainsi, les unités lithologiques 4 et 5, les plus pauvres en débris d'organismes, sont aussi les plus pauvres en Ba (à l'exception du pic de Ba à la base de l'unité 5), alors que les unités 1 et 2 contenant des proportions importantes de fossiles carbonatés et siliceux (cf chapitre 1) exhibent les concentrations en Ba les plus élevées, reflétant la présence importante de baryte d'origine biogénique.

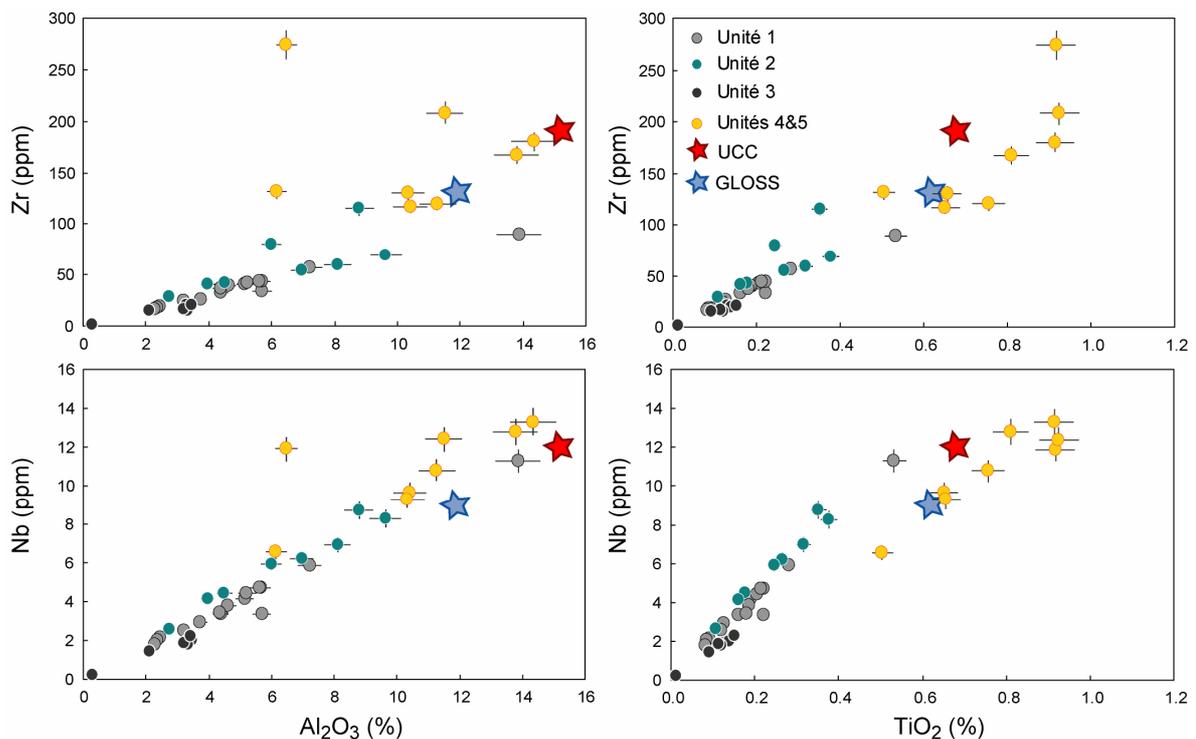
Dans les sédiments riches en matière organique, les sulfates sont réduits, et la baryte (sulfate de Ba) est dissoute, le Ba est mobilisé (Eagle et al., 2003; McManus et al., 1998), et généralement de la baryte authigénique précipite au sommet de la zone de réduction des sulfates, formant ainsi des fronts de baryte diagénétique au dessus ou au sein même de ces couches riches en matière organique (Bréhéret et Brumsack, 2000 ; Torres et al., 1996). Hetzel et al. (2006) proposent ce modèle de formation pour le niveau enrichi en Ba situé à la base de l'unité 2 (figure 25), les black shales, déposés sous condition réductrice, représentant la source de Ba. Les unités 4 et 5 contiennent également de la matière organique, en quantité cependant bien moindre que dans l'unité 3 (jamais plus de 5%). Néanmoins, un milieu de dépôt relativement mal oxygéné est suggéré pour ces unités (Erbacher et al., 2004 ; Hayes et al., 1972). Il est donc probable que le pic de Ba détecté au sein de l'unité 5 (figure 25) soit aussi lié à des phénomènes de dissolution – précipitation de baryte dépendants des conditions redox.

#### ***Eléments à forte valence (HFSE) : Zr, Nb, Hf, Ta***

Les coefficients de corrélation entre les concentrations en Nb-Ta et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont positifs et très élevés ( $>0.94$ , tableau 6). En revanche, ces mêmes coefficients sont plus faibles entre Zr-Hf et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 0.74$ , tableau 6), et l'élément avec lequel Zr et Hf sont le mieux corrélés est le Ti ( $r \sim 0.95$ ), comme le laissait présager les variations de concentration parallèles de Zr et Ti le long de la pile (figure 25). Les coefficients de corrélation entre les concentrations des 4 éléments Z, Nb, Ta, Hf et le CaO sont très bas ( $< - 0.79$ , tableau 6). Les sédiments biogéniques ont des teneurs très basses en HFSE par rapport à la croûte continentale (tableau 7). Ces observations suggèrent donc une origine largement détritique des HFSE dans les sédiments du site 144. Les variations de concentration observées le long de la pile

sédimentaire sont largement dues aux variations des proportions relatives de la composante détritique et de la composante biogénique (pauvre en HFSE). La synthèse de Plank et Langmuir (1998) avait abouti aux mêmes conclusions quant à l'origine des HFSE dans les sédiments océaniques.

La figure 31 illustre les concentrations en Zr et Nb en fonction des concentrations en  $Al_2O_3$  et  $TiO_2$ . Les concentrations en Zr et Nb forment une corrélation linéaire positive avec les concentrations en  $Al_2O_3$ , cependant les données montrent une dispersion plus importante avec le Zr, en accord avec les coefficients calculés (tableau 6). Alors que les échantillons des unités 1 et 3 et la majorité des échantillons de l'unité 2 forment un alignement quasi parfait, 2 échantillons de l'unité 2 et ceux des unités 4 et 5 montrent un enrichissement en Zr et sortent de la tendance générale. En revanche, la corrélation entre Nb et  $Al_2O_3$  est parfaitement linéaire, et seul un échantillon de l'unité 5 sort légèrement de la tendance.



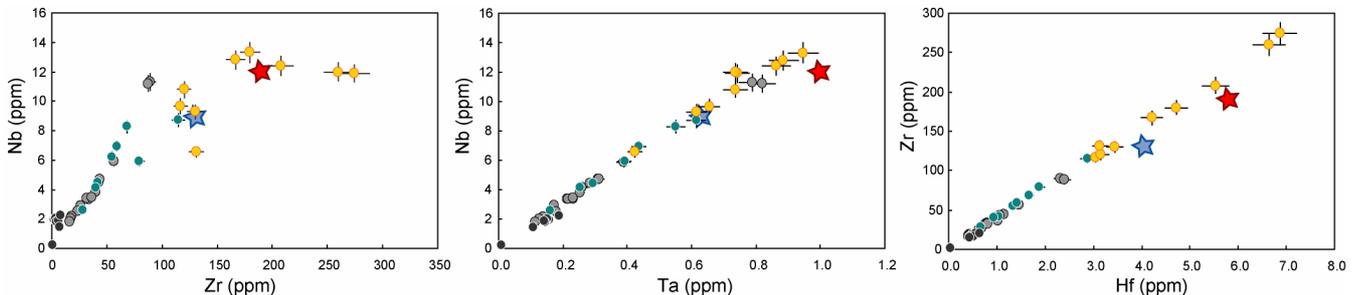
**Figure 31:** Concentrations en Zr et Hf en fonction des concentrations en  $Al_2O_3$  et  $TiO_2$  des sédiments du site 144. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001).

Les concentrations en Zr et  $TiO_2$  forment une forte corrélation linéaire positive illustrant bien le fort coefficient de corrélation calculé entre ces deux éléments. Le Nb et  $TiO_2$  sont également liés par une forte relation linéaire. Cependant, les échantillons des unités 4 et 5 montrent un léger excès de Ti par rapport au Nb, qui les décalent légèrement de la tendance

générale. L'enrichissement en Ti dans les unités 4 et 5 par rapport à l'Al avait été mis en évidence dans la section 1.1.4, et avait été attribué à la présence de minéraux lourds titanifères dans ces deux unités contenant des proportions importantes de quartz détritique.

Au vu de la relation entre les concentrations en  $Al_2O_3$  et en Nb, le budget du Nb dans les sédiments du site 144 semble être majoritairement contrôlé par l'abondance de la phase détritique argileuse (ou éventuellement par des minéraux accessoires associés aux argiles). De même, au vu de la relation entre Zr et  $Al_2O_3$ , le budget du Zr (et du Ti) est contrôlé par l'abondance de la phase argileuse dans les unités 1 et 3 et dans la plupart des échantillons de l'unité 2, mais la présence de minéraux lourds contenant du Zr dans les unités 4 et 5 et probablement dans 2 échantillons de l'unité 2 crée un large excès de Zr.

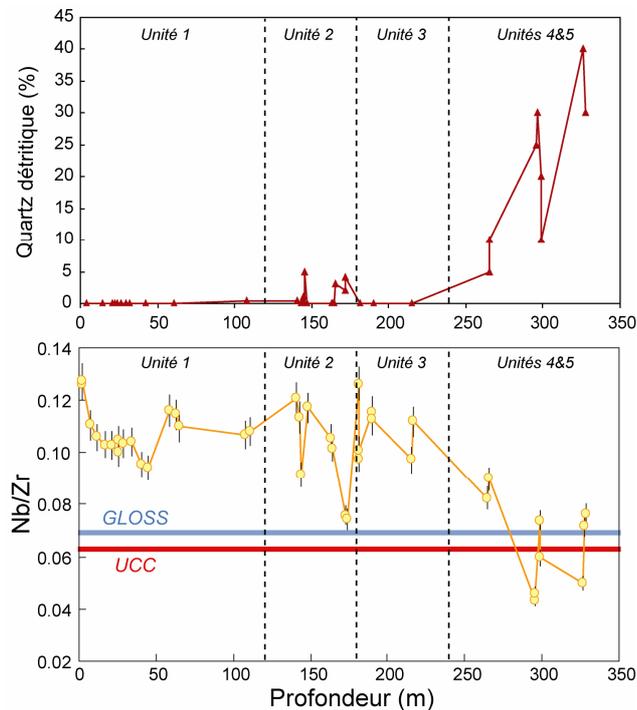
Ce découplage entre le Zr et le Nb est illustré dans la figure 32 (gauche). Les sédiments des unités 1, 3 et la plupart de ceux de l'unité 2 s'alignent le long d'une droite dont la pente est relativement forte, les variations de concentrations étant liées à l'effet de dilution par la composante biogénique. Ce groupe d'échantillons montre un déficit évident de Zr par rapport à l'UCC et au GLOSS. Les échantillons des unités 4 et 5 ainsi que deux sédiments de l'unité 2 exhibent un large excès de Zr par rapport au Nb.



**Figure 32 :** Nb vs Zr, Nb vs Ta, et Zr vs Hf dans les sédiments du site 144. Même légende que dans la figure 31. Le rapports Nb/Ta et Zr/Hf moyen sont respectivement de 14.9 et 38.9.

Les variations du rapport Nb/Zr, ainsi que de la teneur en quartz détritique des sédiments le long de la pile forée au niveau du site 144 sont représentées dans la figure 33. Le long des unités 1, 2 et 3, le rapport Nb/Zr est compris entre 0.09 et 0.13, à l'exception des deux échantillons provenant de la base de l'unité 2. Ces rapports sont largement supérieurs aux rapports Nb/Zr du GLOSS et de l'UCC (figure 33). Dans les unités 4 et 5, et dans les échantillons de la base de l'unité 2, les rapports varient entre 0.04 et 0.09. Une excellente correspondance peut être observée entre les « pics » d'abondance de quartz détritique et la chute des rapports Nb/Zr. L'association quartz détritique et minéraux lourds a déjà été

discutée dans la section 1.1.4, et ce fractionnement des éléments Nb et Zr permet de spéculer sur la nature de ces minéraux lourds.



**Figure 33 :** Comparaison entre les variations du pourcentage de quartz détritique des sédiments du site 144 (Hayes et al., 1972) et les variations du rapport Nb/Zr.

Les minéraux titanifères les plus courants sont le rutile, l'ilménite et le sphène. Ces trois minéraux exhibent des concentrations relativement élevées en Nb-Ta et Zr-Hf. Le rutile est un minéral généralement plus riche en Nb qu'en Zr, et Zack et al. (2002) ont publié des analyses ponctuelles sur rutile (n=11) et les rapports Nb/Zr varient de 0.7 à 19. L'ilménite a un rapport Nb/Zr d'environ 0.5 (données non publiées de C. Chauvel). De même, les analyses ponctuelles de sphène publiées par Jung et Hellebrand (2007) donnent des rapports Nb/Zr élevés variant de 1.5 à 22 (n=12). Ces 3 minéraux titanifères ne peuvent donc être en aucun cas responsables, à eux seuls, d'un enrichissement en Ti associé à une baisse du rapport Nb/Zr, puisque les rapports Nb/Zr dans ces trois minéraux sont très largement supérieurs aux rapports mesurés dans les unités 1 à 3 du site 144 (figure 33). Seule la présence de zircon, dont le rapport Nb/Zr est très bas ( $< 0.001$ , données non publiées de C. Chauvel), peut expliquer l'augmentation des teneurs en Zr, associée à la baisse du rapport Nb/Zr dans les unités 4 et 5 et dans la base de l'unité 2. Ainsi le cortège de minéraux lourds contient forcément un minéral titanifère (rutile, sphène ou ilménite) responsable de l'excès en Ti par

rapport à l'Al observé dans ces unités mais contient également du zircon qui tend à faire considérablement baisser le rapport Nb/Zr global de ce cortège.

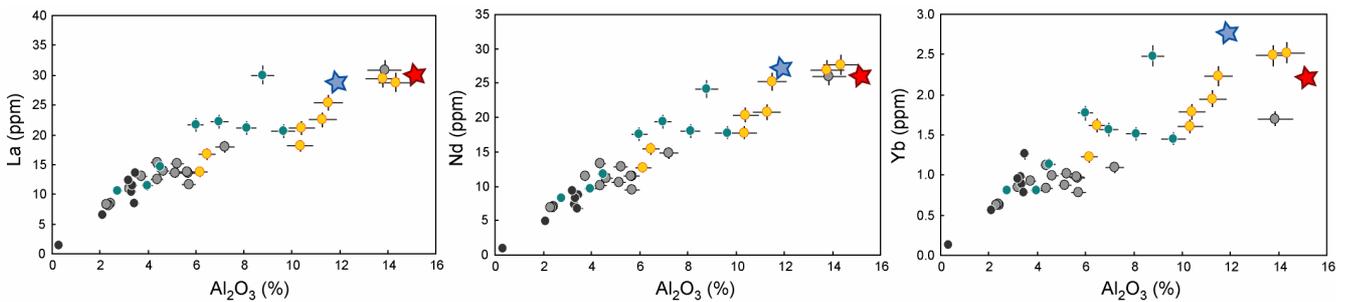
Les paires Nb-Ta et Zr-Hf exhibent en revanche des corrélations parfaites (figure 32 et tableau A-3) illustrant la constance générale des rapports Nb/Ta et Zr/Hf dans les sédiments du site 144. Le rapport Nb/Ta moyen est de  $14.9 \pm 1.8$  et le rapport Zr/Hf de  $38.9 \pm 1.9$ , en accord avec les chiffres affichés par Plank et Langmuir (1998) dans leur synthèse sur les sédiments océaniques et en accord également avec la gamme de rapports Zr/Hf rapportée par David et al. (2000) dans des roches d'origine continentale.

En conclusion, les HFSE, sont tout comme les alcalins, le Th et le Pb largement d'origine détritique dans les sédiments du site 144, et la composante biogénique ne fait que diluer les HFSE sans en modifier les rapports (figure 32). De ce fait, les unités 4 et 5, et une partie de l'unité 2 sont les plus riches en HFSE alors que les unités 1 et 2, à dominante biogénique sont les plus pauvres (figures 31 et 32). La composante détritique est essentiellement composée d'argiles dans les unités 1 à 3 (à l'exception de la base de l'unité 2) et cette composante, contrôlant le budget des HFSE dans ces unités est caractérisée par un rapport Nb/Zr plus élevé que celui du GLOSS et de l'UCC traduisant un déficit de Zr (figures 31 à 33). Les unités 4 et 5 ainsi que la base de l'unité 2 contiennent également des argiles mais aussi des minéraux lourds associés aux niveaux riches en quartz détritique. La présence de ces minéraux lourds se traduit par un excès de Ti, de Zr et d'Hf que seule l'association d'un minéral titanifère et de zircon est capable de produire.

Le fait que la composante argileuse exhibe un rapport Nb/Zr plus élevé que l'UCC, traduisant un déficit de Zr (et d'Hf) par rapport à la croûte continentale peut être attribué au maintenant célèbre « effet zircon » décrit par Patchett et al. (1984). Ces auteurs ont mis en évidence un fractionnement entre les terres rares et l'Hf (+Zr) dans les processus couplant érosion de la croûte continentale et transport des sédiments vers les océans lié à la résistance du zircon à l'altération chimique. Ce processus semble également affecter les HFSE en découplant Nb (et Ta) de Zr (et Hf). La séquestration des zircons dans les milieux de dépôt à forte énergie (généralement près des continents) conduit à une augmentation du rapport Nb/Zr, tout comme le rapport REE/Hf (Patchett et al., 1984), dans les sédiments fins déposés dans les zones plus calmes (généralement dans les plaines abyssales)

**Terres rares :**

Les concentrations en terres rares montrent de larges variations le long de la pile sédimentaire forée au niveau du site 144, globalement parallèles aux variations des teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figures 24). Cette première approximation est confirmée par les coefficients de corrélation relativement élevés entre les concentrations en terres rares et celles en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , variant de 0.97 pour le Ce à 0.87 pour le Lu (tableau 6). La figure 34 présente les concentrations en La, Nd et Yb en fonction des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et illustre la forte corrélation qui les lie entre elles. Ces observations semblent donc suggérer un mélange binaire apparent entre la composante détritique, riche en terres rares et la composante biogénique, relativement pauvre en terres rares. Les unités 1 et 3, les plus carbonatées sont globalement les plus pauvres en terres rares alors que les unités 4 et 5 ainsi que les échantillons les plus alumineux de l'unité 2 sont les plus riches.



**Figure 34 :** Concentrations en terres rares (La, Nd et Yb) en fonction des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des sédiments du site 144. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001).

Avant de poursuivre la discussion sur la composition en terres rares des sédiments du site 144, il nous semble nécessaire d'effectuer quelques rappels généraux sur la distribution des terres rares dans les sédiments océaniques. Le budget des terres rares dans les sédiments déposés dans des milieux où le taux de sédimentation est relativement élevé va être dominé par le matériel détritique (Plank et Langmuir, 1998). Les spectres de REE de ce type de sédiments sont donc largement influencés par les terrains sources et les variations de concentration en terres rares sont principalement dues à la dilution du matériel détritique par le matériel biogénique *relativement* pauvre en terres rares (hors phosphates).

En revanche, dans les milieux à faible taux de sédimentation, les sédiments peuvent être considérablement enrichis en terres rares provenant de l'eau de mer. En effet, ces sédiments contiennent des proportions importantes d'oxyde de Fe-Mn et de phosphates d'origine

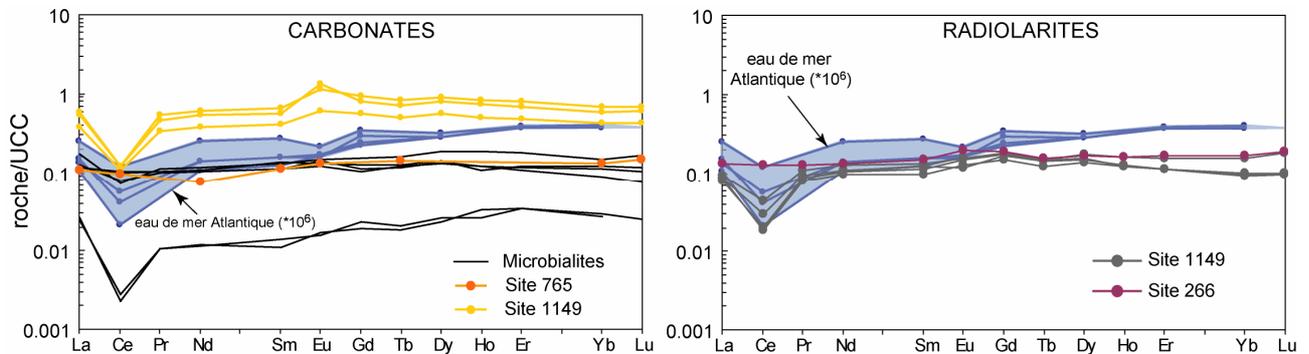
biologique et ces deux types de matériaux sont riches en REE. Les oxydes de Fe-Mn piègent les terres rares lors de leur précipitation et exhibent généralement des anomalies positives en Ce. Les terres rares sont trivalentes et alors relativement solubles dans l'eau de mer, mais le  $Ce^{3+}$  peut être oxydé en  $Ce^{4+}$ , insoluble, qui précipite alors préférentiellement dans les minéraux authigéniques et laisse alors une eau de mer exhibant une anomalie négative en Ce (Elderfield et Greaves, 1981; Piper, 1974). Elderfield et Greaves (1981) ont cependant montré que la diagenèse pouvait modifier la composition des nodules et encroûtements de Fe-Mn, leur faisant alors perdre leur anomalie positive en Ce. Les débris de poissons phosphatés s'enrichissent en terres rares lors de leur exposition à l'eau de mer et piègent alors les REE dissoutes, héritant ainsi de l'anomalie négative en Ce de l'eau de mer (Elderfield et Pagett, 1986; Staudigel et al., 1985; Trotter et Eggins, 2006; Wright et al., 1984). Toyoda et al. (1990) ont mis en évidence une forte corrélation linéaire positive entre les concentrations en REE et en  $P_2O_5$  dans les argilites pélagiques du Pacifique (~ 140 échantillons) montrant ainsi le contrôle important du budget des REE par les débris phosphatés dans les sédiments océaniques profonds. Dans les milieux à faible taux de sédimentation, favorisant la concentration d'oxyde de Fe-Mn et de phosphates, le type de l'anomalie en Ce et sa taille vont dépendre des proportions relatives de ces deux composantes (Plank et Langmuir, 1998).

Afin de continuer à familiariser le lecteur avec la composition en terres rares des sédiments océaniques nous présentons dans un tableau similaire au tableau 7 les concentrations en terres rares dans des sédiments biogéniques « purs » (tableau 8) ainsi que des spectres de terres rares de ces mêmes sédiments (figure 35) et de quelques exemples de sédiments riches en phosphates et/ou oxydes de Fe-Mn, tirés de la littérature (figure 36). Nous continuerons à employer le qualificatif « biogénique » pour parler du carbonate de calcium et de la silice, mais ce terme ne prendra pas en compte les phosphates, même s'ils sont d'origine biogénique. Les concentrations en terres rares des « pôles purs » biogéniques carbonatés et siliceux sont très variables. Elles sont certes généralement plus faibles que l'UCC, mais certains échantillons, notamment, les carbonates du site 1149, exhibent des concentrations plus élevées que l'UCC (tableau 8). Il est pourtant communément admis que le carbonate de calcium, et la silice biogénique sont pauvres en terres rares (Elderfield et Greaves, 1981; Palmer, 1985; Plank et Langmuir, 1998; Plank et Ludden, 1992; Toyoda et al., 1990). Les spectres de terres rares de ces « pôles purs » sont présentés dans la figure 35 et comparés à la composition de l'eau de mer atlantique. Les spectres des sédiments biogéniques sont globalement similaires à ceux de l'eau de mer et exhibent des anomalies négatives en Ce pour la plupart, mais mis à part les deux microbialites étudiés par

Localisation	Carbonates				Radiolarites		UCC
	site ODP 1149	site ODP 765	Australie	Europe	Site ODP 1149	Site DSDP 266	
Nature	boue carbonatée	boue carbonatée	carbonate - stromatolites	carbonate microbien	boue à radiolaire	boue à radiolaire (± CaCO <sub>3</sub> )	
nombre d'échantillons	3	1	6	6	4	1	
reference	1	2	3	4	1	5	<b>6</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.90 - 0.98	0.69		0.02 - 0.98	0.24 - 0.91	0.87	
<b>La</b>	11.5 - 17.7	3.3	3.59 - 10.3	0.74 - 5.24	2.38 - 2.81	3.92	<b>30</b>
<b>Ce</b>	6.85 - 7.76	6.1	6.39 - 21.9	0.15 - 6.59	1.20 - 2.84	8.22	<b>64</b>
<b>Pr</b>	2.4 - 3.80		0.69 - 2.84	0.07 - 0.80	0.56 - 0.77	0.89	<b>7.1</b>
<b>Nd</b>	10.0 - 16.2	2.0	2.62 - 11.6	0.30 - 3.01	2.46 - 3.33	3.38	<b>26</b>
<b>Sm</b>	1.84 - 3.01	0.50	0.53 - 2.42	0.05 - 0.61	0.43 - 0.59	0.66	<b>4.5</b>
<b>Eu</b>	0.53 - 1.19	0.12	0.16 - 0.79	0.01 - 0.13	0.10 - 0.14	0.17	<b>0.88</b>
<b>Gd</b>	2.18 - 3.64		0.08 - 0.38	0.07 - 0.58	0.56 - 0.68	0.72	<b>3.8</b>
<b>Tb</b>	0.33 - 0.54	0.09	0.59 - 2.30	0.01 - 0.10	0.08 - 0.09	0.10	<b>0.64</b>
<b>Dy</b>	1.95 - 3.23		0.44 - 2.37	0.08 - 0.65	0.48 - 0.60	0.59	<b>3.5</b>
<b>Ho</b>	0.40 - 0.68		0.08 - 0.52	0.02 - 0.15	0.10 - 0.13	0.13	<b>0.8</b>
<b>Er</b>	1.11 - 1.83		0.20 - 1.48	0.07 - 0.41	0.26 - 0.35	0.39	<b>2.3</b>
<b>Yb</b>	0.94 - 1.53	0.29	0.15 - 1.53	0.04 - 0.33	0.21 - 0.35	0.37	<b>2.2</b>
<b>Lu</b>	0.14 - 0.22	0.05	0.02 - 0.25	0.01 - 0.05	0.03 - 0.06	0.06	<b>0.32</b>
<b>Y</b>	15.7 - 26.1		2.63 - 14.4	1.01 - 3.06	3.71-5.18	5.03	<b>22</b>
<b>Ce/Ce*</b>	0.22-0.30		0.92-0.98	0.12-0.96	0.25-0.46	1.03	

**Tableau 8 :** Concentrations en terres rares mesurées dans des échantillons de sédiments biogéniques et estimation de la moyenne de la croûte continentale supérieure (UCC). Mêmes références que celles du tableau 7.

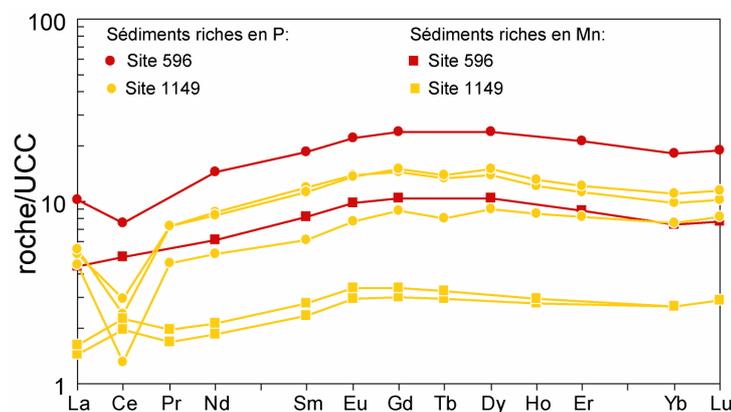
Olivier et Boyet (2006) les plus pauvres en REE, les spectres ne présentent pas le léger enrichissement en terres rares lourdes (HREE) par rapport aux légères (LREE) typique de l'eau de mer (figure 35). Les concentrations sont généralement inférieures à 10 fois celles de l'UCC à l'exception des carbonates du site 1149 qui exhibent des concentrations quasiment aussi élevées que l'UCC (à l'exception bien sûr du Ce).



**Figure 35 :** Spectres de terres rares de quelques « pôles purs biogéniques » (cf tableau 8), normalisées à l'UCC (McLennan, 2001). Les concentrations en REE de l'eau de mer de l'Atlantique proviennent d'échantillons d'eau prélevés entre 1500 et 4500 m de profondeur et la teneur en REE augmente avec la profondeur. Elles sont tirées de Elderfield et Greaves (1982).

Cette grande variabilité peut s'expliquer par le fait que la majorité de ces échantillons ne représente en réalité pas des pôles purs carbonatés ou siliceux. Les deux microbialites les plus pauvres en REE se rapprochent chimiquement du « pôle pur », les concentrations en  $Al_2O_3$ , en MnO et  $P_2O_5$  sont inférieures à 0.05% (Olivier et Boyet, 2006) et les spectres de ces deux échantillons sont similaires à ceux de l'eau de mer. En revanche les autres échantillons contiennent de très faibles quantités de matériel détritique, d'oxydes de Fe-Mn ou de phosphates. Et, si l'on considère les deux microbialites comme représentatives du pôle pur carbonaté, au vu de leurs concentrations en REE (~ 100 fois inférieures à celles de l'UCC), même une très faible quantité d'argiles, d'oxydes de Fe-Mn et surtout de phosphates, dont les teneurs en REE peuvent être 10 à 100 fois supérieures à celles de l'UCC (Staudigel et al., 1985 ; Elderfield et Pagett, 1986), va considérablement modifier leur composition en REE.

Pour finir, quelques spectres de REE de sédiments déposés dans des zones à taux de sédimentation faibles, riches en phosphates et/ou oxydes de Fe-Mn sont présentés dans la figure 36. Tous ces sédiments sont enrichis en terres rares par rapport à l'UCC. Les deux sédiments riches en Mn du site 1149, sont les plus pauvres en  $P_2O_5$  et exhibent les teneurs en REE les plus basses (2 à 3 fois celles de l'UCC), et leur forte anomalie positive en Ce reflète leur fort rapport MnO/ $P_2O_5$  (> 6).



**Figure 36 :** Spectres de terres rares de quelques sédiments océaniques riches en P et/ou Mn, normalisés à l'UCC (McLennan, 2001). Les données proviennent de Plank et Langmuir (1998) pour le site 596 et de Plank et al. (2007) pour le site 1149. Les échantillons riches en P ont des teneurs en  $P_2O_5$  comprises entre 1.2 et 3% (contre 0.16% pour l'UCC) avec des rapports  $MnO/P_2O_5 < 1.3$ . Les échantillons riches en Mn ont des teneurs en MnO comprises entre 1.7 et 3% (contre 0.08% pour l'UCC) avec des rapports  $MnO/P_2O_5 > 3$ .

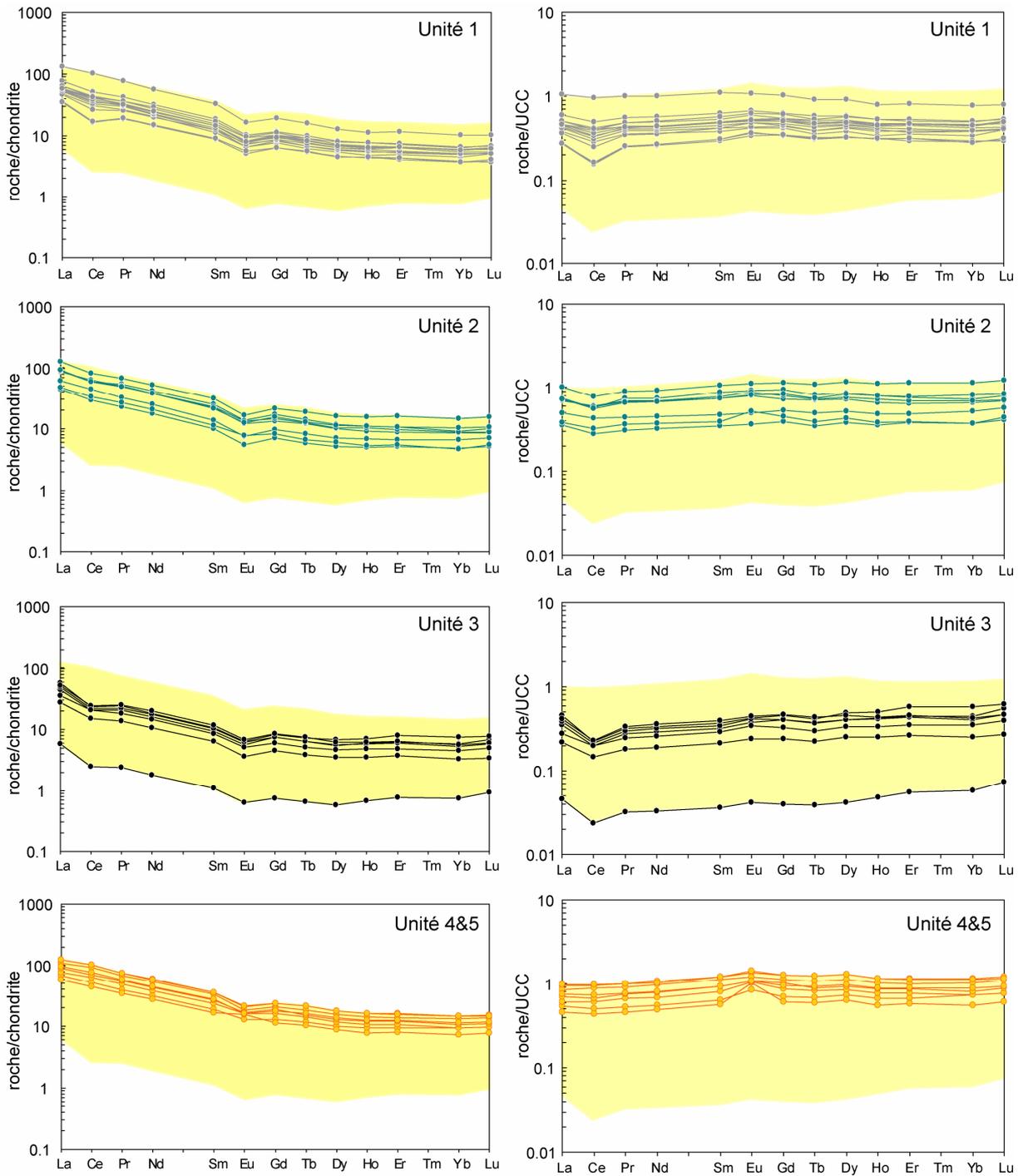
Les sédiments riches en  $P_2O_5$  sont les plus riches en REE, ont des rapports  $MnO/P_2O_5$  bas et ont hérité de l'anomalie négative en Ce de l'eau de mer. L'échantillon riche en Mn (MnO = 2.5%, Plank et Langmuir, 1998) du site 596 n'exhibe pas d'anomalie en Ce probablement grâce à un rapport  $MnO/P_2O_5$  intermédiaire (~ 3) où l'anomalie positive en Ce portée par les

oxydes de Fe-Mn est compensée par l'anomalie négative des phosphates. Enfin nous remarquons une forme légèrement « en cloche » des spectres des échantillons riches en  $P_2O_5$ , avec un enrichissement relatif en MREE, caractéristique de certains phosphates biogéniques (Plank et Langmuir, 1998 ; Trotter et Eggins, 2006).

#### ***Spectre de REE des échantillons du site 144***

Les spectres de terres rares, normalisées aux chondrites et à l'UCC, des sédiments du site 144 groupés par unité lithologique sont présentés dans la figure 37. Les spectres normalisés aux chondrites montrent un enrichissement progressif des terres rares lourdes aux terres rares légères avec des teneurs en La variant de 6 à 130 fois la valeur chondritique. Les spectres présentent pour la plupart des anomalies négatives en Eu, et des anomalies négatives en Ce relativement bien prononcées dans les unités 1 et 3.

Lorsque les concentrations en terres rares sont normalisées à celles de l'UCC, nous observons des spectres relativement plats, à l'exception des anomalies négatives en Ce mieux prononcées qu'avec la normalisation aux chondrites. Les concentrations en La varient de 0.04 à 1 fois la valeur moyenne crustale et les échantillons les plus carbonatés sont les plus pauvres en terre rares (unité 1 et 3 globalement). La dilution du matériel détritique riche en terres rares par la composante biogénique semble donc être le facteur dominant la variabilité des concentrations en terres rares dans les sédiments du site 144. Les teneurs en MnO sont inférieures à celles de l'UCC et, à l'exception des black shales (unité 3), il en est de même pour les teneurs en  $P_2O_5$ , il est donc normal que nous n'observions pas d'enrichissement en REE associé à la concentration de phosphate ou d'oxyde de Fe-Mn. Par contre le fait que les black shales soient pauvres en REE, malgré leur teneur élevée en  $P_2O_5$  (jusqu'à 1.46%, tableau 1) est surprenant. Ce paradoxe peut être expliqué par le taux de sédimentation relativement élevé lors du dépôt des black shales. Celui-ci a été estimé à 0.4 cm/ka lors de la mission DSDP 14 (Hayes et al., 1972), et ce chiffre a été confirmé lors de la récente mission ODP 207 (Erbacher et al., 2004). Ce taux est 10 fois supérieur au taux de sédimentation moyen caractérisant les sédiments de la section albienne à miocène du site 1149 et les sédiments du site 596 (~ 0.04-0.05 cm/ka), enrichis en  $P_2O_5$  et MnO et en REE (figure 36).



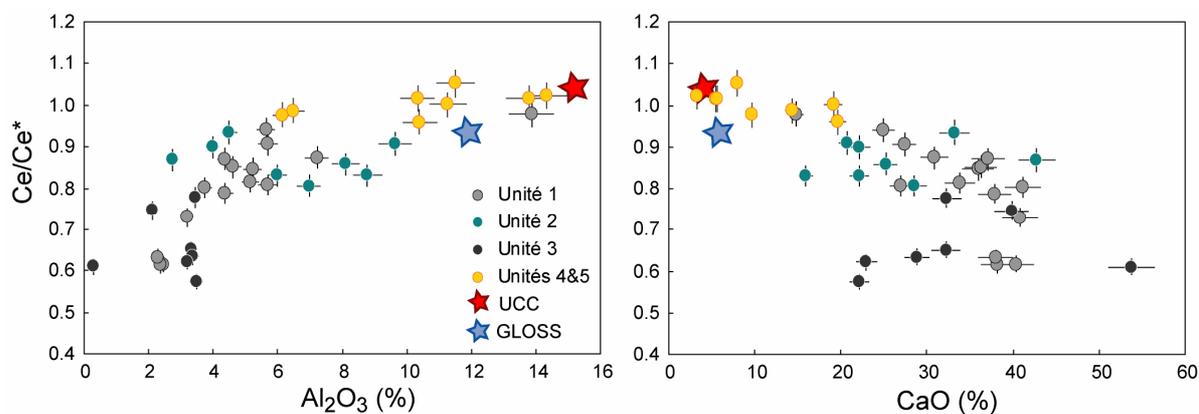
**Figure 37 :** Spectres de terres rares des sédiments du site 144, groupés par unité lithologique, normalisés à la chondrite C1 (Sun et McDonough, 1989) et à l'UCC (McLennan, 2001). Le champ de couleur jaune représente le champ de composition de l'ensemble des échantillons du site 144.

Or, Elderfield et Pagett (1986) ont montré dans leur étude portant sur des ichtyolithes provenant à la fois de milieux abyssaux, caractérisés par de faibles taux de sédimentation, et d'environnements de marges caractérisés par des taux de sédimentation plus élevés, que seuls les ichtyolithes abyssaux étaient fortement enrichis en REE. Un enrichissement en REE des

phosphates post mortem lors de la diagenèse précoce pendant l'exposition directe des phosphates à l'eau de mer avait été suggéré par Wright et al. (1984) et Staudigel et al. (1985) puis confirmé par Elderfield et Pagett (1986) et plus récemment par Trotter et Eggins (2006). Les travaux de Elderfield et Pagett (1986) montrent que l'enrichissement en REE dépend du temps de résidence des phosphates à l'interface eau – sédiments, puisque seuls les ichtyolithes déposés dans les zones à faibles taux de sédimentation sont enrichis en REE et les ichtyolithes provenant de marges, enfouis rapidement, sont pauvres en REE. Nous suggérons donc que le taux de sédimentation lors du dépôt des black shales étaient trop élevé pour permettre la concentration de REE dans les débris phosphatés pourtant abondants dans cette unité. Les faibles concentrations en REE dans cette unité (tableau 1, figures 34 et 37) reflètent l'abondance de carbonates et de matière organique, matériaux relativement pauvres en REE, diluant les REE associés au matériel détritique, en faible quantité dans cette unité.

### *Anomalies en Ce*

Les anomalies négatives en Ce sont d'autant mieux marquées que les sédiments sont pauvres en REE (figure 37). La figure 38 représente l'anomalie en Ce des sédiments du site 144 en fonction des concentrations en  $Al_2O_3$  et CaO.



**Figure 38 :** Anomalie en Ce (définie par  $Ce/Ce^* = 2 * Ce_n / (La_n + Pr_n)$  où n signifie normalisé à la chondrite C1 de Sun et McDonough (1989) en fonction des concentrations en  $Al_2O_3$  et CaO dans les sédiments du site 144. Si  $Ce/Ce^* > 1$ , une anomalie positive est observée et si  $Ce/Ce^* < 1$ , il s'agit d'une anomalie négative.

Il existe une relativement bonne corrélation positive entre les teneurs en  $Al_2O_3$  et l'anomalie en Ce ( $r = 0.78$ ), et une corrélation négative montrant une légère dispersion entre les teneurs en CaO et  $Ce/Ce^*$  ( $r = -0.67$ ). Cette relation suggère donc qu'il existe un lien étroit entre la teneur en carbonate des échantillons et la taille de l'anomalie négative en Ce. Les radiolaires

exhibent également des anomalies négatives en Ce (figure 35), héritées de l'eau de mer, et contribuent certainement à l'anomalie négative en Ce dans le sédiment. Néanmoins, elles sont relativement peu abondantes (cf chapitre 1) et leur rôle est probablement mineur. Nous avons tenté de modéliser simplement la relation entre CaO et Ce/Ce\* par un mélange binaire entre un pôle détritique théorique ayant la composition de l'UCC et un pôle carbonaté théorique ayant la composition de la microbialite de Olivier et Boyet (2006) se rapprochant le plus d'un pôle pur carbonaté théorique, exhibant une forte anomalie négative en Ce ( $Ce/Ce^* = 0.12$ ). Cette modélisation, certes simpliste, n'a pas reproduit la tendance observée. A anomalie en Ce équivalente, la concentration en CaO calculée est toujours bien plus élevée que dans l'échantillon naturel, suggérant que le pôle carbonaté choisi est trop pauvre en Ce et/ou a une anomalie négative en Ce trop faible.

#### ***Variations du La/Yb : effet de sources ?***

Au sein de chaque unité les spectres sont quasiment parallèles. Néanmoins il existe une variation sensible du rapport La/Yb le long de la pile, à peine détectable sur la figure 37. En effet, les rapports La/Yb varient de 12.7 à 18 dans l'unité 1, de 12 à 14.2 dans l'unité 2, de 10.5 à 13.1 dans l'unité 3 et enfin de 9.5 à 11.8 dans les unités 4 et 5, le rapport La/Yb a donc tendance à diminuer de manière irrégulière du sommet de la pile vers sa base. Ces variations du rapport La/Yb ne sont pas associées à des changements lithologiques majeurs, en effet il n'existe pas de corrélation entre le rapport La/Yb et les concentrations en  $Al_2O_3$  et CaO. Ces variations pourraient en revanche refléter des modifications de la composition de l'apport détritique, liées soit à un changement de source des sédiments détritiques et/ou à des variations dans la minéralogie de ces sédiments. Les faibles rapports La/Yb mesurés dans les unités 4 et 5 sont associés aux forts rapports Zr/ $Al_2O_3$  caractéristiques de ces unités et probablement liés à la présence de zircon. Le zircon est un minéral fortement enrichi en terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères et exhibe des concentrations élevées en HREE. Sa présence dans ces deux unités pourrait potentiellement expliquer les rapports La/Yb relativement faibles mesurés dans les échantillons de ces deux unités.

#### ***Calcul de la composition du pôle pur biogénique théorique***

Il nous a paru intéressant d'évaluer la composition en terres rares, ainsi que celle des autres éléments traces, du « pôle pur biogénique » qui correspondrait à une composante totalement dénuée d' $Al_2O_3$ , oxyde d'origine détritique dans les sédiments. Pour ce faire, nous avons réalisé pour chaque élément un diagramme de corrélation avec les concentrations en  $Al_2O_3$  et

tracé la droite de régression linéaire. L'ordonnée à l'origine obtenue (à  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0\%$ ) est considérée comme représentative de la concentration de l'élément considéré dans le pôle pur biogénique. Il s'agit bien sûr d'une approximation puisque la composition de la fraction détritique n'est pas totalement constante sur l'ensemble de la pile sédimentaire, cependant nous avons montré à plusieurs reprises que les variations de proportions relatives des composantes biogéniques et détritiques étaient le mécanisme dominant largement la variabilité de la composition des sédiments du site 144 et ce pour la grande majorité des éléments. Nous avons néanmoins décidé d'effectuer ce calcul en nous servant uniquement des unités 1 et 2. En effet, les sédiments des unités 3, 4 et 5 ont des compositions chimiques plus complexes, incluant un très large excès d'U dans les sédiments de l'unité 3, un excès d'HFSE par rapport à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les sédiments des unités 4 et 5. Le fait de prendre en compte ces sédiments dans les calculs risquait de masquer le signal simple de la « dilution » de la fraction détritique par la composante biogénique. Nous avons, en parallèle, calculé la composition du pôle pur biogénique en nous servant de l'ensemble des échantillons (en excluant les black shales pour l'U), et la différence entre les deux pôles calculés n'excède jamais 15%, mais c'est celle calculée avec les unités 1 et 2 (60% des échantillons) que nous considérons comme la plus fiable et qui est présentée dans le tableau 9.

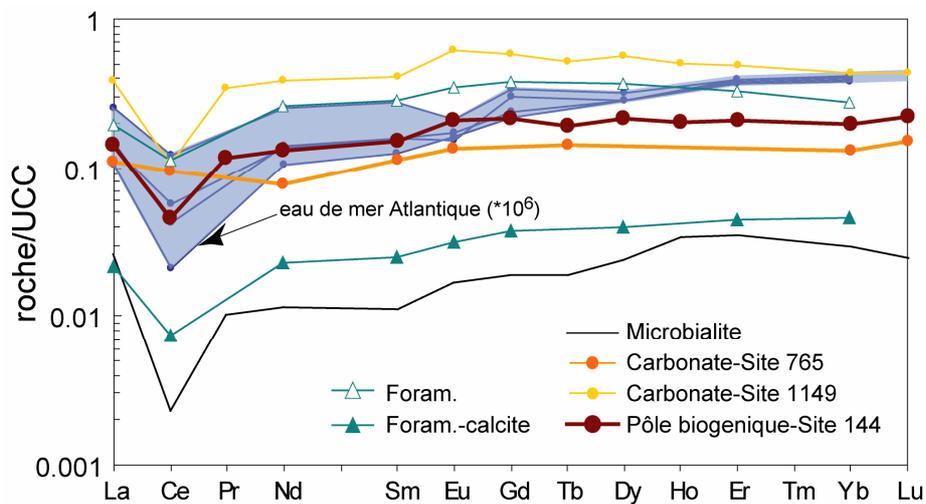
	Pôle biogénique	Pôle/UCC		Pôle biogénique	Pôle/UCC
	(ppm)			(ppm)	
<b>Li</b>	3.14	0.16	<b>Dy</b>	0.745	0.21
<b>Rb</b>	0	0	<b>Ho</b>	0.165	0.21
<b>Cs</b>	0	0	<b>Er</b>	0.477	0.21
<b>Ba</b>	nd	nd	<b>Yb</b>	0.435	0.20
<b>Sr</b>	nd	nd	<b>Lu</b>	0.073	0.23
<b>La</b>	4.21	0.14	<b>Y</b>	7.37	0.34
<b>Ce</b>	2.93	0.05	<b>Zr</b>	4.50	0.02
<b>Pr</b>	0.821	0.12	<b>Nb</b>	0	0
<b>Nd</b>	3.34	0.13	<b>Hf</b>	0.093	0.02
<b>Sm</b>	0.668	0.15	<b>Ta</b>	0	0
<b>Eu</b>	0.180	0.20	<b>Pb</b>	1.06	0.06
<b>Gd</b>	0.819	0.22	<b>Th</b>	0.434	0.04
<b>Tb</b>	0.118	0.18	<b>U</b>	0.098	0.04

**Tableau 9 :** Composition en éléments traces du « pôle biogénique pur » théorique des sédiments du site 144. « nd » signifie non déterminé. Les concentrations en éléments traces de ce pôle pur ont été divisées par les concentrations des mêmes éléments dans l'UCC de McLennan (2001), et les rapports sont présentés dans la colonne « Pôle/UCC ».

Les concentrations en Ba et Sr de ce pôle pur n'ont pas été déterminées (tableau 9) car les concentrations d'aucun de ces deux éléments ne sont liées de manière simple aux

concentrations en  $Al_2O_3$ . Les concentrations en alcalins, en HFSE, en actinides et en Pb sont très faibles dans le pôle biogénique calculé et le rapport entre les concentrations dans ce pôle et celles de l'UCC est inférieur à 0.06, à l'exception du Li (0.16). Ceci s'explique par le fait que le carbonate de calcium (dominant la composante biogénique des sédiments du site 144) et les radiolarites sont très pauvres, voir dénués de ces éléments et donc ne participent pas, ou très peu, au budget de ces éléments dans les sédiments du site 144.

En revanche, le pôle pur calculé exhibe des concentrations en terres rares et en Y relativement élevées, pouvant représenter jusqu'à 34% des concentrations de ces éléments dans l'UCC (tableau 9). Le spectre de terres rares de ce pôle est présenté dans la figure 39, et quelques exemples de spectres de carbonates « purs » (cf tableau 8) et de l'eau de mer atlantique ont été ajoutés pour comparaison. Le spectre du pôle biogénique est quasiment plat à l'exception d'une anomalie négative en Ce importante ( $Ce/Ce^* = 0.36$ ). Il est, de plus, parallèle aux spectres des carbonates des sites 1149 et 765, mis à part le fait que le carbonate du site 765 n'exhibe pas d'anomalie en Ce. Les concentrations calculées sont 5 à 20 fois supérieures à celles de la microbialite, 2 à 3 fois inférieures à celles du carbonate du site 1149 et enfin comparables à celles du carbonate du site 765, à l'exception de l'anomalie en Ce.



**Figure 39 :** Spectres de terres rares normalisés à l'UCC (McLennan, 2001) du pôle pur biogénique théorique des sédiments du site 144. Le spectre de la composition moyenne de foraminifère (foram.) de l'étude de Palmer (1985), ainsi que celui de la composition moyenne de la partie carbonatée de ces foraminifères (foram.-calcite) sont représentés (voir texte pour plus de détail). Enfin, les spectres de quelques exemples de carbonates et de l'eau de mer atlantique, tirés de la figure 35 sont ajoutés à titre de comparaison.

Les résultats de l'étude de la composition en terres rares des tests de foraminifères menées par Palmer (1985) sont présentés dans la figure 39. Les tests de foraminifères sont recouverts après la mort de l'organisme d'une « gangue » (ou « coating » en anglais) riche en Fe-Mn

authigénique. Palmer (1985) a analysé les tests avec la gangue associée et leur composition moyenne proposée est présentée dans la figure 39 et nommée « foram. » dans la légende. L'auteur de cette étude a également analysé la partie carbonatée des tests en éliminant chimiquement la gangue de Fe-Mn. La moyenne proposée par Palmer (1985) est nommée « foram.-calcite » dans la légende de la figure 39. Les concentrations en terres rares du pôle pur biogénique des sédiments du site 144 (qui nous le rappelons est largement dominé par les carbonates) sont légèrement inférieures aux concentrations moyennes en REE dans les tests de foraminifères. Elles sont par contre largement supérieures aux concentrations dans la fraction « carbonate pur » des foraminifères, qui s'apparentent plutôt à celles de la microbialite (figure 39). Palmer (1985) n'a pu analyser la gangue des tests de foraminifères, mais, a estimé, par calcul, les concentrations en terres rares dans les gangues et celles-ci sont très élevées, 10 à 30 fois supérieures aux concentrations dans l'UCC, et les spectres montrent de fortes anomalies négatives en Ce.

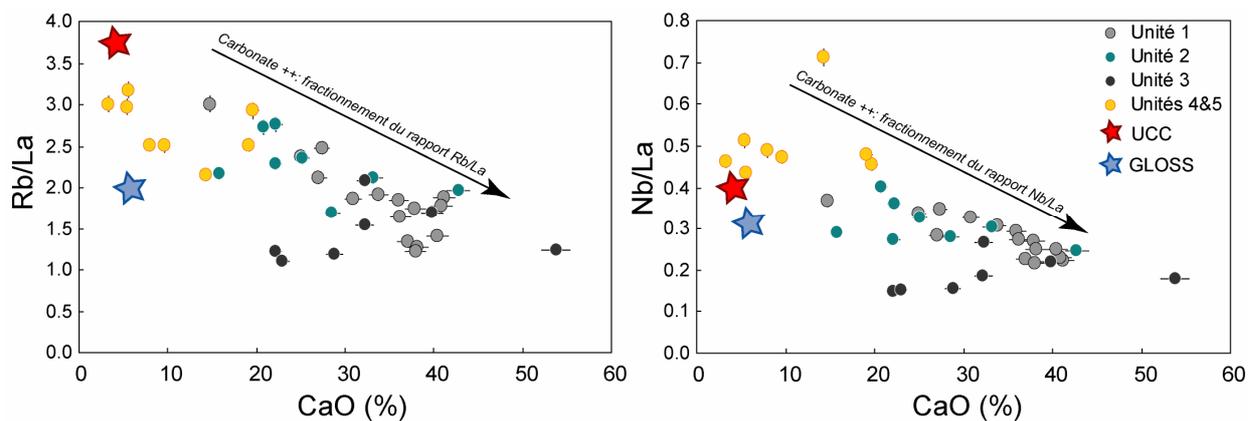
Ainsi même si, la calcite est très pauvre en terres rares, comme le laissent penser les travaux de Palmer (1985) ainsi que les analyses sur carbonate microbien « ultrapur » de Olivier et Boyet (2006), les gangues qui se développent à la mort de l'organisme, autour de sa coquille peuvent être considérablement enrichies en terres rares. Et, même si cette gangue, ne représente qu'une infime partie en terme de masse du test lui-même, elle peut élever d'un ordre de magnitude la concentration initiale en terres rares du test.

Les concentrations en terres rares du « pôle pur biogénique » calculé sont relativement élevées par rapport à celles escomptées d'après les analyses de carbonates purs de Palmer (1985) et Olivier et Boyet (2006). Soit cette relative richesse en REE de ce pôle reflète du carbonate de calcium ou des radiolarites avec des compositions en terres rares inhabituellement élevées, soit elle reflète la présence dans ce pôle non détritique d'un autre matériel non-détritique riche en terres rares. Les foraminifères sont abondants dans la composante biogénique carbonatée des sédiments du site 144 (Hayes et al., 1972), et l'une des explications possibles de cette relative richesse en REE du pôle biogénique est la présence des gangues riches en REE autour de ces tests de foraminifères.

### ***Variations des rapports éléments traces sur terres rares en fonction de la teneur en carbonate***

En conclusion ce « pôle pur biogénique » théorique présente des concentrations nulles ou négligeables en alcalins (à l'exception du Li), en HFSE, en actinides et en Th. Par contre les concentrations en terres rares et Y sont relativement élevées, probablement à cause de phases

non-détritiques riches en REE, associées aux phases biogénique comme par exemple la gangue de Fe-Mn qui enrobe le test des foraminifères après leur mort. Une des conséquences de cette relative richesse en REE de la fraction biogénique est illustrée par la figure 40. Les rapports Rb/La et Nb/La des sédiments du site 144 sont présentés en fonction des concentrations en CaO. Les rapports Rb/La et Nb/La sont liés aux concentrations en CaO par une corrélation linéaire négative relativement bien définie ( $r = -0.77$  et  $-0.71$  respectivement). Bien qu'il existe très probablement des variations de la composition chimique de la fraction détritique, certainement responsable de la dispersion observée, une grande partie de la variation de ces deux rapports semble due à la proportion variable de carbonate de calcium (ou des phases associées). Nous avons discuté préalablement de la « dilution » des alcalins, des HFSE et des REE associés à la fraction détritique par la composante biogénique (voir figures 26, 34 et 34, et les commentaires associés). Néanmoins au vu de la relation observée



**Figure 40 :** Rb/La et Nb/La en fonction des concentrations en CaO des sédiments du site 144. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001).

dans la figure 40 et de la composition du pôle biogénique théorique (tableau 9), il semble relativement clair que les terres rares sont « moins diluées » que les alcalins et les HFSE par la composante biogénique. Les rapports Rb/La et Nb/La, et de manière générale les rapports HFSE/REE et alcalins/REE des sédiments du site 144 sont fractionnés par le carbonate de calcium, et une diminution de ces rapports est observée avec une augmentation de la teneur en CaO. Ceci peut être imputé à la très relative richesse en REE du carbonate de calcium (ou des phases intimement associées) et à son extrême pauvreté en alcalins et HFSE.

### 2.2.3 Présentation de la composition moyenne de la pile sédimentaire forée au niveau du site 144.

Nous avons calculé la moyenne de la pile sédimentaire forée au niveau du site 144, et celle-ci est présentée dans le tableau 10. Le calcul suit la méthode utilisée par Plank et Langmuir (1998) et Plank et al. (2007) et les différentes étapes du calcul vont être décrites brièvement :

Tout d'abord, la moyenne de la composition chimique de chacune des unités lithologiques est calculée. Pour un élément E donné, la concentration moyenne de E dans une unité lithologique correspond à la moyenne arithmétique des concentrations de E mesurées dans les n échantillons de l'unité. Lorsque l'analyse d'un échantillon a été dupliquée, c'est de la moyenne entre les 2 analyses dont nous nous sommes servis, afin de ne pas faire compter deux fois le même échantillon dans le calcul de la moyenne. Les compositions chimiques moyennes de chacune des unités lithologiques sont présentées dans le tableau 10.

La moyenne globale de la pile sédimentaire correspond à la moyenne des différentes unités lithologiques pondérée des masses relatives de la partie solide (hors eaux interstitielles) de chacune des unités. L'épaisseur des unités, leur densité et leur teneur en eau doivent être connues pour calculer ces masses relatives. Ces paramètres sont présentés dans le tableau 10. Les épaisseurs des unités proviennent du rapport initial de la mission DSDP 14 (Hayes et al., 1972). Par contre, peu de mesure de densité et de teneur en eau avait été réalisé à l'époque. Ce sont les mesures effectuées lors de la mission ODP 207, sur le forage réalisé au niveau du site 1257 (même localisation que le site 144) qui ont servi au calcul de densité et de teneur en eau moyenne. En effet, environ 190 mesures de densité et de teneur en eau sont publiées dans le rapport initial de la mission ODP 207 (Erbacher et al., 2004). Cependant, le forage s'étant arrêté à plus faible profondeur que lors de la mission DSDP 14, nous avons intégré les quelques mesures effectuées dans l'unité 5 lors de l'ancienne mission pour combler les données sur les 60 derniers mètres.

Il est nécessaire de calculer la densité totale « sèche » de chacune des unités qui correspond à la masse de sédiment divisée par le volume total (sédiment + eau) de l'unité. Cette densité totale sèche  $d_{ts}$  se calcule facilement avec les données disponibles puisque  $d_{ts} = d_t * (1 - \%_{eau}/100)$  où  $d_t$  est la densité totale et  $\%_{eau}$  la teneur en eau dans le sédiment (en %). La proportion massique relative de chacune des unités U (% masse dans le tableau 10) est calculée selon la formule :

$$\% \text{masse (U)} = [\text{épaisseur (U)}/\text{épaisseur (totale)}] * [d_{ts} \text{ (U)}/d_{ts} \text{ (totale)}] * 100$$

La composition moyenne générale de la pile peut ainsi être calculée en effectuant la moyenne entre les concentrations moyennes de chacune des unités, pondérée de la proportion massique de chacune des unités, et celle-ci est présentée dans le tableau 10.

	Unité 1 (n=15)	Unité 2 (n=8)	Unité 3 (n=7)	Unité 4&5 (n=8)	Total
<b>Epaisseur (m)</b>	120	60	60	87	<b>327</b>
<b>densité totale</b>	1.66	1.83	1.81	2.11	<b>1.84</b>
<b>eau (%)</b>	37.9	28.4	31.2	16.4	<b>29.2</b>
<b>d. totale sèche</b>	1.03	1.31	1.25	1.76	<b>1.31</b>
<b>% masse</b>	28.9	18.4	17.4	35.8	<b>100</b>
<b>%</b>					
<b>SiO<sub>2</sub></b>	22.2	34.7	18.7	53.6	<b>35.2</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.06	6.34	2.74	10.5	<b>6.88</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.06	1.96	0.97	5.31	<b>3.03</b>
<b>MnO</b>	0.05	0.04	0.01	0.06	<b>0.05</b>
<b>MgO</b>	0.94	0.99	0.70	1.53	<b>1.12</b>
<b>CaO</b>	33.6	26.3	33.2	10.6	<b>24.1</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.72	1.65	1.59	1.17	<b>1.50</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.81	1.19	0.50	1.53	<b>1.09</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.19	0.25	0.11	0.77	<b>0.40</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.08	0.11	0.66	0.12	<b>0.20</b>
<b>PF</b>	33.4	26.6	41.2	14.7	<b>27.0</b>
<b>ppm</b>					
<b>Li</b>	19.3	15.5	8.92	39.3	<b>24.0</b>
<b>Rb</b>	27.4	42.7	12.9	60.8	<b>39.8</b>
<b>Sr</b>	942	823	571	372	<b>656</b>
<b>Y</b>	12.1	18.9	12.0	19.9	<b>16.2</b>
<b>Zr</b>	37.3	61.0	15.5	165	<b>83.8</b>
<b>Nb</b>	4.03	5.91	1.65	10.8	<b>6.42</b>
<b>Cs</b>	1.84	2.25	0.971	3.19	<b>2.26</b>
<b>Ba</b>	526	1306	266	1272	<b>894</b>
<b>La</b>	13.8	19.0	9.17	21.9	<b>16.9</b>
<b>Ce</b>	23.2	32.8	11.3	46.0	<b>31.2</b>
<b>Pr</b>	3.08	4.22	1.71	5.39	<b>3.89</b>
<b>Nd</b>	11.5	15.8	6.62	20.7	<b>14.8</b>
<b>Sm</b>	2.22	3.02	1.27	4.17	<b>2.91</b>
<b>Eu</b>	0.466	0.645	0.287	0.997	<b>0.660</b>
<b>Gd</b>	1.96	2.75	1.27	3.71	<b>2.62</b>
<b>Tb</b>	0.297	0.425	0.198	0.597	<b>0.412</b>
<b>Dy</b>	1.68	2.48	1.19	3.44	<b>2.38</b>
<b>Ho</b>	0.354	0.526	0.276	0.704	<b>0.499</b>
<b>Er</b>	1.02	1.51	0.853	2.02	<b>1.45</b>
<b>Yb</b>	0.934	1.44	0.792	1.93	<b>1.36</b>
<b>Lu</b>	0.145	0.227	0.130	0.297	<b>0.213</b>
<b>Hf</b>	0.951	1.48	0.457	4.25	<b>2.15</b>
<b>Ta</b>	0.269	0.443	0.129	0.733	<b>0.444</b>
<b>Pb</b>	6.33	6.18	5.25	9.38	<b>7.24</b>
<b>Th</b>	4.15	5.66	1.78	6.13	<b>4.74</b>
<b>U</b>	0.598	1.02	11.5	1.60	<b>2.94</b>

**Tableau 10** : Compositions chimiques moyennes de chacune des unités lithologiques du site 144 et composition moyenne globale de la pile sédimentaire forée au niveau du site 144. « n » correspond au nombre d'échantillons analysés par unité lithologique et « d. totale sèche » à la densité totale sèche (voir texte pour plus de détail).

La pile « décarbonatée »

Nous rappelons que le site 144 est situé sur la bordure nord du plateau de Demerara à environ 2500 mètres de profondeur (cf chapitre 1, figure 3). Le site est donc situé au dessus de la profondeur de compensation de la calcite (CCD). Or, le site 543, situé sur la croûte océanique au Nord - Est du plateau de Demerara, est actuellement à 5630 m sous le niveau de la mer, et la majorité des sédiments forés lors de la mission DSDP 78 sont exempts de carbonate de calcium et se sont donc déposés pour la plupart sous la CCD. La profondeur du plancher basaltique au niveau du site 543 est l'une des plus faibles mesurées le long du front de déformation (Speed et al., 1984), en partie du fait de sa proximité avec la ride de Tiburon. Nous avons donc toutes les bonnes raisons de penser que les sédiments profonds reposant directement ou non loin du plancher basaltique le long de la fosse se sont déposés pour la plupart à des profondeurs supérieures à celle de la CCD.

Nous avons donc décidé **d'estimer** quelle pourrait être la composition des sédiments du site 144 si ceux-ci s'étaient déposés dans les environs du Plateau de Demerara mais à plus grande profondeur, sous la CCD. Pour ce faire nous avons estimé que les sédiments du site 144 représentaient un mélange entre une composante « non carbonatée », (correspondant principalement à la fraction détritique, siliceuse biogénique, et organique) et une composante carbonatée ayant la composition du « pôle pur biogénique » calculé dans cette section. Pour chaque unité, la composition moyenne de la composante non carbonatée a été calculée d'après cette équation de mélange simple :

$$(C_e)_{sedt} = (C_e)_{NC} \times X_{NC} + (C_e)_C \times X_C$$

où  $C_e$  est la concentration de l'élément  $e$ , dans le sédiment ( $sedt$ ), ou dans la composante non carbonatée ( $NC$ ) ou dans la composante carbonatée ( $C$ ). Nous pouvons ensuite écrire :

$$(C_e)_{NC} = \frac{((C_e)_{sedt} - (C_e)_C \times X_C)}{(1 - X_C)}$$

Les concentrations en éléments traces dans la composante carbonatée utilisées sont celles qui sont présentées dans le tableau 9. Pour calculer la proportion massique  $X$  de la composante carbonatée, nous avons estimé que la concentration en CaO était de 1% dans la composante détritique (par analogie avec les sédiments du site 543) et que le reste correspondait à un excès de CaO lié à la présence de CaCO<sub>3</sub>. Cet excès de CaO a été converti en CaCO<sub>3</sub> et le pourcentage massique de CaCO<sub>3</sub> ainsi calculé correspond à  $X_C$ , et est présenté dans le tableau 11 avec les compositions chimiques moyennes des unités lithologiques ayant subi une « décarbonatation virtuelle ».

	Unité 1 (n=15)	Unité 2 (n=8)	Unité 3 (n=7)	Unités 4&5 (n=8)	Total - décarbonaté	Total décarbonaté /Total
%CaCO <sub>3</sub>	58.2	45.2	57.4	17.2	<b>44.8</b>	
% masse	20.4	17.0	12.6	50.1	<b>100</b>	
<b>ppm</b>						
<b>Li</b>	41.8	25.7	16.7	46.8	<b>38.3</b>	1.59
<b>Rb</b>	65.6	77.9	30.3	73.4	<b>67.0</b>	1.68
<b>Sr</b>						
<b>Y</b>	18.7	28.5	18.3	22.5	<b>22.2</b>	1.37
<b>Zr</b>	82.9	108	30.2	198	<b>138</b>	1.65
<b>Nb</b>	9.63	10.8	3.87	13.1	<b>10.8</b>	1.68
<b>Cs</b>	4.41	4.10	2.28	3.85	<b>3.80</b>	1.68
<b>Ba</b>						
<b>La</b>	27.2	31.3	15.9	25.6	<b>25.6</b>	1.51
<b>Ce</b>	51.5	57.5	22.6	54.9	<b>50.5</b>	1.62
<b>Pr</b>	6.24	7.02	2.91	6.34	<b>5.99</b>	1.54
<b>Nd</b>	22.9	26.1	11.0	24.3	<b>22.6</b>	1.53
<b>Sm</b>	4.37	4.96	2.08	4.89	<b>4.43</b>	1.52
<b>Eu</b>	0.865	1.03	0.432	1.17	<b>0.988</b>	1.50
<b>Gd</b>	3.54	4.33	1.88	4.31	<b>3.84</b>	1.47
<b>Tb</b>	0.544	0.677	0.302	0.696	<b>0.611</b>	1.48
<b>Dy</b>	2.98	3.90	1.79	4.00	<b>3.49</b>	1.47
<b>Ho</b>	0.623	0.829	0.433	0.817	<b>0.730</b>	1.46
<b>Er</b>	1.77	2.36	1.36	2.34	<b>2.10</b>	1.45
<b>Yb</b>	1.64	2.28	1.28	2.24	<b>2.00</b>	1.47
<b>Lu</b>	0.250	0.357	0.212	0.344	<b>0.310</b>	1.46
<b>Hf</b>	2.15	2.63	0.951	5.12	<b>3.56</b>	1.66
<b>Ta</b>	0.643	0.808	0.302	0.886	<b>0.748</b>	1.68
<b>Pb</b>	13.8	10.5	11.0	11.1	<b>11.5</b>	1.59
<b>Th</b>	9.32	9.97	3.61	7.31	<b>7.69</b>	1.62
<b>U</b>	1.31	1.78	26.9	1.91	<b>4.90</b>	1.66

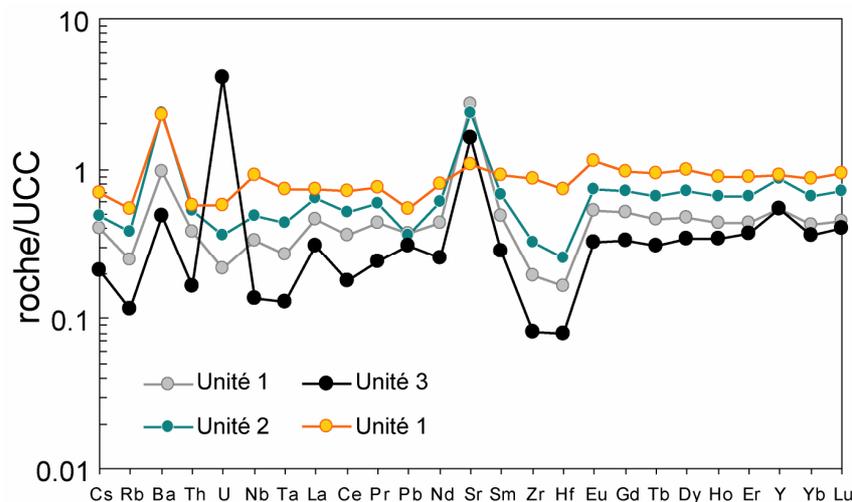
**Tableau 11 :** Compositions chimiques moyennes de chacune des unités lithologiques du site 144 « décarbonatées » et composition moyenne globale décarbonatée de la pile sédimentaire forée au niveau du site 144. Le rapport entre la composition moyenne totale décarbonatée et la composition moyenne totale (tableau 10) est présenté dans ce tableau.

Enfin, pour calculer la moyenne globale de la pile sédimentaire décarbonatée, nous avons utilisé la même méthode que pour la moyenne précédente, mais la proportion massique relative de chacune des unités a été recalculée en prenant en compte la perte de masse liée à la décarbonatation. Les unités 4 et 5 ont ainsi pris plus de poids dans le calcul de la moyenne totale au dépend des autres unités (tableau 11). Toutes les concentrations calculées dans la moyenne décarbonatée ont augmenté et le rapport entre les concentrations dans la moyenne décarbonatée et dans la moyenne « normale » oscille autour de 1.5. Cependant, ce sont les concentrations en terres rares et en Y qui ont le moins augmenté, tout simplement car les concentrations en terres rares et en Y dans la composante carbonatée (ou dans les phases qui y sont associées) sont non négligeables et 3 à 10 fois supérieures aux concentrations en alcalins, HFSE, actinides et Pb dans cette même composante (tableau 9).

#### **2.2.4 Synthèses**

Les sédiments du site 144 sont caractérisés par une large variabilité géochimique, attribuée aux importantes variations lithologiques le long de la pile sédimentaire. L'étude des relations entre les éléments majeurs et les éléments traces a permis de préciser l'origine des éléments traces dans les sédiments du site 144. Les éléments du groupe des alcalins, le Th et le Pb sont d'origine détritique et associés à la fraction argileuse. Les HFSE sont également d'origine détritique, et dans les unités 1 à 3 associés majoritairement à la fraction argileuse, qui exhibe un rapport Nb/Zr plus élevé que celui du GLOSS et de l'UCC, attribué à un déficit de Zr. Dans les unités 4 et 5, et dans la partie inférieure de l'unité 2, des minéraux lourds associés aux niveaux quartzeux créent un excès d'HFSE par rapport à l'Al, plus conséquent pour le Zr et l'Hf, et ce cortège de minéraux lourds est caractérisé par un rapport Nb/Zr nettement plus bas que celui de la fraction argileuse, probablement lié à la présence de zircon. Les variations de concentration des alcalins, des HFSE, du Th et du Pb sont liées aux variations d'abondance relative de la fraction détritique (riche en ces éléments) et de la composante biogénique (très pauvre ou dénuée de ces éléments). C'est également dans la fraction détritique que les terres rares sont les plus abondantes, néanmoins, à la différence des éléments discutés précédemment, les concentrations en terres rares dans le carbonate de calcium (ou les phases liées) bien qu'inférieures à celles de la fraction détritique, ne sont pas négligeables. Le Sr des sédiments du site 144 provient essentiellement des carbonates. Le Ba est distribué de manière relativement complexe, et est associé en partie à la fraction détritique et en partie à la baryte biogénique ou diagénétique. Enfin l'U, est largement d'origine détritique dans les unités 1, 2, 4 et 5. Les black shales (unité 3) déposés sous conditions anoxiques sévères sont extrêmement enrichis en U et ce grâce au piégeage, par la matière organique, de l'U initialement dissous dans l'eau de mer.

Les spectres multi-élémentaires des moyennes de chacune des unités lithologiques du site 144 (tableau 10) sont présentés dans la figure 41. Si les anomalies positives en Ba (toutes les unités), U (unité 3), Sr (unités 1 à 3), et les anomalies négatives en Zr - Hf (unités 1 à 3) sont mises à part, les spectres des moyennes des unités sont globalement plats, ce qui témoigne de la forte influence de matériel évolué d'origine continentale dans le budget des éléments traces des sédiments du site 144. L'unité 3, dont les teneurs en carbonates et matière organique sont très élevées exhibe les concentrations les plus basses (à part l'U) et ce sont les unités 4 et 5, les moins carbonatées qui exhibent les concentrations les plus hautes.

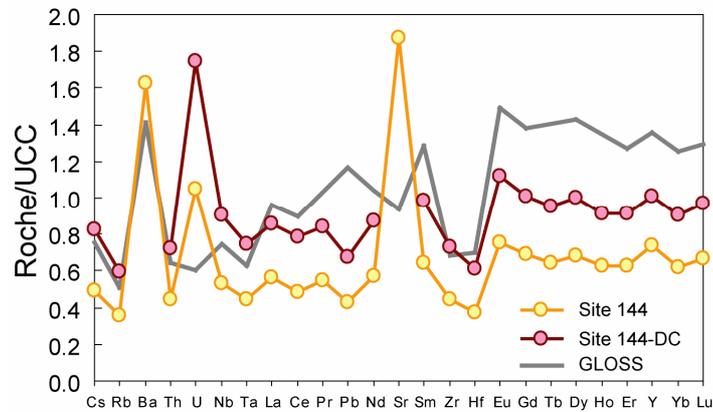


**Figure 41** : Spectres multi-élémentaires des moyennes de chacune des unités lithologiques normalisées à l'UCC (McLennan, 2001)

L'excès de Ba visible dans toutes les unités est probablement lié à la présence de baryte biogénique et diagénétique. Le spectre de l'unité 3 (black shales) présente une forte anomalie positive en U que nous avons attribuée à la concentration d'U dans la matière organique. Les fortes teneurs en Sr dans le carbonate de calcium ont généré un large excès de Sr dans les unités 1 à 3 (figure 41). Enfin, les fortes anomalies négatives en Zr - Hf dans les unités 1 à 3 où la fraction détritique est essentiellement argileuse ont été attribuées à « l'effet zircon » (Patchett et al., 1984).

Les spectres multi-élémentaires de la moyenne chimique globale de la pile sédimentaire forée au niveau du site 144 (tableau 10) et de la moyenne globale « décarbonatée » (tableau 11) sont présentés dans la figure 42 et comparés au GLOSS. Les concentrations en éléments traces moyennes des sédiments du site 144 sont environ 2 fois inférieures à celles de l'UCC, à l'exception des éléments Ba, U et Sr. Les concentrations moyennes de la pile « décarbonatée » (DC) sont largement supérieures à la moyenne « normale » et sont équivalentes à 0.6 à 1 fois celles de l'UCC. Les concentrations en alcalins, HFSE et Th dans la moyenne décarbonatée sont tout à fait comparables à celles du GLOSS (figure 42), et il en serait probablement de même pour l'U si les black shales étaient exclus dans le calcul de la moyenne. En revanche les concentrations en terres rares et en Pb sont inférieures à celles du GLOSS. Le fait que le GLOSS soit appauvri en HFSE, alcalins, Th et U par rapport à l'UCC est lié à l'effet de dilution de la fraction détritique par la composante biogénique (17 % dans le GLOSS dont 7 % de carbonate de calcium et 10% de silice biogénique), et l'enrichissement relatif en Pb et REE a été attribué à l'apport hydrogénique (Pb et REE dans les oxydes de Fe-

Mn et REE dans les phosphates) qui contrebalance l'effet de dilution (Plank et Langmuir, 1998).



**Figure 42 :** Spectres multi-élémentaires de la moyenne globale de la pile forée au niveau du site 144 et de son équivalent « décarbonatée » (DC) normalisées à l'UCC (McLennan, 2001). GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998).

Or, nous avons montré que l'apport hydrogénique de REE ou de Pb via les oxydes de Fe-Mn ou les phosphates est négligeable par rapport à la dilution de ces éléments par le carbonate de calcium dans les sédiments du site 144, et ce à cause du taux de sédimentation élevé qui n'a permis ni la concentration d'oxyde de Fe-Mn, ni l'enrichissement en REE des débris phosphatés à l'interface eau – sédiment.

## 2.3 Le site 543

### 2.3.1 Présentation des données

Les résultats des analyses des éléments traces des sédiments du site 543 sont présentés dans le tableau 3 (section 1.2.1) Les variations en fonction de la profondeur des concentrations de l'oxyde  $Al_2O_3$ , des éléments Rb, Zr, Th et U sont illustrées dans la figure 43. Les teneurs de ces quatre éléments traces montrent des variations relativement importantes, globalement parallèles à celles d' $Al_2O_3$ . Les concentrations en Rb sont comprises entre 41.5 et 108 ppm, celles en Zr entre 61.4 et 139 ppm, celles en Th entre 5.85 et 16.5 ppm et enfin celles en U entre 0.64 et 2.01 ppm. Les concentrations maximales de ces 4 éléments sont généralement atteintes dans la moitié inférieure de l'unité 4, et dans la sous unité 5c. Les échantillons provenant du sommet de la pile et ceux provenant de sa base (unité 6) exhibent les concentrations les plus basses en Rb, Zr, Th et U (tableau 3 et figure 43).

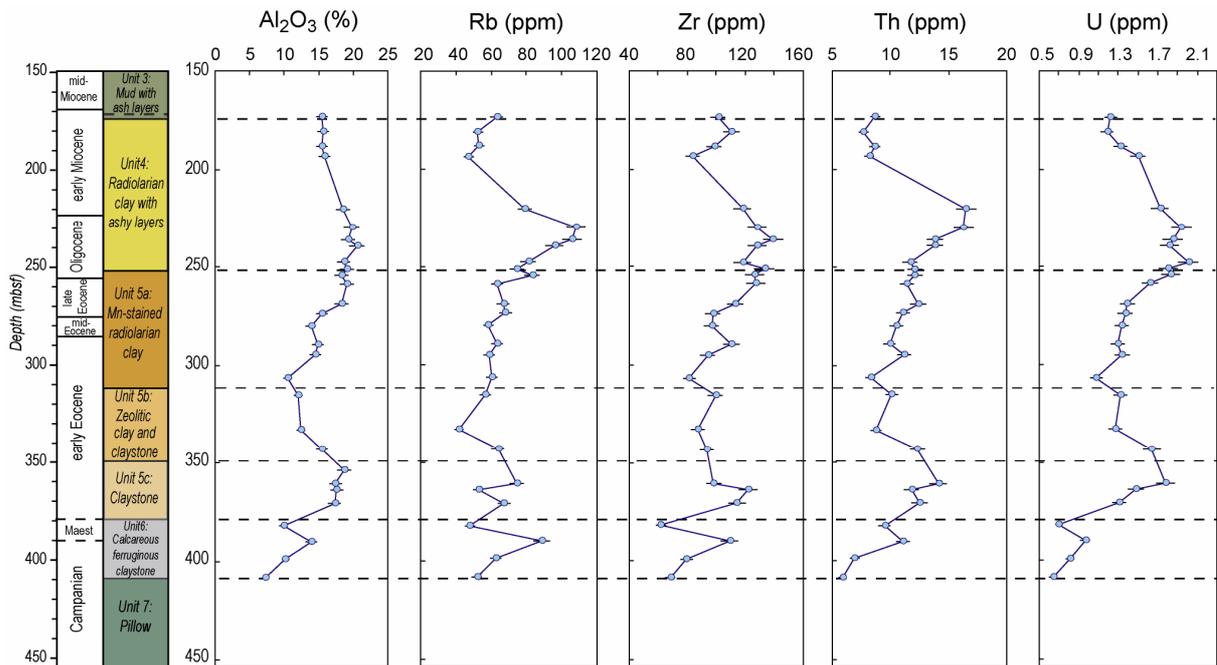


Figure 43 : Concentrations en  $Al_2O_3$ , Rb, Zr, Th et U des sédiments du site 543 en fonction de la profondeur.

Les concentrations en La varient de 16.9 à 43.3 ppm et celles en Nd de 17.2 à 53.6 ppm (tableau 3 et figure 44). Les teneurs en La et Nd évoluent de manière globalement parallèle. Les concentrations augmentent du sommet de l'unité 4 à sa base, puis diminuent de manière irrégulière jusqu'au centre de la sous unité 5b. Les teneurs en La et Nd augmentent de

manière brutale à la base de l'unité 5b et les unités 5c et 6 sont les plus riches de la section étudiée en La et Nd. Les concentrations en La et Nd semblent évoluer indépendamment des concentrations en P et Mn de l'unité 4 et la sous unité 5a. En revanche, dans la partie inférieure de la pile, les fortes teneurs en terres rares sont associées aux fortes teneurs en P et Mn. Les concentrations en Pb sont comprises entre 11.3 et 26.8 ppm, et leurs variations le long de la pile sédimentaire ne montrent pas de systématique particulière (figure 44).

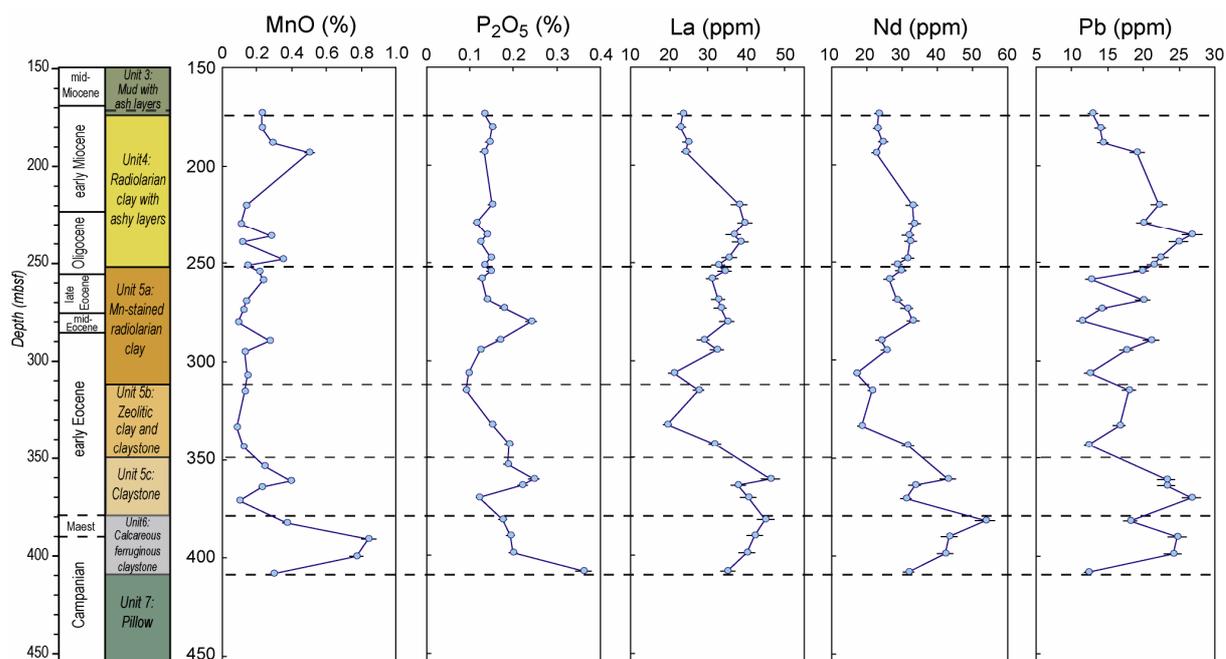


Figure 44 : Concentrations en MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La, Nd et Pb des sédiments du site 543 en fonction de la profondeur.

L'étude pionnière de White et al. (1985) sur la signature chimique des sédiments de la région des Petites Antilles avait fourni des concentrations en Rb, Sr, Sm, Nd, Pb, Th et U sur 12 échantillons de sédiments forés au site 543, et des concentrations en terres rares et Ba sur 6 échantillons parmi ces 12. Nos nouveaux résultats sont en accord avec les données de White et al. (1985) et élargissent légèrement les gammes de variation de ces éléments sur l'ensemble de la pile forée.

### 2.3.2 Liens entre les concentrations en éléments traces et la lithologie

Les sédiments du site 543 sont constitués de 3 composantes majeurs : une composante *détritique*, et 2 composantes biogéniques. La fraction *détritique*, essentiellement argileuse domine généralement les sédiments du site 543 en terme d'abondance (cf chapitre 1).

L'analyse des relations entre les éléments majeurs avait montré que la fraction argileuse contrôlait le budget des éléments Al, Fe, K et Ti, ainsi qu'une partie du Mg et de la Si, tandis que les phases biogéniques contrôlent le budget du Ca et une partie de celui de la Si (section 1.2.2 et 1.2.3). La base de la section présente un enrichissement en Mg, provenant probablement de l'eau de mer, dû à la présence de minéraux diagénetiques magnésiens (dolomite et palygorskite), un enrichissement en Mn dû à la présence d'oxydes de Fe-Mn, ainsi qu'un léger enrichissement en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (figure 44). En suivant un raisonnement analogue à celui suivi dans la section concernant le site 144, nous allons discuter de la source des éléments traces des sédiments du site 543.

Le tableau 12 présente les coefficients de corrélation de Pearson entre les éléments traces et les éléments majeurs des sédiments du site 543. Les coefficients de Pearson entre les différents éléments traces sont présentés dans le tableau A-4, en annexe.

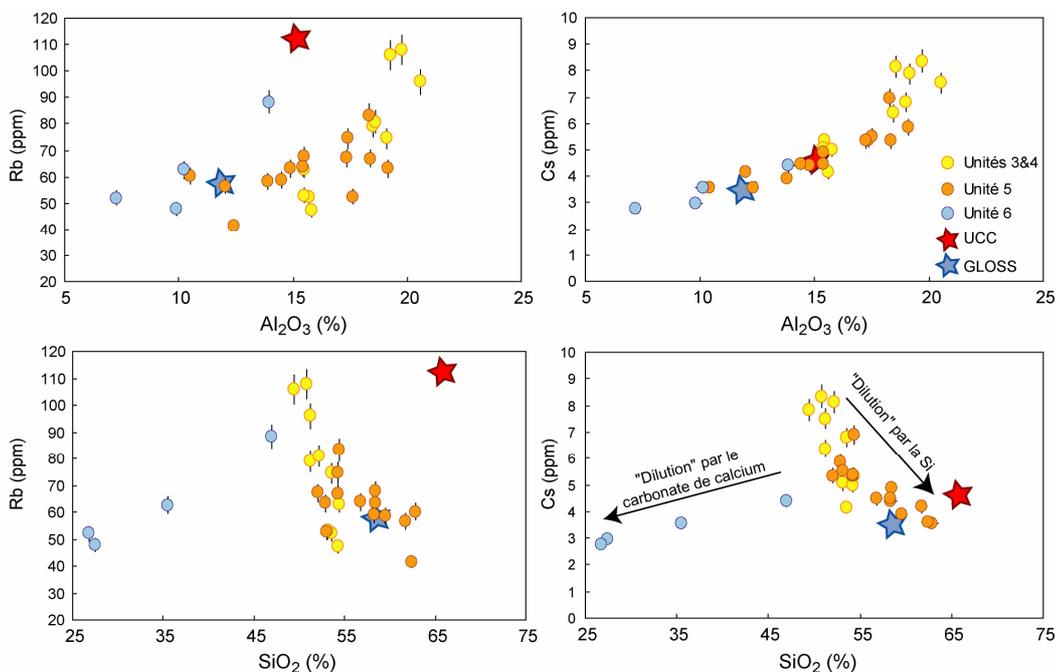
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF
Alcalin et alcalino-terreux	<b>Li</b>	0.366	0.900	0.616	-0.388	-0.436	-0.575	0.258	-0.054	0.830	-0.425	-0.661
	<b>Rb</b>	0.000	0.624	0.606	0.033	0.057	-0.298	-0.102	0.467	0.591	-0.218	-0.221
	<b>Cs</b>	0.196	0.887	0.700	-0.198	-0.180	-0.495	0.234	0.353	0.864	-0.406	-0.538
	<b>Sr</b>	-0.845	-0.587	-0.371	0.176	-0.107	0.957	-0.422	-0.141	-0.599	0.535	0.852
	<b>Ba</b>	0.008	0.670	0.657	-0.107	-0.098	-0.291	0.232	0.289	0.692	-0.283	-0.300
Terres rares et Y	<b>La</b>	-0.537	0.175	0.274	0.313	0.179	0.322	-0.619	0.503	0.090	0.368	0.400
	<b>Ce</b>	0.058	0.491	0.370	0.015	-0.054	-0.246	-0.308	0.482	0.339	0.124	-0.173
	<b>Pr</b>	-0.647	0.005	0.184	0.465	0.204	0.469	-0.548	0.466	-0.082	0.412	0.533
	<b>Nd</b>	-0.685	-0.067	0.145	0.498	0.213	0.526	-0.527	0.431	-0.148	0.453	0.583
	<b>Sm</b>	-0.712	-0.130	0.110	0.530	0.209	0.574	-0.464	0.369	-0.205	0.472	0.619
	<b>Eu</b>	-0.719	-0.218	0.058	0.559	0.204	0.612	-0.396	0.301	-0.281	0.521	0.650
	<b>Gd</b>	-0.720	-0.219	0.068	0.578	0.224	0.609	-0.397	0.317	-0.292	0.577	0.651
	<b>Tb</b>	-0.690	-0.228	0.056	0.561	0.206	0.589	-0.356	0.293	-0.300	0.588	0.631
	<b>Dy</b>	-0.673	-0.223	0.068	0.564	0.225	0.567	-0.308	0.297	-0.292	0.625	0.614
	<b>Ho</b>	-0.620	-0.191	0.084	0.545	0.236	0.510	-0.264	0.300	-0.272	0.661	0.564
	<b>Er</b>	-0.596	-0.134	0.132	0.518	0.207	0.473	-0.208	0.274	-0.219	0.675	0.515
	<b>Yb</b>	-0.516	-0.001	0.235	0.496	0.271	0.337	-0.145	0.386	-0.070	0.611	0.408
	<b>Lu</b>	-0.436	0.042	0.275	0.473	0.290	0.250	-0.071	0.417	-0.031	0.602	0.327
	<b>Y</b>	-0.469	-0.196	0.046	0.390	0.177	0.404	-0.224	0.188	-0.289	0.800	0.454
HFSE	<b>Zr</b>	0.346	0.890	0.730	-0.251	-0.086	-0.638	0.168	0.329	0.891	-0.398	-0.624
	<b>Nb</b>	0.402	0.865	0.616	-0.365	-0.191	-0.640	-0.017	0.377	0.816	-0.413	-0.636
	<b>Hf</b>	0.301	0.933	0.779	-0.123	-0.062	-0.629	0.242	0.392	0.941	-0.424	-0.617
	<b>Ta</b>	0.333	0.897	0.656	-0.292	-0.163	-0.602	-0.020	0.432	0.854	-0.428	-0.600
Pb et actinides	<b>Pb</b>	-0.161	0.416	0.381	0.335	0.354	-0.120	-0.307	0.667	0.429	-0.148	0.014
	<b>Th</b>	0.235	0.773	0.573	-0.322	-0.266	-0.469	-0.127	0.367	0.655	-0.272	-0.437
	<b>U</b>	0.482	0.885	0.540	-0.368	-0.390	-0.675	0.324	0.244	0.793	-0.386	-0.745

**Tableau 12 :** Coefficients de corrélation de Pearson entre les concentrations en éléments majeurs et traces dans les sédiments du site 543 (29 échantillons).

Les coefficients de corrélation entre l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les éléments du groupe des alcalins (Li, Rb, Cs), les éléments du groupe des HFSE (Zr, Nb, Hf et Ta) et les actinides (Th et U) sont relativement élevés : ils sont supérieurs à 0.62 pour le groupe des alcalins, supérieurs à 0.87 pour le groupe des HFSE et enfin supérieurs à 0.77 pour les actinides (tableau 12). Le coefficient de corrélation entre les concentrations en Ba et celles en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est également relativement élevé (0.67). Cette relation suggère donc que les variations de concentration de ces éléments sont liées aux variations de l'abondance de la composante argileuse dans le sédiment. Les alcalins, les HFSE et le Th sont donc, tout comme pour le site 144, largement d'origine détritique dans les sédiments du site 543. A ces éléments s'ajoutent le Ba et l'U qui semblent avoir la même origine.

### Alcalins :

La figure 45 illustre les concentrations des alcalins Rb et Cs en fonction des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ . Les teneurs en Rb et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  définissent une corrélation linéaire positive montrant une légère dispersion ( $r = 0.62$ , tableau 12). Le coefficient de corrélation entre le Cs et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est plus élevé ( $r = 0.89$ ), et donc la relation linéaire entre ces deux éléments est mieux définie (figure 45).



**Figure 45 :** Concentrations en Rb et Cs en fonction des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  des sédiments du site 543. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001). SI pour silice biogénique et CC pour carbonate de calcium.

Les relations linéaires entre les concentrations en Cs, Rb et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  illustrent le mélange entre la composante argileuse riche en alcalins et la composante biogénique pauvre en alcalins (cf tableau 7). L'effet de dilution des alcalins par la silice biogénique et par le carbonate de calcium n'est pas forcément explicite lorsque les coefficients de corrélation entre les alcalins et CaO ou  $\text{SiO}_2$  sont observés (tableau 12). Dans les sédiments du site 144, le carbonate de calcium dominait largement la composante biogénique et une relation claire entre les teneurs en CaO et les teneurs en éléments d'origine détritique avait été établie. Dans le cas du site 543, seule la silice biogénique est présente dans les unités 4 et 5, et le carbonate de calcium domine la composante biogénique dans l'unité 6. Les concentrations en Cs et Rb sont représentées dans la figure 45 en fonction des concentrations en  $\text{SiO}_2$  et forment deux groupes bien distincts. Les concentrations en Cs et Rb et les concentrations en  $\text{SiO}_2$  dans les échantillons provenant de l'unité 6 forment une corrélation linéaire positive illustrant la dilution de la fraction argileuse riche en alcalins par le carbonate de calcium. Une tendance opposée est observée dans les unités 4 et 5, où la fraction argileuse est cette fois diluée par la silice biogénique (figure 45). Ces deux tendances expliquent l'apparent manque de corrélation entre les concentrations en alcalins et les concentrations en  $\text{SiO}_2$  ou CaO lorsque l'ensemble des unités est pris en compte dans le calcul (tableau 12). En effet, en excluant l'unité 6 du calcul, les coefficients de corrélation entre les concentrations en  $\text{SiO}_2$  et les alcalins sont de -0.74 pour le Li, de -0.61 pour le Rb enfin de -0.80 pour le Cs, ces valeurs étant largement inférieures à celles présentées dans le tableau 12.

Les concentrations en Cs sont comprises entre 2.76 et 8.33 ppm (figure 45 et tableau 3). Les échantillons de l'unité 6 exhibent les concentrations les plus basses, et les concentrations les plus hautes sont atteintes dans l'unité 4. Les teneurs en Cs dans les sédiments du site 543 dépassent souvent la concentration moyenne en Cs de la croûte continentale supérieure. Le Li dont les concentrations varient de 21.5 à 84.6 se comporte de manière globalement similaire au Cs et lui aussi est associé aux phases alumino-silicatées du sédiment, le coefficient de corrélation entre les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Li est de 0.9 (tableau 12). C'est dans l'unité 6 que les concentrations sont les plus basses et dans l'unité 4 qu'elles sont généralement les plus élevées. Les concentrations en Rb sont comprises entre 41.5 et 108 ppm (tableau 3, figures 43 et 45). Tout comme pour le Cs et le Li, les teneurs en Rb les plus élevées sont atteintes dans les échantillons de l'unité 4. En revanche, l'unité 6 qui présente des teneurs en Rb relativement basses dues à la présence en abondance de carbonate de calcium, exhibe néanmoins un léger enrichissement en Rb par rapport à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les rapports  $\text{Rb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , compris entre 3 et 5.7 dans les unités 4 et 5, atteignent 7.2 dans l'unité 5. Cet enrichissement

en Rb peut être imputé à la proportion importante d'illite dans le cortège argileux de l'unité 6 (figure 16). Le Rb, cation à large rayon, est plus aisément fixé sur une argile comme l'illite que sur la kaolinite qui possède une faible capacité d'échange cationique (Lopez et al., 2005). Le rapport Rb/Cs varie de 9.5 à 20, l'unité 6 exhibant les rapports les plus élevés, et le rapport moyen de 13.6, est comme pour le site 144 plus bas que le rapport moyen de l'UCC de 24.3 (McLennan, 2001). Le rapport K/Cs est compris entre 2040 et 5563 et l'unité 6 dont l'assemblage argileux est relativement riche en illite (figure 16), exhibe les rapports les plus élevés. Les rapports K/Cs des sédiments du site 543 sont faibles par rapport à celui de l'UCC et témoignent de terrains sources fortement altérés chimiquement (d'après les travaux de McLennan et al. (1990)).

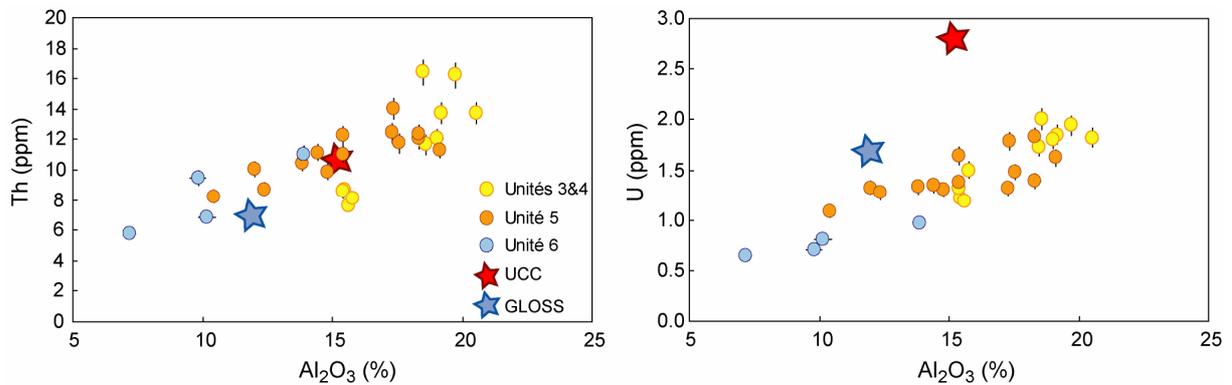
En conclusion, les éléments Rb, Cs et Li, largement d'origine détritique sont associés à la fraction argileuse du sédiment. L'unité 6, contenant d'importantes proportions de carbonate de calcium est la moins argileuse et est donc la plus pauvre en Li et Cs. La présence d'illite dans l'assemblage argileux de l'unité 6 peut expliquer le léger enrichissement en Rb observé dans cette unité. Il n'existe pas de différence extrêmement nette entre les unités 4 et 5, néanmoins, certains échantillons de l'unité 4 présentent les termes les plus argileux et donc les plus riches en alcalins. Enfin, les terrains sources des sédiments du site 543 ont probablement subi une altération chimique importante reflétée par les faibles rapports K/Cs mesurés dans ces sédiments.

### ***Actinides***

Les coefficients de corrélation élevés entre les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d'une part celles en Th (0.77) et d'autres part celles en U (0.86, tableau 12) semblent indiquer une forte association entre ces éléments et les phases alumino-silicatées. Une origine largement détritique peut donc être suggérée pour ces deux éléments. Les concentrations en Th et U définissent ainsi une corrélation linéaire positive avec les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 46), et les variations de concentrations du Th et de l'U sont dues à la dilution variable de la fraction argileuse par la composante biogénique siliceuse dans les unités 4 et 5 et par le carbonate de calcium dans l'unité 6.

Les teneurs en Th varient de 5.85 à 16.5 ppm, les sédiments les plus carbonatés de l'unité 6 présentent les concentrations les plus faibles alors que les termes les plus argileux de l'unité 4 sont les plus riches en Th. Les concentrations en U sont comprises entre 0.64 et 2.01 ppm et la

distribution de cet élément au sein de la pile forée est globalement similaire à celle du Th (figure 44 et 46).

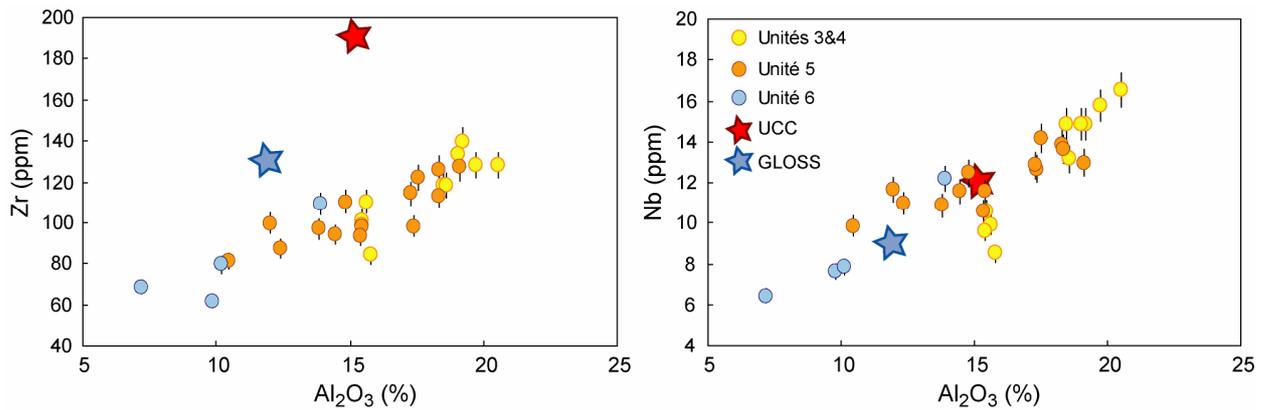


**Figure 46** : Concentrations en Th et U en fonction des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des sédiments du site 543. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001).

Les sédiments du site 543 montrent un déficit marqué en U par rapport à la moyenne de la croûte continentale supérieure (figure 46). En effet les termes les plus alumineux ont des concentrations en U de l'ordre de 2 alors que la concentration en U de l'UCC est estimée à 2.8 ppm par McLennan (2001). Ce déficit peut s'expliquer par la mobilité importante de l'U lors des processus d'altération (McLennan et al., 1990). Cette proposition est en accord avec le rapport K/Cs bas de ces sédiments indiquant une altération chimique sévère des terrains sources.

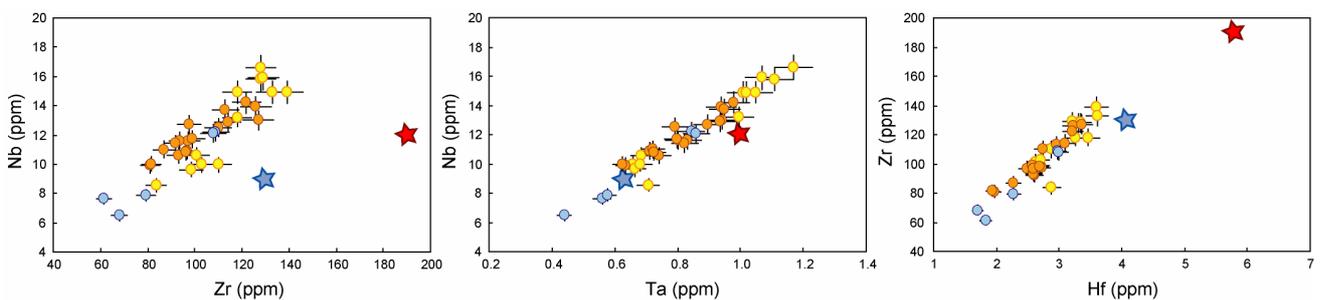
### **HFSE**

Les coefficients de corrélation entre les concentrations en HFSE (Zr, Nb, Hf et Ta) et celles en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les sédiments du site 543 sont positifs et élevés ( $> 0.87$ , tableau 12). Les éléments du groupe des HFSE semblent ainsi être largement d'origine détritique dans ces sédiments, et leur concentration est donc fonction directe de l'abondance de la composante détritique dans le sédiment. La figure 47 illustre les concentrations en Zr et Nb en fonction des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les concentrations en Zr et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  forment une corrélation linéaire bien définie ( $r = 0.89$ , tableau 12). Les teneurs en Zr, comprises entre 61.4 et 139 ppm (tableau 3, figures 43 et 47) sont les plus faibles dans l'unité 6, la moins argileuse, tandis que les échantillons les plus alumineux de l'unité 4 exhibent les concentrations les plus élevées. Les concentrations en Nb, comprises entre 6.47 et 16.6 ppm (tableau 3, figure 47) sont caractérisées par une distribution globalement similaires à celle du Zr.



**Figure 47 :** Concentrations en Zr et Nb en fonction des concentrations en  $Al_2O_3$  des sédiments du site 543. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001).

La corrélation formée par les échantillons du site 543 dans le diagramme Zr vs  $Al_2O_3$  (figure 47) montre clairement qu'il existe un déficit de Zr dans ces échantillons par rapport à la croûte continentale. En effet la teneur en Zr dans l'UCC est de 190 ppm (McLennan, 2001), alors que les termes les plus alumineux du site 543 ont des concentrations en Zr de l'ordre de 130 ppm (figure 47). Le Nb, en revanche n'est pas déficitaire dans les sédiments du site 543 (figure 47). Les concentrations en Nb sont représentées en fonction des concentrations en Zr dans la figure 48 (gauche). Les sédiments du site 543 s'alignent le long d'une droite, illustrant le fort coefficient de corrélation entre ces deux éléments ( $r = 0.90$ , tableau A-4). Le déficit en Zr est bien visible dans cette figure, où à teneur en Nb équivalente, les sédiments du site 543 exhibent des concentrations en Zr bien inférieures à celles du GLOSS et de l'UCC.



**Figure 48 :** Nb vs Zr, Nb vs Ta, et Zr vs Hf dans les sédiments du site 543. Même légende que dans la figure 47. Les rapports Nb/Ta et Zr/Hf moyen sont respectivement de 14.4 et 37.3

Le rapport Nb/Zr varie de 0.09 à 0.13, ce qui correspond exactement aux rapports Nb/Zr des sédiments du site 144 exempts de minéraux lourds riches en Zr (figure 33). Nous attribuons ce déficit en Zr au même phénomène que celui discuté dans la section sur le site 144, à savoir

« l'effet zircon » qui de par sa résistance à l'altération laisse la fraction détritique fine issue de l'altération de la croûte continentale appauvrie en Zr (et Hf) non seulement par rapport aux terres rares (cf Patchett et al., 1984) mais aussi par rapport à la paire Nb-Ta.

Comme dans le cas du site 144, les paires Nb-Ta et Zr-Hf exhibent des corrélations positives très fortes (figure 48) avec des coefficients de Pearson de 0.97 et 0.94 respectivement (tableau A-4). Le rapport Nb/Ta moyen est de  $14.4 \pm 0.8$  et le rapport Zr/Hf de  $37.3 \pm 2.4$ , ces chiffres étant tout à fait comparables aux résultats obtenus sur le site 144.

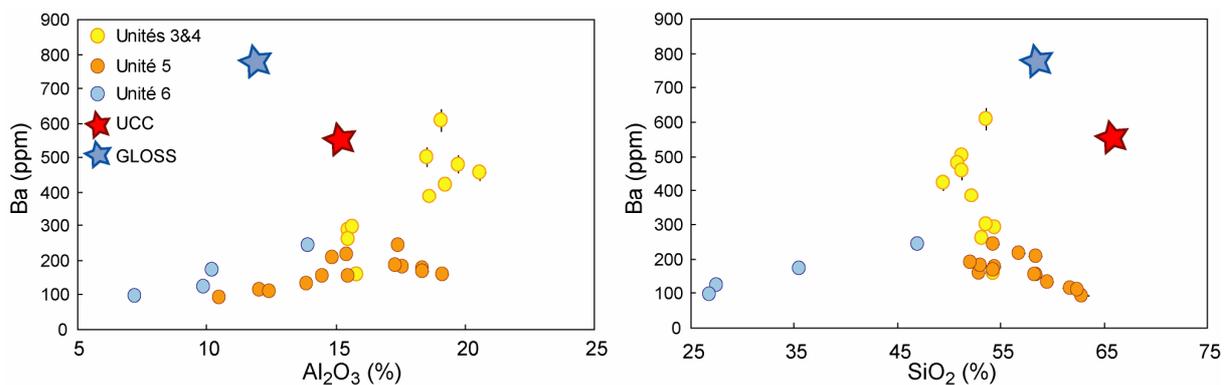
En conclusion, les HFSE sont principalement d'origine détritique dans les sédiments du site 543. C'est la proportion variable de la composante biogénique, pauvre en HFSE (cf tableau 7) qui crée les variations de concentration observées, sans modifier les rapports élémentaires des HFSE. L'unité 6 est ainsi la plus pauvre en HFSE car c'est dans cette unité que la proportion de la composante biogénique est la plus élevée, et à l'inverse, certains échantillons très argileux de l'unité 4 sont les plus riches en HFSE. Les rapports Nb/Ta et Zr/Hf varient dans la même gamme restreinte que dans les sédiments du site 144. Le rapport Nb/Zr peu variable et élevé par rapport à celui de l'UCC témoigne du déficit de Zr par rapport au Nb dans la fraction détritique des sédiments du site 543.

#### ***Alcalino-terreux : Sr et Ba.***

Les concentrations en Sr dans les unités 4 et 5 qui ne présentent aucune trace de carbonate de calcium sont basses et comprises dans une gamme relativement restreinte : entre 58.3 et 140 ppm (tableau 3). Dans l'unité 6, les teneurs en Sr varient entre 61.8 et 415 ppm et sont supérieures à 160 ppm pour 3 des 4 échantillons de l'unité 6. Au sein de l'unité 6, les concentrations en Sr sont parfaitement corrélées aux concentrations en CaO, et c'est cette unité, qui finalement crée toute la variabilité des teneurs en Sr de la pile sédimentaire, qui est responsable du coefficient de corrélation extrêmement élevé entre Sr et CaO calculé sur l'ensemble des échantillons ( $r = 0.96$ , tableau 12). Lorsque l'unité 6 est exclue du calcul le Sr n'est corrélé (ni anticorrélé) avec aucun élément en particulier. Les radiolarites (avec des teneurs en  $Al_2O_3 < 1\%$ ) du site 1149 ont des concentrations en Sr comprises entre 9 et 60 ppm (tableau 7), et Plank et Langmuir (1998) suggèrent l'absence totale de Sr dans des radiolarites « pures ». Les teneurs en Sr varient entre 58.3 et 140 ppm dans les unités 4 et 5, il est probable que la majorité du Sr soit contenue dans la composante détritique, malgré l'absence apparente de corrélation entre le Sr et l' $Al_2O_3$ . Une contribution éventuelle d'apatite biogénique au budget du Sr dans les sédiments peut être également proposée malgré, là encore,

l'absence de corrélation entre le  $P_2O_5$  et le Sr. Quoiqu'il en soit, les concentrations en Sr dans les unités 4 et 5 sont faibles ( $< 140$  ppm) et largement inférieures à celles de l'UCC (350 ppm). Cette pauvreté en Sr est probablement héritée des terrains sources, et représente soit une caractéristique intrinsèque de ces terrains, soit la marque d'un lessivage du Sr lors de l'altération de ces terrains.

Les concentrations en Ba sont comprises entre 97.3 et 608 ppm (tableau 3 et figure 49) et les teneurs en Ba et  $Al_2O_3$  définissent une corrélation linéaire positive montrant une légère dispersion ( $r = 0.67$ , tableau 12). Cette tendance montre que dans le cas des sédiments du site 543, le Ba est associé en premier lieu à la composante argileuse. Les échantillons carbonatés de l'unité 6 ainsi que les échantillons les plus riches en radiolaires de l'unité 5 exhibent les concentrations en Ba les plus faibles, tandis que les sédiments les plus alumineux de l'unité 4 sont les plus riches en Ba.



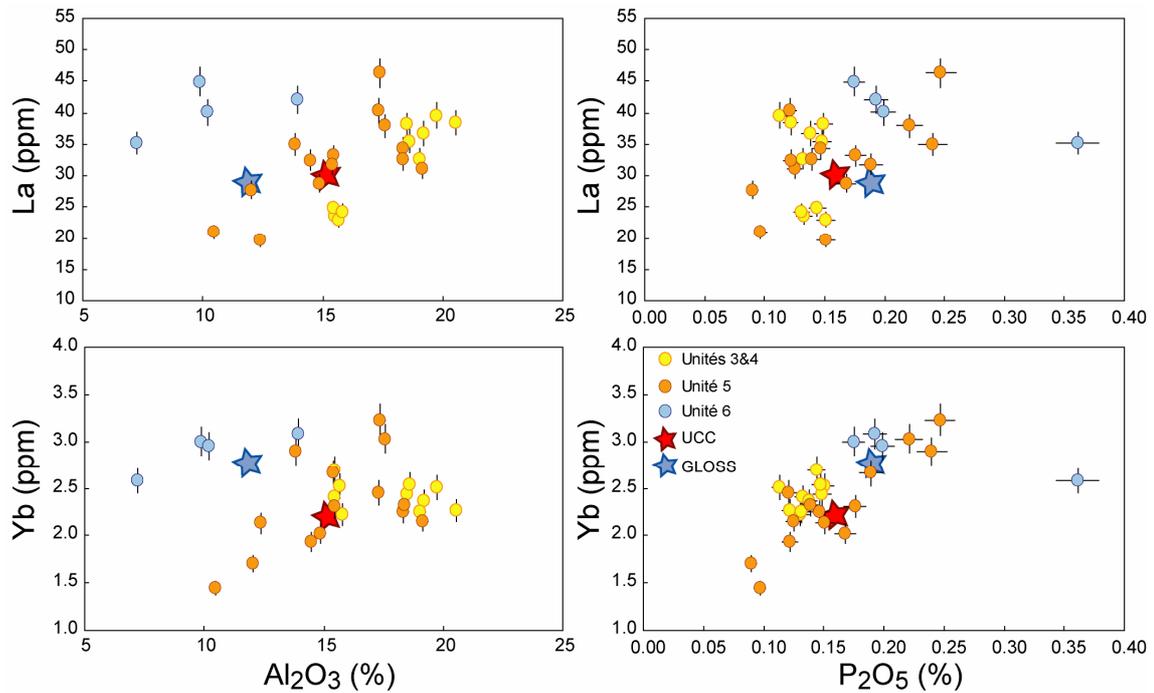
**Figure 49 :** Concentrations en Ba en fonction des concentrations en  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$  des sédiments du site 543. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001).

La relation entre les concentrations en Ba et les concentrations en  $SiO_2$  montre clairement que, dans le cas du site 543, la composante biogénique, carbonatée comme siliceuse est pauvre en Ba et tend à « diluer » le Ba présent dans la fraction argileuse. Lorsque l'unité 6 est exclue du calcul, le coefficient de corrélation entre les concentrations en  $SiO_2$  et le Ba est de -0.68. Étonnement, dans les sédiments du site 144, ce sont les termes dominés par la composante biogénique qui sont les plus riches en Ba (entre 350 et 1250 ppm) alors que les concentrations en Ba dans les termes les plus influencés par la composante biogénique (riches en Si) des unités 4 et 5 n'excèdent pas 200 ppm. Ce paradoxe confirme les remarques de Plank et Langmuir (1998) sur la distribution relativement complexe du Ba dans les sédiments océaniques, appuyées par les grandes variations des concentrations en Ba dans les sédiments biogéniques « presque purs » présentés dans le tableau 7 (de 4 à 2660 ppm).

### **Terres rares et Y :**

Les concentrations en terres rares dans les sédiments du site 543 varient d'un facteur 2 à 4 le long de la pile sédimentaire et c'est à la base de la section que les concentrations sont les plus élevées (tableau 3 et figure 44). Contrairement aux sédiments du site 144, les coefficients de corrélation entre les concentrations en terres rares (et Y) et les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont des valeurs absolues faibles et sont négatifs pour la plupart (tableau 12). Étonnamment, les coefficients de corrélation entre les concentrations en  $\text{CaO}$  et les concentrations en terres rares sont positifs (mis à part pour le Ce) et atteignent des valeurs assez élevées, notamment pour les terres rares intermédiaires (tableau 12). Ce sont les sédiments de l'unité 6 qui sont responsables de cette relation. En effet, les concentrations en terres rares dans ces échantillons sont quasiment les plus élevées de la pile, tout comme leurs concentrations en  $\text{CaO}$ , qui varient de 2 à 26%, alors qu'elles ne dépassent pas 1.5% dans les autres unités (tableau 3). Enfin, les coefficients de corrélation entre le  $\text{P}_2\text{O}_5$  et les terres rares intermédiaires et lourdes et l'Y sont positifs et relativement élevés (jusqu'à 0.8).

La figure 50 illustre les concentrations en La et Yb dans les sédiments du site 543 en fonction des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Lorsque l'ensemble des échantillons est considéré, les concentrations en La et Yb ne sont pas corrélées aux concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 50). Dans la figure La vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les concentrations en La et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont relativement bien corrélées pour les échantillons provenant des unités 4 et 5 ( $r = 0.67$ ), alors que les échantillons de l'unité 6, enrichis en La par rapport à  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sortent de la tendance générale, et font chuter le coefficient de corrélation global ( $r = 0.175$ , tableau 12). Alors que la dilution de la fraction argileuse par la silice biogénique pauvre en terres rares (cf tableau 8) semble contrôler les variations de la concentration en La dans les unités 4 et 5, une (ou plusieurs) phase enrichit l'unité 6 en La, contrebalançant ainsi la dilution par le carbonate de calcium, relativement abondant dans l'unité 6. Une tendance identique est observée dans le diagramme Yb vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 50), néanmoins le coefficient de corrélation entre l'Yb et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  au sein des unités 4 et 5 est bien plus faible que pour le La ( $r = 0.42$ ). La relation entre les concentrations en terres rares et les concentrations en  $\text{P}_2\text{O}_5$  montre une systématique inverse : alors que le La est faiblement corrélé au  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $r = 0.37$ , tableau 12), le coefficient de corrélation entre les terres rares et le  $\text{P}_2\text{O}_5$  augmente des terres rares légères aux terres rares lourdes, avec un maximum pour l'Er, et celui-ci est de 0.61 pour l'Yb, comme en témoigne la relation linéaire relativement bien définie entre les concentrations de ces deux éléments (figure 50), il atteint 0.8 pour l'Y.

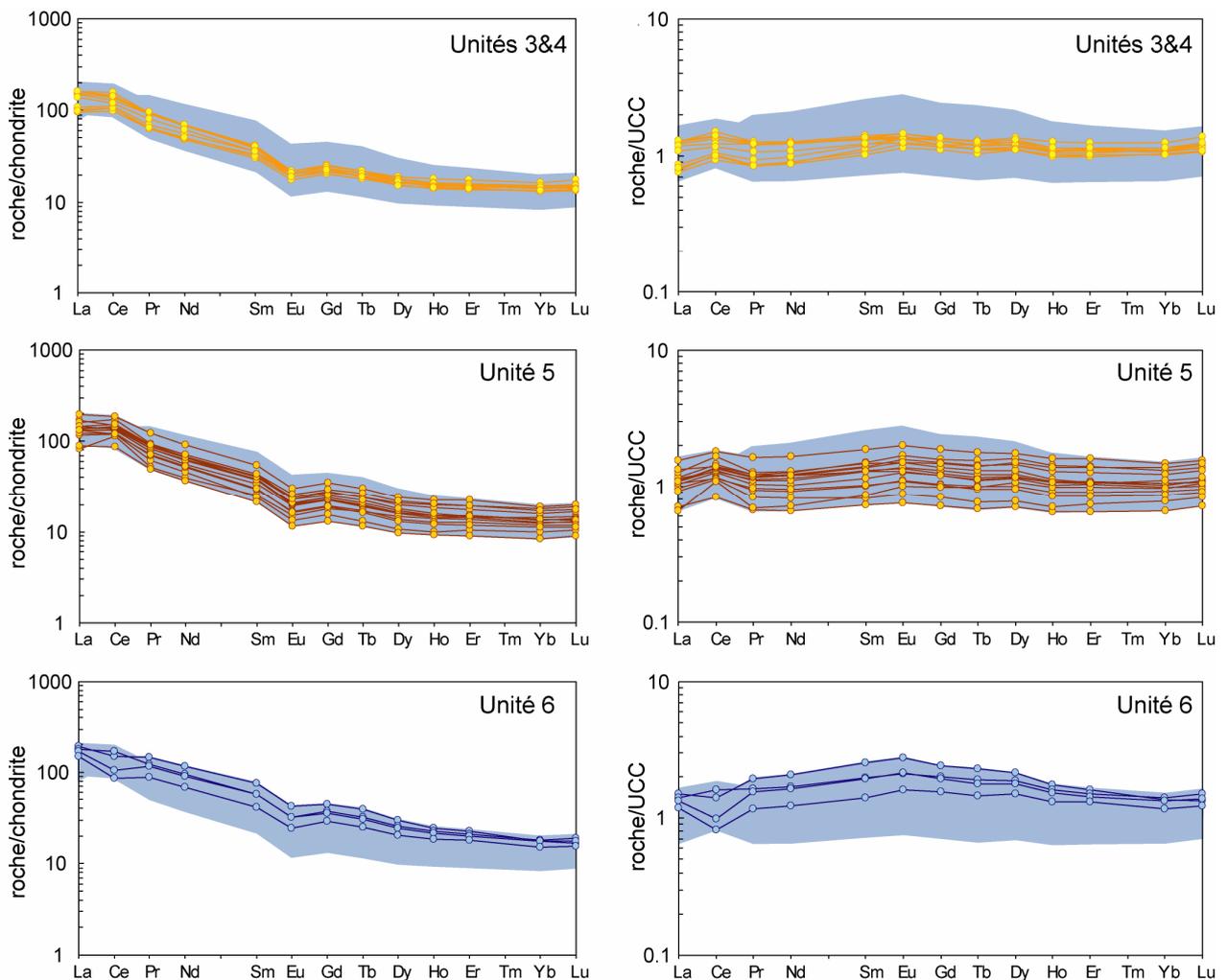


**Figure 50 :** Concentrations en La et Yb en fonction des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  des sédiments du site 543. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001).

Ainsi, les variations de concentrations en La semblent principalement liées à la dilution variable de la fraction argileuse par la silice biogénique dans les unités 4 et 5, alors que l'unité 6 montre un clair excès de La par rapport à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'importance de la dilution de la fraction argileuse par la composante biogénique sur les variations de concentrations en terres rares paraît diminuer des terres rares légères aux terres rares lourdes. Au vu de la relation entre les concentrations en terres rares et les concentrations en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , les phosphates sont probablement une source de terres rares dans les sédiments du site 543, et influencent plus les concentrations en MREE et HREE que les concentrations en LREE. De même, les sédiments du site 543 présentent pour la plupart un excès de Mn. En effet les rapports  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (de 0.01 pour l'UCC) varient de 0.006 à 0.05. Les coefficients de corrélation entre les concentrations en Mn et en REE sont variables et atteignent 0.58 pour les MREE (tableau 12). Les oxydes hydrogéniques de Fe-Mn représentent certainement une troisième source de terres rares dans les sédiments du site 543, dont l'influence est plus forte sur les teneurs en MREE. Pour le site 144, les variations de concentrations en terres rares dans les sédiments sont principalement liées aux variations d'abondance de la composante biogénique qui « dilue » la fraction argileuse, et la corrélation entre les teneurs en REE et les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est très forte. Dans le cas du site 543, la distribution des terres rares est plus complexe comme en témoignent les coefficients de corrélation avec les éléments majeurs relativement peu élevés

(tableau 12) car les terres rares sont associées à 3 composantes: les argiles détritiques, les phosphates et les oxydes de Fe-Mn hydrogéniques, les deux dernières piégeant les terres rares dissoutes dans l'eau de mer.

Les spectres de terres rares, normalisés aux chondrites et à l'UCC, des sédiments du site 543 groupés par unité lithologique sont présentés dans la figure 51. Les spectres de terres rares normalisés aux chondrites montrent un enrichissement progressif des terres rares lourdes aux terres rares légères avec des teneurs en La variant de 90 à 190 fois la valeur chondritique.



**Figure 51 :** Spectres de terres rares des sédiments du site 543, groupés par unité lithologique, normalisés à la chondrite C1 (Sun et McDonough, 1989) et à l'UCC (McLennan, 2001). Le champ de couleur bleue représente le champ de composition de l'ensemble des échantillons du site 543.

Tous les spectres présentent des anomalies négatives en Eu. Les spectres des échantillons des unités 4 et 5 exhibent des anomalies positives en Ce ( $Ce/Ce^*$  de 1.07 à 1.70), alors que ceux de l'unité 6 exhibent des anomalies faiblement positives à négatives ( $Ce/Ce^*$  de 1.13 à 0.72).

Les spectre de terres rares normalisées à l'UCC des échantillons des unités 3&4 sont, à l'exception de l'anomalie en Ce, plats ou faiblement inclinés vers la gauche, illustrant un léger appauvrissement en LREE par rapport aux HREE (figure 51). Les spectres des sédiments de l'unité 5 présentent également des anomalies positives en Ce et sont plats à très faiblement « en cloche », témoignant d'un très léger enrichissement en MREE. Enfin les sédiments de l'unité 6 exhibent des anomalies en Ce légèrement positives à négatives et un enrichissement en MREE, et dans une moindre mesure en HREE, relativement bien prononcé. Les sédiments les plus siliceux de l'unité 5 ont les concentrations en terres rares les plus basses alors que les sédiments carbonatés *mais* riches en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MnO de l'unité 6 exhibent les concentrations en terres rares les plus élevées de la pile sédimentaire forée au niveau du site 543 (jusqu'à 2.75 fois les valeurs crustales). Les anomalies positives en Ce des échantillons des unités 3&4 et 5 peuvent être attribuées à la présence de micronodules d'oxydes de Fe-Mn qui, nous le rappelons, en milieu oxydant piègent préférentiellement le Ce<sup>4+</sup> issu de l'oxydation du Ce<sup>3+</sup> (cf section 2.2.2). L'enrichissement en MREE et HREE de quelques échantillons de l'unité 5 et surtout des échantillons de l'unité 6 peut être attribué aux concentrations élevées en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MnO (tableau 3 et figure 44), reflétant la relative abondance d'oxydes de Fe-Mn et de débris phosphatés riches en terres rares dans ces sédiments. La forme des spectres des ces échantillons est similaire à celles des spectres de sédiments riches en Mn et P présentés dans la figure 36 (section 2.2.2), bien que les concentrations en REE (ainsi qu'en Mn et P) soient plus faibles dans les sédiments du site 543. L'anomalie négative en Ce dans les échantillons de l'unité 6 peut être due soit à l'anomalie négative en Ce des phosphates, et dans une moindre mesure à celle des carbonates, qui compensent l'anomalie positive en Ce des oxydes de Fe-Mn, soit à des phénomènes diagénétiques qui ont altéré la signature chimique originelle des oxydes de Fe-Mn, leur faisant ainsi perdre leur anomalies positives en Ce (cf Elderfield et Greaves, 1981).

Enfin, les rapports La/Yb varient de 9.2 à 17, et les plus faibles rapports ont été mesurés dans les échantillons appartenant à la moitié supérieure de l'unité 4 (de 9.2 à 11). Ces faibles rapports La/Yb reflètent peut-être l'apparition significative de cendres, provenant de l'arc des Petites Antilles, dans la pile sédimentaire à partir de l'unité 4 (cf chapitre 1). Le rapport La/Yb varie de 12 à 17 sur le reste de la pile sédimentaire et une partie de ces variations peut être attribuée à l'enrichissement en MREE et HREE par rapport aux LREE dans les sédiments riches en oxydes de Fe-Mn et en phosphates mais des variations de compositions de l'apport détritique ne peuvent pas être exclues.

### **Plomb :**

Les concentrations en Pb varient de 11.3 à 26.8 ppm et la distribution de cet élément le long de la pile sédimentaire ne montre pas de systématique particulière (tableau 3 et figure 44). Le coefficient de corrélation entre les concentrations en Pb et les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est relativement faible ( $r = 0.42$ , tableau 12) mais est de 0.59 lorsque les échantillons de l'unité 6 sont exclus du calcul. C'est avec le  $\text{K}_2\text{O}$  que le Pb est le mieux corrélé ( $r = 0.67$ , tableau 12), et le coefficient de corrélation passe à 0.81 si ce sont les rapports  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pb}/\text{Al}_2\text{O}_3$  qui sont considérés. Le Pb est également relativement bien corrélé au Ta ( $r = 0.60$ , tableau A-4). L'origine détritique du Ta dans les sédiments du site 543 a été discutée précédemment. L'observation des coefficients de corrélation entre le Pb et les différents éléments analysés dans le cadre de cette étude laisse à penser que le Pb est majoritairement d'origine détritique dans les sédiments du site 543, mais le Pb semble être associé plus particulièrement aux phases riches en K (telle l'illite, cf section 1.2.4). Nous avons évoqué le fait que le Pb pouvait être piégé dans les oxydes de Fe-Mn (section 2.2.2, figure 28). Cependant les sédiments montrant de tels enrichissements en Pb, échantillonnés sur d'autres sites (1149 et 596), sont eux très riches en Mn et ont des rapports  $\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0.1$ . Or, ce rapport ne dépasse pas 0.05 dans les sédiments du site 543, et au vu du faible coefficient de corrélation entre le Pb et le Mn (tableau 12), il est peu probable que ce mécanisme ait opéré dans les sédiments du site 543.

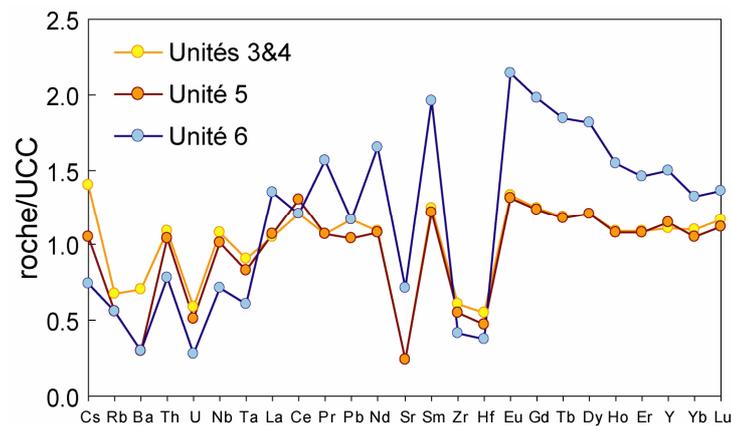
### **2.3.3 Synthèses et présentation de la composition moyenne de la pile sédimentaire forée au niveau du site 543.**

Les sédiments du site 543 sont caractérisés par une variabilité chimique relativement peu importante par rapport à la variabilité de composition des sédiments du site 144, et ce dû aux faibles variations lithologiques observées le long de la pile forée. Les éléments du groupe des alcalins, des HFSE, des actinides et le Ba sont d'origine détritique et associés à la fraction argileuse. Le Pb semble également majoritairement d'origine détritique mais associé préférentiellement aux phases riches en K. Le rapport Nb/Zr du cortège argileux varie de 0.09 à 0.13 et est plus élevé que celui du GLOSS et de l'UCC. Ce rapport est similaire à celui des échantillons du site 144 dont la fraction détritique est essentiellement argileuse et a été attribué à « l'effet zircon ». Les variations d'abondance des alcalins, des actinides, des HFSE du Ba et du Pb sont principalement liées aux variations de l'abondance relative de la

composante détritique et de la composante biogénique. Les terres rares et l'Y sont distribués de manière plus complexe, car ceux-ci sont associés à trois composantes : les argiles détritiques, les phosphates et les oxydes hydrogéniques de Fe-Mn, ces deux dernières influencent la composition en terres rares et Y des sédiments surtout à la base de l'unité 5 et dans l'unité 6. Enfin, le Sr des sédiments du site 543 provient essentiellement de la fraction argileuse dans les unités 4 et 5, et des carbonates dans l'unité 6.

La composition chimique moyenne de chacune des unités lithologiques ainsi que la composition chimique globale de la pile sédimentaire forée au niveau du site 543 ont été calculées de manière analogue à celle du site 144 (voir section 2.2.3) et sont présentées dans le tableau 13.

Les spectres multi-élémentaires des moyennes de chacune des unités lithologiques du site 543 (tableau 13) sont présentés dans la figure 52. Les concentrations moyennes de chacune des unités lithologiques varient de 0.3 à 2 fois les valeurs crustales. Les compositions moyennes des unités 3&4 et 5 sont très similaires mais l'unité 5 est légèrement appauvrie en alcalins et Ba par rapport à l'unité 3&4. Les anomalies négatives en Sr, U et Ba sont probablement héritées des terrains sources des sédiments détritiques. Nous attribuons l'anomalie négative en Zr-Hf des sédiments du site 543, dont la fraction détritique est essentiellement argileuse, à « l'effet zircon ».



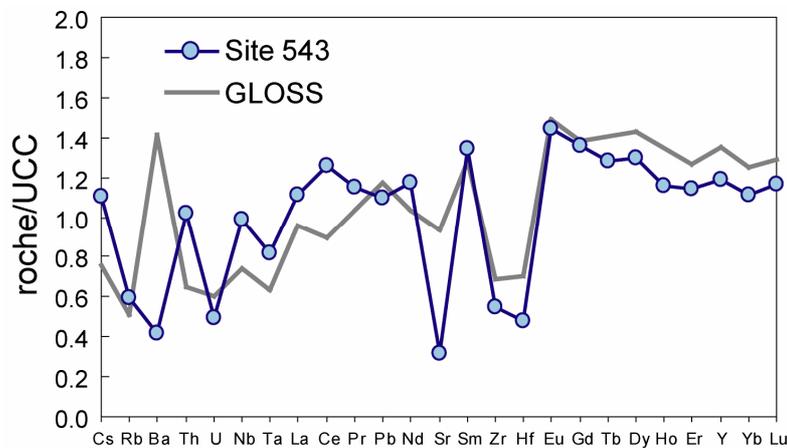
**Figure 52 :** Spectres multi-élémentaires des moyennes de chacune des unités lithologiques du site 543 normalisées à l'UCC (McLennan, 2001).

	Unités 3&4 (n=10)	Unité 5 (n=15)	Unité 6 (n=4)	total
<b>Epaisseur (m)</b>	83	127	31	<b>241</b>
<b>densité totale</b>	1.59	1.67	1.82	<b>1.66</b>
<b>eau (%)</b>	42.9	35.9	30.4	<b>37.6</b>
<b>d. totale sèche</b>	0.91	1.07	1.27	<b>1.04</b>
<b>% masse</b>	30.1	54.3	15.7	<b>100</b>
<b>%</b>				
<b>SiO<sub>2</sub></b>	52.4	56.8	34.2	<b>51.9</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17.8	15.7	10.3	<b>15.5</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.37	6.40	6.22	<b>6.66</b>
<b>MnO</b>	0.24	0.18	0.57	<b>0.26</b>
<b>MgO</b>	2.22	2.13	3.42	<b>2.36</b>
<b>CaO</b>	0.83	0.56	17.0	<b>3.21</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2.38	1.69	0.98	<b>1.79</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.79	1.76	2.01	<b>1.81</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.69	0.57	0.41	<b>0.58</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.14	0.16	0.23	<b>0.16</b>
<b>PF</b>	14.2	14.3	25.3	<b>16.0</b>
<b>ppm</b>				
<b>Li</b>	70.1	61.3	35.4	<b>59.9</b>
<b>Rb</b>	75.9	62.8	62.7	<b>66.7</b>
<b>Sr</b>	84.5	83.5	250	<b>110</b>
<b>Y</b>	24.3	25.2	33.0	<b>26.1</b>
<b>Zr</b>	116	104	79.3	<b>104</b>
<b>Nb</b>	12.9	12.2	8.54	<b>11.8</b>
<b>Cs</b>	6.42	4.83	3.43	<b>5.09</b>
<b>Ba</b>	386	164	162	<b>230</b>
<b>La</b>	31.6	32.3	40.6	<b>33.4</b>
<b>Ce</b>	77.0	83.7	77.1	<b>80.6</b>
<b>Pr</b>	7.61	7.62	11.1	<b>8.16</b>
<b>Nd</b>	28.4	28.2	42.9	<b>30.6</b>
<b>Sm</b>	5.59	5.49	8.82	<b>6.04</b>
<b>Eu</b>	1.17	1.16	1.88	<b>1.27</b>
<b>Gd</b>	4.74	4.70	7.51	<b>5.15</b>
<b>Tb</b>	0.758	0.753	1.18	<b>0.821</b>
<b>Dy</b>	4.24	4.21	6.35	<b>4.55</b>
<b>Ho</b>	0.871	0.867	1.24	<b>0.926</b>
<b>Er</b>	2.51	2.48	3.35	<b>2.63</b>
<b>Yb</b>	2.42	2.32	2.90	<b>2.44</b>
<b>Lu</b>	0.375	0.357	0.434	<b>0.374</b>
<b>Hf</b>	3.17	2.75	2.20	<b>2.79</b>
<b>Ta</b>	0.906	0.832	0.607	<b>0.819</b>
<b>Pb</b>	19.8	17.8	19.8	<b>18.7</b>
<b>Th</b>	11.7	11.2	8.35	<b>10.9</b>
<b>U</b>	1.64	1.43	0.780	<b>1.39</b>

**Tableau 13** : Compositions chimiques moyennes de chacune des unités lithologiques du site 543 et composition moyenne globale de la pile forée au niveau du site 543. Les abréviations utilisées sont les mêmes que dans le tableau 10.

Enfin, l'unité 6 exhibe des concentrations en alcalins, HFSE et actinides plus basses que celles des unités 3&4 et 5 et ce dû à la proportion relativement élevée de carbonate de calcium qui dilue ces éléments associés à la fraction détritique. Le carbonate de calcium est responsable de l'enrichissement en Sr de l'unité 6 par rapport aux autres unités qui en sont dénuées. Enfin la dilution des terres rares et de l'Y par le carbonate de calcium dans l'unité 6 est très largement compensée par l'apport de terres rares via les oxydes de Fe-Mn et les phosphates relativement abondants et c'est d'ailleurs cette unité qui exhibe les concentrations en REE et Y les plus élevées (figure 52).

Le spectre multi-élémentaire de la moyenne chimique globale de la pile sédimentaire forée au niveau du site 543 (tableau 13) est présentée dans la figure 53 et comparée au GLOSS. Les concentrations moyennes en éléments traces des sédiments du site 543 sont comprises entre 0.3 et 1.5 fois les valeurs crustales. Les concentrations en Cs, Th, Nb-Ta et LREE sont légèrement supérieures à celles du GLOSS. Nous rappelons que la proportion de la composante biogénique est de 17% dans le GLOSS (Plank et Langmuir, 1998) cette proportion est plus faible dans les sédiments du site 543 (moyenne de 11% d'après les estimations du rapport de la mission DSDP 78 (Biju-Duval et al., 1984).



**Figure 53 :** Spectres multi-élémentaires de la moyenne globale de la pile forée au niveau du site 543 et du GLOSS (Plank et Langmuir, 1998) normalisés à l'UCC (McLennan, 2001).

La dilution des éléments associés à la fraction détritique est donc plus faible dans le cas du site 543, ce qui peut expliquer les concentrations en Cs, Th, Nb-Ta et LREE plus élevés dans les sédiments du site 543 (figure 53). En revanche le Zr et l'Hf sont moins concentrés dans les sédiments du site 543. Ceci illustre les rapports Nb/Zr plus élevés dans les échantillons du site 543 (0.09 à 0.13 contre 0.07 pour le GLOSS) liés à un fort « effet zircon » ayant pour conséquence un déficit de Zr et d'Hf plus important. La concentration en Ba moyenne des

sédiments du site 543 est bien plus basse que celle du GLOSS. Deux raisons peuvent être à l'origine de cette différence. Tout d'abord la fraction argileuse des sédiments du site 543 est relativement pauvre en Ba (figure 51), caractéristique probablement héritée des terrains sources. De plus, la composante biogénique est pauvre en Ba dans le cas des sédiments du site 543 (cf section 2.3.2). La concentration en Sr moyenne est également inférieure à celle du GLOSS. Ceci peut être attribué à la pauvreté en Sr de la fraction détritique mais aussi à la faible abondance de carbonate de calcium dans les sédiments du site 543 par rapport au GLOSS qui en contient 7% (Plank et Langmuir, 1998). Enfin, les concentrations en MREE et HREE sont plus faibles dans la moyenne du site 543, et ce probablement dû au fait que les sédiments pris en compte dans le calcul du GLOSS, ont subi un enrichissement en MREE et HREE via les oxydes de Fe-Mn et les phosphates plus important que les sédiments du site 543.

## **2.4 La Barbade**

### **2.4.1 Présentation des données**

Les résultats des analyses des éléments traces des sédiments de l'île de la Barbade sont présentés dans le tableau 5. Les teneurs en Cs varient entre 4.8 et 7.45 ppm et celles en Rb entre 18.6 et 97 ppm. La marne B-7 de la formation Oceanic exhibe les concentrations les plus basses en Cs et Rb alors que les argilites de la formation Lower Scotland exhibent les teneurs les plus élevées. Les concentrations en Li, comprises entre 7.45 et 69.5 ppm, sont les plus basses dans les cendres de la formation Oceanic et les plus élevées dans les argilites du Scotland. Nous retrouvons cette distribution des éléments au niveau de l'U (0.46 à 3.89 ppm), du Th (2.01 à 13.5 ppm), du Pb (2.36 à 21 ppm) ainsi que du Ba (72.1 à 550 ppm) et enfin du Nb (2.3 à 18.7 ppm), et du Ta, où soit la cendre ou la dolomie (B-7) de la formation Oceanic exhibent les concentrations les plus basses et les argilites de la formation Scotland les plus élevées. Les teneurs en Zr, comprises entre 5 et 381 ppm sont les plus basses dans la dolomie B-7, et les plus élevées dans les échantillons les plus siliceux (les plus gréseux) de l'Upper Scotland. Il en est de même pour l'Hf. Les concentrations en Sr varient entre 35.3 et 259 ppm et sont les plus basses dans les grès du Scotland et les plus élevées dans les marnes de la formation Oceanic.

Enfin les terres rares sont distribuées de manière légèrement plus complexe. Le grès ferrugineux B-10b de l'Upper Scotland présente un net enrichissement en terres rares, du Pr au Lu, par rapport aux autres échantillons de l'île de la Barbade. La concentration en Pr dans cet échantillon est de 18 ppm, alors qu'elle est comprise entre 1.97 et 8.9 ppm dans l'ensemble des autres sédiments de la Barbade (tableau 5). De même la concentration en Lu dans le grès ferrugineux B-10b est de 1.23 ppm alors qu'elle varie entre 0.16 et 0.7 ppm dans les autres échantillons. A l'exception de cet échantillon particulier B-10b, les teneurs en terres rares, du La à l'Eu sont les plus élevées dans les échantillons les plus alumineux de la formation Scotland. En revanche les concentrations des terres rares, du Gd au Lu sont les plus élevées dans la cendre B-1 et l'échantillon « cendro-argileux » B-2. Pour finir, la dolomie B-7 présente les concentrations en terres rares, du Ce au Lu, les plus faibles et c'est la cendre B-1 qui présente la teneur en La plus faible (tableau 5).

## **2.4.2 Liens entre les concentrations en éléments traces et la lithologie des sédiments**

Les principaux processus contrôlant la variabilité de la composition en éléments traces des sédiments océaniques ont déjà été largement évoqués dans les sections concernant les sites 543 et 144. Il s'agit principalement de la dilution des éléments traces associés à la fraction argileuse par les composantes biogéniques (carbonatée et siliceuse), ou par la silice pure d'origine détritique. A ces mécanismes peuvent s'ajouter l'enrichissement en certains éléments traces (surtout les terres rares) dans les oxydes authigéniques de Fe-Mn et les phosphates, et bien sûr des variations de la composition de l'apport détritique.

Les sédiments de l'île de la Barbade proviennent de deux formations contrastées. La formation Oceanic dominée par des marnes plus ou moins carbonatées, présente une composante argileuse, et les deux composantes biogéniques (siliceuse et carbonatée), ainsi que de nombreux niveaux cendres (Biju-Duval et al., 1985). La formation Scotland est en revanche très largement détritique et est constituée d'argiles et de quartz en proportion variable et très probablement de minéraux lourds (cf section 1.3.2).

Les coefficients de corrélation entre les éléments traces et les éléments majeurs des sédiments de l'île de la Barbade sont présentés dans le tableau 14. Le grès ferrugineux B-10b a été exclu du calcul. En effet cet échantillon qui présente notamment un enrichissement très important en terres rares risquait de biaiser les calculs et de masquer d'éventuelles corrélations. De même nous présentons dans le tableau 14 les coefficients de corrélation entre les éléments traces et l' $Al_2O_3$  en excluant la cendre B-1 et l'échantillon B-2 « cendro-argileux » (dans la colonne  $Al_2O_3^*$ , tableau 14). Ces deux échantillons d'origine largement magmatique présentent également certaines particularités qui risquent d'apporter une certaine dispersion. Les coefficients de corrélation entre l' $Al_2O_3$  et les éléments du groupe des alcalins, des actinides et du Pb sont positifs et élevés ( $> 0.7$ , tableau 14). Ces mêmes coefficients sont d'autant plus élevés lorsque les échantillons cendres sont exclus du calcul. Ceci suggère une fois encore que ces éléments sont très largement associés à la fraction argileuse. Le Ba est également bien corrélé à l' $Al_2O_3$  ( $r = 0.71$ ). Le Ba semble donc être également d'origine détritique dans les sédiments de la Barbade, tout comme dans les sédiments du site 543. Les coefficients de corrélation entre les terres rares et l' $Al_2O_3$  sont élevés des terres rares légères aux terres rares intermédiaires ( $> 0.74$ ) puis diminuent jusqu'au Lu, dont le coefficient de corrélation avec l' $Al_2O_3$  est relativement faible ( $r = 0.49$ ). En revanche, lorsque les deux échantillons cendres sont exclus du calcul, ces mêmes coefficients suivent certes la même distribution mais sont plus élevés ( $> 0.78$ , tableau 14). Les coefficients de corrélation entre la

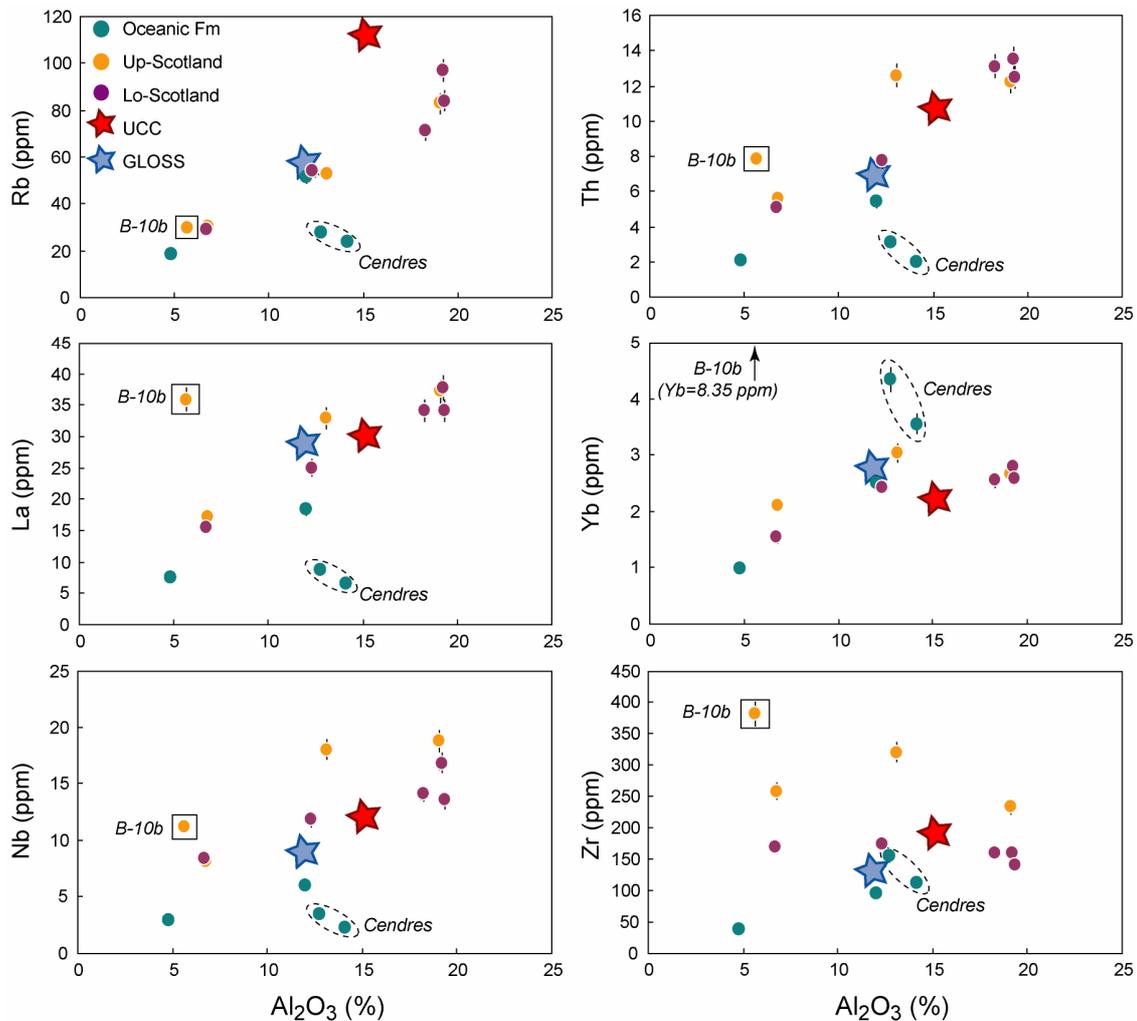
paire Nb-Ta et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont supérieurs à 0.6 et supérieurs à 0.77 lorsque les échantillons B-1 et B-2 sont exclus. Enfin les coefficients de corrélation entre l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la paire Zr-Hf sont faibles dans les deux cas de figures (calculés avec ou sans les échantillons cendreaux). C'est avec les concentrations en SiO<sub>2</sub> que les concentrations en Zr et Hf sont les mieux corrélées (r > 0.7, tableau 14).

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Alcalin et alcalino- terreux	<b>Li</b>	-0.165	0.701	0.850	0.499	-0.209	-0.083	-0.285	-0.535	0.521	0.557	0.192
	<b>Rb</b>	0.004	0.856	0.978	0.450	-0.410	-0.251	-0.488	-0.608	0.697	0.767	0.075
	<b>Cs</b>	-0.066	0.875	0.972	0.528	-0.355	-0.211	-0.447	-0.558	0.721	0.742	0.131
	<b>Sr</b>	-0.705	-0.194	-0.213	0.207	0.768	0.591	0.713	0.637	-0.240	-0.460	0.344
	<b>Ba</b>	0.416	0.713	0.717	0.529	-0.313	-0.624	-0.743	-0.360	0.717	0.767	0.385
Terres rares et Y	<b>La</b>	0.154	0.742	0.944	0.196	-0.650	-0.301	-0.558	-0.790	0.556	0.797	-0.130
	<b>Ce</b>	0.216	0.722	0.909	0.193	-0.667	-0.347	-0.599	-0.797	0.540	0.808	-0.112
	<b>Pr</b>	0.177	0.768	0.940	0.251	-0.618	-0.346	-0.593	-0.770	0.599	0.811	-0.072
	<b>Nd</b>	0.206	0.791	0.931	0.287	-0.584	-0.395	-0.629	-0.752	0.640	0.828	-0.021
	<b>Sm</b>	0.253	0.858	0.902	0.438	-0.405	-0.529	-0.701	-0.618	0.773	0.845	0.173
	<b>Eu</b>	0.190	0.883	0.885	0.670	-0.073	-0.553	-0.644	-0.398	0.765	0.854	0.480
	<b>Gd</b>	0.251	0.807	0.853	0.611	0.066	-0.639	-0.647	-0.195	0.859	0.689	0.477
	<b>Tb</b>	0.215	0.737	0.835	0.599	0.195	-0.614	-0.573	-0.048	0.834	0.580	0.506
	<b>Dy</b>	0.229	0.637	0.810	0.566	0.295	-0.613	-0.523	0.083	0.781	0.473	0.521
	<b>Ho</b>	0.214	0.567	0.797	0.546	0.364	-0.589	-0.469	0.170	0.738	0.391	0.533
	<b>Er</b>	0.205	0.523	0.803	0.521	0.398	-0.571	-0.434	0.224	0.719	0.334	0.523
	<b>Yb</b>	0.250	0.515	0.787	0.468	0.340	-0.602	-0.469	0.181	0.719	0.342	0.460
	<b>Lu</b>	0.236	0.492	0.779	0.443	0.341	-0.581	-0.445	0.201	0.706	0.314	0.439
	<b>Y</b>	0.145	0.441	0.715	0.508	0.512	-0.501	-0.334	0.330	0.657	0.215	0.545
HFSE	<b>Zr</b>	0.715	0.153	0.171	-0.360	-0.697	-0.618	-0.683	-0.687	0.165	0.473	-0.340
	<b>Nb</b>	0.259	0.634	0.802	0.002	-0.759	-0.331	-0.577	-0.818	0.451	0.784	-0.260
	<b>Hf</b>	0.723	0.233	0.252	-0.295	-0.696	-0.662	-0.734	-0.709	0.253	0.530	-0.312
	<b>Ta</b>	0.273	0.607	0.768	-0.025	-0.774	-0.332	-0.575	-0.819	0.423	0.780	-0.268
Pb et actinides	<b>Pb</b>	0.108	0.780	0.886	0.364	-0.522	-0.313	-0.550	-0.664	0.603	0.801	0.032
	<b>Th</b>	0.146	0.750	0.916	0.216	-0.648	-0.305	-0.560	-0.771	0.569	0.794	-0.129
	<b>U</b>	0.332	0.756	0.778	0.322	-0.379	-0.602	-0.710	-0.498	0.757	0.769	0.136

**Tableau 14** : Coefficients de corrélation de Pearson entre les concentrations en éléments majeurs et traces dans les sédiments de l'île de la Barbade, à l'exception de l'échantillon B-10b (12 échantillons). Les coefficients de corrélation entre l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les éléments traces calculés en excluant également B-1 et B-2 (échantillons cendreaux) sont présentés dans la colonne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*.

Les concentrations en Rb, Th, La, Yb, Nb et Zr en fonction des concentrations en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les sédiments de l'île de la Barbade sont présentées dans la figure 54. Les concentrations en Rb, Th, La, Yb et Nb forment une corrélation linéaire positive relativement bien définie avec les concentrations en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, illustrant les coefficients de corrélation globalement élevés entre ces éléments (tableau 14). Les deux échantillons cendreaux de la formation Oceanic sortent légèrement des tendances générales à cause de leur concentration basse en Rb, Th, La et Nb par rapport à leur concentration en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figure 54). En revanche, ces deux échantillons sont les plus riches en Yb (à l'exception du grès ferrugineux B-10b). C'est pourquoi la prise en

compte de ces deux échantillons dans les calculs de coefficients de corrélation tend à baisser ces mêmes coefficients (tableau 14). Si l'on exclut l'échantillon B-10b, les échantillons les plus alumineux de la formation Scotland, les argilites, sont les plus riches en Rb, Th, terres rares et Nb, et l'échantillon le plus carbonaté de la formation Oceanic présente les concentrations les plus basses.



**Figure 54 :** Concentrations en Rb, Th, La, Yb ; Nb et Zr en fonction des concentrations en  $Al_2O_3$  des sédiments de l'île de la Barbade. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001). B-10b est le nom du grès ferrugineux de la formation Upper Scotland enrichi en terres rares.

Le grès ferrugineux, présente un enrichissement évident en terres rares et sort nettement de la tendance générale dans les diagrammes La et Yb vs  $Al_2O_3$  (figure 54). Enfin les concentrations en Zr ne montrent pas de corrélation évidente avec l' $Al_2O_3$ . L'échantillon le plus carbonaté de la formation Oceanic exhibe la teneur la plus faible en Zr. C'est au sein de la formation Upper Scotland que les concentrations en Zr sont les plus élevées, et celles-ci

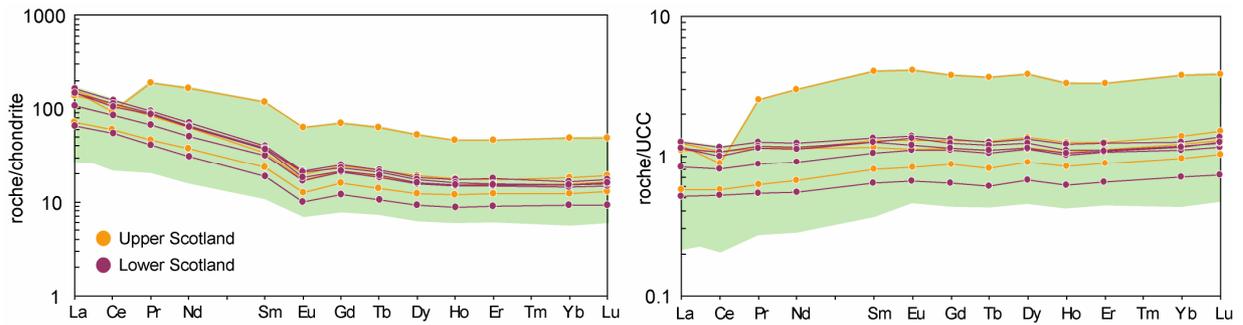
sont liées avec les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par une corrélation négative mal définie. Enfin, dans la formation Lower Scotland, les variations de concentrations en Zr sont très faibles et visiblement indépendantes des variations du pourcentage d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En conclusion, les alcalins, les actinides, le Pb, les terres rares et la paire Nb-Ta semblent majoritairement associés aux phases aluminosilicatées dans les sédiments de l'île de la Barbade. La dilution de la fraction argileuse par la composante biogénique dans l'unité Oceanic et par la silice détritique dans la formation Scotland est largement responsable des variations observées de concentrations de ces éléments. Néanmoins le grès ferrugineux B-10b, pourtant très siliceux exhibe des concentrations en terres rares largement supérieures à celles escomptées. Enfin le Zr et l'Hf sont distribués de manière plus complexe dans la formation Scotland (figure 54).

### **2.4.3 La formation Scotland**

Nous rappelons au lecteur que la formation Scotland est datée du Paléocène à l'Eocène supérieur (Biju-Duval et al., 1985), et que son dépôt est donc contemporain de celui de l'unité 1 du site 144, et de celui de l'unité 5 du site 543.

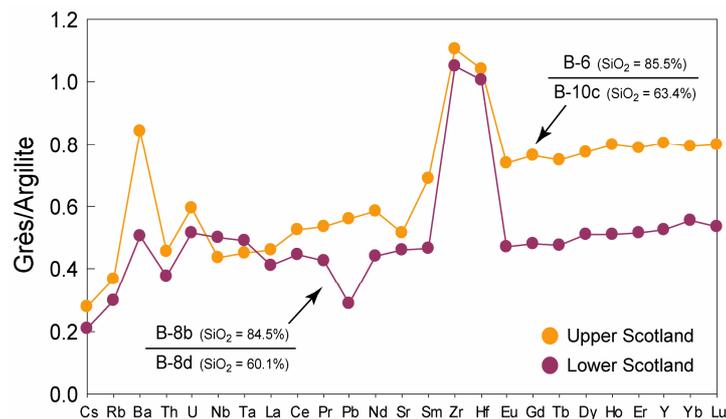
Les spectres de terres rares normalisés des sédiments de la formation Scotland sont présentés dans la figure 55. Les spectres normalisés aux chondrites montrent un enrichissement progressif des terres rares lourdes aux terres rares légères avec des teneurs en La variant de 60 à 160 fois la valeur chondritique. Les spectres présentent des anomalies négatives en Eu, et à l'exception de celui du grès ferrugineux B-10b sont typiques de la croûte continentale. L'échantillon B-10b est très nettement enrichi en terres rares, du Pr au Lu, par rapport aux autres échantillons, et présente une anomalie négative en Ce importante ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.54$ ). Lorsque les concentrations en terres rares sont normalisées à celles de l'UCC, des spectres globalement plats sont observés pour l'ensemble des échantillons, à l'exception de B-10b. Néanmoins les spectres des 3 échantillons dont les teneurs en terres rares légères sont les plus faibles présentent une très faible inclinaison vers la droite témoignant d'un léger appauvrissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes. Si l'on exclut B-10b, les concentrations en terres rares des sédiments de la formation Scotland sont comprises entre 0.6 et 1.4 fois les valeurs crustales moyennes. Le grès B-10b présente des concentrations en terres rares, du Pr au Lu, 2 à 4 fois supérieures à celles de l'UCC. Si l'on exclut B-10b, les échantillons les plus siliceux sont les plus pauvres en terres rares.



**Figure 55 :** Spectres de terres rares des sédiments de la formation Scotland de l'île de la Barbade, normalisés à la chondrite C1 (Sun et McDonough, 1989) et à l'UCC (McLennan, 2001). Le champ de couleur verte représente le champ de composition de l'ensemble des échantillons de la Barbade.

Au sein de la formation Scotland, les concentrations en alcalins et les concentrations en  $\text{SiO}_2$  sont liées par une forte corrélation négative ( $r < -0.94$ ), il en est de même pour le Th et le Pb ( $r = -0.91$  et  $-0.89$  respectivement). Nous rappelons que cette formation est composée essentiellement de quartz et d'argile d'origine détritique et que les variations de concentrations en  $\text{SiO}_2$  sont donc uniquement liées aux variations d'abondance de quartz détritique. Ces éléments sont donc très clairement associés à la fraction argileuse et dilués par le quartz. Le Nb, le Ta, le Ba, le Sr et l'U sont également généralement plus concentrés dans les échantillons plus argileux, mais les coefficients de corrélation entre ces éléments et la silice sont légèrement plus élevés ( $-0.71 < r < -0.55$ ). Enfin, si le grès ferrugineux B-10b est exclu du calcul, les concentrations en terres rares sont plus élevées dans les sédiments argileux et les coefficients de corrélation entre les teneurs en terre rares et les teneurs en  $\text{SiO}_2$  sont liées par une corrélation négative ( $r$  allant de  $-0.91$  pour le LREE à  $-0.65$  pour les HREE).

La figure 56 présente les concentrations de deux échantillons gréseux provenant de l'Upper et du Lower Scotland normalisées aux concentrations de deux argilites provenant des mêmes formations. Comme il a déjà été observé, à l'exception du Zr et de l'Hf, les concentrations en éléments traces sont plus basses dans les grès que dans les argilites. Dans les deux cas le Zr et l'Hf sont très nettement enrichis par rapport aux autres éléments traces. Nous observons un enrichissement en terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères dans les grès, bien que les concentrations restent plus faibles que dans les argilites. Cet enrichissement est mieux marqué dans le grès B-6 (Upper Scotland). Dans les deux cas deux anomalies positives en Ba et en U sont visibles. L'ajout d'un sable « pur », composé uniquement de quartz aux argiles détritiques devrait uniquement diluer les concentrations en éléments traces sans créer de fractionnement entre les éléments. Or ce n'est clairement pas le cas ici.

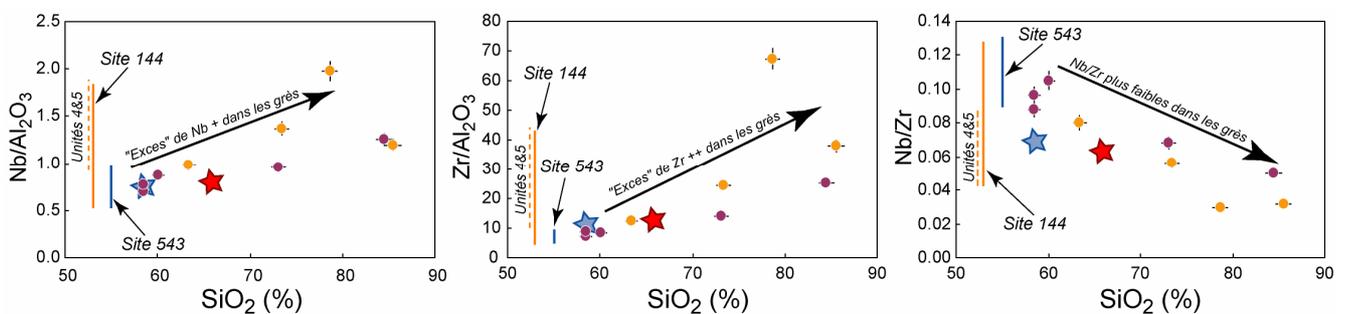


**Figure 56 :** Spectres multi-élémentaires de deux échantillons gréseux B-6 et B-8b appartenant respectivement aux formations Upper et Lower Scotland normalisés à une argilite de la même formation. B-6 et B-10c ne proviennent pas du même affleurement (cf chapitre 1). En revanche B-8b et B-8d proviennent du même affleurement et ont été prélevés à quelques décimètres d'intervalle.

Nous avons préalablement discuté de la présence de minéraux lourds riches en Ti dans la formation Scotland, présence révélée par un excès de Ti (par rapport à l' $Al_2O_3$ ) d'autant plus marqué dans les échantillons gréseux (cf sections 1.3.2). La figure 56 montre que le cortège de minéraux lourds associés aux quartzs détritiques contient très probablement du zircon. Si le quartz détritique dilue de manière uniforme tous les éléments traces présents dans la fraction argileuse, le zircon associé à ces sables produirait un excès relatif de Zr et d'Hf, l'importance de cet excès étant directement fonction de la teneur en zircon du sable. De plus, le zircon est riche en U (~ 100 à 5000 ppm, voir par exemple Goldstein et al. (1997)) et sa présence dans le sable pourrait produire l'excès d'U observé (figure 56). Enfin le zircon est très nettement enrichi en terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères et les teneurs en HREE sont très élevées (Yb ~ 400 ppm, données non publiées de C. Chauvel). L'enrichissement en terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères observé dans les spectres normalisés des grès (figure 56) peut également être expliqué par la présence de zircon dans les sables. Enfin les sables semblent également contenir un minéral riche en Ba (figure 56) que nous n'avons pas identifié.

Cependant l'hypothèse d'une provenance différente des sédiments entre le grès B-6 et l'argilite B-10c, et donc d'une signature chimique (dominée par les argiles pour la majorité des éléments) différente ne peut pas être totalement exclue. En revanche cette hypothèse peut probablement être écartée dans le cas de la paire B-8b/B-8d puisque ces deux échantillons proviennent du même affleurement et ont été prélevés à quelques décimètres d'intervalle au sein d'une alternance de niveaux gréseux et argileux.

La figure 57 illustre les concentrations en Nb et Zr (normalisées à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ainsi que le rapport Nb/Zr en fonction des concentrations en  $\text{SiO}_2$  des sédiments de la formation Scotland. Les gammes de valeurs de ces mêmes rapports pour les sédiments des sites 543 et 144 sont représentées afin d'établir la comparaison entre les sites. Les concentrations en Nb et Zr sont divisées par celles en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  afin de s'affranchir des effets de dilution des éléments associés à la fraction argileuse par la composante biogénique ou par la silice détritique. Le rapport  $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et les concentrations en  $\text{SiO}_2$  définissent une corrélation linéaire positive au sein de la formation Scotland (figure 57). Même si ce sont les échantillons les plus alumineux (les argilites) qui exhibent les concentrations en Nb les plus élevées (figure 54), ce sont dans les grès (les échantillons les plus siliceux) que l'excès de Nb (par rapport à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est le plus important (figure 57). Les rapports  $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$  des argilites sont faibles et comparables à ceux des sédiments du site 543 (constitué d'argiles et de silice et de carbonate biogéniques) et à ceux des sédiments du site 144 dont la fraction détritique est largement argileuse (unité 1 à 3). Les rapports  $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$  des grès sont plus élevés et semblables à ceux des sédiments des unités 4 et 5 du site 144 dont la fraction détritique comporte des argiles mais aussi du quartz et des minéraux lourds. Ainsi les rapports  $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre 0.5 et 1 semblent typiques de la fraction détritique fine (principalement argileuse), et les valeurs plus élevées atteintes dans les horizons plus grossiers témoignent d'une source de Nb supplémentaire, pauvre en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le fait que les concentrations en Ti et Nb soient fortement corrélées dans les échantillons de la formation Scotland ( $r = 0.9$ ) laisse à penser que le minéral lourd responsable de l'excès de Ti soit également responsable de l'excès de Nb et il pourrait s'agir de rutilé, d'ilménite ou de sphène. Ainsi, la présence d'un minéral titanifère et riche en Nb dans les grès, probablement en quantité infime, ne suffit pas à compenser la dilution du Nb associé à la fraction argileuse fine par le quartz mais peut expliquer les forts rapports  $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mesurés dans ces grès.



**Figure 57 :**  $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nb}/\text{Zr}$  vs  $\text{SiO}_2$  pour les sédiments de la formation Scotland de l'île de la Barbade. La légende est la même que celle de la figure 54. Les gammes de valeur des rapports  $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nb}/\text{Zr}$  des sédiments des sites 144 et 543 sont reportées et dans le cas du site 144, nous avons précisé la gamme des unités 4 et 5.

Le rapport  $Zr/Al_2O_3$  et les concentrations en  $SiO_2$  définissent également une corrélation linéaire positive au sein de la formation Scotland (figure 57). Cette relation généralise l'observation réalisée dans la figure 56. De même que pour  $Nb/Al_2O_3$ , le rapport  $Zr/Al_2O_3$  est faible dans les argilites et comparable aux rapports mesurés dans les sédiments des sites 543 et 144 dont la fraction détritique est très largement argileuse (unités 4 et 5 du site 144 exclues). Nous observons également la similitude entre les rapports  $Zr/Al_2O_3$  des échantillons gréseux de la formation Scotland et ceux des sédiments des unités 4 et 5 du site 144 dans lesquels la présence de zircon est également fortement suggérée (cf section 2.2.2). Le zircon contrôle probablement une grande partie du budget du Zr dans les grès et compense en grande partie la dilution du Zr associé à la fraction argileuse par le quartz détritique puisqu'il n'existe pas de corrélation entre les concentrations en  $Al_2O_3$  et Zr dans les sédiments du Scotland (figure 54).

Les rapports  $Nb/Zr$  et les concentrations en  $SiO_2$  sont liés par une forte corrélation négative (figure 57). Alors que les rapports  $Nb/Zr$  des argilites sont comparables à ceux des sédiments du site 543 et 144 (en excluant les unités 4 et 5), et supérieurs à ceux du GLOSS et de l'UCC, les rapports  $Nb/Zr$  des échantillons gréseux sont plus faibles et atteignent des valeurs légèrement plus basses que ceux des sédiments des unités 4 et 5 du site 144. Même si des minéraux lourds riches en Ti-Nb apportent un léger excès de Nb dans les grès Scotland, le zircon apporte un tel excès de Zr que le rapport  $Nb/Zr$  est largement fractionné et atteint des valeurs nettement plus basses que celle de l'UCC et du GLOSS.

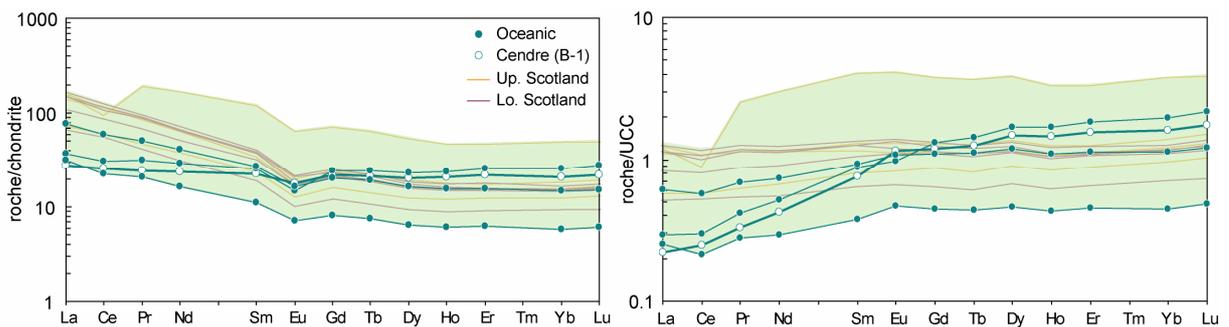
Ainsi la formation Scotland peut être chimiquement interprétée comme un mélange à deux composantes : une composante argileuse riche en éléments traces, avec une composition en terres rares typique de la croûte continentale supérieure (figure 55), et une composante « sableuse ». Cette dernière composante constituée de quartz détritique dilue les éléments traces présents dans la fraction argileuse mais la présence de minéraux lourds dans cette composante crée un excès relatif important de Zr (et d'Hf) et dans une moindre mesure de Nb-Ta, d'U, de Ba et de HREE. Cependant, le grès ferrugineux B-10b malgré sa teneur élevée en  $SiO_2$  est l'échantillon le plus riche en terres rares (figures 54 et 55) mais il est peu probable que cet enrichissement soit lié à la présence d'un minéral accessoire riche en terres rares. En effet le spectre de terres rares de B-10b est très particulier (figure 55) et ne ressemble à aucun spectre de REE des minéraux accessoires riches en REE communs (monazite, apatite, sphène), notamment à cause de la très forte anomalie négative en Ce, typique de l'eau de mer. Nous suggérons plutôt un phénomène diagénétique pour expliquer cet enrichissement à la fois

en REE mais aussi en Fe et Mn (cf section 1.3.1) par précipitation et concentration de ces éléments dissous dans l'eau de mer.

#### 2.4.4 La formation Oceanic

La formation Oceanic est daté de l'Eocène moyen au Miocène inférieur (Biju-Duval et al., 1985), et son dépôt est ainsi partiellement contemporain de celui de la formation Scotland, de celui de la sous unité 5a puis de l'unité 4 du site 543 et enfin contemporain de celui de l'unité 1 du site 144.

Les spectres de terres rares normalisés des sédiments de la formation Oceanic sont présentés dans la figure 58. Les échantillons peuvent être séparés en deux groupes. Le spectre de terres rares normalisé aux chondrites de la cendre B-1 est globalement plat, présente une anomalie négative en Eu et ses teneurs en terres rares sont environ 20 à 30 fois celles des chondrites. L'échantillon B-2 présente les mêmes caractéristiques que B-1 et son spectre de REE est parallèle à celui de B-1 avec des concentrations légèrement plus élevées. Cet échantillon B-2 que nous avons qualifié sur le terrain de « cendro-argileux » semble avoir une signature en éléments traces tout à fait similaire à la cendre B-1, et nous l'assimilerons dorénavant à une cendre. Les spectres de terres rares de B-1 et B-2, lorsque celles-ci sont normalisées à l'UCC, présente un appauvrissement des terres rares lourdes aux terres rares légères. La signature de ces deux cendres est typique de matériel volcanique, relativement peu enrichi (spectre normalisé au chondrite plat).



**Figure 58 :** Spectres de terres rares des sédiments des formations Oceanic (premier plan) et Scotland (en atténué), normalisés à la chondrite C1 (Sun et McDonough, 1989) et à l'UCC (McLennan, 2001). Le champ de couleur verte représente le champ de composition de l'ensemble des échantillons de la Barbade.

Les spectres de terres rares normalisés aux chondrites des sédiments carbonatés B-4 et B-7 sont parallèles, montrent une anomalie négative en Eu, un enrichissement progressif des terres

rare lourdes aux terres rares légères et l'échantillon B-7, le plus carbonaté, exhibe les teneurs les plus basses (figure 58). Lorsque les concentrations en REE sont normalisées à l'UCC, les spectres montrent un appauvrissement des HREE aux LREE et une légère anomalie négative en Ce.

Si l'on compare les spectres des deux carbonates à ceux des sédiments de la formation Scotland, nous observons une différence entre ces deux groupes. Nous rappelons que ce sont les argiles qui dominent le budget des REE et dans la formation Scotland (à l'exception de B-10b) et dans les carbonates de la formation Oceanic, et que les caractéristiques de ces argiles sont largement héritées du (ou des) terrain dont elles proviennent. Ainsi la source des REE dans la formation Scotland semble t elle plus enrichie (*ie* rapport La/Yb plus élevé) que celle de la formation Oceanic. Il est probable que la fraction détritique de la formation Scotland soit dominée par du matériel provenant du continent sud américain, et que la fraction détritique de la formation Oceanic soit plus influencée par du matériel provenant de l'érosion de l'arc Antillais.

## 2.5 Synthèse de l'ensemble des résultats

Les sédiments analysés dans le cadre de cette étude proviennent de trois sites différents, et d'environnements variés. Tout d'abord la section forée au niveau du site 144 est localisée sur la bordure nord du plateau de Demarara, situé sur la marge continentale des Guyanes. Ce site est actuellement à 2500 mètres sous le niveau de la mer, et la section forée est constituée principalement de marnes et de carbonates, d'âge Aptien supérieur à Oligocène, dont la teneur et la nature du matériel détritique varient le long de la pile sédimentaire. L'intervalle du Cénomaniens au Santonien est caractérisé par l'abondance de matière organique et correspond à l'enregistrement des « Oceanic Anoxic Events » 2 et 3 (Arndt et al., 2006; Erbacher et al., 2004). La section forée au niveau du site 543 repose directement sur le plancher océanique atlantique, dans la plaine abyssale de Demerara, actuellement à 5630 mètres sous le niveau de la mer. Les sédiments du site 543 sont constitués essentiellement de boues argileuses à radiolarites, et seule l'unité 6, la plus ancienne contient du carbonate de calcium. Nous avons uniquement échantillonné la partie localisée sous le niveau de décollement, et il s'agit d'une section d'âge Campanien à Miocène inférieur. Enfin, les échantillons provenant de la Barbade appartiennent à deux formations bien distinctes. La formation Scotland, datée du Paléocène

supérieur à l'Eocène supérieur, correspond à un ensemble terrigène, alors que la formation Oceanic, datée de l'Eocène moyen au Miocène moyen, est constituée essentiellement de marnes et de carbonates.

### **2.5.1 Processus principaux contrôlant la composition en éléments traces des sédiments étudiés**

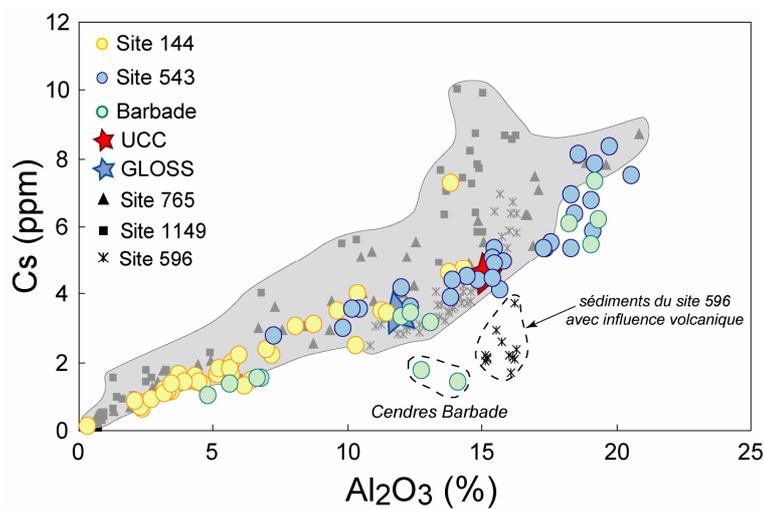
Malgré ces âges variables, ces milieux de dépôts et lithologies contrastés, nous espérons avoir montré que les variations de la composition chimique des sédiments étudiés étaient contrôlées par un nombre restreint de mécanismes dont certains sont communs aux trois sites. La dilution de la fraction détritique par la composante biogénique siliceuse et carbonatée est le mécanisme de premier ordre qui contrôle la variabilité d'une grande majorité des éléments analysés dans le cadre de cette étude. Au sein même de la fraction détritique, nous avons montré que de nombreux éléments associés à la fraction argileuse (notamment les alcalins, les terres rares et l'Y, le Pb et le Th) sont dilués par les sables quartzeux. Néanmoins certains éléments comme le Zr et l'Hf, et dans une moindre mesure l'U, le Ba, le Nb et le Ta et enfin les HREE associés aux minéraux lourds peuvent être relativement enrichis dans ces niveaux quartzeux. Des phénomènes liés à l'activité biologique ont considérablement enrichi certains sédiments en Sr, Ba et U. Enfin, un léger enrichissement en REE dans certains sédiments du site 543, et dans le grès ferrugineux de l'île de la Barbade a été attribué à des phénomènes authigéniques, tels la précipitation des REE, dissoutes dans l'eau de mer dans les oxydes de Fe-Mn ou l'enrichissement en REE post mortem des débris phosphatés au contact de l'eau de mer. Ces différents mécanismes vont être repris brièvement dans cette synthèse, en comparant les données acquises sur les trois sites différents, non seulement entre elles mais aussi avec des données de la littérature acquises sur les sédiments des sites DSDP 596 et ODP 765 et 1149, sites auxquels il a été fait référence à nombreuses reprises dans ce chapitre et dont la localisation est montrée dans la figure 1.

Les coefficients de corrélation entre les concentrations de tous les éléments calculés en se servant de l'ensemble des échantillons analysés dans le cadre de cette étude sont présentés dans le tableau A-5, en annexe.

***Dilution des éléments associés à la fraction argileuse par le carbonate de calcium et par la silice biogénique et détritique***

Au vu de l'étude relativement détaillée réalisée, nous suggérons que les éléments du groupe des alcalins, le Th et le Pb ne sont associés qu'à la fraction argileuse, quelque soit le site considéré, et que la dilution de cette fraction argileuse par la composante biogénique et par la silice détritique est le mécanisme qui contrôle très largement leur variation de concentration. Les coefficients de corrélation entre les concentrations en ces éléments et les concentrations en  $Al_2O_3$  sont très élevés (0.93 et 0.85 selon la paire considérée, tableau A-5). De même les coefficients de corrélation entre ces différents éléments (Li, Rb, Cs, Th et Pb) sont forts (entre 0.82 et 0.91, tableau A-5) ce qui témoigne probablement d'une origine commune à ces éléments.

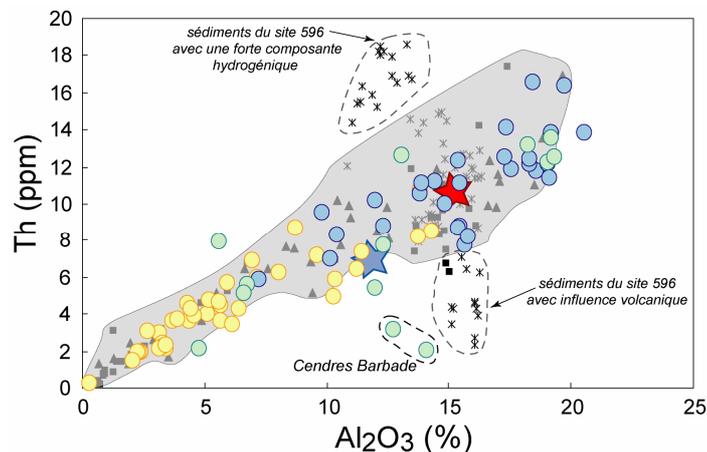
Les concentrations en Cs et Th dans les sédiments des trois sites sont présentées en fonction des concentrations en  $Al_2O_3$  dans les figures 59 et 60 respectivement. Dans les deux cas, une forte corrélation positive est observée et cette relation est commune à la grande majorité des sédiments océaniques figurant dans ces deux diagrammes de corrélation (n = 230, dont 80 provenant de cette étude).



**Figure 59 :** Cs vs  $Al_2O_3$  avec les échantillons des trois sites d'étude. Les données de la littérature proviennent de Plank et Ludden (1992) pour le site 765, de Plank et al. (2007) pour le site 1149, de Zhou et Kyte (1992) pour le site 596, de McLennan (2001) pour l'UCC et enfin de Plank et Langmuir (1998) pour le GLOSS. (n = 230)

Il y a respectivement un et deux types de sédiments qui sortent de la tendance générale dans les figures 59 et 60. Dans les deux cas, certains sédiments du site 596, fortement influencés

par du matériel volcanique (Zhou et Kyte, 1992), et les 2 échantillons cendreaux de l'île de la Barbade sortent de la tendance générale (figures 59 et 60), et exhibent de faibles rapports  $Cs/Al_2O_3$  et  $Th/Al_2O_3$ . Dans le diagramme  $Th$  vs  $Al_2O_3$  (figure 60), les boues argileuses métallifères du site 596 analysées par Zhou et Kyte (1992) dont les teneurs en Mn sont très élevées ( $MnO > 1.8\%$ , contre  $0.08\%$  pour l'UCC) exhibent au contraire de forts rapports  $Th/Al_2O_3$ . Cet enrichissement en Th, dans les sédiments déposés sous très faibles taux de sédimentation est lié à l'adsorption du Th dissous dans l'eau de mer dans les oxydes de Fe-Mn, abondants dans ce type de sédiment (Bacon et Anderson, 1982; Plank et Langmuir, 1998). Ce mécanisme n'a visiblement pas opéré dans les sédiments des sites 543, 144 et de l'île de la Barbade (figure 60), où les taux de sédimentation élevés n'ont pas permis la concentration d'oxydes de Fe-Mn.



**Figure 60 :**  $Th$  vs  $Al_2O_3$  avec les échantillons des trois sites d'étude. La légende est la même que dans la figure 59. Les données de la littérature proviennent de Plank et Ludden (1992) pour le site 765, de Plank et al. (2007) pour le site 1149, de Zhou et Kyte (1992) pour le site 596, de McLennan (2001) pour l'UCC et enfin de Plank et Langmuir (1998) pour le GLOSS. (n = 230)

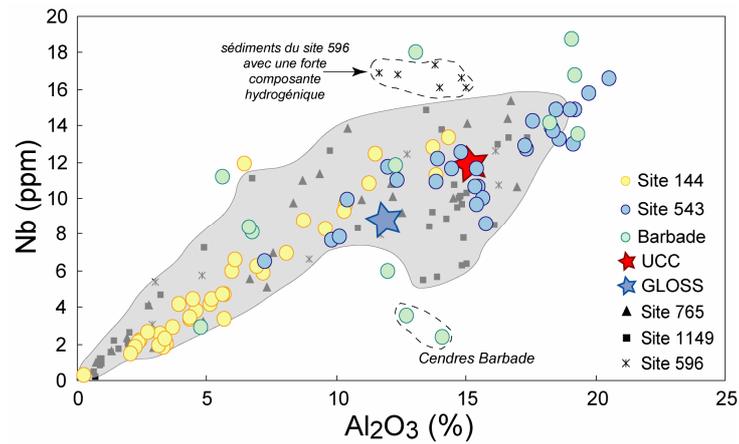
Ainsi, les alcalins et le Th sont ils associés à la fraction argileuse et les variations de concentrations sont dues aux variations d'abondance de la composante argileuse (riche en alcalins et Th) et de la composante biogénique et des sables quartzueux (pauvres en alcalins et Th). De ce fait, les argilites du site 543 et de l'île de la Barbade sont les plus riches en Th et alcalins, tandis que les échantillons fortement carbonatés du site 144 sont les plus pauvres (figure 59 et 60).

La forte corrélation entre les concentrations en Pb et celles en l' $Al_2O_3$  (0.85, tableau A-5) suggère que le Pb est lui aussi associé essentiellement à la fraction argileuse et que les

variations de concentrations en Pb sont dues à la dilution de la fraction argileuse par la composante biogénique (au niveau des 3 sites) et par les sables détritiques quartzeux (site 144 et île de la Barbade). Dans le cas du site 543, le Pb est préférentiellement associé aux minéraux riches en K (illite entre autre). L'étude des données récentes de la littérature (figure 28), a permis de généraliser en partie cette relation. Néanmoins, les sédiments déposés sous très faible taux de sédimentation dans lesquels les oxydes de Fe-Mn sont abondants, tels certains cherts et boues argileuses métallifères des sites 1149 et 596, peuvent être considérablement enrichis en Pb (cf section 2.2.2). Au vu des faibles concentrations en Mn dans les sédiments étudiés par rapport à celles des sédiments des sites 596 et 1149, et du manque de corrélation entre les concentrations en Pb et en Mn, ce mécanisme n'a visiblement peu ou pas opéré au niveau des sites 543 et 144, ni dans les formations actuellement à l'affleurement à l'île de la Barbade.

#### ***Effets « secondaires » des minéraux lourds***

Il a été montré que les minéraux lourds présents dans certains sédiments du site 144 et de l'île de la Barbade avaient surtout de l'influence sur les concentrations en HFSE et plus particulièrement sur le Zr et l'Hf. La figure 61 illustre les concentrations en Nb en fonction des concentrations en  $Al_2O_3$  dans les sédiments étudiés ainsi que dans les sédiments des sites DSDP 596 et ODP 765 et 1149. Les concentrations en Nb et  $Al_2O_3$  dans les sédiments des sites 144 et 543 et de l'île de la Barbade sont liées par une forte corrélation positive ( $r = 0.88$ , tableau A-5). Nous retrouvons la distribution observée dans le diagramme Th vs  $Al_2O_3$  avec une bonne corrélation générale, mais avec les cendres de la Barbade et les boues argileuses métallifères du site 596 analysées par Chan et al. (2006) et Plank et Langmuir (1998) sortant légèrement de la tendance (figure 61). Cependant, dans le cas présent, 3 sédiments de notre étude sont placés au dessus de la tendance générale. Ils proviennent du site 144 et de la Barbade et contiennent des proportions importantes de quartz détritique et nous avons attribué ces rapports Nb/ $Al_2O_3$  élevés à la présence de minéraux lourds riches en Nb (et Ti) probablement associés à ces niveaux riches en quartz (cf section 2.4.3). Cet enrichissement en Nb par les minéraux lourds reste néanmoins faible et ne parvient pas à créer une dispersion importante des données, au vu du fort coefficient de corrélation entre les concentrations en Nb et  $Al_2O_3$ .

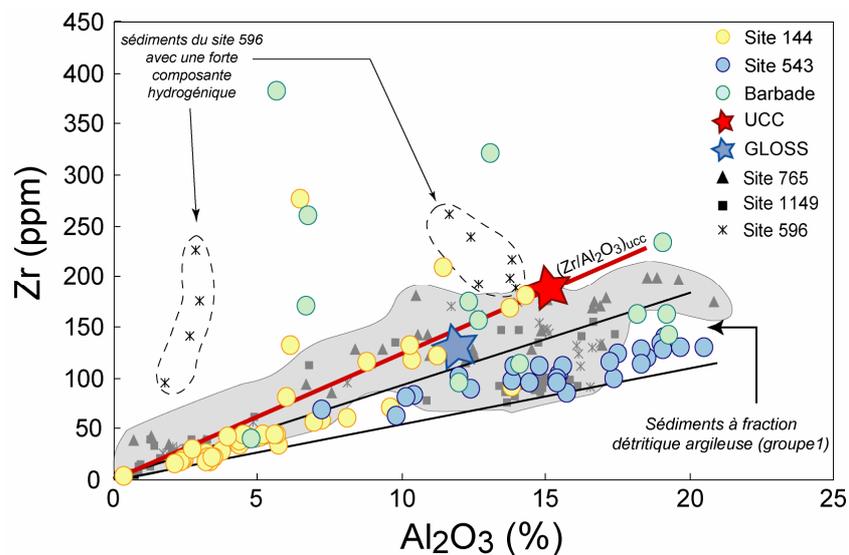


**Figure 61 :** Nb vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec les échantillons des trois sites d'étude. Les données de la littérature proviennent de Plank et Ludden (1992) pour le site 765, de Plank et al. (2007) pour le site 1149, de Plank et Langmuir (1998) et Chan et al. (2006) pour le site 596, de McLennan (2001) pour l'UCC et enfin de Plank et Langmuir (1998) pour le GLOSS. (n = 170).

Ainsi le Nb reste-t-il majoritairement associé à la fraction argileuse dans les sédiments des sites 144, 543 et de l'île de la Barbade et les variations d'abondance relative de cette fraction argileuse et de la composante biogénique (pauvre en Nb) sont largement responsables des variations de concentrations du Nb. Les argilites du site 543 et de la Barbade sont généralement les plus riches en Nb tandis que les carbonates du site 144 sont les plus pauvres. Le coefficient de corrélation entre le Ta et le Nb, calculé sur l'ensemble des échantillons de cette étude, est de 0.99 (tableau A-5) prouvant une nouvelle fois l'association très étroite de ces deux éléments dans le système sédimentaire (Plank et Langmuir, 1998). Le rapport Nb/Ta moyen est de  $14.6 \pm 1.4$ , chiffre en accord avec la valeur moyenne de ce rapport dans les sédiments océaniques proposée par Plank et Langmuir (1998).

La relation entre les concentrations en Zr et les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les sédiments analysés dans le cadre de cette étude est illustrée dans la figure 62, et celle-ci apparaît plus complexe que pour le cas du Nb (figure 61). Tout d'abord, au sein de nos échantillons, le coefficient de corrélation entre les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et les concentrations en Zr n'est que de 0.48 (tableau A-5), et cette dispersion est due aux échantillons des unités 4 et 5 du site 144, et aux échantillons gréseux de l'île de la Barbade enrichis en Zr. En effet, un premier groupe composé de l'ensemble des sédiments du site 543, des unités 1 à 3 du site 144, des argilites de la formation Scotland et des sédiments de la formation Oceanic (île de la Barbade) forme une forte corrélation positive dans ce diagramme Zr vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 62). Ces sédiments sont caractérisés par une fraction détritique essentiellement argileuse, et cette

corrélation positive montre que dans le cas de ce groupe, le Zr est associé à la fraction argileuse. La plupart des sédiments de ce groupe exhibe un rapport  $Zr/Al_2O_3$  plus faible que celui de l'UCC (figure 62). Nous avons attribué le déficit en Zr de cette fraction argileuse fine par rapport à la croûte continentale supérieure à « l'effet zircon » (Patchett et al., 1984)(cf sections 2.2.2 et 2.3.2). Le zircon, minéral extrêmement résistant à l'altération, laisse la fraction détritique fine issue de l'altération de la croûte continentale appauvrie en Zr par rapport aux éléments qui ont au contraire tendance à se concentrer dans la fraction argileuse (Al, alcalins, terres rares, Th...). Les variations de concentrations en Zr observées au sein de ce groupe sont dues à la dilution de la fraction argileuse par la composante biogénique siliceuse et carbonatée (pauvre en HFSE). La majorité des sédiments océaniques figurant dans ce diagramme ont les mêmes caractéristiques que ce groupe d'échantillons (Zr associé à la fraction argileuse et déficitaire par rapport à l'UCC) (figure 62).



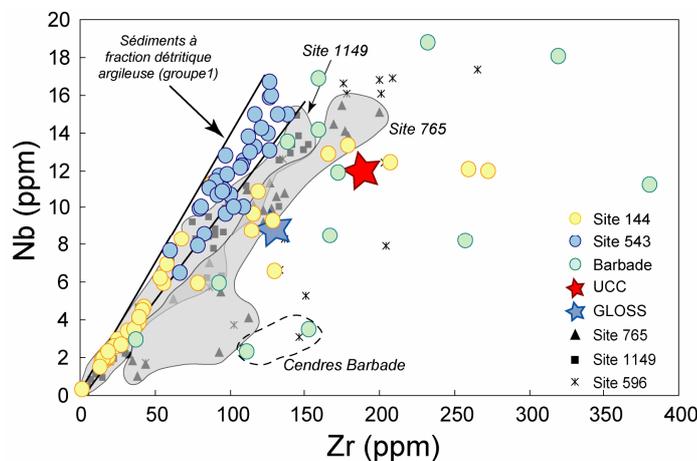
**Figure 62 :** Zr vs  $Al_2O_3$  avec les échantillons des trois sites d'étude. Les données de la littérature proviennent de Plank et Ludden (1992) pour le site 765, de Plank et al. (2007) pour le site 1149, de McLennan (2001) pour l'UCC et enfin de Plank et Langmuir (1998) pour le site 596 et le GLOSS. (n = 195).

En revanche, 2 types de sédiments ont des rapports  $Zr/Al_2O_3$  supérieurs à celui de l'UCC. Le premier groupe est formé par les échantillons des unités 4 et 5 du site 144 et par les échantillons gréseux de l'île de la Barbade. Ces sédiments contiennent des proportions importantes de quartz détritique et cet excès de Zr a été attribué à la présence de zircon dans le cortège de minéraux lourds associés à ces niveaux riches en quartz (cf sections 2.2.2 et 2.4.3). Enfin le deuxième groupe d'échantillons avec de forts rapports  $Zr/Al_2O_3$  est formé par les cherts et les boues argileuses métallifères du site 596 analysés par Plank et Langmuir

(1998), dans lesquels l'enrichissement en Zr (et Hf) est attribué au piégeage du Zr (et de l'Hf) dissous dans l'eau de mer par les oxydes de Fe-Mn (Plank et Langmuir, 1998; White et al., 1986).

Le coefficient de corrélation entre le Zr et l'Hf calculé sur l'ensemble de nos échantillons est de 0.99 (tableau A-5) et le rapport Zr/Hf moyen est de  $37.9 \pm 2.7$ , en accord avec les chiffres affichés par Plank et Langmuir (1998) et en accord également avec la gamme de rapports Zr/Hf rapportée par David et al. (2000) dans des roches d'origine continentale.

Nous avons montré à plusieurs reprises que le rapport Nb/Zr est fractionné dans le système sédimentaire, tout comme le rapport REE/Hf (Patchett et al., 1984), et ce dû à « l'effet zircon ». La figure 63 illustre les concentrations en Nb en fonction des concentrations en Zr dans les sédiments étudiés. A l'image de la figure 62, au sein de nos données, deux groupes sont observés. Le premier groupe, dont la fraction détritique est essentiellement argileuse, est caractérisé par une forte corrélation positive entre les éléments Nb et Zr et par des rapports Nb/Zr, compris entre 0.09 et 0.13, élevés par rapport à ceux du GLOSS et de l'UCC (0.063 et 0.068 respectivement), traduisant un déficit de Zr par rapport au Nb (figure 63).



**Figure 63 :** Nb vs Zr avec les échantillons des trois sites d'étude. Les données de la littérature proviennent de Plank et Ludden (1992) pour le site 765, de Plank et al. (2007) pour le site 1149, de Chan et al. (2006) pour le site 596, de McLennan (2001) pour l'UCC et enfin de Plank et Langmuir (1998) pour le GLOSS. (n = 170).

Les variations de concentrations observées au sein de ce groupe reflètent la dilution de la fraction argileuse par la composante biogénique. En revanche le groupe formé par les unités 4 et 5 du site 144 et les échantillons gréseux de l'île de la Barbade, caractérisés par l'abondance de quartz détritique, sortent très nettement de la tendance générale et exhibent des rapports

Nb/Zr bien plus bas (0.08 à 0.03). Même si des minéraux lourds riches en Nb apportent un léger excès de Nb dans quelques échantillons de ce groupe (figure 61), le zircon apporte un tel excès de Zr que le rapport Nb/Zr est largement fractionné et atteint des valeurs plus basses que celles de l'UCC et du GLOSS.

Les concentrations en Nb et Zr dans les sédiments du site 1149, déposés loin des sources continentales (figure 1) sont également liées par une forte corrélation positive, quasiment confondues avec celle formée par nos sédiments du premier groupe (à forts rapports Nb/Zr). Les rapports Nb/Zr dans ces sédiments sont compris entre 0.07 et 0.13 et traduisent également un déficit de Zr. Au niveau du site 765, les concentrations en Nb et Zr sont bien corrélées, néanmoins les rapports Nb/Zr de ces sédiments sont en moyenne plus bas et ces sédiments sont moins déficitaires en Zr que nos sédiments du premier groupe ou que ceux du site 1149 (figure 63). Le site 765 est situé au pied de la marge australienne (figure 1), non loin du continent, et la section forée contient des niveaux riches en quartz détritique (Plank et Ludden, 1992), et il est probable que du zircon soit présent dans ces niveaux. Enfin les concentrations en Zr et Nb dans les sédiments métallifères du site 596 déposés loin des sources continentales sous des taux de sédimentation extrêmement faibles, ne sont pas ou très peu corrélées, et certains échantillons exhibent des rapports Nb/Zr très faibles (jusqu'à 0.02). Les oxydes de Fe-Mn abondants dans ces sédiments ont enrichi certains de ces échantillons en Nb et Zr (figures 61 et 62), néanmoins l'enrichissement en Zr est plus important et a abouti à des rapports Nb/Zr très bas (figures 63).

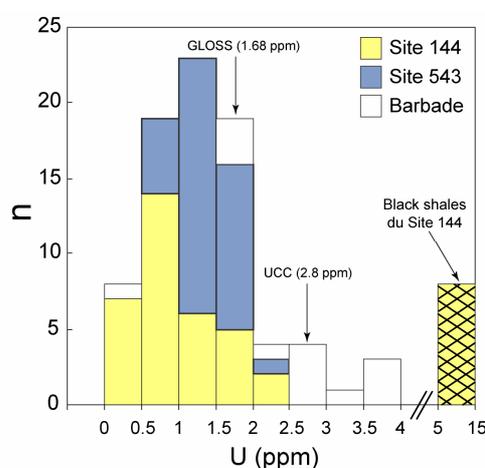
Le rapport Nb/Zr peut donc être largement fractionné dans le système sédimentaire. Les sédiments dont la fraction détritique est essentiellement argileuse ont généralement des rapports Nb/Zr plus élevés que ceux de l'UCC, témoignant d'un déficit en Zr. Des rapports Nb/Zr identiques à ou plus faibles que ceux de l'UCC sont trouvés soit dans les sédiments où la fraction détritique plus grossière contient du zircon soit dans des sédiments métallifères dont le rapport Nb/Zr bas reflète le piégeage préférentiel du Zr par les oxydes de Fe-Mn, ou un rapport Nb/Zr de l'eau de mer plus bas que celui de l'UCC.

#### ***Effets « secondaires » liés à des mécanismes biologiques ou authigéniques***

*U: association avec la fraction détritique MAIS concentration dans les sédiments riches en matière organique*

Dans le cas du site 543, l'U est clairement associé à la fraction argileuse, et les variations de concentrations observées sont dues à la dilution par la composante biogénique siliceuse et

carbonatée (cf section 2.3.2, figure 46). De même, à l'île de la Barbade, le fort coefficient de corrélation entre les concentrations en U et en  $Al_2O_3$  (0.76, tableau 14) suggère que la fraction argileuse est la principale source d'U dans ces sédiments, même si un léger enrichissement relatif en U, lié probablement au zircon, a été mis en évidence dans les grès (figure 56). Enfin au niveau du site 144, une relation similaire a été mise en évidence au sein des unités 1, 2, 4 et 5 (cf section 2.2.2, figure 29). Cependant, l'unité lithologique 3, constituée de marnes et carbonates riches en matière organique (black shales), exhibe un très net enrichissement en U. L'histogramme de distribution des concentrations en U dans les sédiments des 3 sites est présenté dans la figure 64.



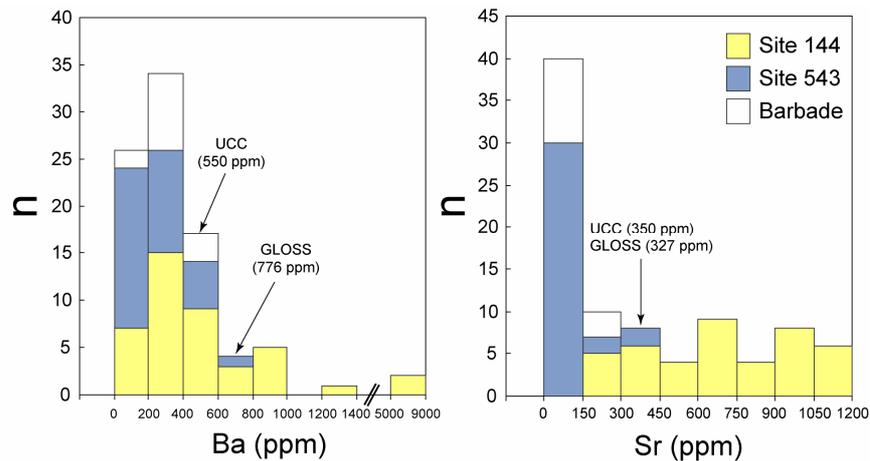
**Figure 64 :** Histogramme de distribution des concentrations en U dans les sédiments des sites 144, 543 et de l'île de la Barbade. GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan (2001).

Si l'on exclut les black shales, les concentrations en U sont comprises entre 0.28 et 3.89 ppm, et ce sont les sédiments de la formation Scotland qui exhibent les concentrations les plus élevées alors que les sédiments très carbonatés de l'unité 1 du site 144 exhibent les teneurs en U les plus basses. Les black shales du site 144 (unité 3) dans lesquels le carbonate de calcium (pauvre en U) est pourtant abondant sont largement enrichis en U (5.37 à 14.6 ppm) (figure 64). Ces fortes concentrations en U ont été attribuées au comportement redox de l'U, et à son piégeage par la matière organique, sous conditions réductrices (cf section 2.2.2).

#### *Sr-Ba : association avec la composante biogénique*

Ces deux éléments sont en partie associés à la composante détritique, mais aussi et surtout à la composante biogénique. Bien que le Ba ne soit pas systématiquement associé à un type de lithologie donnée, les concentrations les plus élevées ont généralement été mesurées dans les

sédiments dont la composante biogénique est abondante (site 144). Nous avons attribué ces fortes concentrations à la présence de baryte biogénique. Le Sr est de manière générale associé aux carbonates par substitution avec le Ca. Des histogrammes de distribution des concentrations en Ba et Sr dans les sédiments de cette étude sont présentés dans la figure 65. Les concentrations en Ba dans nos échantillons sont extrêmement variables (38 à 8966 ppm).



**Figure 65 :** Histogramme de distribution des concentrations en Ba et Sr dans les sédiments des sites 144 (38 échantillons), 543 (29 échantillons) et de l'île de la Barbade (13 échantillons). GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998) et UCC d'après McLennan, (2001).

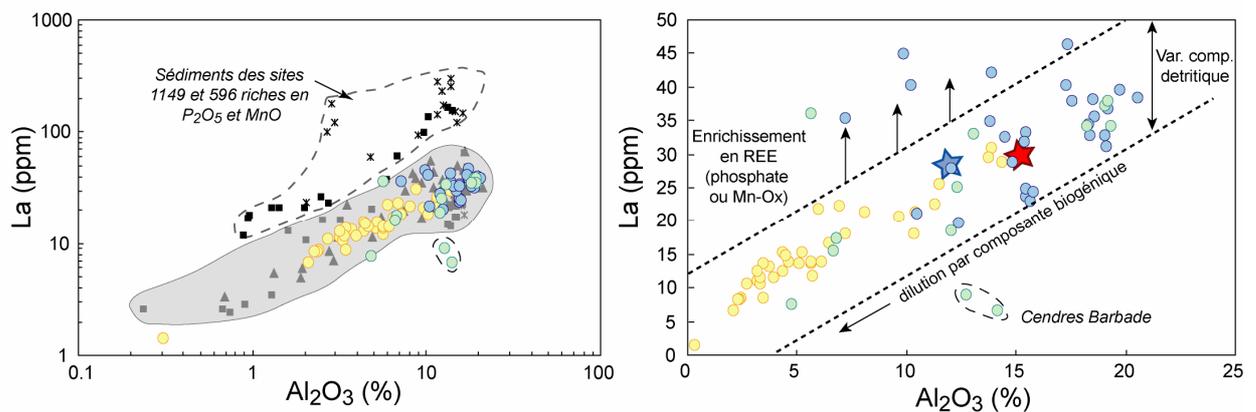
Cette variabilité est essentiellement causée par les concentrations en Ba élevées de certains échantillons du site 144 : les échantillons riches en carbonates et radiolaires des unités 1 et 2 et les 2 échantillons contenant probablement de la baryte diagénétique (unité 2 et 5) dans lesquels les concentrations en Ba dépassent les 5000 ppm (cf section 2.2.2).

Les sédiments du site 144 sont également responsables de la variabilité importante des concentrations en Sr (figure 64). Alors que les teneurs en Sr ne dépassent pas 415 ppm au niveau du site 543 et de l'île de la Barbade (sédiments pauvres ou dénués de carbonates), les concentrations en Sr atteignent 1150 ppm dans les termes les plus carbonatés du site 144.

*Terres rares : Dilution par la composante biogénique et le quartz détritique et enrichissement par les phosphates et les oxydes de Fe-Mn*

Nous avons montré que dans le cas du site 144 et de l'île de la Barbade, les terres rares sont très clairement associées à la fraction argileuse (cf section 2.2.2, figure 37 et section 2.4.2 figure 54). Seul un échantillon de la Barbade, le grès ferrugineux B-10b, montre un net enrichissement en REE par rapport à l' $Al_2O_3$ . En revanche, au niveau du site 543, la relation entre les concentrations en REE et celles en  $Al_2O_3$  est moins bien définie (cf section 2.3.2,

figure 50). Nous avons attribué cette relative dispersion à un apport supplémentaire de REE aux sédiments, associées aux oxydes de Fe-Mn et aux phosphates. La figure 66 (gauche) montre les concentrations en La en fonction des concentrations en  $Al_2O_3$  dans nos sédiments et dans les sédiments des sites DSDP 596 et ODP 1149 et 765. Nos données et la majorité des données de la littérature forment une corrélation positive illustrant l'association générale des terres rares avec la fraction argileuse, et leur dilution par la composante biogénique relativement pauvre en terres rares.



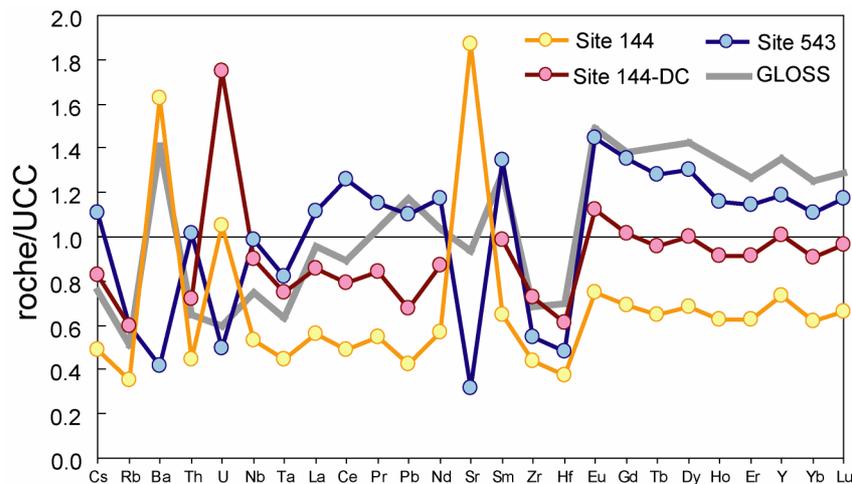
**Figure 66 :** La vs  $Al_2O_3$  avec les échantillons des trois sites d'étude. La légende est la même que dans la figure 63. Les données de la littérature proviennent de Plank et Ludden (1992) pour le site 765, de Plank et al. (2007) pour le site 1149, de Plank et Langmuir (1998) et Chan et al. (2006) pour le site 596, de McLennan (2001) pour l'UCC et enfin de Plank et Langmuir (1998) pour le GLOSS. « Var. comp. détritique » pour variation de la composition chimique de l'apport détritique (n = 183).

En revanche, certains échantillons des sites 596 et 1149 exhibent un enrichissement considérable (échelle logarithmique) en La par rapport à l'  $Al_2O_3$ . Ces sédiments déposés sous des taux de sédimentation très faibles contiennent en proportion importante des débris phosphatés et oxydes de Fe-Mn, responsables de ces fortes concentrations en REE (cf section 2.2.2, figure 36). A l'échelle de la figure 66 (gauche) ce processus d'enrichissement en REE semble mineur dans nos échantillons. La figure de droite offre un « zoom » sur nos données. Les concentrations en La et  $Al_2O_3$  sont relativement bien corrélées ( $r = 0.80$ , tableau A-5). Quelques échantillons du site 543 et le grès ferrugineux de l'île de la Barbade, sont placés au dessus de la tendance générale, dans laquelle la dispersion verticale est attribuée à la variation de la composition chimique de l'apport détritique. L'enrichissement en REE via les oxydes de Fe-Mn et les phosphates est probablement le mécanisme responsable du décalage observé, et celui-ci est d'ailleurs plus conséquent pour les MREE et HREE que pour les LREE (cf

sections 2.3.2), mais reste peu important dans les sédiments de notre étude en comparaison avec les sédiments du site 596 et 1149 (figure 66).

### 2.5.2 Comparaison des compositions chimiques moyennes des piles forées au niveau des sites 144 et 543.

Les spectres multi-élémentaires des moyennes chimiques globales de la pile sédimentaire forée au niveau du site 543 (partie située sous le niveau de décollement), de celle forée au niveau du site 144 et de son équivalent décarbonaté (DC) sont présentés dans la figure 67. Si l'on compare la moyenne « normale » du site 144 avec la moyenne du site 543, pour la majorité des éléments, les concentrations sont supérieures au niveau du site 543. Les 3 éléments n'obéissant pas à cette règle sont le Sr, le Ba et l'U dont les concentrations sont en partie liées à l'activité biologique, à la préservation du carbonate de calcium, et aux conditions redox.



**Figure 67 :** Spectres multi-élémentaires des moyennes globales de la pile forée au niveau du site 543 (partie située sous le niveau de décollement), de la pile forée au niveau du site 144 et de son équivalent « décarbonaté » (DC) normalisées à l'UCC (McLennan, 2001). GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998).

Tous les autres éléments sont majoritairement associés à la fraction détritique, et les concentrations plus élevées au niveau du site 543 reflètent la relativement faible abondance de matériel biogénique dans les sédiments du site 543, qui nous le rappelons, du fait de sa grande profondeur (~ 5600 m sous le niveau de la mer) ne contient que très peu de carbonate de calcium.

Enfin, si la composition moyenne du site 543 est comparée avec la composition moyenne **estimée** de la pile du site 144 décarbonatée, les concentrations en éléments traces restent généralement plus faible dans la moyenne décarbonatée du site 144, bien que l'écart entre ces deux moyennes se soit resserré. Les concentrations en alcalins, Th et Nb-Ta sont soit légèrement plus faible dans la moyenne décarbonatée du site 144 soit comparable à celle du site 543. Ceci peut s'expliquer par un « taux de dilution » de la fraction argileuse très légèrement supérieur dans le cas du site 144, malgré la décarbonatation virtuelle (dilution par la composante biogénique siliceuse et par le quartz détritique), mais aussi par des différences de la composition chimique de l'apport détritique. Les concentrations en Zr – Hf sont supérieures dans la moyenne décarbonatée du site 144, et nous l'expliquons par la probable présence de zircon dans les unités inférieures du site 144 qui contribuent grandement au budget global de ces deux éléments. Enfin, les concentrations moyennes en terres rares sont supérieures au niveau du site 543, et cette différence peut être attribuée à un léger apport supplémentaire de terre rares via les oxydes de Fe-Mn et les phosphates dans les sédiments du site 543.

*Chapitre 4 : Compositions isotopiques  
des sédiments étudiés et implications  
pour la genèse des laves des Petites  
Antilles*



<b>Introduction</b> .....	200
<b>1 Compositions isotopiques des sédiments des trois sites</b> .....	201
<b>1.1 Compositions isotopiques des sédiments du site 144</b> .....	201
1.1.1 Présentation des résultats .....	201
1.1.2 Origine des variations isotopiques .....	205
<b>1.2 Compositions isotopiques des sédiments du site 543</b> .....	212
1.2.1 Présentation des résultats .....	212
1.2.2 Origine des variations isotopiques .....	216
<b>1.3. Compositions isotopiques des sédiments de l'île de la Barbade</b> .....	218
1.3.1 Présentation des résultats .....	218
1.3.2 Origine des variations isotopiques .....	221
<b>1.4 Comparaison des compositions isotopiques des sédiments des trois sites</b> .....	225
1.4.1 Variations spatiales et temporelles .....	225
1.4.2 Source des sédiments .....	227
1.4.3 Comparaison avec les autres sédiments océaniques .....	232
<b>2. Implications pour la genèse des laves des Petites Antilles</b> .....	235
<b>2.1 Pb-Nd isotopes of the sedimentary input in the Lesser Antilles Arc system (article en préparation)</b> .....	235
<b>2.2 Contraintes supplémentaires apportées par les isotopes de l'Hf</b> .....	269
<b>2.3 Implication potentielle des sédiments de la Barbade</b> .....	270
<b>2.4 Conclusions</b> .....	273

## **Introduction**

Ce chapitre est consacré à l'étude de la composition isotopique (Sr, Nd, Hf et Pb) des sédiments du site 543, du site 144 et de l'île de la Barbade, et est divisé en deux parties. Dans la première partie, chaque site est dans un premier temps traité indépendamment. Les résultats sont présentés en fonction de la profondeur (pour les sites 543 et 144) ou de l'âge approximatif des sédiments pour l'île de la Barbade. Les caractéristiques remarquables de chaque unité au sein des différents sites sont présentées dans cette section. Nous comparons ensuite les compositions isotopiques initiales des sédiments des trois sites et discutons des sources potentielles de ces sédiments. Pour ce faire, les données de la littérature disponibles pour les éventuelles sources de sédiments dans la région avant arc des Petites Antilles sont intégrées à la discussion. Enfin, cette première partie s'achève par la comparaison des compositions isotopiques actuelles des sédiments des sites 144, 543 et de l'île de la Barbade avec celles des autres sédiments océaniques, et lorsque ce fut possible avec les compositions moyennes des piles sédimentaires actuellement à l'aplomb des autres zones de subduction.

La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à l'étude du lien entre les compositions isotopiques des sédiments analysés dans le cadre de cette thèse et celles des laves de l'arc des Petites Antilles. Un article en préparation présente les compositions isotopiques du Nd et du Pb des sédiments des sites 543 et 144. Les sources des sédiments y sont brièvement discutées, mais nous avons particulièrement insisté sur les compositions isotopiques du Pb singulières des black shales. Le cœur de la discussion porte sur les conséquences de l'implication des sédiments des sites 543 et 144 dans la genèse des laves des Petites Antilles. A la suite de cet article nous présentons très rapidement les contraintes supplémentaires apportées par les isotopes de l'Hf. Enfin, nous traitons brièvement des conséquences de l'implication éventuelle des sédiments de l'île de la Barbade dans la genèse des laves des îles du sud des Petites Antilles.

## 1 Compositions isotopiques des sédiments des trois sites

### 1.1 Compositions isotopiques des sédiments du site 144

#### 1.1.1 Présentation des résultats

Les rapports isotopiques du Sr, du Nd, de l'Hf et du Pb des sédiments du site 144 sont présentés dans le tableau 1. Les compositions isotopiques des sédiments à l'époque de leur dépôt ont été calculées et sont présentées dans ce même tableau. Les âges biostratigraphiques fournis dans le rapport de mission (Hayes et al., 1972) ont été convertis en âge en Ma à partir de l'échelle stratigraphique du Crétacé de Ogg et al.(2004) et de celle du Paléogène de Luterbacher et al.(2004), et nous admettons la relative imprécision de ce calcul. Les rapports isotopiques actuels et les rapports estimés à l'âge du dépôt des sédiments du site 144 sont présentés dans la figure 1.

Les rapports isotopiques actuels du Sr varient de 0.70760 à 0.71097, et les sédiments provenant de l'unité 5, ainsi que l'échantillon le plus jeune (144-1) sont les plus radiogéniques en Sr (tableau 1, figure 1). Ces valeurs restent néanmoins plus faibles que celles de la moyenne de la croûte continentale supérieure et du GLOSS (figure 1). Les rapports corrigés à l'âge du dépôt ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>i</sub> de la majorité des échantillons tombent dans la gamme de valeurs reportées pour les eaux océaniques de l'Aptien à l'Oligocène (figure 1). Les rapports isotopiques actuels du Nd varient de 0.51173 à 0.51212 (tableau 1 et figure 1) et sont compris entre ceux du GLOSS et la moyenne de la croûte continentale supérieure. Le rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  est relativement élevé (~ 0.51211) et constant dans les unités 4 et 5, puis diminue jusqu'à la moitié de l'unité 2, à l'exception d'un « pic » de Nd radiogénique à la base de l'unité 2. Dans la moitié supérieure de l'unité 2, le rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , augmente brutalement en passant de 0.51178 à 0.51199, puis évolue peu le long de l'unité 1 en variant de 0.51201 à 0.51190. Les variations du rapport ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ )<sub>i</sub> sont globalement parallèles à celles du rapport actuel.

Les rapports isotopiques de l'Hf sont compris entre 0.28219 et 0.28262, ce qui correspond en notation epsilon à des valeurs allant de -20.4 à -6.4 (tableau 1, figure 1). Malgré l'absence d'estimation de la composition isotopique moyenne de l'Hf de la croûte continentale permettant la comparaison, ces  $\epsilon_{\text{Hf}}$  fortement négatifs suggèrent une origine largement continentale de l'Hf dans les sédiments du site 144.

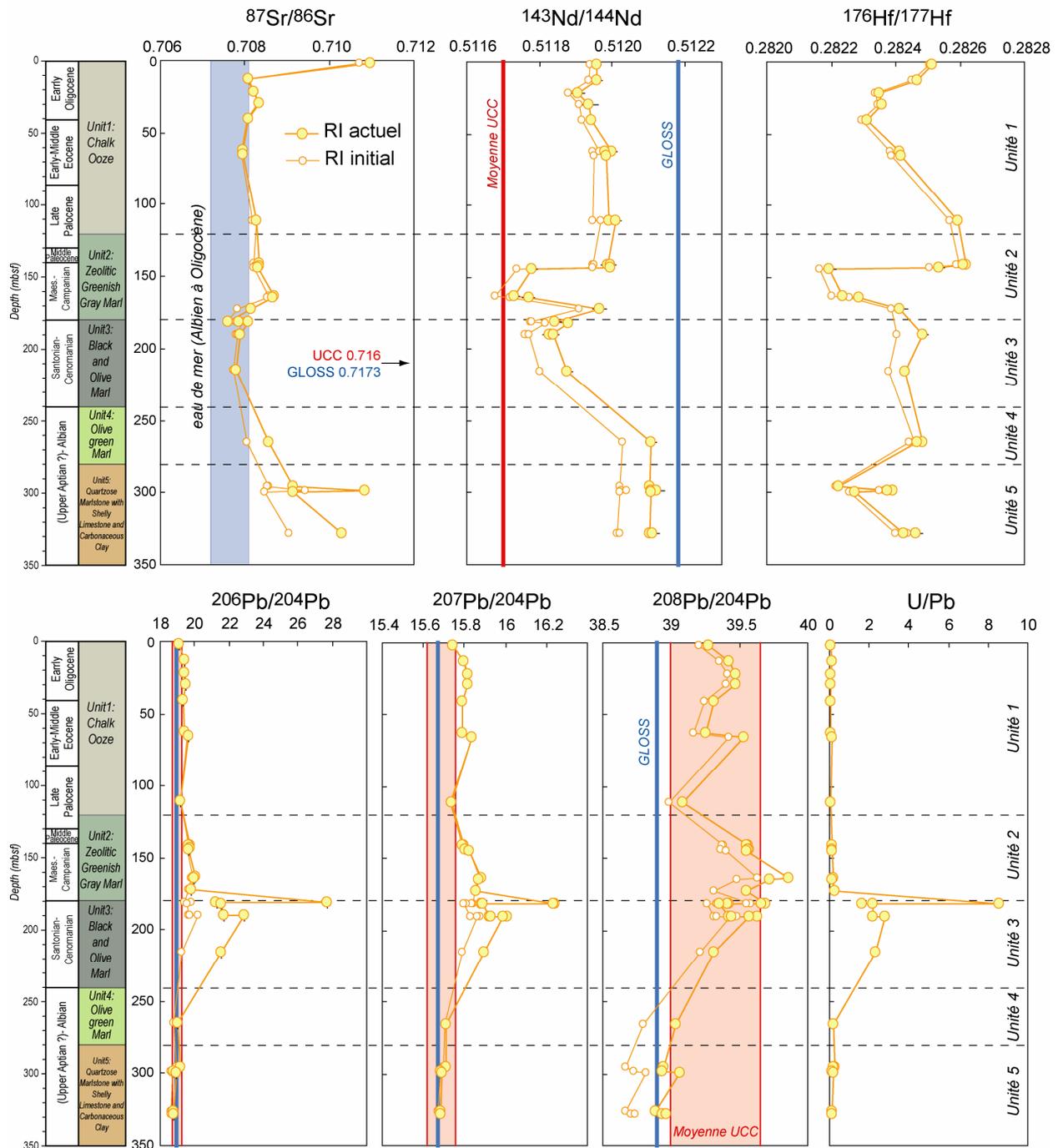
Echantillon	P (m)	Unité	âge (Ma)	Composition isotopique du Sr			Composition isotopique du Nd					Composition isotopique de l'Hf				
				<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	±2σ	( <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr) <sub>i</sub>	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	±2σ	ε <sub>Nd</sub>	( <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd) <sub>i</sub>	(ε <sub>Nd</sub> ) <sub>i</sub>	<sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf	±2σ	ε <sub>Hf</sub>	( <sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf) <sub>i</sub>	
144-1	2	1	29	0.710971	6	0.710721	0.511959	10	-13.2	0.511938	-12.9	0.282513	13	-9.16	0.282504	-8.82
144-3	13	1	30	0.708090	6	0.708063	0.511959	13	-13.2	0.511935	-13.0	0.282465	12	-10.8	0.282449	-10.8
144-5	22	1	31	0.708204	7	0.708173	0.511904	21	-14.3	0.511880	-14.0	0.282348	9	-15.0	0.282336	-14.7
DD				0.708208	5	0.708208										
144-7	29	1	33	0.708343	6	0.708296	0.511935	25	-13.7	0.511910	-13.4	0.282358	10	-14.7	0.282347	-14.3
144-9	41	1	34	0.708098	7	0.708068	0.511942	12	-13.6	0.511916	-13.2	0.282311	13	-16.3	0.282296	-16.1
144-12	62	1	41	0.707944	7	0.707923	0.511998	14	-12.5	0.511967	-12.1	0.282411	12	-12.8	0.282385	-12.8
DR							0.511979	20	-12.9	0.511948	-12.4					
144-13	65	1	43	0.707961	5	0.707937	0.511983	12	-12.8	0.511949	-12.4	0.282416	15	-12.6	0.282387	-12.7
144-15	111	1	56	0.708276	6	0.708175	0.511990	16	-12.6	0.511947	-12.1	0.282592	15	-6.37	0.282569	-5.93
DD				0.708277	6	0.708277	0.512010	15	-12.3	0.511967	-11.7		0			
144-16	141	2	58	0.708335	6	0.708199	0.511988	21	-12.7	0.511945	-12.1	0.282618	14	-5.43	0.282598	-4.87
DD				0.708353	5	0.708217	0.511993	15	-12.6	0.511950	-12.0	0.282611	10	-5.71	0.282590	-5.15
144-17	143	2	58.5	0.708343	6	0.708251	0.511994	13	-12.6	0.511948	-12.0	0.282537	14	-8.32	0.282506	-8.10
144-18	144	2	59	0.708301	6	0.708229	0.511780	13	-16.7	0.511737	-16.1	0.282195	17	-20.4	0.282164	-20.2
144-20	163	2	70	0.708694	6	0.708583	0.511730	14	-17.7	0.511679	-16.9	0.282236	14	-18.9	0.282203	-18.6
144-21	165	2	71	0.708666	6	0.708547	0.511770	17	-16.9	0.511719	-16.1	0.282287	11	-17.1	0.282258	-16.6
144-22	172	2	73	0.708136	6	0.707837	0.511965	18	-13.1	0.511908	-12.4	0.282414	26	-12.7	0.282386	-12.0
144-24	181	3	85	0.707596	7	0.707571	0.511841	14	-15.5	0.511776	-14.7					
144-25	181	3	85.1	0.707871	7	0.707796	0.511843	16	-15.5	0.511777	-14.7					
144-26	182	3	86	0.708077	9	0.707973	0.511879	8	-14.8	0.511815	-13.9					
144-27	190	3	89	0.707884	6	0.707810	0.511832	22	-15.7	0.511765	-14.8	0.282486	14	-10.1	0.282406	-11.0
DR							0.511828	12	-15.8	0.511762	-14.9					
144-28	190	3	90	0.707904	7	0.707824	0.511840	10	-15.6	0.511771	-14.7					
144-29	215	3	93	0.707806	7	0.707732	0.511875	14	-14.9	0.511802	-14.0	0.282431	11	-12.1	0.282380	-11.8
144-32	265	4	98	0.708556	6	0.708046	0.512107	16	-10.4	0.512029	-9.42	0.282485	14	-10.1	0.282460	-8.84
DD												0.282467	9	-10.8	0.282442	-9.48
144-33	295	5	104	0.709158	7	0.708569	0.512101	11	-10.5	0.512020	-9.45	0.282224	9	-19.4	0.282214	-17.4
DD				0.709145	7	0.708548										
144-34	299	5	106	0.710830	5	0.709433	0.512105	14	-10.4	0.512023	-9.34	0.282390	11	-13.5	0.282367	-12.0
DD							0.512106	16	-10.4	0.512024	-9.32	0.282374	12	-14.1	0.282350	-12.6
DR							0.512120	23	-10.1	0.512038	-9.04					
144-35	299	5	110	0.709141	6	0.708482	0.512105	13	-10.4	0.512021	-9.37	0.282276	11	-17.6	0.282257	-15.8
144-38	328	5	113	0.710293	7	0.709050	0.512104	11	-10.4	0.512013	-9.36	0.282427	14	-12.2	0.282400	-10.6
DD							0.512111	18	-10.3	0.512020	-9.22	0.282464	20	-10.9	0.282437	-9.34

Echantillon	P (m)	Unité	âge (Ma)	Composition isotopique du Pb								
				$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\sigma$	$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$	$(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$	$(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$
144-1	2	1	29	19.1351	19	15.7426	19	39.271	4	19.1089	15.7414	39.206
144-3	13	1	30	19.4485	26	15.7977	19	39.427	4	19.4155	15.7962	39.354
144-5	22	1	31	19.4449	14	15.8145	13	39.476	3	19.4138	15.8131	39.415
144-7	29	1	33	19.4876	21	15.8184	16	39.475	5	19.4621	15.8172	39.402
DD				19.4924	22	15.8185	19	39.478	5	19.4668	15.8173	39.405
144-9	41	1	34	19.3454	26	15.7899	23	39.312	6	19.3139	15.7885	39.242
144-12	62	1	41	19.4381	30	15.7909	24	39.255	5	19.3992	15.7891	39.170
144-13	65	1	43	19.6580	37	15.8383	32	39.533	9	19.6022	15.8357	39.419
144-15	111	1	56	19.2102	13	15.7352	11	39.087	3	19.1631	15.7330	38.982
144-16	141	2	58	19.7053	15	15.7959	14	39.560	4	19.6306	15.7924	39.380
DD				19.6914	12	15.7939	11	39.552	2	19.6168	15.7904	39.371
144-17	143	2	58.5	19.7077	19	15.8022	14	39.570	3	19.6178	15.7980	39.368
DD				19.6994	28	15.8021	19	39.566	4	19.6095	15.7979	39.365
144-18	144	2	59	19.6460	20	15.8245	18	39.555	4	19.5803	15.8214	39.405
144-20	163	2	70	20.0424	30	15.8863	28	39.862	6	19.9088	15.8800	39.630
144-21	165	2	71	19.9467	19	15.8685	15	39.720	4	19.8249	15.8627	39.485
144-22	172	2	73	19.8287	18	15.8566	14	39.554	4	19.6353	15.8474	39.318
144-24	181	3	85	27.6746	33	16.2415	18	39.693	4	19.3937	15.8462	39.583
DD				27.6913	75	16.2339	42	39.662	11	19.4126	15.8387	39.552
144-25	181	3	85.1	21.2725	41	15.8820	29	39.423	7	19.8122	15.8123	39.338
DD				21.2760	24	15.8804	16	39.416	5	19.8158	15.8107	39.331
144-26	182	3	86	21.5472	35	15.8915	27	39.356	7	19.5501	15.7961	39.263
144-27	190	3	89	21.6909	22	15.9251	16	39.422	4	19.6621	15.8281	39.317
DD				21.7282	16	15.9297	12	39.440	3	19.6978	15.8326	39.335
144-28	190	3	90	22.9249	43	16.0080	32	39.633	8	20.2426	15.8797	39.486
DD				22.8995	27	15.9896	24	39.577	6	20.2206	15.8615	39.430
144-29	215	3	93	21.5582	21	15.8969	15	39.313	4	19.2860	15.7881	39.215
144-32	265	4	98	19.0034	10	15.7132	9	39.035	2	18.8024	15.7036	38.802
DR				19.0028	19	15.7118	17	39.034	4	18.8018	15.7021	38.801
144-33	295	5	104	19.1781	11	15.7107	9	38.948	2	18.9166	15.6981	38.673
144-34	299	5	106	18.8081	14	15.6848	13	38.940	3	18.6679	15.6780	38.730
144-35	299		110	18.9347	15	15.6915	16	39.062	4	18.7370	15.6819	38.818
144-36	326	5	112	18.8183	17	15.6815	14	38.889	4	18.6419	15.6730	38.670
144-38	328	5	113	18.8030	14	15.6842	11	38.942	3	18.6653	15.6775	38.713
DD				18.8117	14	15.6868	15	38.971	3	18.6740	15.6802	38.741

**Tableau 1 :** Compositions isotopiques du Sr, du Nd, de l'Hf et du Pb des sédiments du site 144. Les abréviations utilisées P, DD et DR correspondent respectivement à la profondeur, à « duplicate dissolution » et à « duplicate run ». L'erreur affichée ( $2\sigma$ ) correspond à « l'erreur machine » telle qu'elle a été définie dans le chapitre 2, et s'applique à la dernière ou au deux dernières décimales. Les paramètres utilisés pour calculer les  $\epsilon_{\text{Hf}}$  et  $\epsilon_{\text{Nd}}$  actuels et à l'âge du dépôt sont  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}(0)} = 0.282772$  et  $(^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Lu})_{\text{CHUR}} = 0.0332$  (Blichert-Toft and Albarède, 1997), et  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}(0)} = 0.512638$  et  $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.1967$ .

Les variations du rapport  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ , sont globalement parallèles à celles du rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  (figure 1) à l'exception des unités 4 et 5. En effet, les rapports  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  des sédiments des unités 4 et 5 sont variables, alors que le rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  est constant au sein de ces deux unités. De plus les rapports  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  mesurés dans ces sédiments ne sont pas les plus élevés de l'ensemble de la pile forée au niveau du site 144, alors que c'est le cas pour les rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  (figure 1). Les corrections des rapports  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  à l'âge du dépôt

sont minimales et les variations des rapports ( $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ )<sub>i</sub> sont parallèles à celles des rapports actuels.



**Figure 1 :** Variations des rapports isotopiques actuels (RI actuel) et calculés à l'âge du dépôt (RI initial) du Sr, du Nd de l'Hf et du Pb des sédiments du site 144 en fonction de la profondeur. La composition isotopique du Sr de l'eau de mer de l'Albien à l'Oligocène provient de la compilation de Jones et al. (1994). Les rapports isotopiques du Sr, du Nd et du Pb du GLOSS sont de Plank et al. (1998). La composition isotopique du Sr et du Nd moyenne de la croûte continentale supérieure sont de Goldstein et Jacobsen (1988). Enfin nous reportons pour les compositions isotopiques du Pb une gamme de valeur pour la moyenne de la croûte continentale supérieure basée sur trois estimations différentes (Allègre and Lewin, 1989; Asmerom and Jacobsen, 1993; Zartman and Haines, 1988).

Enfin les compositions isotopiques actuelles du Pb sont extrêmement surprenantes. En effet, de larges variations sont observées pour les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (18.80 à 27.69) et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (15.68 à 16.24) tandis que l'amplitude des variations du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  est moindre (38.89 à 39.86) (tableau 1, figure 1). Ce sont dans les sédiments de l'unité 3 que des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  fortement radiogéniques ont été mesurés. Les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  sont compris entre 21.27 et 27.69 dans les black shales de l'unité 3, et varient de 18.80 à 20.04 dans les autres sédiments du site 144. De même, les rapports  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  varient de 15.88 à 16.24 dans les black shales, et de 15.68 à 15.89 dans les sédiments des unités 1, 2, 4 et 5. En revanche, c'est dans l'unité 2 que les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  les plus élevés ont été mesurés (figure 1). L'enrichissement important en U des black shales du site 144 a été discuté dans le chapitre 3, et est illustré dans la figure 1 où les variations du rapport U/Pb sont représentées en fonction de la profondeur. Les black shales ont des rapports U/Pb compris entre 1.64 et 8.54, et ce rapport n'excède pas 0.26 dans les autres sédiments du site 144. Lorsque les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  sont corrigés à l'âge du dépôt, les black shales exhibent des valeurs comparables à celles des sédiments de l'unité 2. Ces rapports isotopiques actuels élevés peuvent donc être attribués à la décroissance radioactive de l'U, concentré dans ce type de sédiment. Si les black shales sont mis à part, les sédiments des unités 4 et 5 sont les moins radiogéniques en Pb, et ceux de l'unité 2 sont les plus radiogéniques. Les compositions isotopiques du Pb des sédiments du site 144 sont comparables aux moyennes proposées pour la croûte continentale supérieure. Nous renvoyons le lecteur à l'article en préparation pour une discussion plus conséquente sur la signature isotopique en Pb des black shales.

### **1.1.2 Origine des variations isotopiques**

Nous rappelons que les sédiments du site 144 sont essentiellement constitués d'une composante biogénique et d'une composante détritique. La composante biogénique comprend des phases carbonatées et des phases siliceuses. La composante détritique est largement argileuse dans les unités 1 à 3, et dans les unités 4 et 5, celle-ci comprend également une fraction quartzreuse avec laquelle sont probablement associés des minéraux lourds, et notamment du zircon (chapitre 3).

Nous espérons avoir montré dans le chapitre 3 que la composante biogénique (carbonatée et siliceuse) est pauvre en Hf, Pb et Nd (cf tableau 9, chapitre 3), mais riche en Sr lorsqu'il s'agit de carbonate de calcium. En conséquence, nous suggérons que les compositions isotopiques de l'Hf, du Nd et du Pb reflètent essentiellement celles de la composante détritique, qui

domine très largement le budget de ces éléments traces dans les sédiments du site 144. Cette estimation, utilisée notamment par Abouchami et Zabel (2003), peut être considérée comme valide lorsque les sédiments étudiés ont été déposés dans des milieux où le taux de sédimentation est relativement élevé, et que les sédiments ne contiennent pas ou peu d'oxydes de Fe-Mn et de phosphates. En effet ce type de matériel peut enrichir de manière importante le sédiment en éléments provenant de l'eau de mer (terres rares, Zr-Hf et Pb, cf chapitre 3) qui enregistrent la composition isotopique de l'eau au moment de leur fixation, masquant ainsi en partie la composition isotopique du Nd, de l'Hf et du Pb de la fraction détritique. Le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  du « bulk sediment » est en revanche très sensible à la présence de carbonates dans le sédiment, car ceux-ci sont pour la plupart largement plus riches en Sr que les produits d'altération classique de la croûte continentale supérieure (cf chapitre 3).

Les rapports  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  des sédiments du site 144 sont présentés en fonction des rapports  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  dans la figure 2. Ces deux rapports isotopiques ne sont pas reliés par une corrélation négative, comme c'est souvent le cas pour les roches terrestres. En effet, les sédiments des unités 1, 2 et 3 ont des compositions isotopiques du Nd qui varient dans une gamme relativement large, alors que les rapports isotopiques du Sr sont peu variables, à l'exception de l'échantillon 144-1 de l'unité 1 qui est le plus radiogénique en Sr (figure 2). En revanche les échantillons provenant des unités 4 et 5 ont des rapports  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  variables, et des rapports  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  constants.

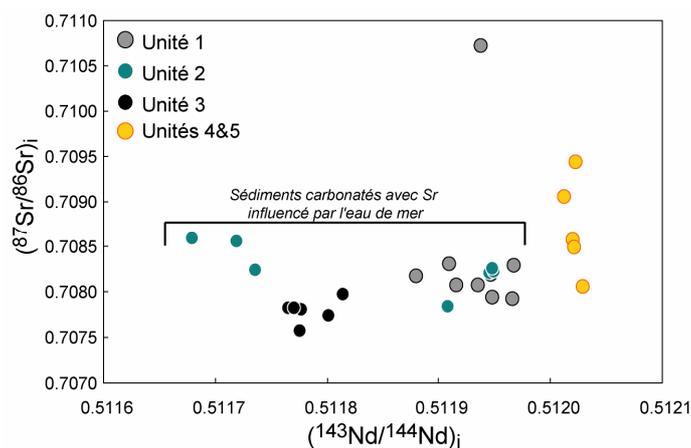


Figure 2 :  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  vs  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  des sédiments du site 144.

Les sédiments des unités 1 à 3 contiennent des proportions élevées de carbonates et un contrôle important du rapport  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  par le Sr contenu dans les carbonates, et qui a donc

la composition de l'eau de mer à l'époque du dépôt, peut être suggéré. La figure 3 présente le rapport  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  des sédiments du site 144 en fonction de leur teneur en CaO.

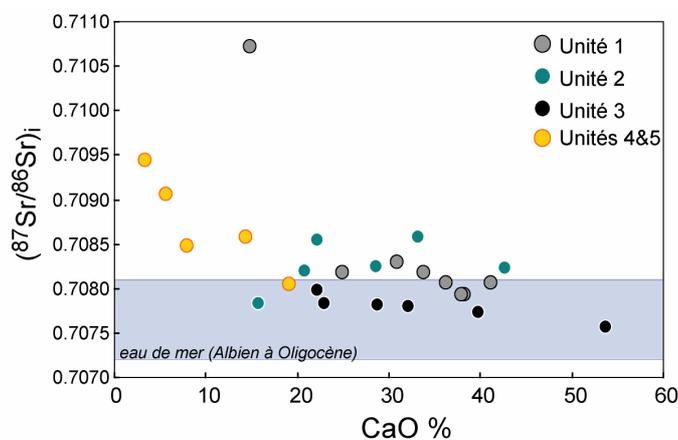


Figure 3 :  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  vs CaO (%) des sédiments du site 144.

Les sédiments riches en CaO ont des compositions isotopiques du Sr qui apparaissent proches de celles de l'eau de mer (figure 3). Une corrélation négative est observée au sein des unités 4 et 5. Nous l'interprétons comme un mélange entre une composante carbonatée riche en Sr, ayant la composition isotopique de l'eau de mer à l'époque du dépôt des unités 4 et 5, et une composante détritique dont la composition isotopique en Sr, plus radiogénique que celle de l'eau de mer, est probablement peu variable, à l'image de la relative constance des rapports  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  et  $(^{206-207-208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  au sein de ces deux unités (tableau 1, figures 1 et 2). Les carbonates étant pauvres en Nd, les rapports  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  des sédiments du site 144 reflètent plutôt ceux de la fraction détritique, qui ont visiblement varié au cours du temps. Les sédiments des unités 4 et 5 sont les plus radiogéniques en Nd. Les black shales (unité 3) et les sédiments provenant de la moitié inférieure de l'unité 2 sont les moins radiogéniques en Nd (figures 1 et 2), et leurs compositions isotopiques sont relativement proches de celle estimée pour la moyenne de la croûte continentale supérieure. Enfin, les échantillons provenant de la moitié supérieure de l'unité 2 ainsi que de l'ensemble de l'unité 1 ont des rapports  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  intermédiaires (figures 1 et 2).

Les rapports  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$  des sédiments du site 144 sont présentés en fonction des rapports  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  dans la figure 4. Au sein des unités 1 à 3, les échantillons les plus radiogéniques en Nd sont généralement les plus radiogéniques en Hf, de même les échantillons les moins radiogéniques en Nd sont également les moins radiogéniques en Hf.

Les échantillons des unités 4 et 5 ont des rapports  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$  très variables et relativement faibles alors que leurs rapports  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ , constants, sont les plus élevés de la pile sédimentaire forée au niveau du site 144.

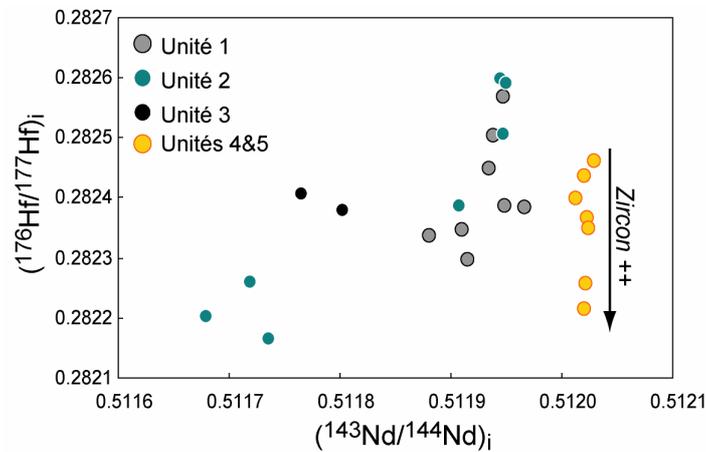


Figure 4 :  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$  vs  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  des sédiments du site 144.

Les sédiments des unités 4 et 5 contiennent du quartz détritique et nous avons proposé la présence de zircon dans le cortège de minéraux lourds associés à ces niveaux quartzeux pour expliquer l'excès de Zr (et d'Hf) observés dans les échantillons de ces deux unités (cf section 1.1.4 du chapitre 3). La figure 5 représente les rapports  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$  en fonction des concentrations en Hf normalisées à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , afin de nous affranchir des effets de dilution par le carbonate de calcium. Les sédiments des unités 4 et 5 ainsi qu'un échantillon de l'unité 2 présentent un net excès d'Hf et les rapports  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$  de ces échantillons sont d'autant plus bas que l'excès d'Hf est important.

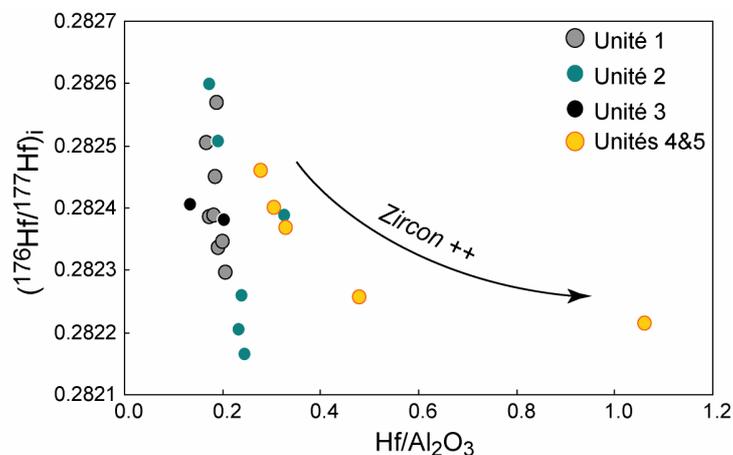
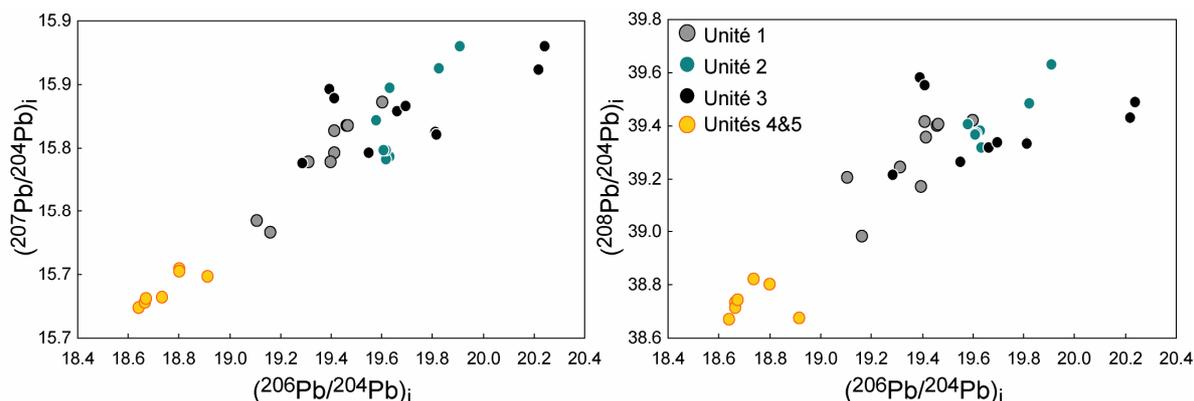


Figure 5 :  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$  vs  $\text{Hf}/\text{Al}_2\text{O}_3$  des sédiments du site 144.

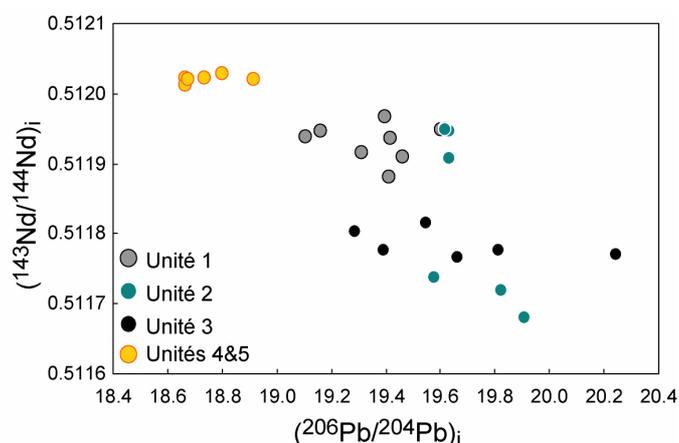
Cette observation nous invite à interpréter la relation entre les rapports  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$  et  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  dans les unités 4 et 5 comme un mélange au sein de la fraction détritique entre une composante argileuse fine (avec un faible rapport  $\text{Hf}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) relativement radiogénique en Hf et une composante quartzreuse plus grossière, contenant du zircon (avec un fort rapport  $\text{Hf}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et très peu radiogénique en Hf. Les rapports  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  sont les mêmes dans les deux composantes. Ces deux unités sont un exemple typique du découplage des systèmes isotopiques Lu-Hf et Sm-Nd, lors des processus d'érosion – sédimentation, discuté par Patchett et al. (1984) puis Vervoort et al. (1999). En effet, le rapport Lu/Hf est extrêmement fractionné entre la fraction fine (argileuse) et la fraction grossière (sableuse) issue de l'altération d'une roche donnée, si celle-ci contient des minéraux lourds, et notamment du zircon, qui se concentrent dans les sables (Patchett et al., 1984; Vervoort et al., 1999). En revanche le rapport Sm/Nd n'est pas fractionné par l'altération et la séquestration des minéraux lourds. Si la roche source de ces sédiments est suffisamment ancienne, il résulte alors de l'intégration des rapports père/fils une fraction argileuse à forts rapports Lu/Hf et  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  et une fraction sableuse à faibles rapports Lu/Hf et  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ , les rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  étant identiques dans les deux types de sédiments (Vervoort et al., 1999). Nous proposons donc un mélange en proportions variables de ces deux types de sédiments pour expliquer la relation entre les isotopes de l'Hf et du Nd au sein de unités 4 et 5. La fraction détritique (argiles et sables) des sédiments de ces deux unités est elle-même mélangée à une composante biogénique, mais qui de par sa pauvreté en Hf et Nd n'a pas, ou peu, d'influence sur les rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  et  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ .

La figure 6 présente les rapports  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  et  $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  en fonction des rapports  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$ . Dans les deux cas, les données sont liées par une corrélation linéaire positive relativement forte. Ce sont surtout les black shales qui créent une légère dispersion. Cette dispersion peut être « naturelle », ou éventuellement liée à la correction des rapports à l'âge du dépôt. Les sédiments des unités 4 et 5 présentent les compositions isotopiques du Pb les moins radiogéniques, tandis que les sédiments des unités 2 et 3 sont généralement les plus radiogéniques. L'unité 1 présente des compositions intermédiaires (figure 6).



**Figure 6 :**  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  et  $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  vs  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  des sédiments du site 144. Le coefficient de corrélation de Pearson entre les rapports  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  et  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  est de 0.93 et de 0.87 entre les rapports  $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  et  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$ .

Cette relation linéaire bien définie entre les isotopes du Pb (figure 6) ainsi que la relation entre les rapports  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  et  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  (figure 7) suggère globalement un mélange en proportion variable entre deux types de sédiments détritiques 1) des sédiments assez peu radiogéniques en Pb ( $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i < 18.6$ ) et radiogéniques en Nd ( $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i > 0.51204$ ) ; 2) des sédiments radiogéniques en Pb ( $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i > 20.2$ ) et peu radiogéniques en Nd ( $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i < 0.51168$ ). Les proportions de mélange entre les deux types de sédiments ne montrent pas de relation simple avec le temps puisque les sédiments les plus anciens (unité 4 et 5) ont les compositions isotopiques les plus appauvries, les sédiments des unités 2 et 3 ont généralement les compositions les plus enrichies et enfin l'unité 1 se trouve en position intermédiaire.



**Figure 7 :**  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  vs  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  des sédiments du site 144

Les compositions isotopiques du site 144 reflètent ainsi un mélange entre différentes composantes dont les influences jouent de façon contrastée suivant le rapport isotopique considéré. La composante biogénique carbonatée influe essentiellement sur le rapport ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>i</sub> et peut entièrement masquer le signal détritique. Les rapports isotopiques du Nd et du Pb sont peu sensibles à la présence de carbonates dans le sédiment et sont représentatifs de la composition de la fraction détritique du sédiment. Les rapports isotopiques de l'Hf reflètent également celui de la composante détritique et sont très sensibles à la présence de zircon dans le sédiment, dans la mesure où ceux-ci sont assez anciens pour avoir intégré leurs faibles rapports  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ .

Enfin, l'enrichissement important en U des black shales (unité 3) lors de leur dépôt a conduit via la décroissance radioactive de l' $^{238}\text{U}$  et de l' $^{235}\text{U}$  à des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  actuels extrêmement élevés dans ces échantillons (figure 1). En revanche, les compositions du Sr, du Nd et de l'Hf des black shales ne peuvent être distinguées de celles des échantillons des autres unités.

## **1.2 Compositions isotopiques des sédiments du site 543**

### **1.2.1 Présentation des résultats**

Les rapports isotopiques du Sr, du Nd de l'Hf et du Pb des sédiments du site 543 sont présentés dans le tableau 2. Tout comme pour le site 144, les compositions isotopiques des sédiments à l'époque de leur dépôt ont été calculées et sont présentées dans ce même tableau. Les âges biostratigraphiques fournis dans le rapport de mission (Biju-Duval et al., 1984) ont été convertis en âge en Ma à partir de l'échelle stratigraphique du Crétacé de Ogg et al.(2004), de celle du Paléogène de Luterbacher et al.(2004) et enfin de celle du Néogène de Lourens et al. (2004). Les rapports isotopiques actuels et les rapports estimés à l'âge du dépôt des sédiments du site 543 sont présentés dans la figure 8.

Les rapports isotopiques du Sr des sédiments du site 543 varient de 0.70934 à 0.73178 et oscillent globalement autour des valeurs proposées pour la moyenne de la croûte continentale et pour le GLOSS (tableau 1, figure 8). Le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  le plus élevé a été mesuré dans un échantillon de l'unité 6, tout comme les rapports les moins élevés (figure 8). Nous n'observons pas de variation systématique avec le temps, si ce n'est une baisse relativement régulière du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la base de l'unité 4 jusqu' à son sommet (figure 8). Les corrections des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  à l'âge du dépôt sont faibles à l'échelle de la figure mais sont relativement importantes pour les échantillons les plus anciens, et à forts rapports Rb/Sr, de la sous unité 5c et de l'unité 6 (tableau 1, figure 8). Les sédiments de l'unité 6 contiennent des carbonates, et les trois échantillons de cette unité dont les rapports isotopiques du Sr sont proches de ceux de l'eau de mer contiennent entre 14.1 et 26.3% de CaO, alors que les concentrations en CaO n'excèdent pas 1.5% dans les sédiments des autres unités. Ces mêmes échantillons ont les teneurs en Sr les plus élevées, allant de 167 à 415 pmm, sachant qu'elles ne dépassent pas 152 ppm dans les autres unités. Une forte influence du Sr issu des carbonates et possédant donc la signature isotopique de l'eau de mer peut donc être suggérée pour expliquer les rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  peu élevés mesurés dans ces trois échantillons. Le sédiment de l'unité 6 dont le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est le plus élevé de la pile sédimentaire forée au niveau du site 543, ne contient que peu de CaO (2%) et peu de Sr (61.8 ppm), et sa composition isotopique du Sr n'est visiblement pas influencée par celle de l'eau de mer.

Echantillon	P (m)	Unité	Age (Ma)	Composition isotopique du Sr			Composition isotopique du Nd					Composition isotopique de l'Hf				
				$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$\epsilon_{\text{Nd}}$	$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$	$(\epsilon_{\text{Nd}})_i$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$\pm 2\sigma$	$\epsilon_{\text{Hf}}$	$(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$	$(\epsilon_{\text{Hf}})_i$
<b>543-1W</b>	174	3	16	0.714076	5	0.713574	0.512069	16	-11.1	0.512055	-11.0	0.282744	21	-1.00	0.282737	-0.87
<b>543-1</b>	181	4	17	0.711648	7	0.711254	0.512155	18	-9.42	0.512140	-9.28	0.282810	13	1.35	0.282804	1.51
<b>543-3</b>	194	4	21	0.714467	5	0.713785	0.512123	21	-10.0	0.512107	-9.85	0.282769	17	-0.09	0.282763	0.13
<b>DD</b>				0.714422	7	0.713740										
<b>DR</b>							0.512138	21	-9.76	0.512121	-9.56					
<b>543-4</b>	220	4	26	0.718270	7	0.717276	0.511953	22	-13.4	0.511933	-13.1	0.282634	14	-4.89	0.282625	-4.61
<b>DR</b>					0		0.511950	22	-13.4	0.511930	-13.2		0			
<b>543-5</b>	230	4	28	0.720299	6	0.718930	0.511952	21	-13.4	0.511930	-13.1	0.282620	13	-5.39	0.282612	-5.04
<b>DD</b>					0		0.511939	20	-13.6	0.511918	-13.4	0.282633	20	-4.91	0.282625	-4.56
<b>543-2W</b>	239	4	29.5	0.721363	6	0.720024	0.511935	14	-13.7	0.511914	-13.4	0.282599	11	-6.11	0.282591	-5.75
<b>543-7</b>	248	4	31.5	0.717401	6	0.716412		0				0.282705	11	-2.39	0.282695	-2.03
<b>543-3W</b>	251	4	32				0.511891	20	-14.6	0.511867	-14.2	0.282471	6	-10.6	0.282463	-10.2
<b>543-4W</b>	254	5a	32.5	0.719155	6	0.717929	0.511969	21	-13.1	0.511943	-12.7	0.282523	12	-8.80	0.282513	-8.42
<b>543-5W</b>	259	5a	33	0.720598	5	0.719421	0.511933	16	-13.8	0.511907	-13.4	0.282480	16	-10.3	0.282471	-9.91
<b>DD</b>								0				0.282459	11	-11.1	0.282450	-10.6
<b>543-6W</b>	269	5a	33.5	0.722171	6	0.720936	0.511893	13	-14.5	0.511866	-14.2	0.282502	19	-9.54	0.282491	-9.18
<b>543-7W</b>	274	5a	34	0.720803	6	0.719633	0.511939	18	-13.6	0.511912	-13.3	0.282522	15	-8.84	0.282510	-8.49
<b>543-8</b>	280	5a	36	0.719727	7	0.718663	0.511947	18	-13.5	0.511918	-13.1	0.282542	18	-8.13	0.282525	-7.94
<b>543-9</b>	290	5a	49	0.722327	6	0.720883	0.511845	21	-15.5	0.511808	-15.0					
<b>543-10</b>	295	5a	51	0.718082	6	0.716768	0.511880	16	-14.8	0.511843	-14.2	0.282455	18	-11.2	0.282439	-10.6
<b>543-11</b>	307	5a	51.5	0.718700	6	0.716681	0.511932	19	-13.8	0.511894	-13.2	0.282571	15	-7.11	0.282554	-6.55
<b>DD</b>				0.718765	8	0.716741	0.511917	19	-14.1	0.511879	-13.5	0.282565	14	-7.31	0.282549	-6.75
<b>543-12</b>	315	5b	52	0.716811	7	0.715379	0.511918	14	-14.0	0.511883	-13.4	0.282542	13	-8.15	0.282527	-7.51
<b>543-15</b>	333	5b	53	0.715892	7	0.714786	0.511916	14	-14.1	0.511872	-13.6	0.282518	13	-8.99	0.282496	-8.57
<b>DR</b>							0.511898	17	-14.4	0.511854	-14.0					
<b>543-16</b>	343	5b	54	0.713965	7	0.712955	0.511979	15	-12.9	0.511936	-12.3	0.282600	11	-6.08	0.282576	-5.73
<b>DD</b>				0.713963	8	0.712976	0.511974	21	-13.0	0.511931	-12.4	0.282586	9	-6.58	0.282562	-6.23
<b>543-19</b>	364	5c	55	0.722128	6	0.720172	0.511936	17	-13.7	0.511894	-13.1	0.282579	13	-6.82	0.282557	-6.38
<b>DR</b>							0.511929	24	-13.8	0.511886	-13.3					
<b>543-20</b>	371	5c	56	0.721648	7	0.719467	0.511875	17	-14.9	0.511834	-14.3	0.282459	11	-11.1	0.282441	-10.5
<b>543-21</b>	382	6	72	0.709933	8	0.709601	0.512023	19	-12.0	0.511963	-11.4	0.282509	11	-9.29	0.282463	-9.31
<b>DR</b>							0.511985	18	-12.7	0.511925	-12.1					
<b>543-22</b>	390	6	74	0.731781	6	0.727428	0.511965	17	-13.1	0.511906	-12.4	0.282482	12	-10.2	0.282450	-9.73
<b>543-23</b>	399	6	76	0.713139	6	0.711998	0.512039	14	-11.7	0.511977	-11.0	0.282498	11	-9.70	0.282457	-9.44
<b>543-24</b>	408	6	82	0.709340	6	0.708846	0.512077	16	-10.9	0.512012	-10.2	0.282402	10	-13.10	0.282350	-13.1

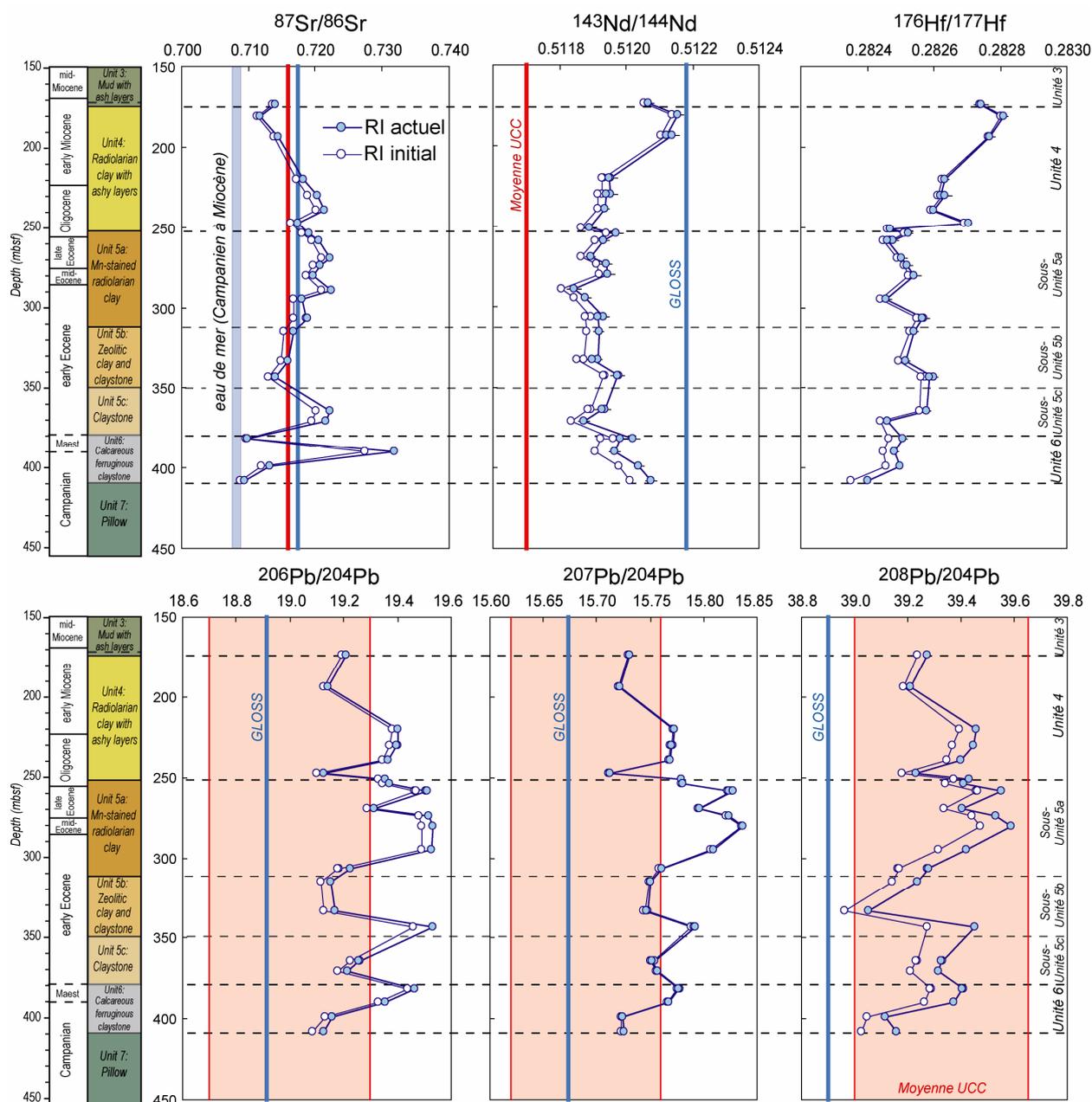
Tableau 2 : voir page suivante pour la légende

Echantillon	P (m)	Unité	Age (Ma)	Composition isotopique du Pb								
				<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	± 2 s	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	± 2 s	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	± 2 s	(6/4)i	(7/4)i	(8/4)i
543-1W	174	3	16	19.2083	9	15.7305	8	39.273	2	19.1930	15.7298	39.238
543-3	194	4	21	19.1439	14	15.7213	12	39.212	3	19.1277	15.7205	39.183
543-4	220	4	26	19.4023	13	15.7725	10	39.459	2	19.3818	15.7715	39.395
543-5	230	4	28	19.4003	16	15.7718	14	39.448	4	19.3722	15.7705	39.371
DD				19.3989	12	15.7705	12	39.448	3	19.3709	15.7692	39.370
543-2W	239	4	29.5	19.3648	16	15.7684	14	39.399	3	19.3433	15.7674	39.346
543-7	248	4	31.5	19.1260	11	15.7129	10	39.231	2	19.0993	15.7116	39.180
543-3W	251	4	32	19.3572	16	15.7799	12	39.432	3	19.3317	15.7787	39.375
543-4W	254	5a	32.5	19.3726	14	15.7812	12	39.409	3	19.3429	15.7798	39.345
543-5W	259	5a	33	19.5075	16	15.8241	14	39.552	3	19.4669	15.8223	39.458
DD				19.5090	16	15.8282	14	39.555	3	19.4684	15.8263	39.461
543-6W	269	5a	33.5	19.3112	12	15.7963	11	39.405	2	19.2881	15.7953	39.337
543-7W	274	5a	34	19.5145	14	15.8233	12	39.531	3	19.4818	15.8218	39.444
543-8	280	5a	36	19.5323	15	15.8370	12	39.588	2	19.4890	15.8350	39.475
543-10	295	5a	51	19.5283	21	15.8090	16	39.420	4	19.4911	15.8073	39.317
543-11	307	5a	51.5	19.2254	12	15.7613	11	39.274	3	19.1822	15.7593	39.165
DD				19.2235	12	15.7604	11	39.277	3	19.1803	15.7584	39.168
543-12	315	5b	52	19.1515	17	15.7506	12	39.239	3	19.1131	15.7488	39.143
543-15	333	5b	53	19.1683	11	15.7477	10	39.054	2	19.1274	15.7458	38.961
DR				19.1682	16	15.7463	11	39.054	2	19.1273	15.7444	38.961
543-16	343	5b	54	19.5308	20	15.7915	16	39.452	4	19.4573	15.7880	39.271
DD				19.5325	11	15.7923	9	39.455	2	19.4590	15.7888	39.274
543-19	364	5c	55	19.2605	12	15.7546	10	39.329	2	19.2249	15.7529	39.235
DR				19.2584	13	15.7524	13	39.324	3	19.2228	15.7507	39.231
543-20	371	5c	56	19.2136	16	15.7568	11	39.316	3	19.1807	15.7552	39.213
543-21	382	6	72	19.4646	21	15.7778	17	39.412	4	19.4371	15.7765	39.289
DR				19.4638	12	15.7766	9	39.407	2	19.4363	15.7753	39.285
543-22	390	6	74	19.3564	13	15.7674	10	39.376	2	19.3269	15.7660	39.265
543-23	399	6	76	19.1567	16	15.7246	12	39.115	3	19.1315	15.7234	39.045
543-24	408	6	82	19.1270	13	15.7255	11	39.157	2	19.0839	15.7235	39.027

**Tableau 2 :** Compositions isotopiques du Sr, du Nd, de l'Hf et du Pb des sédiments du site 543. Les abréviations utilisées, les explications et les références sont les mêmes que pour le tableau 1.

Les rapports isotopiques du Nd varient de 0.51185 à 0.51216 le long de la pile sédimentaire et ces valeurs sont comprises entre les rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  moyens estimés pour le GLOSS et la croûte continentale supérieure (tableau 2, figure 8). Le rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  des sédiments du site 543 diminue de la base de l'unité 6 jusqu'à la base de l'unité 5c. Alors qu'au sein de l'unité 5, il n'existe pas de variations systématiques avec le temps, le rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  augmente le long de l'unité 4, pour atteindre la valeur maximale, mesurée sur ce site, à son sommet.

Les rapports isotopiques de l'Hf sont compris entre 0.28240 et 0.28281 et varient peu le long des unités 6 et 5 (tableau 2, figure 8). Le rapport  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  augmente de manière irrégulière le long de l'unité 4. Les  $\epsilon_{\text{Hf}}$  varient de -13.1 à -6.08 au sein des unités 5 et 6, et de -10.6 à 1.35 dans l'unité 4.



**Figure 8 :** Rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ,  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  et  $^{206-207-208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de la profondeur des sédiments du site 543. Les références pour la composition de l'eau de mer, du GLOSS et de la moyenne de la croûte continentale supérieure sont les mêmes que dans la figure 1.

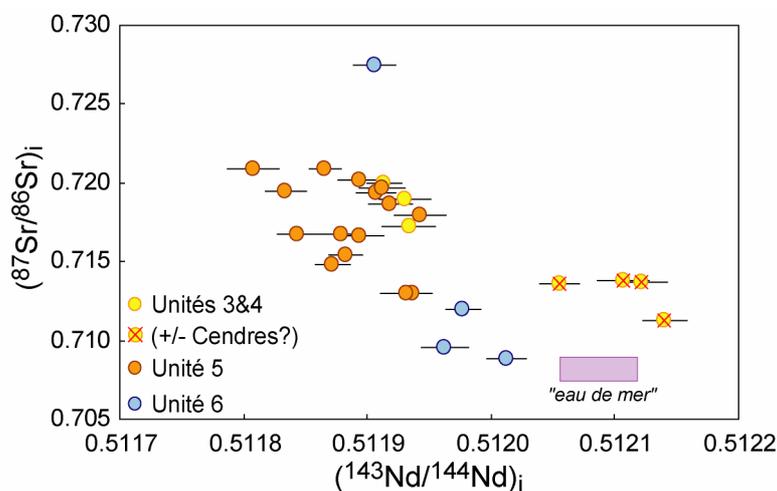
Les rapports isotopiques du Pb sont compris entre 19.13 et 19.53, 15.71 et 15.84, 39.05 et 39.59 pour les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , respectivement. Ces rapports varient de manière très irrégulière le long de la pile sédimentaire et hors du fait que les rapports  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  les plus élevés ont été mesurés dans la sous unité 5a, nous n'observons aucune systématique particulière. Les sédiments du site 543 sont plus radiogéniques en Pb que le GLOSS et leurs rapports isotopiques du Pb sont comparables ou supérieurs à ceux estimés pour la moyenne de la croûte continentale supérieure.

### 1.2.2 Origine des variations isotopiques

Les sédiments du site 543 sont globalement des boues argileuses à radiolaires. Seule l'unité 6 contient du carbonate de calcium. L'apparition significative de cendres provenant de l'arc des Petites Antilles est signalée à partir de l'unité 4 (Biju-Duval et al., 1984). Nous avons suggéré dans le chapitre 3 que le Pb et l'Hf étaient largement d'origine détritique. Au sein de l'unité 6, une partie du Sr provient très certainement des carbonates. Enfin les terres rares sont globalement associées à la fraction détritique, néanmoins nous avons suggéré un enrichissement en terres rares via les oxydes de Fe-Mn et les phosphates dans la partie inférieure de la pile sédimentaire forée au niveau du site 543 (sous unité 5c et unité 6).

La relation entre les isotopes du Sr et les isotopes du Nd au sein des sédiments du site 543 est illustrée dans la figure 9. Malgré une dispersion certaine, les données sont liées globalement par une corrélation négative qui suggère un mélange de sédiments provenant de deux sources dominantes ayant toutes les deux des signatures fortement influencées par du matériel d'origine continentale.

Les compositions isotopiques du Sr des 3 échantillons carbonatés de l'unité 6 sont probablement influencées par celles de l'eau de mer.

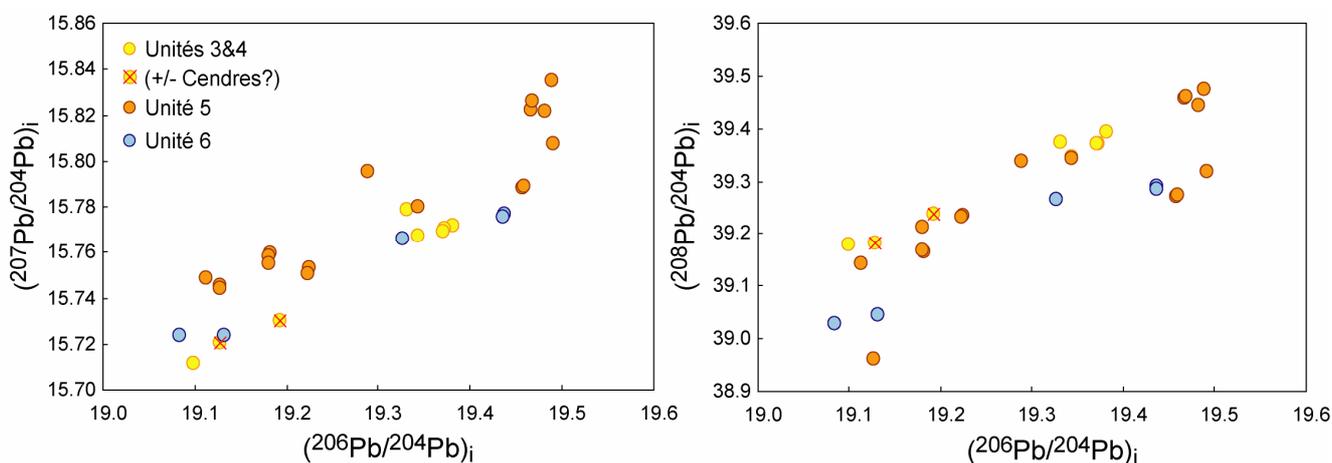


**Figure 9 :**  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  vs  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  des sédiments du site 543. La boîte « eau de mer » a été construite en utilisant la gamme de valeur des compositions isotopiques du Sr données par Jones et al. (1994) pour l'eau de mer datant du Campanien au Miocène inférieur. Pour les compositions isotopiques du Nd, nous reportons la gamme de compositions reportée par Burton et al (1997) et O'Nions et al. (1998) pour les encroûtements de Fe-Mn BM1969.05 et ALV-539 provenant de l'Atlantique nord, dont les compositions sont censées représenter celles de l'eau de mer atlantique à l'époque de leur formation. Nous avons sélectionné les analyses réalisées sur les « couches » des encroûtements dont les âges sont compris entre 17 Ma et 77 Ma, ce qui correspond à peu près aux âges des échantillons du site 543 (~16 à 82 Ma). Les barres d'erreur sur les rapports  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  correspondent à l'erreur machine sur la mesure des rapports actuels et ne prennent donc pas en compte les incertitudes liées à la correction d'âge (âge lui-même et rapport Sm/Nd).

C'est de plus dans cette unité qu'un apport probable de terres rares issues de l'eau de mer via les phosphates et les oxydes de Fe-Mn avait été proposé (cf chapitre 3). Il est donc possible que la composition isotopique du Nd de ces trois sédiments soient elle aussi en partie influencée par celle de l'eau de mer (figure 9)

Nous avons différencié au sein des unités 3&4 le seul échantillon de l'unité 3 (543-1W) ainsi que les échantillons 543-1 et 543-3, localisés au sommet de l'unité 4, dans lesquels nous suspectons une influence relativement importante de matériel volcanique. Les données isotopiques semblent corroborer les observations pétrographiques réalisées en mer (Biju-Duval et al., 1984), puisque une baisse des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et une augmentation franche des rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  et  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  est observée de la moitié de l'unité 4 à la base de l'unité 3 (figure 8) et pourrait en effet refléter l'augmentation de la teneur en cendre dans la couverture sédimentaire de la croûte atlantique s'approchant progressivement de l'arc.

Dans les espaces Pb-Pb, les échantillons définissent des corrélations positives dans une gamme de rapports isotopiques relativement restreinte. La faible variabilité observée ne semble pas liée à l'âge de formation des différentes unités puisque les champs des différentes unités lithostratigraphiques sont quasiment indiscernables. Dans l'ensemble, la signature isotopique en Pb des sédiments du site 543 est dominée par du matériel d'origine continentale (figure 8) dont la composition varie légèrement.



**Figure 10 :**  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  et  $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  vs  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  des sédiments du site 543. Le coefficient de corrélation de Pearson entre les rapports  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  et  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  est de 0.88 et de 0.83 entre les rapports  $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  et  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$ .

### 1.3. Compositions isotopiques des sédiments de l'île de la Barbade

#### 1.3.1 Présentation des résultats

Les rapports isotopiques du Sr, du Nd de l'Hf et du Pb des sédiments de l'île de la Barbade sont présentés dans le tableau 3. Les compositions isotopiques des sédiments à l'époque de leur dépôt ont été calculées et sont présentées dans ce même tableau. Nous avons utilisé les gammes d'âge biostratigraphiques des formations que nous avons échantillonnées, reportées par Biju-Duval et al. (1985) et Pudsey et Reading (1982) (voir tableau 1 du chapitre 1) et les avons converti en âge en Ma à partir de l'échelle stratigraphique du Paléogène de Luterbacher et al. (2004). Ces âges sont très approximatifs, et nous avons décidé de donner le même âge aux échantillons provenant d'une même formation (Oceanic, Upper et Lower Scotland) (tableau 3). Les rapports isotopiques actuels et les rapports estimés à l'âge du dépôt des sédiments de l'île de la Barbade sont présentés dans la figure 11.

Les rapports isotopiques actuels du Sr sont compris entre 0.70549 et 0.72610, les grès et argilites de l'Upper Scotland étant les plus radiogéniques en Sr, et les cendres Oceanic étant les moins radiogéniques. Les sédiments du Lower Scotland sont généralement moins radiogéniques en Sr que ceux de l'Upper Scotland (figure 11).

Les rapports isotopiques actuels du Nd varient entre 0.51200 et 0.51305, mais lorsque la cendre B-2 est exclue, la gamme de variation des rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  est alors largement plus restreinte (0.51200 à 0.51239). Les compositions isotopiques du Nd des sédiments de la formation Scotland sont comprises entre celles du GLOSS et de la moyenne de la croûte continentale supérieure.

Les rapports  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  des sédiments de l'île de la Barbade, très variables, sont compris entre 0.28195 et 0.28317. Les valeurs les plus élevées sont trouvées au sein de la formation Oceanic, dans laquelle les  $\epsilon_{\text{Hf}}$  des cendres atteignent +14 (tableau 3). Les sédiments de l'Upper Scotland sont généralement moins radiogéniques en Hf que ceux du Lower Scotland (figure 11), et le grès ferrugineux B-10b présente un  $\epsilon_{\text{Hf}}$  très bas, à -29.5.

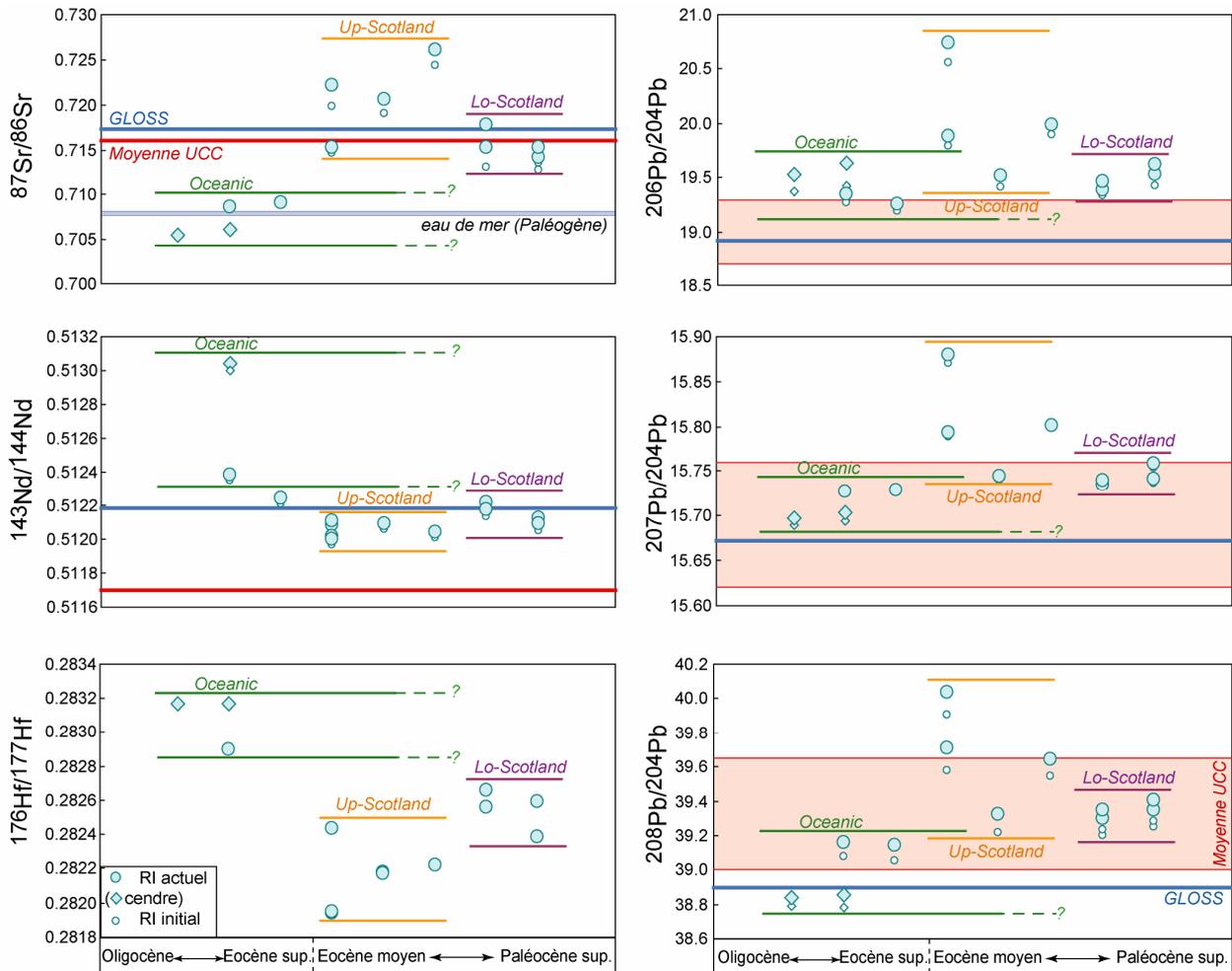
Enfin, les compositions isotopiques du Pb, elles aussi variables dans une large gamme, sont comparables ou plus radiogéniques que les estimations de la moyenne de la croûte continentale supérieure (figure 11).

Echantillon	formation	Lithologie	Age (Ma)	Composition isotopique du Nd					Composition isotopique de l'Hf				
				$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$\epsilon_{\text{Nd}}$	$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$	$(\epsilon_{\text{Nd}})_i$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$\pm 2\sigma$	$\epsilon_{\text{Hf}}$	$(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$	$(\epsilon_{\text{Hf}})_i$
<b>B-1</b>	Oc Fm	Cendre	40						0.283167	10	14.0	0.283149	14.2
<b>B-2</b>	Oc Fm	Cendre	40	0.513045	15	7.93	0.512998	8.03	0.283167	11	14.0	0.283150	14.3
<b>B-4</b>	Oc Fm	Marne	40	0.512387	19	-4.89	0.512352	-4.57	0.282895	11	4.37	0.282878	4.65
<b>B-7</b>	Oc Fm	Marne	40	0.512240	19	-7.76	0.512206	-7.43					
<b>B-6</b>	Up Sc Fm	Grès lité	45	0.512089	16	-10.7	0.512057	-10.3	0.282181	10	-20.9	0.282175	-20.1
<b>DR</b>									0.282170	10	-21.3	0.282165	-20.5
<b>B-10b</b>	Up Sc Fm	Grès ferrugineux	45	0.512080	21	-10.9	0.512038	-10.6	0.281938	11	-29.5	0.281923	-29.0
<b>DR</b>				0.512111	10	-10.3	0.512070	-9.96	0.281945	9	-29.2	0.281930	-28.8
<b>B-10c</b>	Up Sc Fm	Pélite	45	0.512014	10	-12.2	0.511983	-11.6	0.282434	11	-12.0	0.282426	-11.2
<b>DR</b>				0.511998	11	-12.5	0.511966	-12.0	0.282434	12	-11.9	0.282427	-11.2
<b>B-11</b>	Up Sc Fm	Grès-argileux	45	0.512041	19	-11.6	0.512006	-11.2	0.282218	11	-19.6	0.282210	-18.9
<b>B-8c</b>	Lo Sc Fm	Shale-argile	52	0.512127	17	-9.97	0.512091	-9.54	0.282390	10	-13.5	0.282379	-12.8
<b>B-8d</b>	Lo Sc Fm	Pélite	52	0.512091	16	-10.7	0.512052	-10.1	0.282593	9	-6.35	0.282579	-5.67
<b>B-12a</b>	Lo Sc Fm	Pélite	52	0.512217	14	-8.22	0.512178	-7.68	0.282658	11	-4.02	0.282644	-3.36
<b>B-12b</b>	Lo Sc Fm	Pélite riche en mo	52	0.512174	18	-9.05	0.512135	-8.52	0.282563	10	-7.40	0.282551	-6.65

Echantillon	formation	Age (Ma)	Composition isotopique du Sr			Composition isotopique du Pb								
			$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\sigma$	$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$	$(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$	$(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$
<b>B-1</b>	Oc Fm	40	0.705489	6	0.705239	19.5329	16	15.6975	11	38.842	3	19.3729	15.6900	38.792
<b>B-2</b>	Oc Fm	40	0.706098	6	0.705646	19.6336	12	15.7039	14	38.855	3	19.4233	15.6940	38.780
<b>B-4</b>	Oc Fm	40	0.708617	7	0.708291	19.3442	12	15.7274	12	39.161	4	19.2710	15.7240	39.077
<b>B-7</b>	Oc Fm	40	0.709154	6	0.709013	19.2561	30	15.7290	26	39.141	7	19.1938	15.7261	39.048
<b>B-6</b>	Up Sc Fm	45	0.720589	6	0.719006	19.5156	11	15.7444	10	39.32	3	19.4167	15.7398	39.213
<b>B-10b</b>	Up Sc Fm	45	0.715313	7	0.714673	20.7433	17	15.8790	14	40.037	4	20.5618	15.8705	39.906
<b>B-10c</b>	Up Sc Fm	45	0.722074	7	0.719834	19.8778	12	15.7930	11	39.71	3	19.7837	15.7886	39.578
<b>B-11</b>	Up Sc Fm	45	0.726101	6	0.724309	19.9832	15	15.8015	13	39.643	4	19.8944	15.7973	39.541
<b>B-8c</b>	Lo Sc Fm	52	0.714112	7	0.712682	19.5224	13	15.7420	9	39.348	3	19.4201	15.7372	39.247
<b>B-8d</b>	Lo Sc Fm	52	0.715282	6	0.713446	19.6153	9	15.7587	10	39.403	3	19.5266	15.7545	39.278
<b>B-12a</b>	Lo Sc Fm	52	0.715175	6	0.713106	19.391	17	15.7353	12	39.301	3	19.3274	15.7323	39.198
<b>B-12b</b>	Lo Sc Fm	52	0.717746	6	0.715225	19.463	13	15.7404	11	39.347	3	19.3607	15.7356	39.234

**Tableau 3 :** Compositions isotopiques du Sr, du Nd, de l'Hf et du Pb des sédiments de l'île de la Barbade. Les abréviations utilisées, les explications et les références sont les mêmes que pour le tableau 1



**Figure 11 :** Rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ,  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  et  $^{206-207-208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de l'âge des sédiments de l'île de la Barbade. De manière générale, une même abscisse a été donnée aux échantillons provenant du même affleurement, à l'exception de la cendre B-1 (associée sur le terrain à la cendre B-2 et à la marne B-3), qui du fait de ses compositions isotopiques très proches de celles de B-2 a été décalée vers la gauche. Les seules certitudes « chronologiques relatives » sont que la formation Lower Scotland est plus ancienne que la formation Upper Scotland, et qu' au sein du Lower Scotland, le membre « Walkers » (échantillons B-8c et B-8b) est plus ancien que le membre « Morgan Lewis » (échantillons B-12a et B-12b) (voir tableau 1 du chapitre 1). L'âge de la transition Lower/Upper Scotland n'est pas connu. Au sein de la formation Upper Scotland, l'âge relatif des échantillons, prélevés en 3 endroits différents n'est pas connu et nous les avons placé de manière arbitraire. Les échantillons de la formation Oceanic que nous avons prélevés en deux endroits peuvent dater de l'Eocène moyen à l'Oligocène moyen. Par souci de clarté, ceux-ci ont été placés à gauche de la formation Scotland, mais le lecteur doit être conscient que ces échantillons peuvent avoir le même âge que certains échantillons (les plus jeunes) de la formation Scotland.

Les rapports isotopiques du Pb sont compris entre 19.26 et 20.74, 15.70 et 15.88, 38.84 et 40.04 pour les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  respectivement, les échantillons de l'Upper Scotland étant les plus radiogéniques en Pb.

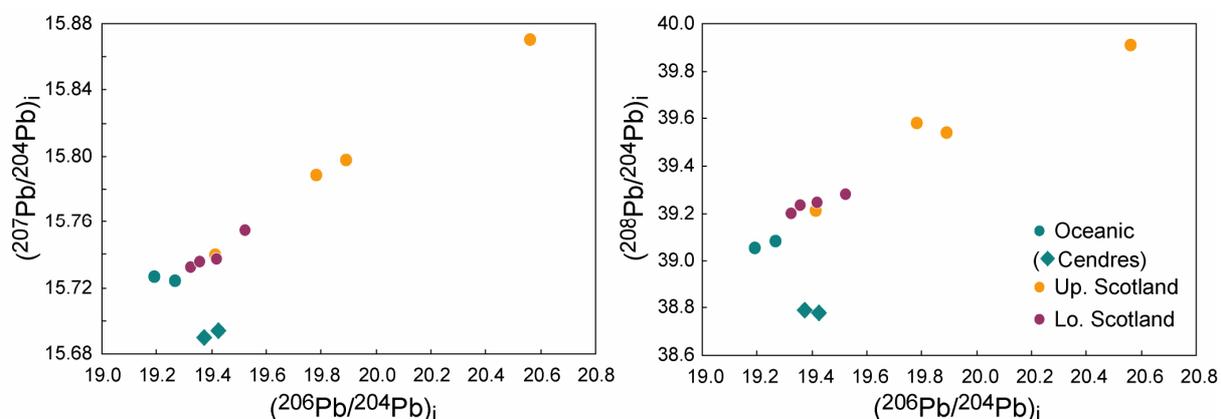
Les corrections à l'âge du dépôt sont peu importantes quel que soit le système isotopique considéré (tableau 3 et figure 11).

### 1.3.2 Origine des variations isotopiques

Les sédiments de l'île de la Barbade proviennent de deux formations différentes aux caractéristiques bien distinctes. La formation Oceanic est dominée par des marnes plus ou moins carbonatées et présente de nombreux niveaux de cendres. La formation Scotland est en revanche largement détritique et est essentiellement constituée d'argiles et de quartz en proportion variable. Nous avons mis évidence dans le chapitre 3 la présence de minéraux lourds et notamment de zircon dans les niveaux gréseux.

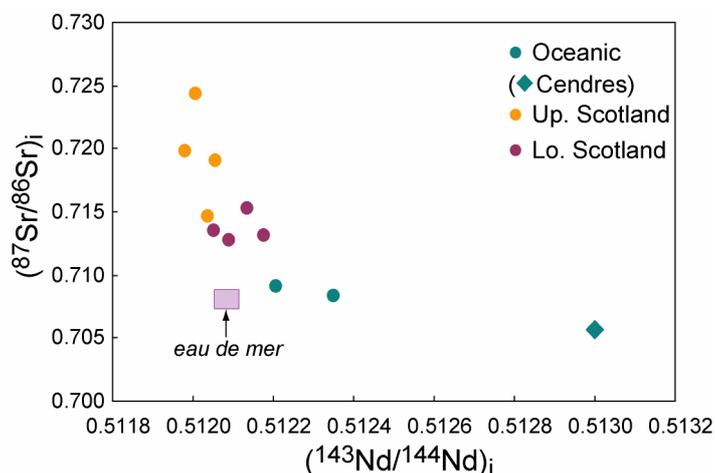
Il est probable qu'une partie du Sr présent dans les marnes de la formation Oceanic soit associée aux carbonates et possède donc la composition isotopique de l'eau de mer. En revanche les autres éléments sont essentiellement associés à la composante « non biogénique » (détritique + cendres) et leurs compositions isotopiques reflètent donc celles de cette composante dans les deux formations.

Dans les espaces Pb-Pb, les échantillons de la formation Scotland, et les marnes de la formation Oceanic forment une corrélation linéaire positive quasi-parfaite qui suggère très clairement un mélange entre deux pôles (figure 12). Les sédiments de la formation Upper Scotland sont généralement les plus influencés par le pôle radiogénique en Pb, tandis que les marnes Oceanic échantillonnent préférentiellement le pôle non radiogénique ; la formation Lower Scotland occupe une position intermédiaire. Les cendres sont décalées par rapport à cette tendance et présentent des rapports  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  plus faibles pour un rapport  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  donné (figure 12).



**Figure 12 :**  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  et  $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  vs  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  des sédiments de l'île de la Barbade. Lorsque les deux cendres sont exclues, le coefficient de corrélation de Pearson entre les rapports  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  et  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  est de 0.99 et de 0.98 entre les rapports  $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  et  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$ .

La relation entre les rapports isotopiques du Sr et du Nd semblent également illustrer un mélange binaire (figure 13). La cendre B-2 n'apparaît pas exclue de la tendance comme c'était le cas dans les espaces Pb-Pb et semble constituer au contraire le terme radiogénique en Nd et non radiogénique en Sr.



**Figure 13** :  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  vs  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  des sédiments de l'île de la Barbade. Voir légende de la figure 9 pour la construction de la boîte « eau de mer ».

Une étude de la minéralogie des grès et argilites de la formation Scotland a été menée par Pudsey et Reading (1982) et ceux-ci ont révélé une baisse de la teneur en smectite et une augmentation de la teneur en kaolinite au cours de la sédimentation de la formation Scotland. Ces mêmes auteurs proposent que les smectites proviennent de l'arc des petites Antilles (cendres déstabilisées, ou produits issus de l'altération de l'arc) et que les kaolinites proviennent du continent sud américain. En d'autre terme, Pudsey et Reading (1982) ont montré, qu'au sein de la fraction argileuse, le rapport entre matériel issu de l'arc volcanique et matériel issu du continent sud américain est plus élevé dans le Lower Scotland que dans l'Upper Scotland.

Les données isotopiques (Sr, Nd, Pb) confirment ces observations, puisque les échantillons du Lower Scotland sont moins radiogéniques en Pb et Sr et légèrement plus radiogéniques en Nd que les échantillons de l'Upper Scotland. Les marnes de la formation Oceanic, appartiennent très clairement à cette tendance générale et sont les plus influencées par le matériel volcanique théorique qui constitue le pôle non radiogénique de ce mélange binaire (figures 12 et 13). Les deux niveaux cendreux que nous avons échantillonnés ne constituent pas le « pôle volcanique » approprié dans les espaces Pb-Pb (figure 12). Néanmoins, au vu de la variabilité

actuelle des signatures isotopiques en Pb des laves des Petites Antilles (cf chapitre 1), cette observation n'a rien de surprenant.

La relation entre les isotopes du Nd et de l'Hf est illustrée dans la figure 14, et reflète également un mélange binaire dont la cendre B-2 pourrait constituer le pôle radiogénique, ce qui n'était pas le cas dans les espaces Pb-Pb (figure 12).

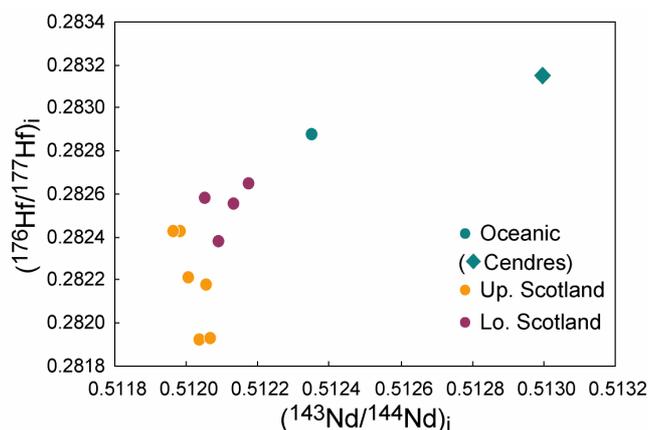
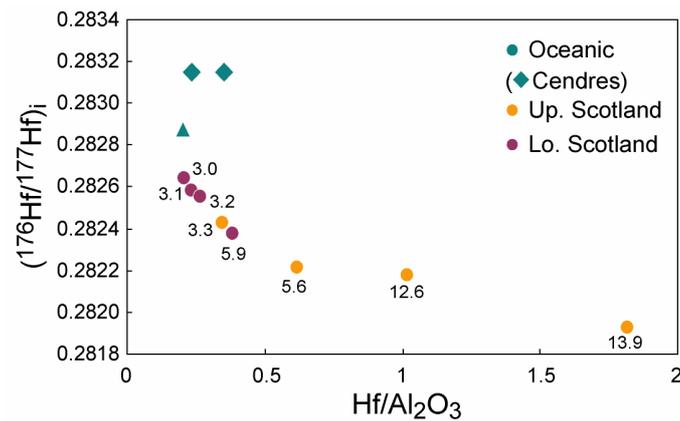


Figure 14 :  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$  vs  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  des sédiments de l'île de la Barbade

Au sein notamment de la formation Upper Scotland, les rapports  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$  sont très variables alors que les rapports  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  sont quasiment constants (figure 14). Nous avons mis en évidence dans le chapitre 3, la présence de zircon dans les échantillons gréseux de la formation Scotland. La figure 15 représente les rapports  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$  en fonction des concentrations en Hf normalisées à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  des échantillons Scotland, traduisant globalement la proportion de quartz, sont également indiqués. Les variations des rapports  $\text{Hf}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$  sont clairement corélées et les échantillons les plus gréseux, présentent l'excès d'Hf le plus important et les rapports  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$  les plus faibles (figure 15). A l'image des unités syn-rift (4 et 5) du site 144, les variations d'abondance de zircon dans les sédiments Scotland sont probablement responsables, en partie, des variations du rapport  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_i$  observées.



**Figure 15** : (<sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf)<sub>i</sub> vs Hf/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des sédiments de l'île de la Barbade. Les chiffres correspondent aux rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des échantillons.

Ainsi les compositions isotopiques du Nd, du Sr et du Pb des sédiments de l'île de la Barbade reflètent un mélange en proportion variable entre deux types de sédiments, provenant de deux sources bien distinctes, et dont la composition a visiblement très peu varié du Paléocène supérieur à l'Oligocène moyen. Pudsey et Reading (1982) ont proposé que ces deux sources soient l'Arc des Petites Antilles et le continent sud américain, et les données isotopiques sont en accord avec cette interprétation. La relation entre les isotopes du Nd et de l'Hf traduisent également un mélange binaire, auquel se surimposent les variations d'abondance de zircon dans la fraction détritique sud américaine.

## 1.4 Comparaison des compositions isotopiques des sédiments des trois sites

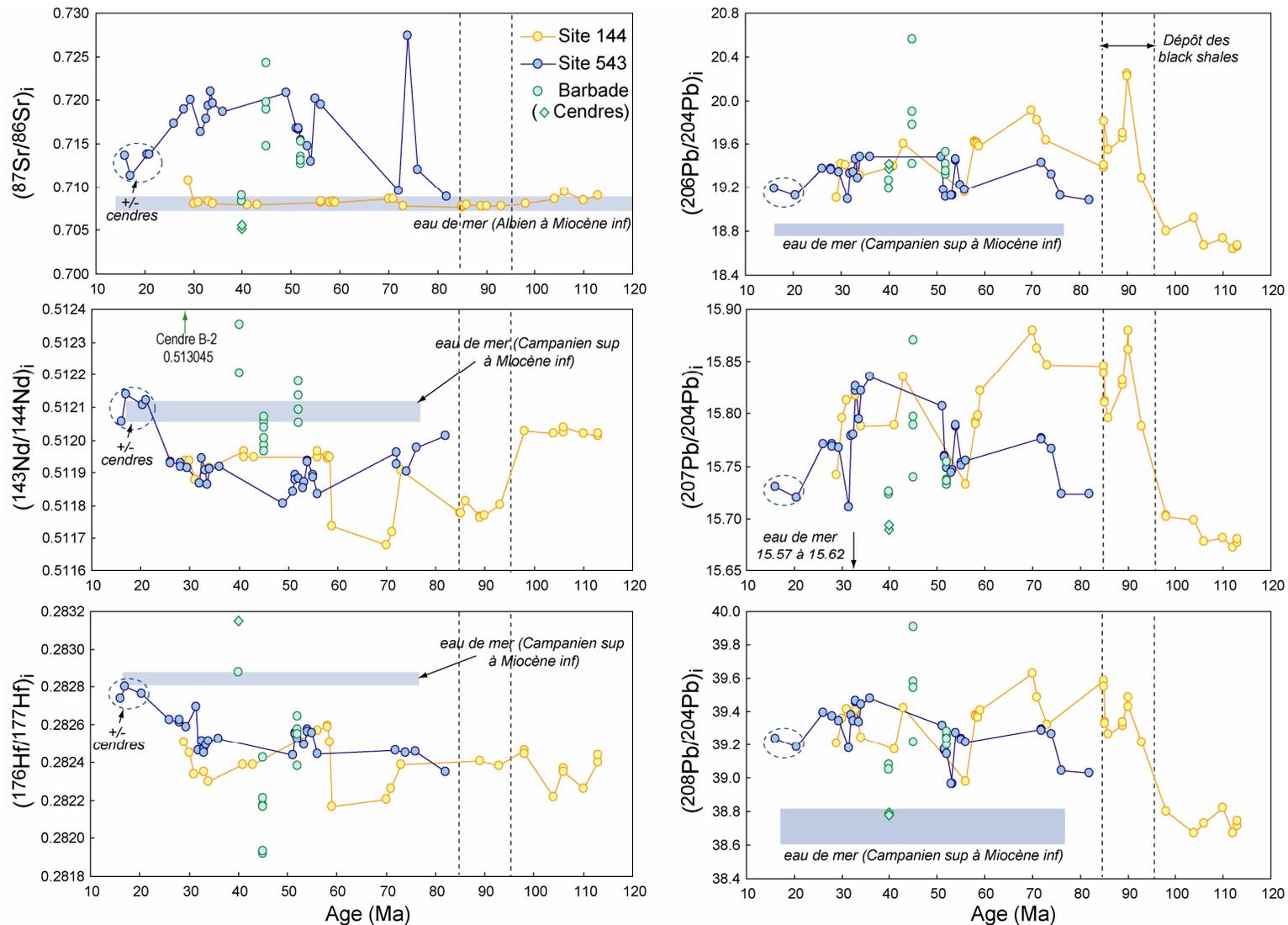
### 1.4.1 Variations spatiales et temporelles

Les compositions isotopiques, à l'âge du dépôt, des sédiments des trois sites sont présentées en fonction du temps dans la figure 16.

L'observation de premier ordre est qu'à un temps  $t$  donné, nous trouvons généralement des gammes de compositions très différentes entre les trois sites. De plus, les « courbes » d'évolution des rapports isotopiques des sédiments des sites 543 et 144 au cours du temps ne sont pas parallèles. Il est tout de même important de remarquer que les sédiments échantillonnés entre les différents sites ont rarement exactement les mêmes âges. De manière générale, autour de 30 Ma (Oligocène), les sédiments des sites 543 et 144 présentent des compositions isotopiques relativement comparables (mis à part pour le Sr) (figure 16). De même, entre 50 et 55 Ma (Eocène inférieur), les compositions isotopiques de l'Hf et du Pb des échantillons de la Barbade (Lower Scotland) et des sites 543 et 144 sont assez proches.

Les rapports  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  des sédiments du site 144 sont très peu variables, et peu radiogéniques lorsque ceux-ci sont comparés aux sédiments de l'île de la Barbade et à ceux du site 543 (figure 16). Nous avons suggéré que les compositions isotopiques du Sr des sédiments du site 144 sont dominées par celle de l'eau de mer, du fait de l'abondance de carbonates dans ces sédiments. Le signal détritique du Sr se trouve alors masqué dans ces sédiments. Les échantillons de la formation Scotland de l'île de la Barbade et ceux du site 543 ont quant à eux des compositions isotopiques qui varient dans la même gamme de valeur. De plus, à ~55 Ma (Eocène inférieur) les compositions isotopiques du Sr des sédiments des deux sites sont tout à fait comparables.

Les rapports isotopiques du Nd des sédiments de l'île de la Barbade sont généralement les plus élevés. Néanmoins, les échantillons les plus jeunes du site 543, dans lesquels la présence de cendres est suggérée ont des rapports  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  globalement comparables à ceux du Lower Scotland. Les sédiments du site 144 déposés avant l'Eocène inférieur (~ 55 Ma) sont moins radiogéniques que ceux du site 543 déposés à des âges équivalents. Autour de 30 Ma (Oligocène inférieur), les compositions isotopiques du Nd des sédiments de ces deux sites sont comparables.



**Figure 16 :** Variations des compositions isotopiques des sédiments des trois sites en fonction du temps. Les compositions isotopiques de l'eau de mer atlantique sont indiquées et proviennent de Jones et al (1994) pour le Sr, de Burton et al. (1997) et O'Nions et al. (1998) pour le Nd et le Pb (encroûtements BM1969.05 et ALV-539) et de Piotrowski et al. (2000) pour l'Hf (encroûtement BM1969.05).

Les sédiments du site 144 sont moins radiogéniques en Hf que ceux du site 543, sauf à l'Oligocène (~ 30 Ma) où les rapports ( $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ )<sub>i</sub> sont comparables, et ce pour les trois sites. Les grès du Lower Scotland sont les sédiments les moins radiogéniques en Hf, tandis que la cendre Oceanic est la plus radiogénique.

Enfin, avant l'Eocène inférieur, les sédiments se déposant sur le plateau de Demerara (site 144) sont plus radiogéniques en Pb que ceux se déposant dans la plaine abyssale (site 543). A l'Eocène inférieur les rapports isotopiques sont comparables, y compris pour les sédiments du même âge affleurant maintenant à la Barbade (Lower Scotland). Entre l'Eocène inférieur et l'Oligocène (~ 30 Ma), nous n'avons pas échantillonné de sédiments d'âge équivalent au niveau des sites 543 et 144, mais à l'Oligocène, les compositions isotopiques du Pb sont comparables entre les deux sites forés (figure 16). Les grès et argilites de l'Upper Scotland (~ 45 Ma) ont des rapports ( $^{206-208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ )<sub>i</sub> généralement plus élevés que les sédiments du site 144 d'âge similaires mais les rapports ( $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ )<sub>i</sub> sont plus faibles.

#### 1.4.2 Source des sédiments

Les sédiments *détritiques* (ou « non biogéniques ») déposés dans la région actuellement avant - arc des Petites Antilles proviennent essentiellement du continent sud américain, et pour certains d'entre eux de l'arc des Petites Antilles. Pudsey et Reading (1982) ont proposé que les sédiments affleurant à la Barbade représentent un mélange entre du matériel détritique issu du continent sud américain et du matériel volcanique provenant de l'arc des Petites Antilles (cendres ou produits d'altération de l'arc). De même, Wright (1984) avait identifié les deux mêmes sources potentielles de sédiments détritiques au sein des sédiments du site 543. Enfin, l'étude plus récente de Parra et al. (1997) sur des sédiments actuels prélevés dans la partie sud du prisme de la Barbade a montré qu'il existait trois sources de sédiments détritiques dans la région, l'arc des Petites Antilles, et les fleuves Orénoque et Amazone.

Plusieurs remarques peuvent être apportées à cela. Tout d'abord, il est peu probable que les sédiments déposés au niveau du site 144 contiennent du matériel provenant de l'arc des Petites Antilles. En effet, celui-ci est relativement éloigné de l'arc et se trouve sur le plateau de Demerara, à 2900 mètres de profondeur, c'est-à-dire à plus de 2500 mètres au dessus de la plaine abyssale (figures 3 et 4 du chapitre 1). Les sédiments issus de l'altération de l'arc ne peuvent donc pas atteindre le plateau de Demerara. De plus ni le rapport de la mission DSDP 14 (Hayes et al., 1972), ni celui de la mission 207 (Erbacher et al., 2004) ne stipulent la présence de cendres en abondance. Nous suggérons donc que l'essentiel de l'apport détritique

au niveau du site 144 provient du continent sud américain. Le site 543 est localisé sur la plaine abyssale, et se trouve à présent à proximité de l'arc des Petites Antilles. Néanmoins, les sédiments les plus anciens ont plus de 80 Ma, et si l'on estime un demi taux d'expansion de 2 cm/an au niveau de la ride médio-atlantique, les sédiments les plus anciens du site 543 se sont déposés à plus de 1600 km de l'arc. La contribution de matériel issu de l'arc a certainement augmenté au fur et à mesure que la région du site 543 se rapprochait de l'arc, mais il est probable que les sédiments les plus anciens ne contiennent que peu ou pas de ce type de matériel. White et al. (1985) avaient suggéré que les compositions isotopiques du Pb fortement radiogéniques mesurés dans les sédiments du site 543 reflétaient une importante contribution de matériel provenant du craton guyanais. L'Orénoque avait été désigné par ces auteurs comme la source des ces sédiments radiogéniques, l'Amazone ayant été évincée de par la composition relativement radiogénique en Nd de sa matière en suspension.

Là encore, nous proposons d'apporter quelques remarques. En effet, il semble important de préciser que le réseau hydrographique de l'Amérique du Sud a subi de nombreuses modifications depuis le Crétacé (Diaz de Gamero, 1996; Hoorn et al., 1995; Potter, 1997). De manière extrêmement simpliste, nous pouvons considérer qu'il y a deux grands types de terrain dans une large moitié nord de l'Amérique du sud : les « terrains andins », et les terrains « cratoniques » constitués des boucliers brésilien et guyanais. Les terrains andins sont situés le long de la bordure ouest du craton, et la cordillère des Andes actuelle est une véritable barrière entre l'océan pacifique et le continent sud américain. Les deux fleuves majeurs actuels que sont l'Orénoque et l'Amazone drainent ces deux types de terrain et apportent donc à l'océan Atlantique un mélange de sédiments andins et cratoniques. L'Orénoque longe la bordure nord ouest du craton selon une direction SW-NE et reçoit du matériel andin par ses affluents situés dans la partie NW de son bassin versant et du matériel cratonique par ses affluents situés dans la partie SE de son bassin versant. L'Amazone prend sa source dans les montagnes andines, puis s'écoule selon une direction E-W en direction de l'Atlantique. La partie inférieure de l'Amazone est située à la frontière entre les boucliers guyanais et brésilien et reçoit du matériel du craton guyanais via ses affluents nord et du matériel du craton brésilien via ses affluents sud.

C'est seulement à partir de la fin du Crétacé que les reliefs andins ont commencé à se former dans la partie nord de l'Amérique du sud (voir par exemple Hoorn et al. (1995) et Potter (1997) et les références citées dans ces articles). Le paléo-Orénoque, dont l'histoire est connue depuis le Paléocène (~ 60 Ma), s'écoulait alors selon une direction NS, canalisé entre les montagnes andines naissantes à l'ouest et le craton guyanais à l'est, et se jetait dans la mer

des Caraïbes, dans la région du lac Maracaibo (Diaz de Gamero, 1996), à plus de 1200 km à l'ouest de la position de son embouchure actuelle (cf chapitre 1). Cependant, cette surrection de la chaîne andine à la fin du Crétacé-Paléocène n'a pas suffi pour créer une jonction E-W entre les montagnes andines et l'océan atlantique, traversant le boucliers guyanais et brésilien. C'est seulement au Miocène supérieur (~ 10 Ma), suite à la surrection de la cordillère orientale de Colombie que naît l'Amazone telle qu'elle est connue à l'heure actuelle, et que la jonction entre les Andes et l'océan atlantique est alors établie (Hoorn et al., 1995). C'est également à cette époque que l'Orénoque acquiert son cours actuel, se jetant dans l'Atlantique, au sud de Trinidad (Diaz de Gamero, 1996; Hoorn et al., 1995).

Les conséquences de ces modifications du drainage de la moitié nord de l'Amérique du sud sont multiples :

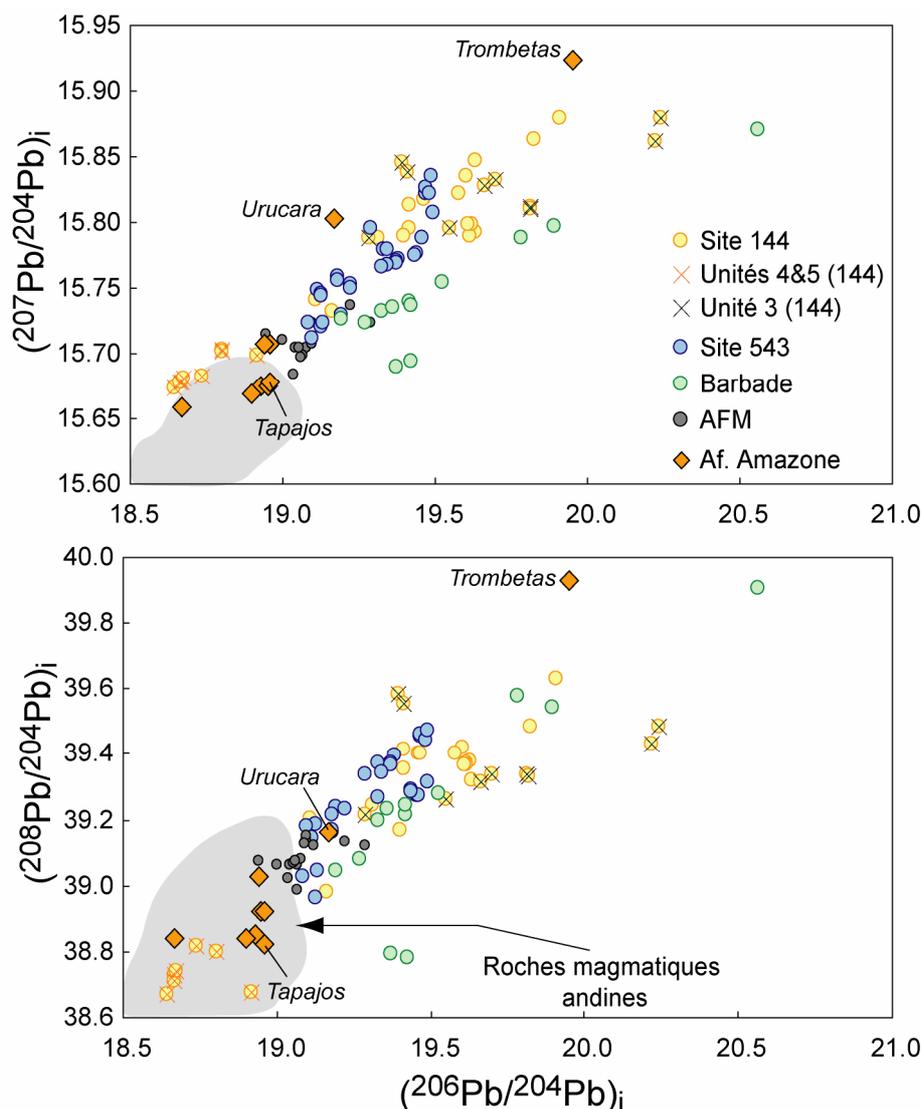
- Avant la fin du Crétacé, il est fort probable que le matériel détritique venant d'Amérique du sud, délivré dans les régions du site 144, du site 543, et du lieu de dépôt des sédiments maintenant à l'affleurement à l'île de la Barbade, provienne essentiellement des cratons guyanais et brésilien.
- A partir du Paléocène, le paléo Orénoque apportait du matériel cratonique et andin dans la mer des Caraïbes. Beck et al. (1990) ont proposé qu'à l'Eocène inférieur et moyen (~ 50 Ma), du matériel du paléo Orénoque atteignait la région actuellement à l'avant de l'arc des Petites Antilles malgré la distance importante séparant à l'époque cette région de l'embouchure du paléo Orénoque. Il est donc envisageable que les sédiments du site 543 et de l'île de la Barbade contiennent du matériel à la fois andin et cratonique.
- En revanche, la région du site 144, de par sa position n'a pas pu recevoir d'apport de ce paléo - Orénoque. Située sur la marge des Guyanes, elle n'a probablement reçu que du matériel cratonique via le « paléo-Amazone inférieur » (Potter, 1997) ou rivières apparentées (c'est-à-dire un système fluvial drainant uniquement les boucliers brésiliens et guyanais et se jetant dans l'océan atlantique). Ce n'est qu'à partir du Miocène supérieure (~ 10 Ma) que l'Amazone a délivré à l'océan atlantique du matériel à la fois cratonique et andin.

En conclusion, la partie non biogénique des sédiments du site 543 et de l'île de la Barbade, contient essentiellement 1) du matériel issu de l'altération du craton, 2) probablement du matériel andin, mais seulement à partir des niveaux du Paléocène-Eocène, 3) du matériel issu de l'arc des Petites Antilles. Nous supposons que l'influence de l'arc a probablement

augmenté au niveau du site 543 au cours du temps. La fraction détritique des sédiments du site 144 contient essentiellement, voir uniquement, du matériel issu de l'altération des cratons guyanais et brésiliens.

La figure 17 présente les compositions isotopiques initiales du Pb des sédiments des trois sites. Nous avons ajouté dans cette figure des données provenant de la littérature acquises sur des échantillons susceptibles de représenter l'apport détritique en provenance du continent sud américain. Dans le diagramme  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  vs  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$ , les sédiments des sites 144 et 543 forment globalement un alignement. Certains black shales sont décalés par rapport à cette tendance générale, mais il est possible que ce décalage soit lié à la correction d'âge. Les sédiments du site 144 présentent des compositions isotopiques plus variables que celles des sédiments du site 543 (figure 17). Les sédiments de l'île de la Barbade, très nettement alignés le long d'une droite, sont en dehors de la tendance générale et présentent des rapports  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  relativement élevés pour un rapport  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  donné (figure 17). Dans le diagramme  $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  vs  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$ , l'ensemble des données acquises dans le cadre de cette étude sont regroupées dans un même champ. Nous avons représenté par un champ gris les compositions des roches magmatiques de la cordillère des Andes, dont les produits d'érosion ont pu contribuer à la fraction détritique de certains sédiments du site 543 et de l'île de la Barbade.

Les roches magmatiques andines sont relativement peu radiogéniques en Pb par rapport aux sédiments étudiés. Les compositions de sédiments sub-actuels provenant de l'éventail de l'Amazone (AFM : Amazon Fan Mud) sont représentées (figure 17) et sont également peu radiogéniques. Enfin, les analyses de la matière en suspension échantillonnée dans plusieurs affluents de l'Amazone sont présentées dans la figure 17. Les trois affluents dont les noms sont indiqués drainent uniquement les cratons guyanais (Trombetas et Urucara) ou brésilien (Tapajos). Les autres affluents représentés dans la figure drainent à la fois des terrains andins et le craton. Les échantillons prélevés au niveau de l'éventail de l'Amazone peuvent être interprétés comme un mélange entre les matériaux apportés par chacun des affluents de l'Amazone. Le matériel provenant des affluents drainant à la fois les cratons et les terrains andins sont généralement peu radiogéniques en Pb et semblent plutôt dominés par le matériel andin.



**Figure 17 :**  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  et  $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  vs  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  des sédiments des trois sites. « AFM » pour Amazon Fan Mud (McDaniel et al., 1997) et « Af. Amazone » pour affluents de l'Amazone (Allègre et al., 1996). Le champ de compositions des roches magmatiques andines a été construit à partir de la base de donnée GEOROC disponible à cette adresse : <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>

Le matériel des affluents drainant le craton est très variable. Par exemple, l'affluent Trombetas transporte du matériel provenant d'une région du craton guyanais fortement radiogénique en Pb. Ce matériel pourrait constituer un hypothétique pôle radiogénique en Pb au sein des sédiments des sites 543 et 144. En revanche, l'affluent Tapajos, transportant du matériel issu de l'altération d'une région du craton brésilien, n'est pas radiogénique en Pb et pourrait constituer le pôle non radiogénique. En conclusion, le matériel andin est peu radiogénique en Pb, et le matériel cratonique présente des compositions extrêmement variables (figure 17).

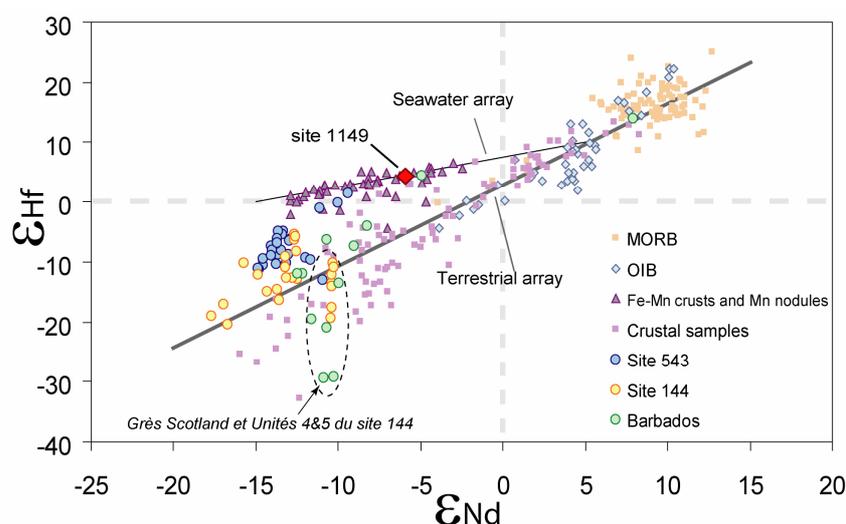
La fraction détritique des sédiments du site 144 provient à priori essentiellement de l'altération des cratons guyanais et brésilien, puisque avant 10 Ma, « l'Amazone inférieure », ou systèmes fluviaux apparentés, ne recevait pas de matériel en provenance des Andes. Les compositions isotopiques des sédiments du site 144 reflètent probablement un mélange en proportions variables entre des sédiments issus de l'altération de terrains radiogéniques en Pb « type Trombetas » et d'autres terrains non radiogéniques en Pb « type Tapajos ». Remarquons que les sédiments syn-rift des unités 4 et 5 ont des compositions isotopiques du Pb encore moins radiogéniques que celle du matériel transporté par l'affluent Tapajos. La large gamme de composition observée illustre l'hétérogénéité des compositions des terrains sources qui ont contribué à l'apport détritique dans la région du site 144 depuis 120 Ma.

Pour le site 543, et l'île de la Barbade, les possibilités sont plus larges et nous ne pouvons guère apporter plus que des « propositions ». Les termes les plus radiogéniques en Pb proviennent certainement des cratons guyanais ou brésilien. Le pôle radiogénique de l'île de la Barbade présente une signature différente de celle du pôle radiogénique des sédiments des sites 543 et 144. Les rapports  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  sont plus élevés pour un  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  donné (figure 17), et l'âge du (des) terrain (s) sources de ces sédiments est probablement plus récent que pour les sites 144 et 543. Le pôle « non radiogénique » des sédiments de l'île de la Barbade est, d'après l'interprétation de Pudsey et Reading (1982), du matériel volcanique issu de l'arc des Petites Antilles. Pour le site 543, le pôle non radiogénique pourrait également être du matériel issu des Petites Antilles. La signature isotopique des termes les moins radiogéniques est effectivement proche de celle des termes les moins radiogéniques de l'île de la Barbade. Mais ce pôle pourrait également être du matériel andin, ou bien du matériel non radiogénique issu du craton (« type Tapajos ») délivré par les fleuves paléo Orénoque et/ou paléo Amazone. Il est également concevable que ce pôle « non radiogénique » représente un mélange entre ces trois types de sédiments. Nous ne pouvons guère apporter plus d'éléments de réponse et ne pousserons donc pas la discussion plus loin.

### **1.4.3 Comparaison avec les autres sédiments océaniques**

Les compositions isotopiques actuelles du Nd et de l'Hf des sédiments des sites 543 et 144 et de l'île de la Barbade sont présentées dans la figure 18 et comparées à divers types de roches et sédiments terrestres. Nos échantillons se situent pour la plupart à l'extrémité non radiogénique du champ défini par les roches présentées dans cette figure, ce qui confirme la

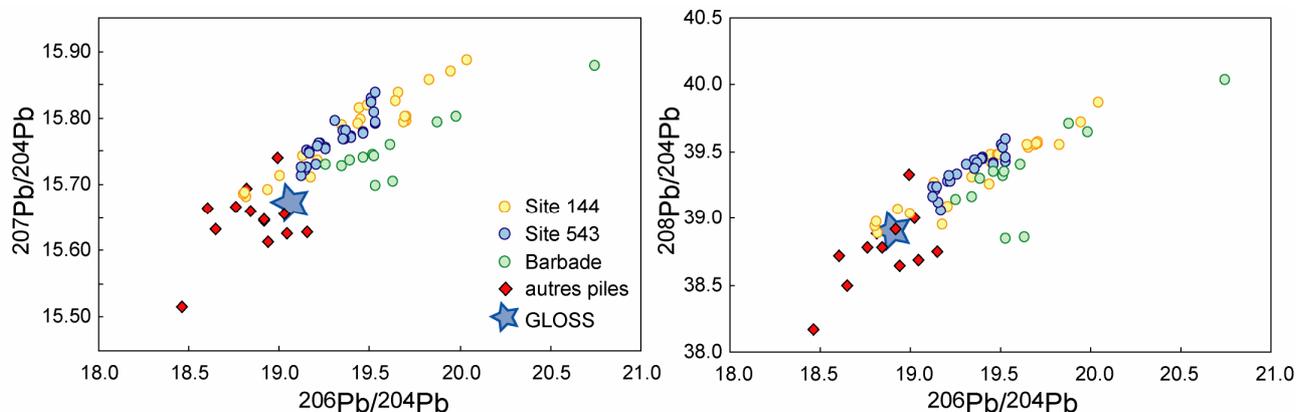
forte contribution de matériel crustal relativement ancien dans ces sédiments. La majorité des échantillons étudiés se situe entre le Terrestrial Array (Vervoort et al., 1999) et le Seawater Array (Albarède et al., 1998). Les échantillons localisés sous le Terrestrial Array sont les sédiments syn-rift des unités 4 et 5 du site 144 et les échantillons gréseux de la formation Scotland de l'île de la Barbade, dont la fraction détritique riche en quartz contient très probablement du zircon (figure 18). A l'inverse, les échantillons qui présentent un  $\epsilon_{\text{Hf}}$  relativement élevé pour un  $\epsilon_{\text{Nd}}$  donné par rapport au Terrestrial Array sont ceux dont la fraction détritique est essentiellement argileuse. La fraction argileuse issue de l'altération de matériaux crustaux dérive de minéraux à forts rapports Lu/Hf, et si la roche source de ces sédiments est suffisamment ancienne (ce qui semble être le cas ici), cette fraction possède également des rapports  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  relativement radiogéniques (Patchett et al., 1984; Vervoort et al., 1999).



**Figure 18 :**  $\epsilon_{\text{Hf}}$  vs  $\epsilon_{\text{Nd}}$  pour les sédiments des trois sites. Les compositions des « crustal samples », ainsi que le « Terrestrial array » proviennent de Vervoort et al. (1999). Les données sur les encroûtements et les nodules de Fe-Mn sont de Godfrey et al. (1997), Albarède et al. (1998) et David et al. (2001), et le « Seawater array » d'Albarède et al. (1998). Composition moyenne des sédiments forés au niveau du site 1149 d'après Marini (2004).

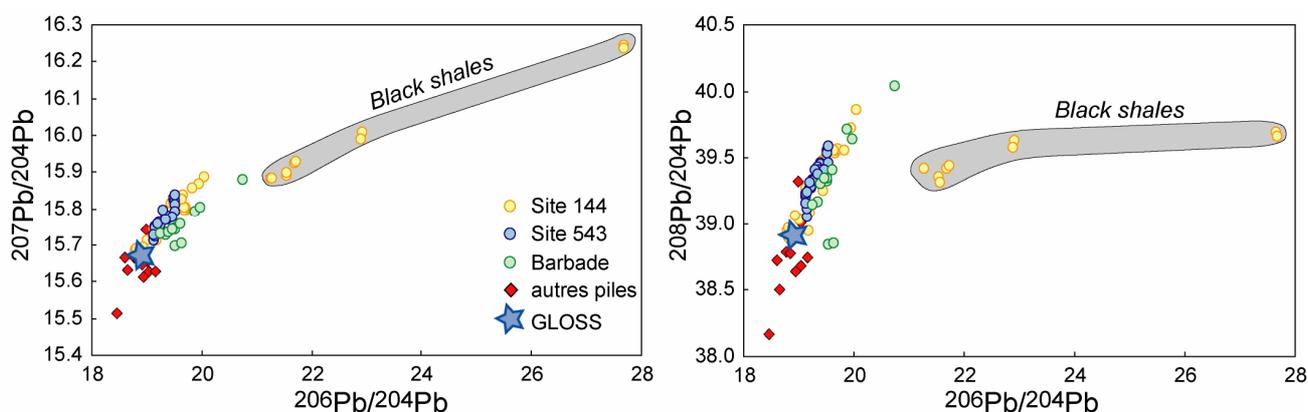
Les rapports isotopiques actuels du Pb des sédiments des trois sites sont comparés dans les figures 19 et 20 aux compositions moyennes des piles sédimentaires actuellement à l'aplomb des zones de subduction majeures calculées par Plank et Langmuir (1998). Les piles sédimentaires représentées proviennent en grande partie des zones de subduction bordant l'océan pacifique (voir figure 1 du chapitre 3), mais incluent également les zones de la Sonde, Java (océan indien) et Sandwich (Atlantique sud). Même lorsque les black shales sont exclus

(figure 19), les sédiments actuellement à proximité de la zone de subduction des Petites Antilles apparaissent beaucoup plus radiogéniques en Pb que les sédiments situés à l'aplomb des autres zones de subduction.



**Figure 19 :**  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  des sédiments des trois sites (black shales exclus). Compositions moyennes des piles sédimentaires et GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998).

Alors que les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  moyens n'excèdent pas 19.15 dans les autres piles sédimentaires (Plank and Langmuir, 1998), les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  dans les sédiments étudiés dans le cadre de cette étude varient de 18.80 à 20.74 (black shales exclus) et sont pour leur grande majorité plus radiogéniques que le GLOSS (figure 19). Nous avons attribué les signatures les plus radiogéniques en Pb dans les sédiments des sites 543 et 144 et de l'île de la Barbade à une forte contribution de matériel issu de l'altération de terrains radiogéniques en Pb appartenant aux cratons guyanais et brésilien.



**Figure 20 :**  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  des sédiments des trois sites. Compositions moyennes des piles sédimentaires et GLOSS d'après Plank et Langmuir (1998)

Lorsque les black shales sont inclus dans les espaces Pb-Pb, le contraste avec les sédiments à l'aplomb des autres zones de subduction est encore plus marqué (figure 20). Nous rappelons que ces sédiments, déposés sous conditions anoxiques sévères lors des Oceanic Anoxic Events 2 (limite Cénomanién-Turonien) et 3 (Coniacien-Santonien) sont fortement enrichis en U et ont pu développer en un laps de temps relativement court à l'échelle des temps géologiques (~ 90 Ma) des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  extrêmement radiogéniques (figure 20).

## **2. Implications pour la genèse des laves des Petites Antilles**

Nous allons finalement étudier les conséquences de l'implication éventuelle de ces sédiments sur la composition isotopique des laves des Petites Antilles. Nous nous attacherons tout particulièrement à examiner le lien potentiel entre les variations nord-sud le long de l'arc et les différences de compositions entre les deux sites forés et les échantillons de l'île de la Barbade.

### **2.1 Pb-Nd isotopes of the sedimentary input in the Lesser Antilles Arc system (article en préparation)**

NB: Les références bibliographiques de cet article en préparation sont placées avec celles de l'ensemble du manuscrit

## **Pb-Nd isotopes of the sedimentary input in the Lesser Antilles Arc system**

*Article en préparation*

Marion Carpentier<sup>1\*</sup>, Catherine Chauvel<sup>1</sup>, Nadine Mattielli<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble, UMR 5025, 1381 rue de la Piscine, 38041 Grenoble, France

<sup>2</sup> Département des Sciences de la Terre et de l'Environnement, Université Libre de Bruxelles, Avenue FD. Roosevelt, 50, 1050 Bruxelles, Belgium

\* Corresponding author : Marion.Carpentier@ujf-grenoble.fr

**Abstract:**

Island arcs are fascinating tectonic sites where material from the surface of the Earth is recycled into the mantle to contribute to the genesis of magmas rich in volatils and with unusual chemical and isotopic compositions. The Lesser Antilles arc is particularly interesting because it is presently very active and its chemical composition is known to be highly influenced by material with a continental crust origin. However, the chemical composition of the material entering the subduction zone is poorly known.

In this manuscript, we present new trace element and isotopic data for a large number of samples representing the sedimentary pile drilled in front of the Lesser Antilles arc on the Atlantic oceanic plate. Two DSDP sites were selected, site 543 located east of Dominica island and site 144 located further south, on the edge of the South American Rise. Pb and Nd isotopic data obtained on the two sites show a very strong influence of material with a continental origin in the source of all sediments. However, significant differences can be noticed between the two drilled sites. While samples from site 543 have relatively uniform isotopic compositions, samples from site 144 display much larger variations with both less radiogenic and much more radiogenic values. This observation parallels the geographical isotopic changes known along the island arc, with much more variable and more radiogenic values in lavas from the southern islands than in lavas from the northern islands. We calculate that no more than 1% sediments similar to those present at site 543 contaminating the mantle wedge in the northern part of the arc can account for the values measured on the northern island lavas. In the south, less than 10% sediments like those of site 144 can explain the composition of the southern islands. The north-south isotopic change known along the Lesser Antilles arc can therefore be simply explained by geographical changes in the composition of the subducted sediment pile.

**Key words:** Lesser Antilles; Subducting sediments; Deep Sea Drilling Project; Leg 14; Leg 78; Pb-Nd isotopes; Black shales.

## **1- Introduction**

Magma genesis in subduction zones is linked to partial melting of the mantle wedge modified by material brought from the subducted slab by hydrous fluids and/or partial melts. Thus, subducted oceanic crust and sediments are believed to play an important role in the island arc chemical composition. Comparing the chemical composition of the output flux (i.e., magmas) and that of the input flux (i.e., subducted components) can help constrain the relative proportion of mantle wedge and recycled component involved in the arc magma genesis.

In the Lesser Antilles arc (Fig. 1), lavas exhibit a large range of Sr-Nd-Pb isotopic compositions, and reach highly radiogenic Pb isotopic compositions when compared to other intra-oceanic arcs. Many studies emphasized a variable incorporation of relatively old crustal material to explain such Pb-radiogenic (and Nd-unradiogenic) compositions (Davidson, 1983; Davidson, 1985; Davidson, 1986; Davidson, 1987; Davidson and Harmon, 1989; Hawkesworth and Powell, 1980; Smith et al., 1996; Thirlwall and Graham, 1984; Thirlwall et al., 1996; Turner et al., 1996; VanSoest et al., 1998; VanSoest et al., 2002; Vidal et al., 1991; White and Dupré, 1986). The Lesser Antilles lavas are also characterized by a clear chemical zoning from north to south along the arc (Davidson, 1987; Hawkesworth and Powell, 1980; Turner et al., 1996; White and Dupré, 1986), and the highest Pb isotope ratios (and lowest Nd isotope ratios) are reported for lavas from the southern islands (Fig. 1) suggesting a larger proportion of old crustal material in their genesis.

Previous geochemical characterizations of potentially subducted sediments along the Lesser Antilles arc focused on (a) sediments drilled at site 543 (Fig. 1) during the Leg DSDP 78A, and (b) surface piston cores from a large area in front of the Lesser Antilles trench (White et al., 1985). These authors suggested that the isotopic compositions of both surface and drilled sediments were strongly influenced by detrital input from the South American continent, in particular, the Guyana Precambrian shield via the Orinoco river (White et al., 1985). In addition, they highlighted an increase in Pb isotope ratios in the surface sediments southward, toward the mouth of the Orinoco river, and interpreted this gradient as a increasing input of radiogenic Pb derived from the shield in the south, next to the South American coast.

However, when comparing the isotopic compositions of Lesser Antilles lavas and those of potentially subducted sediments of White et al. (1985), some lavas from the southern islands have Pb isotope ratios more radiogenic than the sediments. Two different interpretations are therefore still debated to explain the north-south geochemical trend (Davidson, 1985; Turner et al., 1996; VanSoest et al., 1998; White et al., 1986). All studies agree that variable amounts

of sediments are the cause of the observed geochemical variations. However, the way to introduce the sedimentary signature in the lavas is still discussed: it could be “contamination” of the mantle wedge by subducted sediments as suggested by Turner et al. (1996), Vidal et al., (1991) and White and Dupré (1986), or it could be high-level contamination of the magmas by sediments intercalated within the arc crust as suggested by Davidson (1985, 1986, 1987), Davidson and Harmon (1989), Smith et al. (1996), Thirlwall and Graham (1984), Thirlwall et al. (1996). White and Dupré (1986) suggested that sediments with more radiogenic Pb compositions should exist in deep horizons south of site 543, as observed in surface sediments (White et al., 1985) and their involvement in the source of magmas below the southern islands would explain the Pb-radiogenic signature of southern islands. In contrast, many studies preferred a combined scenario involving subducted sediments and AFC processes to account for the isotope systematic of southern islands lavas (Davidson, 1985; Davidson, 1986; Davidson, 1987; Davidson and Harmon, 1989; Smith et al., 1996; Thirlwall and Graham, 1984; Thirlwall et al., 1996). According to these authors, the Pb radiogenic component required to produce the high ratios measured in lavas is a sedimentary terrigenous component present within the arc crust rather than in the subducted component.

The aim of this work is to determine whether a north-south chemical variation exists within the potentially subducted sediment cover. We report therefore new Nd-Pb isotope analyses on sediments from Leg DSDP 78A site 543, in order to complement the pioneer work of White et al. (1985) and because their sampling was essentially concentrated in the 230-280 m depth range of the sedimentary pile. In addition, we report Nd-Pb isotope analyses on sediments drilled on the Demerara Rise at site 144 during Leg DSDP 14 (see Fig. 1). The comparison between the two sites will help us constraining potential north-south changes in the compositions of sediments presently subducting along the arc.

## **2- Geological context**

The Lesser Antilles arc lies on the eastern margin of the Caribbean plate. This north-south trending intra-oceanic volcanic arc is related to the westward subduction of the Atlantic plate beneath the Caribbean plate at a relatively low rate (about 2 cm/y, Minster and Jordan (1978)). The arc is about 800 km and recent volcanism occurs from Saba in the North to Grenada in the South (Maury et al., 1990) (Fig.1).

The forearc region consists mainly of a large accretionary complex, the Barbados ridge. In the southern part of the prism, sediments are more than 10 km thick and contain a large proportion of terrigenous turbidites. In contrast, in the north, the thickness of sediments -

predominantly pelagic - decreases to less than 1 km. The main source of terrigenous sediments is the South American continent via the Orinoco and Amazon drainages, and the decreasing sediment thickness northward reflects the declining turbiditic input from the Orinoco river (Westbrook et al., 1984). Numerous seismic reflection profiles across the deformation front of the accretionary wedge have shown the existence of a strong reflector interpreted as a décollement surface between overthrust sediment and deeper sediment underthrust beneath the accretionary complex (Biju-Duval et al., 1982; Moore et al., 1982; Westbrook and Smith, 1983; Westbrook et al., 1982).

DSDP Leg 78A drilled near the deformation front at nearly 15°4 N (Fig. 1) provided numerous information on the characteristics of the Atlantic oceanic floor and its overlying sediments in the toe of the deformation front and on the stratigraphic location of the décollement surface at this latitude. A 410-m sequence of sediments and the Campanian basaltic basement were recovered and the incipient décollement was located at a depth of 170 m, in the Lower Miocene sequence (Biju-Duval et al., 1984). These observations suggest that about 240 m of sediments are presently underthrust at this latitude. Further south, the stratigraphic emplacement of the décollement is only poorly constrained, but seismic reflection surveys show that the variation of the two-way traveltime between the basaltic basement and the décollement all along the deformation front does not exceed a factor of 2 (Westbrook et al., 1984).

Speed et al. (1984) compiled a magnetic map of the Atlantic ocean floor in the area east of the Lesser Antilles (see Fig. 1). The well identified Anomaly 34, which marks the end of the “Cretaceous quiet zone” is dated at the end of Santonian, around 84 Ma (Lowrie and Alvarez, 1981). Because of the fracture zone system, this anomaly is present at the trench level in the northern part of the arc but it is successively drifted eastward while moving south along the trench (Fig. 1). As a consequence, the crust entering the trench in the south of the arc is much older than in the northern part of the arc (see Fig.1). Using a Cretaceous half-spreading rate of 2.2 cm/y for the mid-Atlantic ridge (Cogné and Humler, 2004) and the distance to the anomaly 34, we calculated an approximate age of the subducting oceanic crust in front of the trench at different latitudes (Fig. 1). In the northern part of the arc, the age of the subducting oceanic basement is about 83 Ma (Campanian), in front of St Vincent it is about 105 Ma (Albian) and south of Barbados island, the oceanic crust may be as old as Jurassic or Early Cretaceous and linked to an earlier stage of Atlantic ocean opening (Speed et al., 1984).

### **3- Sampling**

The drilled samples recovered at DSPD Leg 78 site 543 and at DSDP Leg 14 site 144 were obtained from the ODP repository at Lamont-Doherty Earth Observatory. Details about the exact sample locations along the drilled cores, their age and the lithology units are given in Appendix A1. 24 samples from site 543 and 21 samples from site 144 were selected to represent the entire subducted material.

### *3-1 Leg DSDP 78, site 543*

At site 543 (Fig. 1), a 410 m sequence of sediments and 44 m of Campanian (~80 Ma) basaltic basement were drilled, at about 5630 m water depth. Figure 2 presents a simplified scheme of the lithostratigraphy at site 543. We only sampled the sediment pile located below the décollement found at about 170 m depth because only that part is underthrust beneath the accretionary wedge. The lithological characteristics are rather monotonous and sampled sediments consist mainly of pelagic clays and radiolarian clays and, with the exception of Unit 6, they are carbonate free. According to Hemleben and Troester (1984), the sampled sediments were all deposited well below the carbonate compensation depth (CCD), in a deep abyssal environment. Only Unit 6, which lies directly on top of the basaltic crust was deposited above the CCD, in a ridge crest environment. Ash layers are recognized in Unit 4 and persist upwards to the top of the drilled sequence, indicating an input of volcanic material as the Atlantic crust approached the Lesser Antilles arc.

### *3-2 Leg DSDP 14, site 144*

Site 144 is located at the edge of the Guyana continental margin, on the northern slope of the Demerara Rise (Fig. 1). A 350 m thick sedimentary sequence was drilled at site 144 during the DSDP Leg 14 mission, at about 2960 water depth (Fig. 3). The oldest samples have a early Albian age (~ 110 Ma). Unit 5 and 4, mainly terrigenous, consist of clay, siltstone and sandstone with variable carbonate contents (30% on average). These units are considered to form the uppermost part of the syn-rift sequence linked to the Central Atlantic opening (Hayes et al., 1972). They are overlain by Cenomanian to Santonian (~ 95 to 84 Ma) laminated organic-rich black shales (total organic carbon up to 30%) with occasional calcareous layers (carbonate contents between 25 and 80%) (Unit 3). Unit 2 and Unit 1 consist of Late-Cretaceous to Oligocene grey marl and chalk ooze with carbonate content between 30 and 70%.

## **4- Analytical techniques**

Before analyses, all samples were hand-crushed in an agate mortar to homogenize samples and prevent pollution.

#### *4-1 Trace elements*

Trace element contents were obtained using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) at LGCA, Grenoble (France). About 100 mg of powder were dissolved in HF-HNO<sub>3</sub> mixtures (4:1) in Teflon containers. Complete dissolution was achieved by using steel jacketed PARR bombs for 7 days at 150°C. Samples were then dilute in HNO<sub>3</sub> 2% to obtain a dilution factor of 2000. A multispiked solution (<sup>9</sup>Be, <sup>75</sup>As, <sup>115</sup>In, <sup>169</sup>Tm, <sup>209</sup>Bi) was added to each sample to monitor machine drift on a large mass range during data acquisition. The external calibration curves were realised with standard BHVO-2 using the LGCA reference values given in Appendix A2. During the course of this study, international rock standards (BR and AGV-1) and an in-house standard (Bora Bora 24) were analysed as unknown samples. Results obtained on these standards and the precision of our data evaluated from replicate analyses of these standards are given in Appendix A2. Accuracy is estimated at 3% and precision on the concentrations is better than 5%.

#### *4-2 Pb and Nd isotopes*

Pb was isolated using the anion resin technique of Manhès et al. (1984). During the study, total procedural blank was < 70 pg (n = 9) and considered as negligible relative to the amount of Pb extracted. Rare earth elements were separated on 2 or 8 ml Biorad column filled with AG50W-X8 or AG50W-X12 cationic resin. Nd was isolated from the other REE on Ln-Spec resin using dilute HCl. Total procedure blank was < 110 pg (n = 6). Pb and Nd isotopic compositions were measured on a Nu Instruments Plasma MC-ICP-MS (Nu 015) at the Department of Earth and Environmental Sciences of the Université Libre de Bruxelles. Pb isotopic compositions were measured in static multicollection mode with a Thallium spike added to each sample to monitor mass fractionation (White et al., 2000). [Pb]/[Tl] ratios were almost constant at ~ 4 in all standard and sample solutions. The NBS 981 standard was run every second samples. As described by White et al. (2000) and Blichert-Toft et al. (2003), Pb isotope ratios were corrected by sample-standard bracketing to the NBS 981 TIMS values recommended by Galer and Abouchami (1998). Nd isotopic compositions were also measured using static multicollection. <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd ratios were normalized for mass fractionation to <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd=0.7219. The Rennes Nd standard was run systematically every second sample to

apply the same sample bracketing technique as for Pb and using the Nd Rennes values recommended by Chauvel and Blichert-Toft (2001). More information about measurements are given in the footnotes of Table 1.

## **5- Results**

Trace element concentrations (Sm, Nd, Pb, Th and U) and isotope ratios (Nd and Pb) are given in Table 1 for both drilled sites. In Table 2, we report trace element and isotope averages calculated for each lithological unit for both sites. Grand averages are also calculated for each site and the values recommended for Global Subducting Sediments (GLOSS) (Plank and Langmuir, 1998) and the Upper Continental Crust (UCC) (McLennan, 2001) are listed.

### *5-1 Trace element compositions*

Trace element concentrations of site 543 sediments do not display large variation, and are comparable to previous analyses published by White et al. (1985). Nd concentrations vary from 17 to 53 ppm and Pb concentrations from 11 to 27 ppm (Table 1). No systematic geochemical differences between each lithological units can be noticed (Table 2). Average trace element concentrations of site 543 sediments as well as elemental ratios, are similar to those of GLOSS and UCC estimates (Table 2). In contrast, sediments from site 144 have more variable trace element concentrations (Table 1). In particular, the black shales unit (Unit 3) displays striking features. This unit has the lowest trace element concentrations (average Nd and Pb contents at 6.6 and 5.3 ppm respectively) but very high U concentrations (from 5.3 to 14.6 ppm with an average of 11.7 ppm) leading to very high U/Pb ratios (Table 2). Other lithological units of site 144 have generally more variable and lower trace element concentrations than site 543 sediments. Nd concentrations vary between 6.8 and 27 ppm, and Pb contents range from 2.4 to 14 ppm, with Units 4 and 5 having the highest trace element concentrations. Average trace element concentrations (excluding U) in site 144 sediments are lower than the averages of site 543, GLOSS and UCC but elemental ratios are comparable (Table 2). The lower trace element concentrations (excluding U in black shales) in site 144 sediments compared to site 543 or GLOSS, for roughly similar elemental ratios, are easily explained by high carbonate contents in these sediments because carbonates are known to be poor in those trace elements (see for example Plank and Langmuir (1998)). In addition, variable dilution of trace element contents by carbonates can easily explain the variability observed in trace element contents in site 144 sediments.

### *5-2 Nd and Pb isotopic compositions*

Variations of Nd and Pb isotope ratios of sediments versus depth and age for site 144 and 543 are shown in figures 2 & 3. We also calculated Nd and Pb isotopic compositions at time of deposition and these values are also shown in figures 2 & 3.

#### DSDP LEG 78, SITE 543

Present-day Nd isotope ratios of site 543 sediments vary between 0.51185 and 0.51215 (see table 1 and figure 2). At the bottom of the sedimentary pile,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios are at 0.51208 and decrease to 0.51185 within the first 40 m. The Nd isotopes remain fairly constant around 0.5119 for the next 150 m of sediments and increase up to 0.51215 at the top of Unit 4. Pb isotope ratios do not display systematic variations with depth and vary between 19.13 and 19.53 for  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , 15.71 and 15.84 for  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and 39.05 and 39.59 for  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . As for trace element concentrations, there is no striking difference between lithological units (Table 2), and the range of isotopic compositions reported here is roughly similar to previous results of White et al. (1985) even if the previous sampling done by White et al. (1985) was mainly concentrated in the 230-280 m depth range. Initial Nd and Pb isotopic compositions are also shown in figure 2 and follow paths similar to those of the present-day compositions with the largest corrections being applied to the oldest sediments.

#### DSDP LEG14, SITE 144

Nd isotope ratios of site 144 range from 0.51173 to 0.51212 (Table 1 and figure 3). In Units 5 and 4,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios are constant, and exhibit the highest values of the sedimentary column. From Unit 3 until the first half of Unit 2,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios generally decrease from 0.51212 to 0.51175, with the exception of a Nd-radiogenic pick at a depth of 172 m. At 140 m depth,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  suddenly increases to 0.5120 and then remains almost constant until the top of the pile. In contrast with Nd isotopes, Pb isotopic compositions of site 144 sediments display very strong variations through time. In Units 5 and 4,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios are relatively low and constant (18.8 to 19.2). An increase occurs at the transition between Units 4 and 3, where  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios reach values as high as 27.69 (Fig. 3). Directly above the black shale Unit 3,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  decreases sharply to 20.04, and then decreases smoothly to 19.44. Along the drilled core,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios follow the same trend as  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , with values between 15.69 and 16.24.  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  variations are not entirely correlated with  $^{206-207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  variations. Values vary between 38.89 and 39.86 and the most radiogenic composition is found at a depth of 163 m (Unit 2) above the black shale unit. Comparison between present and initial Nd isotopic ratios show that Nd isotopes have not changed much since sediment

deposit (Fig. 3). In contrast, Pb isotopic system display a more complex behaviour. Black shales are characterized by extremely radiogenic present  $^{206-207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios. However, their initial  $^{206-207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios are intermediate between those of the directly underlying and overlying sediments (Fig. 3). As mentioned above, the organic-rich shales are enriched in U and their very high U/Pb ratios (Fig. 3) have produced, in this relatively short time-scale (~ 90 Ma), extremely radiogenic  $^{206-207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  for unchanged  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

#### AVERAGES AND COMPARISON BETWEEN THE TWO SITES

Averages calculated for each unit of both sites as well as grand averages are given in Table 2. Site 543 presents monotonous trace element contents and isotopic ratios for the three main units, which are generally similar to the upper crust estimate from McLennan (2001) and the GLOSS average of Plank and Langmuir (1998). The only noticeable differences with GLOSS are the slightly lower Sm/Nd, U/Pb and Pb/Nd ratios and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  values, and the more radiogenic Pb isotopic ratios. The Site 543 Sm/Nd and Pb/Nd ratios are almost identical to the ratios reported for Upper Continental Crust by McLennan (2001) but the U/Pb ratio is much lower than that of the UCC. In contrast, site 144 displays more variable contents and isotopic ratios. While Sm/Nd and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  averages are similar to those of site 543, UCC and GLOSS, this is not the case with the U/Pb and Pb/Nd ratios and the Pb isotopic composition due to the black shale Unit 3 which differs significantly from the other Units with its elevated U/Pb,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . In addition, units 4 and 5 from site 144 have significantly lower Pb isotopes and higher  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . The grand average calculated for site 144 should therefore be used with great precautions.

## **6- Discussion**

### *6-1 Origin of the sediments*

Sediments from sites 543 and 144 were deposited in two different paleo-environments. Sediments at site 543 lie directly on the Atlantic basaltic seafloor, and were deposited in a deep abyssal setting, below the CCD (except for Unit 6). They are carbonate free and consist mainly of clay and radiolarian clay. In addition, the deepest sedimentary horizon lying directly on the oceanic basement has a Campanian age (~ 80 Ma) and is necessarily younger than the inferred age of the magnetic anomaly 34 (~ 84 Ma, Lowrie and Alvarez; 1981) (see Fig. 1). In contrast, sediments at site 144 were deposited at the edge of the South American

margin, on the northern slope of the Demerara rise, in a shallow water environment (Fig. 1). Site 144 sediments were all deposited above the CCD, and carbonate contents range from 25 to 80%. The oldest units of the pile, Unit 5 and Unit 4, have ages ranging from lower Albian to early Cenomanian (~ 110 to 98 Ma), and the age of Unit 3 is constrained between late Cenomanian and the end of Santonian (~ 95 to 84 Ma). These three units do not have stratigraphic equivalents at site 543 because the Atlantic oceanic crust on which site 543 sediments lies, is too young. Site 144 provides therefore a longer record of the sedimentation in the Atlantic ocean.

In the previous section, we showed that sediment lithology controls the trace element concentrations with Site 144 being rich in carbonates and poor in trace elements with the exception of the U enrichment in the black shale unit 3, and Site 543 being more ordinary in all respects. Significant differences exist also in terms of isotopic compositions.

In figure 4, we compare the Pb and Nd isotope ratios of sediments from the two sites. Black shales are shown in the insets of the main diagrams because of their elevated  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios, and they will be discussed separately. When compared to global subducting sediments (GLOSS) of Plank and Langmuir (1998) and to other Atlantic sediments as published by Ben Othman (1989) and by Abouchami and Zabel (2003) (see figures 4 a&b), sediments from sites 543 and 144 always display highly radiogenic Pb isotope ratios with unradiogenic Nd isotope ratios. The radiogenic Pb isotope ratios reported here for site 543 are similar to those reported by White et al. (1985) on the same site and, as already emphasized by these authors, are generally higher than ratios obtained on local surface sediments in the area (see figures 4 a&b). The radiogenic Pb values associated to the low Nd isotope ratios (figure 4c) suggest a stronger influence of continental material in the source of the sediments than in that of other oceanic sediments worldwide. The proximity of the south american shields (Guyana and Brazilian) appears as a reasonable explanation for this observation.

Surprisingly, despite their age difference, deposition environment and lithologies, site 543 and site 144 sediments as well as local surface sediments (White et al., 1985) define a linear array in both the  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  diagrams (figures 4 a&b) suggesting that the source of all sediments deposited over of period of about 110 Ma was dominated by only two components. Even if site 543 and site 144 sediments share the same general sources, sediments from site 144 extent to both much higher and much lower Pb isotope ratios than site 543 sediments. The oldest units 4 and 5 of site 144 define the *unradiogenic endmember* of the global trend while sediments from unit 2 have the most radiogenic Pb isotopic values. The larger isotopic variability found at site 144 can be

interpreted in terms of closer proximity than site 543 to a continental source throughout its 110 Ma of sedimentation history. In contrast to the Pb isotopic system, Nd isotope ratios are relatively constant at crustal values and display only a weak negative correlation with Pb isotope ratios (see figure 4c). It is worth noticing that the overall isotopic variation observed at site 144 does not correlate with time suggesting that the composition of the sediments was controlled by a mixture of two dominant sources that remained more or less the same over the entire sedimentation history.

The generally elevated Pb isotopic ratios and unradiogenic Nd isotopes highlight the very strong input of continental material that dominates the isotopic budget of the sediments. Such signatures can be attributed to a dominant detrital signal controlled by the Amazon and the Orinoco sediment load as already suggested by White et al. (1985). Allègre et al. (1996) reported Nd and Pb isotopes for the suspended load of the Amazon river and tributaries. They showed that both radiogenic and unradiogenic compositions were found in tributaries draining only the Guyana and Brazilian cratons. The values they reported are similar to those measured in site 144. We conclude therefore that the range of isotopic compositions found in sites 144 and 543 can be explained by erosion of the south American continent.

#### *6-2 The black shales*

At site 144, a 60 m thick sequence of late Cenomanian to Santonian black shales was drilled. Many DSPD drilling in the Atlantic ocean recovered similar sediments whose ages can be as old as early Aptian (~ 125 Ma) or as young as late Cenomanian to Santonian (~ 84 Ma) (see for example the synthesis of Atlantic Cretaceous black shale occurrences by Arthur (1979) or de Gracianski et al. (1981). These major episodes of massive burial of organic carbon during the Cretaceous were called Oceanic Anoxic Events (OAE) (Schlanger and Jenkyns, 1976) and on the Demerera Plateau, the black shales sequence includes OAE 2 and 3 (Arndt et al., 2006). OAE 2 (late Cenomanian-early Turonian) is widely distributed in the Atlantic basin and has sedimentary records in both deep-ocean and marginal sea paleosettings (Arthur, 1979; de Gracianski et al., 1981). OAE 3 (Coniacian-Santonian) is geographically more restricted and apparently confined in shallow water environments (Arthur et al., 1990; Rey et al., 2004). As described in the result section, Site 144 black shales are characterized by a strong U enrichment with U/Pb ratios varying between 1.6 and 8.5 (Tables 1 & 2 and Fig.3). Very high U concentrations are a common feature in organic rich sediments and were documented for black shales of various ages and locations (Azah Abanda and Hannigan, 2006; Brumsack, 2006; Fisher et al., 2003; Fisher and Wignall, 2001; Lange et al., 1977; Lev and Filer, 2004).

During early diagenesis under reducing conditions, U is removed from seawater into organic rich sediments by reduction of dissolved  $U^{VI}$  to insoluble  $U^{IV}$ , and preserved within these sediments (Anderson et al., 1989; Klinkhammer and Palmer, 1991). The concentration of authigenic U in site 144 black shales, leading to very high U/Pb ratios, have produce by radioactive decay of  $^{238}U$  and  $^{235}U$  extremely radiogenic  $^{206-207}Pb/^{204}Pb$  for unchanged  $^{208}Pb/^{204}Pb$  (Fig. 3&4), in a very short time scale. Similar phenomena have been reported for Paleozoic black shales (Fisher et al., 2003; Lev and Filer, 2004), but to our knowledge, we report the first Pb isotope data on Atlantic Cretaceous black shales. Very few U-Th-Pb elemental data on Atlantic cretaceous black shales are available in the literature (Brumsack, 2006; Lange et al., 1977), but these two studies report similar U enrichments. More interestingly, Lange et al. (1977) reported U, Th and Pb concentrations on a 200 m thick sequence of Albian to early Turonian black shales drilled at site 367 during the Leg DSDP 41 in the Cape Verde Basin (including OAE 2). These black shales were deposited in a deep sea environment, below the CCD, and they display a U enrichment similar to that of site 144 with U/Pb and Th/U ratios varying between 0.3 to 6 and 0.02 to 0.2 respectively. Paleogeographical reconstructions show that the Demerara Plateau and the Cape Verde Basin were close to each other at Mid-Cretaceous times, and we are thus very confident that a U-enriched black shale strata of variable thickness is presently lying everywhere on the Atlantic sea floor and is not just restrained to the continental margins. We suggest therefore that such a layer is present on the Atlantic plate that is subducted in the Lesser Antilles trench. Its location is directly related to the age of the oceanic crust, which needs to be at least 95 Ma old to carry the entire black shale strata. The presence of such a black shale unit in the sediment pile present on top of the oceanic crust could have a significant effect on the Pb composition of the sediments because it is an important reservoir of radiogenic U-derived Pb.

### *6-3 Relationship between subducted sediments and Lesser Antilles arc lava chemistry*

During the past two decades, numerous studies published geochemical data on Lesser Antilles lavas and the geochemical and isotopic variability of lavas from the Lesser Antilles arc is now well established (Davidson, 1985; Davidson, 1986; Davidson, 1987; Davidson and Harmon, 1989; Hawkesworth and Powell, 1980; Heath et al., 1998, Smith, 1996 #16; Turner et al., 1996; VanSoest et al., 1998; VanSoest et al., 2002; Vidal et al., 1991; White and Dupré, 1986). In particular, Pb isotopic compositions of Lesser Antilles arc lavas are characterized by large variations, and span at least three quarters of the entire range of Pb isotopic

compositions reported for arc lavas. Moreover, they reach highly radiogenic values compared to other arcs (figure 5). Following the pioneer work of White et al. (1985) who determined the geochemical composition of the sediments that will potentially be subducted under the arc, geochemical studies of the island arc lavas evaluated the potential effect of such sediments on the chemical composition of the Lesser Antilles lavas (Davidson, 1987; Heath et al., 1998; Smith et al., 1996; Thirlwall et al., 1996; Turner et al., 1996; White and Dupré, 1986). In particular, White and Dupré (1986) emphasized the similarity between the Pb isotopic compositions of site 543 sediments and those of the Lesser Antilles volcanics and concluded that a sediment component was strongly involved in the source of the lavas and could explain the highly radiogenic nature of Pb in the Lesser Antilles arc.

A puzzling feature of the Lesser Antilles volcanics is the association, at a given  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , of high  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and low  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  compared to other island arcs (figure 5). In the  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  space, Lesser Antilles lavas plot on the upper part of the island arc array, well above the Northern Hemisphere Reference Line (NHRL) of Hart (1984), while on the  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  space, they plot at the bottom of the main array, on both side of the NHRL (figure 5). In addition, the Lesser Antilles arc is characterized by a chemical zoning from north to south (Davidson, 1987; Hawkesworth and Powell, 1980; Turner et al., 1996; White and Dupré, 1986). In figure 6,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $\Delta 8/4$  - the vertical deviation of  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  from the NHRL (Hart, 1984) - of Lesser Antilles lavas are plotted as a function of latitude. Lavas from the northern part of the arc (from Saba to Dominica) have relatively constant Pb isotope ratios, and exhibit relatively unradiogenic compositions compared to the southern part of the arc. In addition, their  $\Delta 8/4$  are positive. In contrast, lavas from the southern part of the arc (from Martinique to Grenada) exhibit more variable Pb isotope ratios and reach more radiogenic compositions. Moreover, a large proportion of the samples have negative  $\Delta 8/4$ .

In order to evaluate the potential role of lateral changes in the subducted sediment composition, to explain the north south-variations in Pb isotopes along the arc, we compare our measurements on the two drilled sites 543 and 144 with the composition of the lavas along the arc. Figure 7 displays the Pb and Nd isotopic compositions of (1) lavas from the northern islands, (2) lavas from the southern islands and (3) our new results on site 543 sediments. The northern island lavas shown as black triangles display a much narrower range of Pb and Nd isotope ratios than the southern island lavas, and in Pb-Pb isotope spaces, they form a much steeper array than the southern islands. The northern island lavas always lie

between the MORB field and the field defined by the site 543 sediments, whereas the southern island lavas extend to much higher Pb isotope ratios than those measured in site 543 sediments. In addition, in the  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  diagram, the southern islands define a trend whose slope differs from that of the northern islands trend, and does not intersect the sediment field. We suggest therefore that while the site 543 sediments could explain the composition of the northern islands, they cannot explain that of the southern islands. In the following discussion, we will treat the two parts of the island arc separately.

#### THE NORTHERN GROUP, FROM SABA TO DOMINICA

Because the northern group of islands lies between the MORB and site 543 sediments in the Pb isotopic space, we perform a simple binary mixing calculation that takes into account the following observations: (1) Pb isotopic data for the northern island lavas define a funnel that roughly converges toward one point in the Atlantic MORB field. We assumed therefore that this point represents the isotopic composition of the local depleted mantle. (2) To account for the isotopic variability of the northern islands lavas when their Pb isotopes are more radiogenic, we used the two ends of the field defined by the sediments as the sediment endmember. The compositions of the three end-members are given in the caption of figure 7. (3) For simplicity, we performed a bulk solid-solid mixing calculation. Most probably, the subducted sediment component occurs as hydrous fluids or partial melts and it is very likely enriched in Pb and Nd compared to the bulk sediments. This implies that our estimates represent maximum sediment contributions. (4) We also neglected the subducted basaltic crust component because the Nd and Pb isotopic compositions of basaltic crust drilled at site 543 are similar to those of local depleted mantle and cannot be distinguished (White et al., 1985). This mixing model suggests that less than 1% sediment is required to produce the Pb and Nd isotope ratios measured in the north islands basalts. Our estimation is equivalent to previous calculations for the northern lavas as published by White and Dupré (1986), Davidson (1987) and Turner et al. (1996).

#### THE SOUTHERN GROUP, FROM MARTINIQUE TO DOMINICA

Most studies have focused on the southern half of the Lesser Antilles arc, and different interpretations of the north-south geochemical variations have been proposed. All studies agree that variable amounts of sediments can explain the geochemical variations but the way the sedimentary signature is acquired by the lavas differs: either the mantle source is

contaminated by subducted sediments or it is high level contamination of the magmas by sediments intercalated within the arc crust. Both White and Dupré (1986) and Turner et al. (1996) argue that variable incorporation of subducted sediments in the mantle wedge is the main factor controlling the north-south isotopic variations. However, White and Dupré (1986) recognized that some lavas from the southern part of the arc have Pb isotope ratios more radiogenic than the subducted sediments known at site 543 (see figure 7). They suggested therefore that sediments with more radiogenic Pb compositions must occur in deep horizons south of site 543. This suggestion was inspired by the observation made by White et al. (1985) that surface sediments show an increase in Pb isotope ratios toward the mouth of the Orinoco river, and they suggested a slight increasing amount of incorporated sediments toward the south, coupled with more Pb radiogenic sediments to account for the more radiogenic Pb (and unradiogenic Nd) in the lavas from the southern islands. Turner et al. (1996) suggested a southward increase in subducted sediment contribution varying from 2% in St Kitts to 15% in the Grenadines islands. Very high subducted sediment contribution (15 to 30%) have been proposed for St Lucia (Vidal et al., 1991). However, neither site 543 Pb isotopic compositions from White et al. (1985) nor our new results on the same drill site can adequately explain the Pb isotope features of these lavas because no measured sediment has  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios high enough and  $\Delta 8/4$  low enough (see figures 6 & 7).

As an alternative, many studies preferred a combined scenario involving subducted sediments and Assimilation-Fractional-Crystallization processes to account for the chemical and isotopic composition of lavas from La Martinique (Davidson, 1985; Davidson, 1986; Davidson, 1987; Davidson and Harmon, 1989), St Lucia (Davidson, 1987), Bequia (Smith et al., 1996) and Grenada (Thirlwall and Graham, 1984; Thirlwall et al., 1996). According to these authors, the Pb radiogenic component required to produce the high Pb ratios measured in the lavas is a sedimentary terrigenous component present within the arc crust rather than in the subducted component. The Tufton Hall formation outcropping at Grenada, interpreted as overthrust forearc material (Larue et al., 1991), and the occurrence of metasedimentary xenoliths in St Lucia and St Vincent Lavas (Thirlwall et al., 1996; Vidal et al., 1991) are strong evidence for the presence of sediments within the arc crust (see also VanSoest et al. (1998; 2002) for further discussion) but such a component with low  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ( $\Delta 8/4 < 0$ ) component has not yet been identified either on the subducting plate or in the sedimentary component of the arc crust. In the following section, we propose, using our new data on site 144 sediments, that this quite enigmatic component lies on the subducting plate and could account for the Pb isotopic composition of the southern islands lavas.

#### INVOLVEMENT OF SITE 144 SEDIMENTS IN THE SOURCE OF THE SOUTHERN ISLANDS

When plotting together Pb and Nd isotopic compositions of the southern half of the Lesser Antilles arc lavas and those of site 144 sediments two main observations can be done (figure 8): (a) Sediments of Site 144 lithological Unit 2 have high  $^{206-207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and high  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios and could represent the radiogenic component necessary to explain most of the Lesser Antilles lavas; (b) the black shales Unit 3 with its very high  $^{206-207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and relatively low  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (and a highly negative  $\Delta 8/4$ ), could represent the peculiar component found only in the southern half of the arc (figures 6 & 8) .

As discussed in section 6.1 and shown in figure 4, Site 144 sediments have higher Pb and lower Nd isotope ratios than site 543 sediments. This probably reflects a higher proportion of Guyana shield Pb radiogenic derived material at site 144 because of the vicinity of the South American continent. Sampling of this component by the Lesser Antilles lavas is thus dependent of the latitude and confirms the hypothesis emitted by White and Dupré (1986).

In addition, we suggest that the very high  $^{206-207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and relatively low  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  component seen at St Vincent, St Lucia, Grenadines and Grenada (and to a lesser extent Martinique) (Fig 6 and 8) could be related to the presence of the black shale Unit in the sedimentary pile present under the arc. In figure 1, we show that the age of the subducting plate varies from 83 Ma in the north to over 105 Ma in the south. The age of the Black Shales Unit is well constrained and lies between late Cenomanian ( ~ 95 Ma) and Santonian ( ~ 84 Ma). We therefore suggest that the involvement of the black shale Unit increases southward because the subducting crust is older. In the north of the arc, the age of the subducting crust coincides nearly with the end of the black shales deposition event recorded at site 144. Further south, for example in front of St Vincent, the basaltic basement is about 105 Ma and the entire black shales unit is present on the subducting slab and can be involved in the genesis of the southern islands lavas. In addition, these black shales represent the deepest sedimentary horizons and are most likely underthrust beneath the accretionary wedge.

To evaluate whether the black shales could explain the isotopic composition of the southern lavas by being involved in their source region, we perform a simple binary mixing calculation with depleted mantle. Assumptions concerning the mantle wedge composition and the way sediments are involved are similar to those described for the northern islands and results are shown in figure 8. To account for the isotopic composition of the lavas with the highest  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  values as found at Grenadines, a mixture of 18% black shale and 82% Unit 2 sediments is sufficient to create the necessary sediment endmember. In this particular case,

the proportion of sediments in the source of the lavas is about 6 % and explains the most extreme Grenade and Grenadines lava composition. Isotopic data reported for the other islands in the south (i.e., Martinique, St Lucia) all require a lower proportion of black shales in their source and the overall sediment contribution to the magma source is always less than 20%. If the carbonate fraction, which is very poor in REE and Pb (see Plank et Langmuir, 1998 for example) and does not exist in sediments deposited below the carbonate compensation depth (CCD) as is the case at site 543, is virtually removed from the sediments, the maximum sediment contribution to the source decreases from 20% to 10% for the most extreme cases of St Lucia and Martinique.

### **Summary and conclusions**

Our new measurements of Pb and Nd isotopes on sediments from two sites located in front of the Lesser Antilles arc system show that the sediments have compositions strongly influenced by material coming from the continental crust. In addition, significant differences can be highlighted. While Site 543 sediments have relatively uniform isotopic compositions, Site 144 sediments display a large range, particularly in  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios. The proximity of the southern american craton explains the specificities of Site 144 sediments: very low  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and high  $^{206-207-208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios in some lithological units. In addition, we show that the black shale unit present at Site 144 has with very extreme Pb isotopes. Using data from both sediments piles, we suggest a model in which the composition of the arc lavas can be reproduced by mixing local subducted sediment with the mantle wedge. In the northern part of the Lesser Antilles arc, the lavas composition is satisfactorily reproduced by involving sediments similar to those drilled in front of the arc at Site 543. The puzzling isotopic composition of the southern islands can also be reproduced by involving sediments similar to those sampled further south at Site 144. In this case, the radiogenic Pb isotopes of the southern islands as well as their low  $\Delta 8/4$  values are explained by the generally more radiogenic characteristics of Site 144 sediments and by the presence of the black shale unit in the subducting pile. The north-south isotopic variation known to occur in the Lesser Antilles arc seems therefore to result from the changing age of the subducting material in front of the arc system.

### **Acknowledgments:**

Samples were provided by the ODP repository of the Lamont-Doherty Earth Observatory. Sylvain Campillo is thanks for his help in the lab at Grenoble. We are very grateful to Jeroen de Jong for analytical assistance during MC-ICP-MS measurements in Bruxelles.

**Figure caption:**

**Figure 1:** Bathymetric map of the studied area showing also oceanic magnetic anomalies and fracture zones in the Atlantic, east of the Lesser Antilles (modified from Speed et al. (1984)). The locations of the two sampling sites (DSDP Leg 78A site 543, DSDP Leg 14 site 144) are indicated by stars. The age of the subducting slab is also shown at the trench level.

**Figure 2:** Lithostratigraphic column of the sedimentary pile drilled at site 543 (Biju-Duval et al., 1984) showing the Nd and Pb isotopic compositions of samples as a function of depth along the sedimentary pile. The analytical errors on the isotopic ratios are shown by horizontal bars for Nd but for Pb isotope ratios they are smaller than the symbol size. The black symbols show the measured values while the white symbols correspond to the initial values calculated using the ages given in Appendix 1.

**Figure 3 :** Lithostratigraphic column of the sedimentary pile drilled at site 144 (Hayes et al., 1972) showing the Nd and Pb isotopic compositions, and U/Pb ratios of samples as a function of depth along the sedimentary pile. The analytical errors on the isotopic ratios are shown by horizontal bars for Nd but for Pb isotope ratios they are smaller than the symbol size. The black symbols show the measured values while the white symbols correspond to the initial values calculated using the ages given in Appendix 1.

**Figure 4:**  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (a) ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (b) and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  (c) vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  diagrams showing the results obtained for Site 543 and Site 144 samples. Data already published by White et al. (1985) on site 543 and local surface sediments are also shown as well as the GLOSS estimate of Plank and Langmuir(1998) and data published by Abouchami and Zabel (2003) for Ceara Rise surface sediments (Western Atlantic), by Ben Othman et al. (1989) for North Atlantic surface sediments. The field for Amazon tributaries is from Allègre et al. (1996). North Atlantic seawater composition as recorded in BM1609.05 Fe-Mn crust, Nd and Pb isotopes are from Burton et al. (1997) and ages are inferred by O’Nions et al. (1998).

Because of the extremely high Pb isotopic values of samples from the Site 144 black shale Unit, these samples are shown in the insets.

**Figure 5:** Pb isotopic compositions of Lesser Antilles arc lavas compared to those from other intra-oceanic arcs. Published data for the Lesser Antilles lavas are from (Armstrong and Cooper, 1971; Chabaux et al., 1999; Davidson, 1986; Davidson, 1987; Heath et al., 1998; Smith et al., 1996; Thirlwall, 2000; Thirlwall and Graham, 1984; Thirlwall et al., 1996; Turner et al., 1996; Vidal et al., 1991; White and Dupré, 1986). For the other intra-oceanic arcs lavas (Tonga-Kermadec, Sonde, Sandwich, Aleoutian, Izu-Bonin, Luzon, Banda arcs), data source is available on: <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>. The Northern hemisphere reference line (NHRL) defined by Hart (1984) is also shown.

**Figure 6 :**  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $\Delta 8/4$  (vertical deviation of  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  from the NHRL (Hart, 1984) for lavas from the various islands in the Lesser Antilles arc plotted as a function of the island latitude. The data sources are as in figure 5.

**Figure 7 :** Pb and Nd isotopic compositions of lavas from the northern and southern parts of the Lesser Antilles arc (same literature data sources as in figure 5) compared with those of site 543 sediments and Atlantic MORB (from the 30°N-30°S mid-Atlantic ridge segment, data source is available on: <http://www.petdb.org/science.jsp/>). The solid lines represent mixing curves between depleted mantle and site 543 sediments. Ticks show the percentage of sediments in the mixture. Compositions of the end members used for the calculation: (1) depleted mantle: Nd = 0.71 ppm, Pb = 0.023 ppm (Salters and Stracke, 2004),  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.5131$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.5$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.5$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.9$ ; (2) for the sediment end-members, Nd and Pb concentrations are those of the average of the entire site 543 sedimentary pile (see Table 2). The isotopic compositions of end-members A, B and C are those of samples 543-12, 543-16 and the average of site 543 respectively (see Tables 1&2).

**Figure 8 :** Pb and Nd isotopic compositions of lavas from the southern part of the Lesser Antilles arc (same literature data sources as in figure 5) compared with those of site 144 sediments. Data for samples from each stratigraphic unit of Site 144 are surrounded by a field. The solid lines represent mixing curves between the same depleted mantle as in figure 7 and site 144 sediments grouped by stratigraphic units. Ticks show the percentage of sediments in the mixture. Compositions of the end members used for the calculations: (1) depleted mantle:

same values as in Figure 7; (2) for the sediment end-members, we used the average of each units and the average of the entire pile (see Tables 2).

**Table 1:** Trace element concentrations and Nd and Pb isotope ratios measured in sediments from site 144 (Leg 14) and site 543 (Leg 78).

Footnote: DD stands for duplicate dissolution and DR for duplicate run. Nd isotope ratios are relative to the value recommended by Chauvel and Blichert-Toft (2001) for the Rennes Nd standard ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511961$ ). Uncertainties reported on the Nd isotope ratios are in-run errors ( $2\sigma/\sqrt{n}$ , where  $\sigma$  is the standard deviation and  $n$  the number of measured  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios, generally 60). The Rennes Nd standard was run every second sample and its reproducibility ( $2\sigma$ ) calculated on each analysis session ( $\sim 20$  analysis) is typically 30 ppm. Reproducibility calculated using complete duplicate analyses of 7 samples is  $1.2 \cdot 10^{-5}$  ( $2\sigma$ ) on the measured  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratio (25 ppm) and is better than the average in-run errors. Pb isotope ratios are relative to NBS 981 values of  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9405$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4963$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.7219$  (Galer and Abouchami, 1998). The NBS 981 standard was run every second sample and its reproducibility ( $2\sigma$ ) calculated on the entire period of analyses is 150, 180 and 200 ppm for  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios respectively (106 analysis). Reproducibility calculated using complete duplicate analyses of 14 samples is 0.02, 0.006 and 0.04 for  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios respectively ( $2\sigma$ ).

**Table 2:** Average trace element and isotopic compositions calculated for Site 543 and Site 144 sediments.

Footnote : The average composition of each unit was calculated using the concentrations and isotopic compositions of discrete samples analysed in the unit. The bulk composition of both sites were calculated combining the isotopes, trace element contents and mass% of each units.

**Appendix 1:** Table providing the exact depth of each sample along the drilled cores at Site 543 and Site 144 as well as their age. The lithological units are those assigned by (Hayes et al., 1972) and (Biju-Duval et al., 1984), see figures 2 and 3 for more details.

**Appendix 2:** Trace element concentrations of various international rock standards measured in Grenoble. BHVO-2 LGCA is the average of 63 measurements done by ICP-MS in

Grenoble between November 2004 and September 2005, with an external calibration based on trace element concentrations published by Eggins et al. (1997) for BR standard. Trace element concentrations of BR, AGV-1 and Bora Bora 24 standards measured by ICP MS in Grenoble during the course of this study are also given and compared to published values. The relative standard deviation (1 RSD) between the n measurements obtained from numerous individual digestions of BR, Bora Bora 24 and AGV-1 are indicated, and represent the reproducibility ( $1\sigma$ ) of our measurements.

**Table 1**

	Lith. Unit	Nd	Sm	Pb	Th	U	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} (\pm 2\sigma)$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\sigma$
<i>Leg DSDP 78, Site 543:</i>													
<b>543-1W</b>	3	23.4	4.83	12.9	8.69	1.22	0.512069 ± 16	19.2083	0.0009	15.7305	0.0008	39.273	0.002
<b>543-1</b>	4	23.1	5.04	13.9	7.66	1.19	0.512155 ± 18						
<b>543-3</b>	4	22.7	4.61	19.1	8.15	1.50	0.512123 ± 21	19.1439	0.0014	15.7213	0.0012	39.212	0.003
<b>DR</b>							0.512138 ± 21						
<b>543-4</b>	4	32.8	6.28	22.2	16.5	1.72	0.511953 ± 22	19.4023	0.0013	15.7725	0.0010	39.459	0.002
<b>DD</b>							0.511950 ± 22						
<b>543-5</b>	4	33.4	6.44	20.0	16.3	1.94	0.511952 ± 21	19.4003	0.0016	15.7718	0.0014	39.448	0.004
<b>DD</b>							0.511939 ± 20	19.3989	0.0012	15.7705	0.0012	39.448	0.003
<b>543-2 W</b>	4	32.3	5.94	24.9	13.8	1.82	0.511935 ± 14	19.3648	0.0016	15.7684	0.0014	39.399	0.003
<b>543-7</b>	4	31.6	6.15	22.4	11.7	2.01		19.1260	0.0011	15.7129	0.0010	39.231	0.002
<b>543-3W</b>	4	28.4	5.48	21.5	12.1	1.8	0.511891 ± 20	19.3572	0.0016	15.7799	0.0012	39.432	0.003
<b>543-4W</b>	5a	29.8	5.92	19.7	12.1	1.83	0.511969 ± 21	19.3726	0.0014	15.7812	0.0012	39.409	0.003
<b>543-5W</b>	5a	26.3	5.16	12.6	11.4	1.62	0.511933 ± 16	19.5075	0.0016	15.8241	0.0014	39.552	0.003
<b>DD</b>								19.5090	0.0016	15.8282	0.0014	39.555	0.003
<b>543-6 W</b>	5a	28.7	5.82	19.9	12.4	1.39	0.511893 ± 13	19.3112	0.0012	15.7963	0.0011	39.405	0.002
<b>543-7W</b>	5a	31.3	6.17	14.1	11.1	1.37	0.511939 ± 18	19.5145	0.0014	15.8233	0.0012	39.531	0.003
<b>543-8</b>	5a	33.1	6.71	11.3	10.5	1.33	0.511947 ± 18	19.5323	0.0015	15.8370	0.0012	39.588	0.002
<b>543-9</b>	5a	23.9	4.53	21.1	9.95	1.30	0.511845 ± 21						
<b>543-10</b>	5a	25.5	4.74	17.6	11.2	1.34	0.511880 ± 16	19.5283	0.0021	15.8090	0.0016	39.420	0.004
<b>543-11</b>	5a	17.2	3.25	12.4	8.28	1.08	0.511932 ± 19	19.2254	0.0012	15.7613	0.0011	39.274	0.003
<b>DD</b>		16.9	3.31	12.4	8.15	1.02	0.511917 ± 19	19.2235	0.0012	15.7604	0.0011	39.277	0.003
<b>543-12</b>	5b	21.3	3.7	17.9	10.1	1.32	0.511918 ± 14	19.1515	0.0017	15.7506	0.0012	39.239	0.003
<b>543-15</b>	5b	18.5	3.84	16.6	8.76	1.27	0.511916 ± 14	19.1683	0.0011	15.7477	0.0010	39.054	0.002
<b>DR</b>							0.511898 ± 17	19.1682	0.0016	15.7463	0.0011	39.054	0.002
<b>543-16</b>	5b	31.6	6.29	12.3	12.3	1.64	0.511979 ± 15	19.5308	0.0020	15.7915	0.0016	39.452	0.004
<b>DD</b>		32.5	6.39	12.6	12.6	1.64	0.511974 ± 21	19.5325	0.0011	15.7923	0.0009	39.455	0.002
<b>543-19</b>	5c	33.6	6.63	23.2	11.8	1.48	0.511936 ± 17	19.2605	0.0012	15.7546	0.0010	39.329	0.002
<b>DR</b>							0.511929 ± 24	19.2584	0.0013	15.7524	0.0013	39.324	0.003
<b>543-20</b>	5c	31.1	5.78	26.7	12.5	1.31	0.511875 ± 17	19.2136	0.0016	15.7568	0.0011	39.316	0.003
<b>543-21</b>	6	53.6	11.4	18.2	9.49	0.702	0.512023 ± 19	19.4646	0.0021	15.7778	0.0017	39.412	0.004
<b>DR</b>							0.511985 ± 18	19.4638	0.0012	15.7766	0.0009	39.407	0.002
<b>543-22</b>	6	43.3	8.72	24.7	11.1	0.966	0.511965 ± 17	19.3564	0.0013	15.7674	0.0010	39.376	0.002
<b>DD</b>		44.4	8.88	24.7	11.2	0.970							
<b>543-23</b>	6	42.3	8.72	24.1	6.92	0.812	0.512039 ± 14	19.1567	0.0016	15.7246	0.0012	39.115	0.003
<b>543-24</b>	6	31.9	6.35	12.3	5.85	0.639	0.512077 ± 16	19.1270	0.0013	15.7255	0.0011	39.157	0.002

**Table 1 (continued)**

	Lith. Unit	Nd	Sm	Pb	Th	U	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} (\pm 2\sigma)$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\sigma$
<i>Leg DSDP 14, Site 144:</i>													
<b>144-1</b>	1	26.0	4.85	15.8	10.7	1.41	$0.511959 \pm 10$	19.1351	0.0019	15.7426	0.0019	39.271	0.004
<b>DD</b>		26.1	5.15	16.7	11.6	1.55							
<b>144-3</b>	1	9.30	1.87	4.05	2.94	0.438	$0.511959 \pm 13$	19.4485	0.0026	15.7977	0.0019	39.427	0.004
<b>144-5</b>	1	10.6	2.02	6.68	3.93	0.658	$0.511904 \pm 21$	19.4449	0.0014	15.8145	0.0013	39.476	0.003
<b>144-7</b>	1	14.8	2.85	8.96	5.95	0.681	$0.511935 \pm 25$	19.4876	0.0021	15.8184	0.0016	39.475	0.005
<b>DD</b>								19.4924	0.0022	15.8185	0.0019	39.478	0.005
<b>144-9</b>	1	11.2	2.20	6.25	3.86	0.571	$0.511942 \pm 12$	19.3454	0.0026	15.7899	0.0023	39.312	0.006
<b>144-12</b>	1	6.81	1.33	3.03	1.88	0.283	$0.511998 \pm 14$	19.4381	0.0030	15.7909	0.0024	39.255	0.005
<b>DR</b>							$0.511979 \pm 20$						
<b>144-13</b>	1	6.94	1.39	2.35	1.85	0.298	$0.511983 \pm 12$	19.6580	0.0037	15.8383	0.0032	39.533	0.009
<b>144-15</b>	1	11.5	2.20	8.07	4.56	0.673	$0.511990 \pm 16$	19.2102	0.0013	15.7352	0.0011	39.087	0.003
<b>DD</b>							$0.512010 \pm 15$	19.1125	0.0016	15.7254	0.0014	38.999	0.003
<b>144-16</b>	2	17.8	3.34	7.68	7.11	0.965	$0.511988 \pm 21$	19.7053	0.0015	15.7959	0.0014	39.560	0.004
<b>DD</b>							$0.511993 \pm 15$	19.6914	0.0012	15.7939	0.0011	39.552	0.002
<b>144-17</b>	2	19.4	3.90	6.73	6.88	1.01	$0.511994 \pm 13$	19.7077	0.0019	15.8022	0.0014	39.570	0.003
<b>DD</b>								19.6994	0.0028	15.8021	0.0019	39.566	0.004
<b>144-18</b>	2	8.24	1.54	3.91	2.97	0.425	$0.511780 \pm 13$	19.6460	0.0020	15.8245	0.0018	39.555	0.004
<b>144-20</b>	2	11.7	2.13	4.36	4.26	0.804	$0.511730 \pm 14$	20.0424	0.0030	15.8863	0.0028	39.862	0.006
<b>144-21</b>	2	9.64	1.74	3.71	3.62	0.617	$0.511770 \pm 17$	19.9467	0.0019	15.8685	0.0015	39.720	0.004
<b>144-22</b>	2	24.1	4.73	9.00	8.61	2.32	$0.511965 \pm 18$	19.8287	0.0018	15.8566	0.0014	39.554	0.004
<b>144-24</b>	3	0.844	0.164	0.629	0.217	5.37	$0.511841 \pm 14$	27.6746	0.0033	16.2415	0.0018	39.693	0.004
<b>DD</b>								27.6913	0.0075	16.2339	0.0042	39.662	0.011
<b>144-25</b>	3	7.39	1.46	7.93	2.31	13.0	$0.511843 \pm 16$	21.2725	0.0041	15.8820	0.0029	39.423	0.007
<b>DD</b>		7.60	1.44	7.83	2.20	13.0		21.2760	0.0024	15.8804	0.0016	39.416	0.005
<b>144-26</b>	3	8.67	1.65	6.6	2.07	14.6	$0.511879 \pm 8$	21.5472	0.0035	15.8915	0.0027	39.356	0.007
<b>144-27</b>	3	8.24	1.56	6.33	2.16	13.7	$0.511832 \pm 22$	21.6909	0.0022	15.9251	0.0016	39.422	0.004
<b>DD</b>								21.7282	0.0016	15.9297	0.0012	39.440	0.003
<b>DR</b>							$0.511828 \pm 12$						
<b>144-28</b>	3	9.34	1.80	4.54	2.11	12.6	$0.511840 \pm 10$	22.9249	0.0043	16.0080	0.0032	39.633	0.008
<b>DD</b>								22.8995	0.0027	15.9896	0.0024	39.577	0.006
<b>144-29</b>	3	4.95	0.973	4.77	1.45	11.1	$0.511875 \pm 14$	21.5582	0.0021	15.8969	0.0015	39.313	0.004
<b>144-32</b>	4	20.8	4.20	8.91	6.39	1.81	$0.512107 \pm 16$	19.0034	0.0010	15.7132	0.0009	39.035	0.002
<b>DR</b>								19.0028	0.0019	15.7118	0.0017	39.034	0.004
<b>144-33</b>	5	15.4	3.02	5.35	4.26	1.33	$0.512101 \pm 11$	19.1781	0.0011	15.7107	0.0009	38.948	0.002
<b>DD</b>		13.5	2.70	5.60	4.88	1.32							
<b>144-34</b>	5	27.6	5.40	14.0	8.42	1.84	$0.512105 \pm 14$	18.8081	0.0014	15.6848	0.0013	38.940	0.003
<b>DD</b>							$0.512106 \pm 16$						
<b>DR</b>							$0.512120 \pm 23$						
<b>144-35</b>	5	25.2	5.06	10.5	7.29	1.94	$0.512105 \pm 13$	18.9347	0.0015	15.6915	0.0016	39.062	0.004
<b>144-36</b>	5	12.7	2.55	5.62	3.39	0.896		18.8183	0.0017	15.6815	0.0014	38.889	0.004
<b>144-38</b>	5	26.9	5.5	13.3	8.19	1.61	$0.512104 \pm 11$	18.8030	0.0014	15.6842	0.0011	38.942	0.003
<b>DD</b>							$0.512111 \pm 18$	18.8117	0.0014	15.6868	0.0015	38.971	0.003

**Table 2**

	Thick. (m)	Nd	Sm	Pb	Th	U	Sm/Nd	U/Pb	Pb/Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb
<b>Site 543:</b>													
<b>Unit 3</b>	4	23.4	4.83	12.9	8.69	1.22	0.206	0.095	0.551	0.512069	19.2083	15.7305	39.273
<b>Unit 4</b>	79	29.0	5.66	20.5	12.2	1.71	0.195	0.084	0.705	0.511999	19.3013	15.7549	39.365
<b>Unit 5a</b>	60	26.9	5.27	16.1	10.8	1.40	0.196	0.087	0.599	0.511919	19.4210	15.8029	39.446
<b>Unit 5b</b>	38	23.9	4.63	15.7	10.4	1.41	0.193	0.090	0.653	0.511941	19.2582	15.7603	39.231
<b>Unit 5c</b>	29	32.3	6.21	25.0	12.2	1.395	0.192	0.056	0.771	0.511905	19.2349	15.7552	39.321
<b>Unit 6</b>	31	42.9	8.82	19.8	8.35	0.780	0.205	0.039	0.462	0.512016	19.2848	15.7501	39.271
<b>Site 543 average</b>	241	29.8	5.86	19.0	11.0	1.40	0.197	0.074	0.638	0.511965	19.3072	15.7649	39.344
<b>Site 144:</b>													
<b>Unit 1</b>	120	12.2	2.36	6.96	4.52	0.635	0.194	0.091	0.572	0.511954	19.3183	15.7777	39.322
<b>Unit 2</b>	60	15.1	2.90	5.89	5.58	1.02	0.191	0.174	0.389	0.511908	19.7951	15.8342	39.613
<b>Unit 3</b>	60	6.56	1.27	5.12	1.71	11.7	0.192	2.29	0.778	0.511851	21.8394	15.9200	39.424
<b>Unit 4</b>	40	20.8	4.20	8.91	6.39	1.81	0.202	0.203	0.428	0.512107	19.0031	15.7125	39.034
<b>Unit 5</b>	47	21.4	4.27	9.78	6.37	1.52	0.200	0.156	0.458	0.512107	18.8777	15.6889	38.966
<b>Site 144 average</b>	327	14.1	2.76	7.07	4.69	3.01	0.196	0.426	0.501	0.511997	19.5904	15.7776	39.265
<b>GLOSS</b>		27.0	5.78	19.9	6.91	1.68	0.214	0.084	0.737	0.51218	18.913	15.673	38.899
<b>UCC</b>		26	4.5	17	10.7	2.8	0.173	0.165	0.654				

Figure 1:

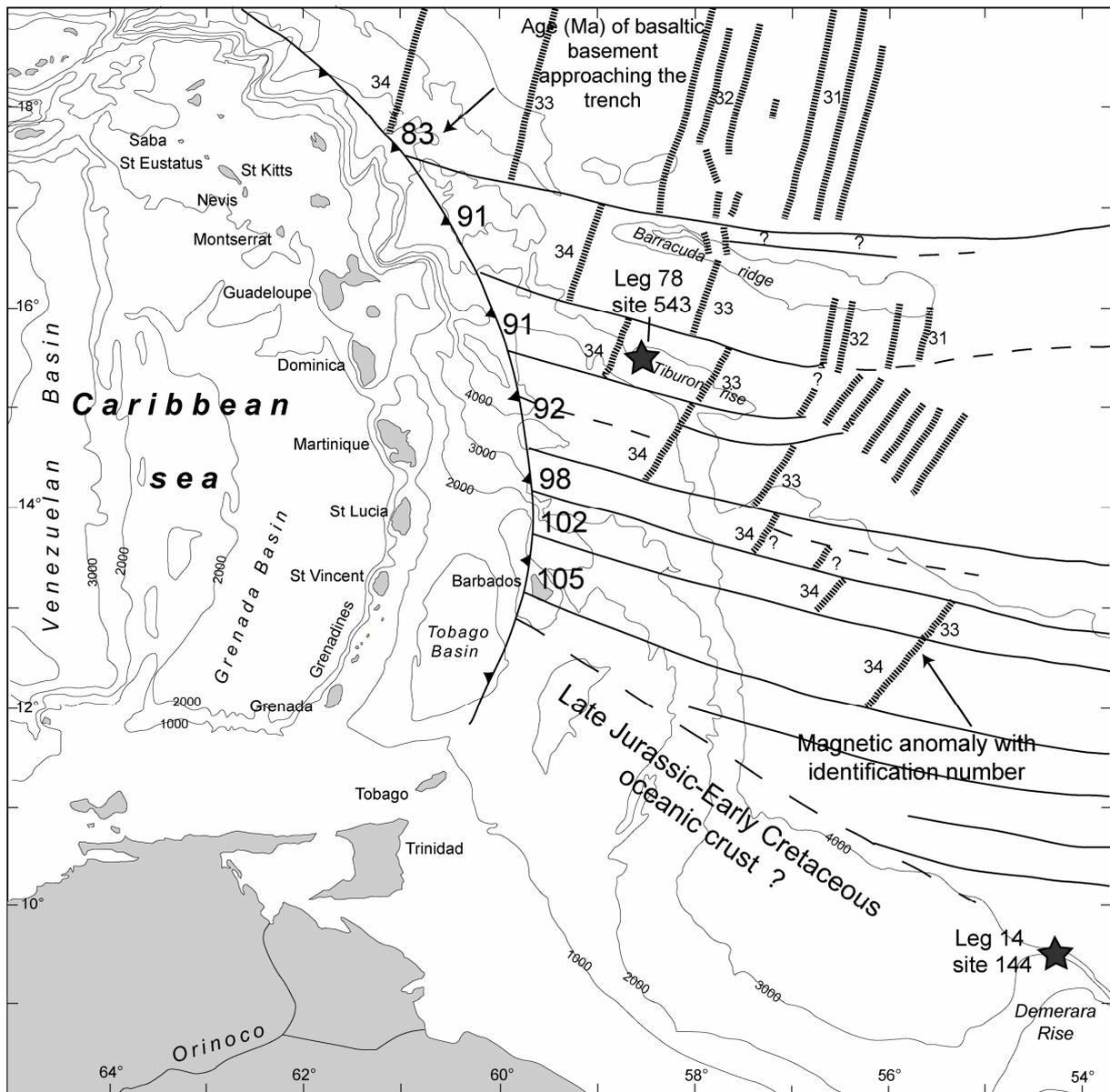


Figure 2:

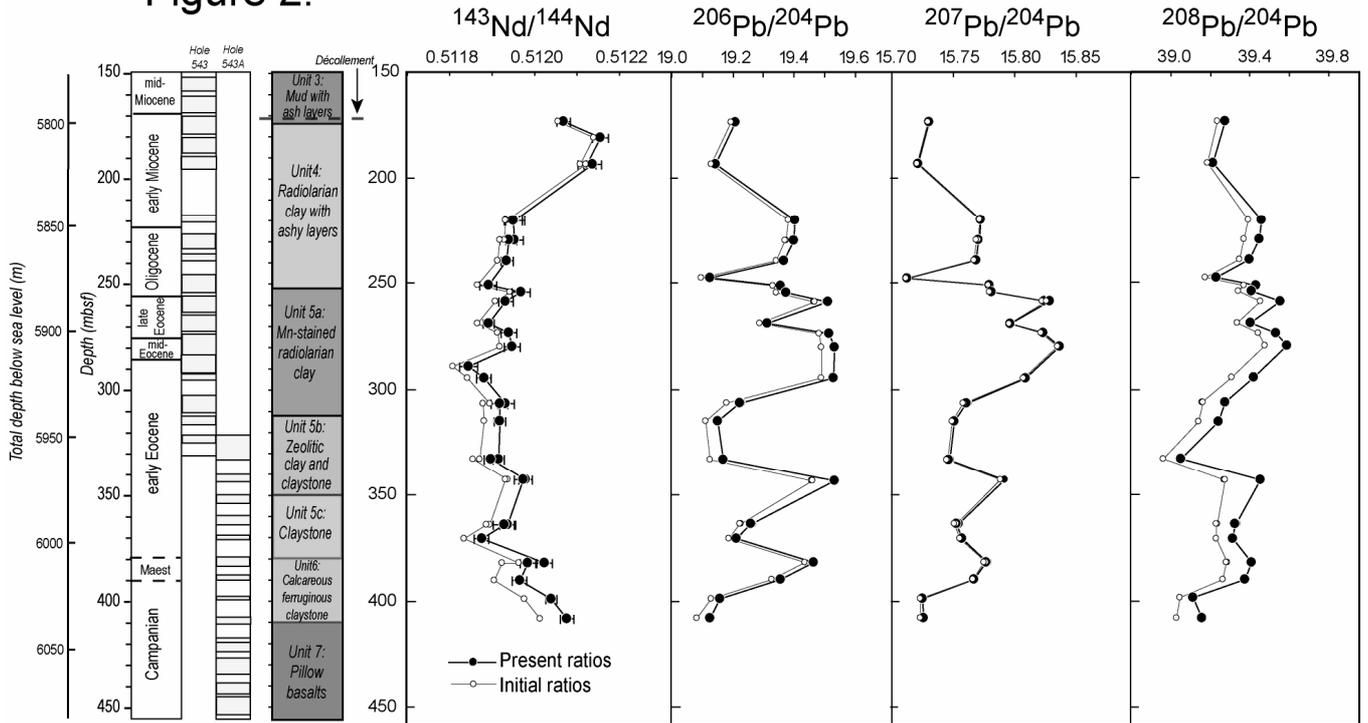


Figure 3:

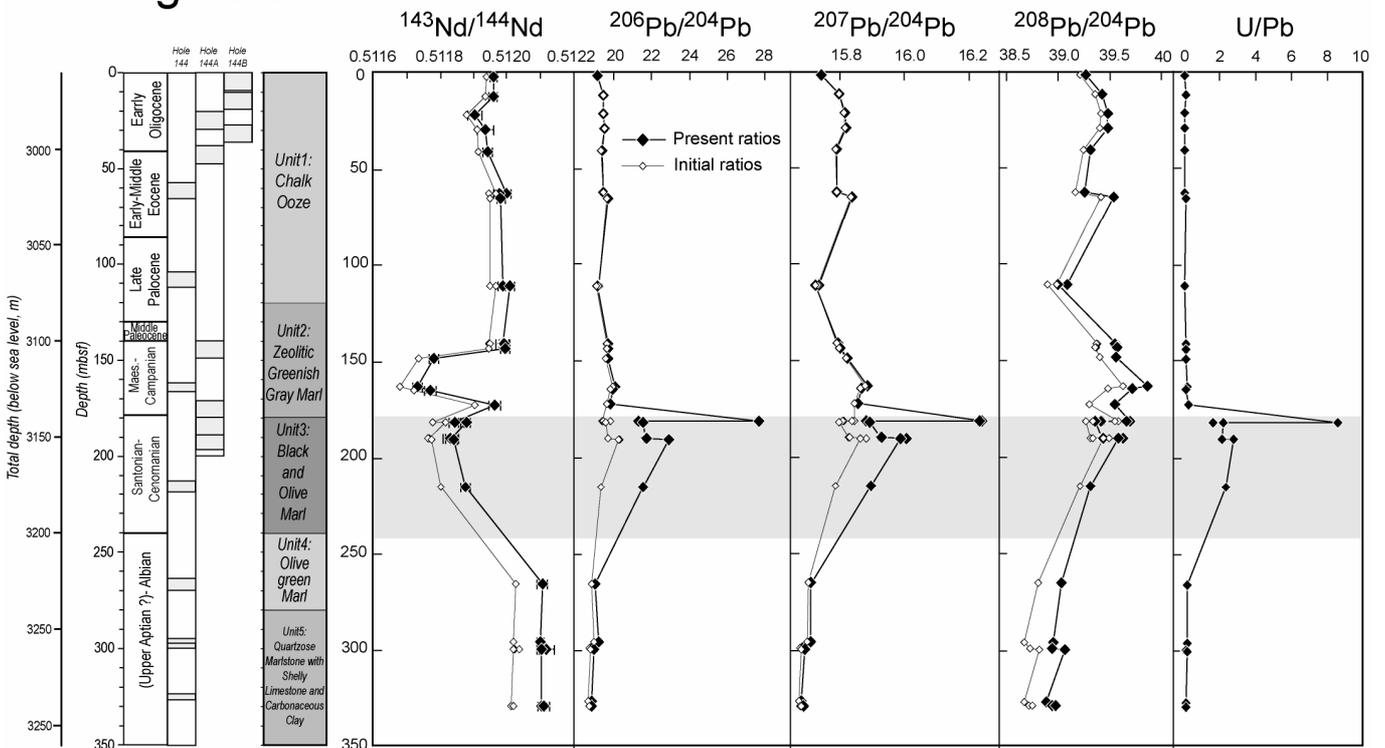
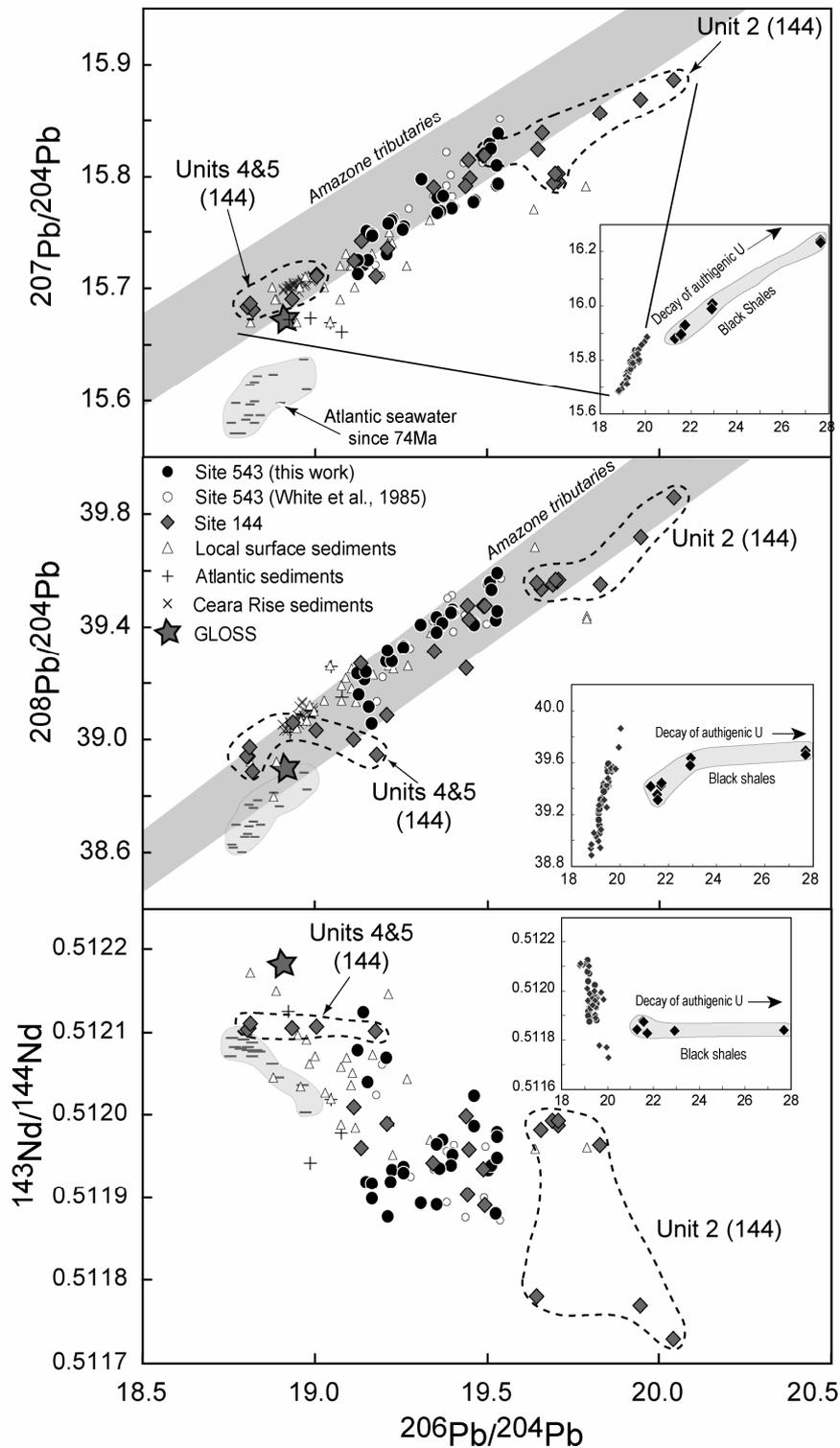


Figure 4:



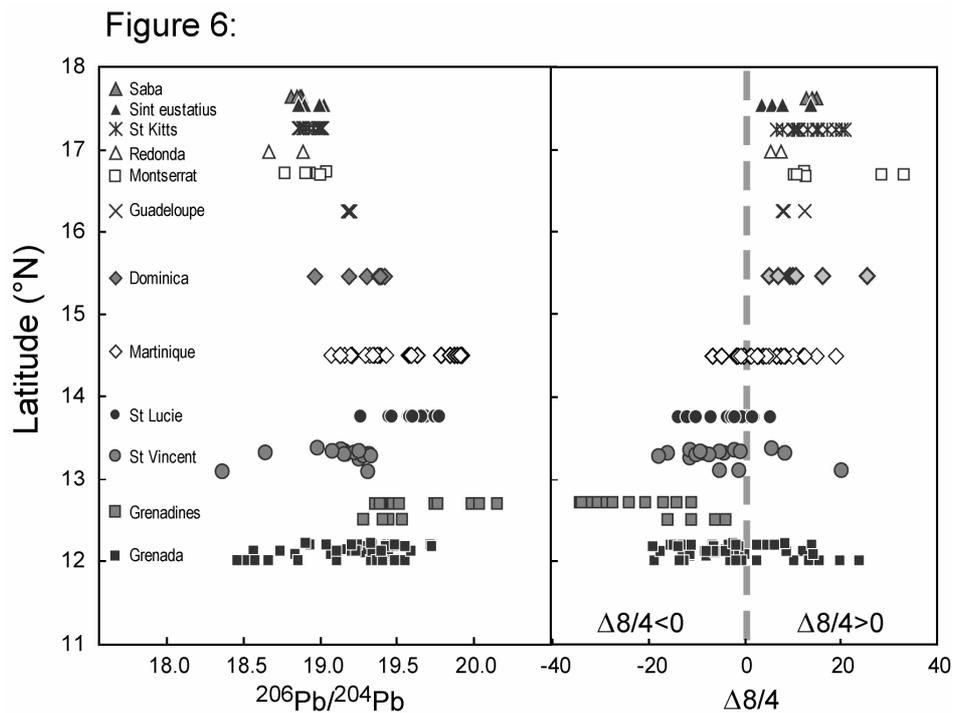
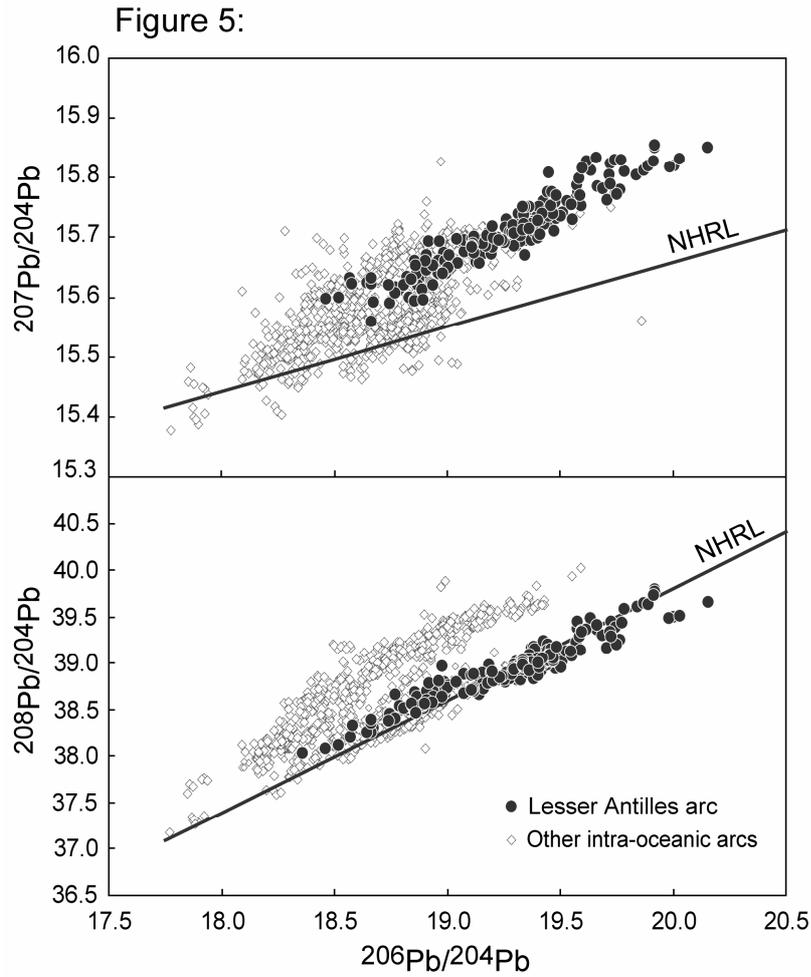


Figure 7:

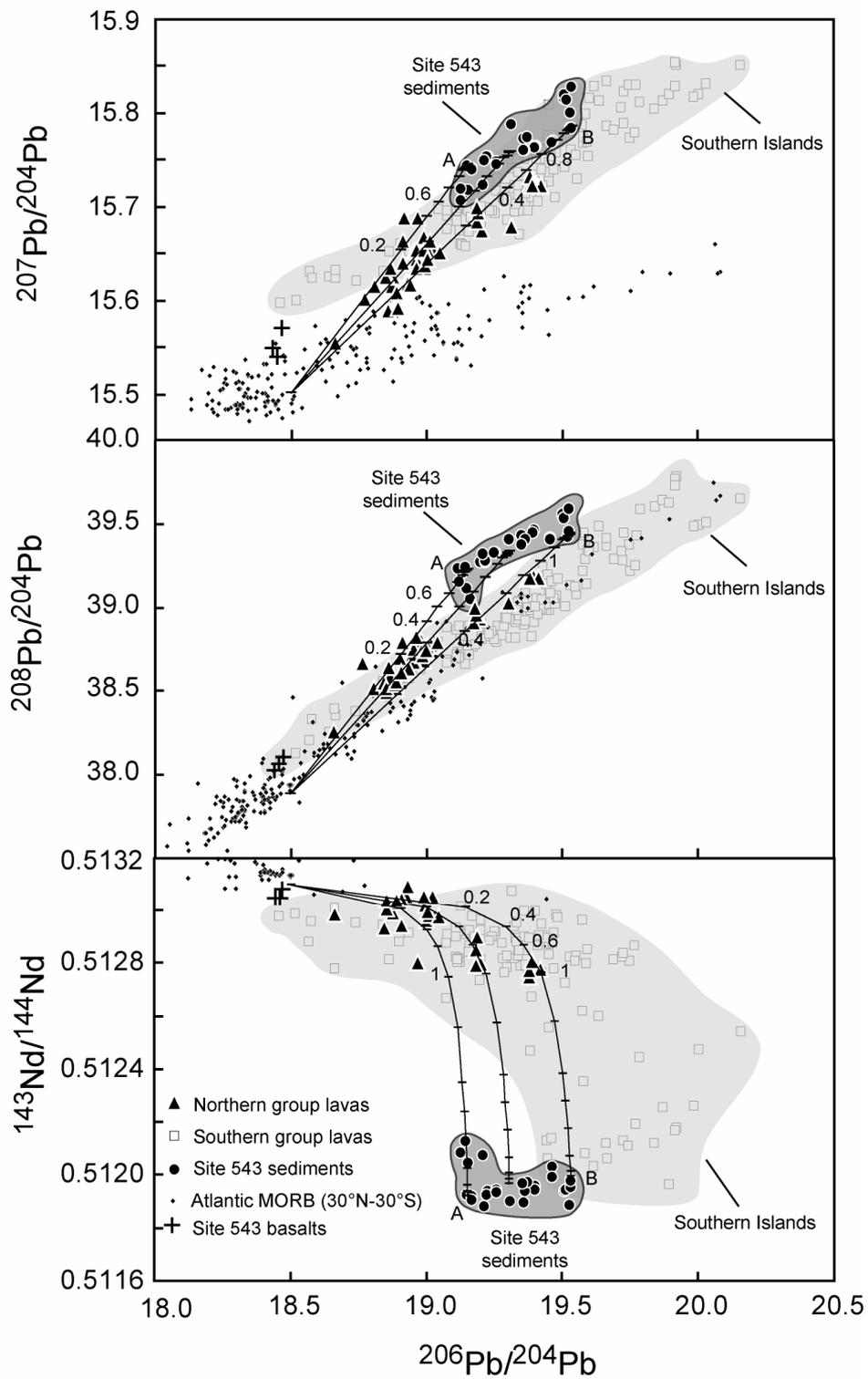
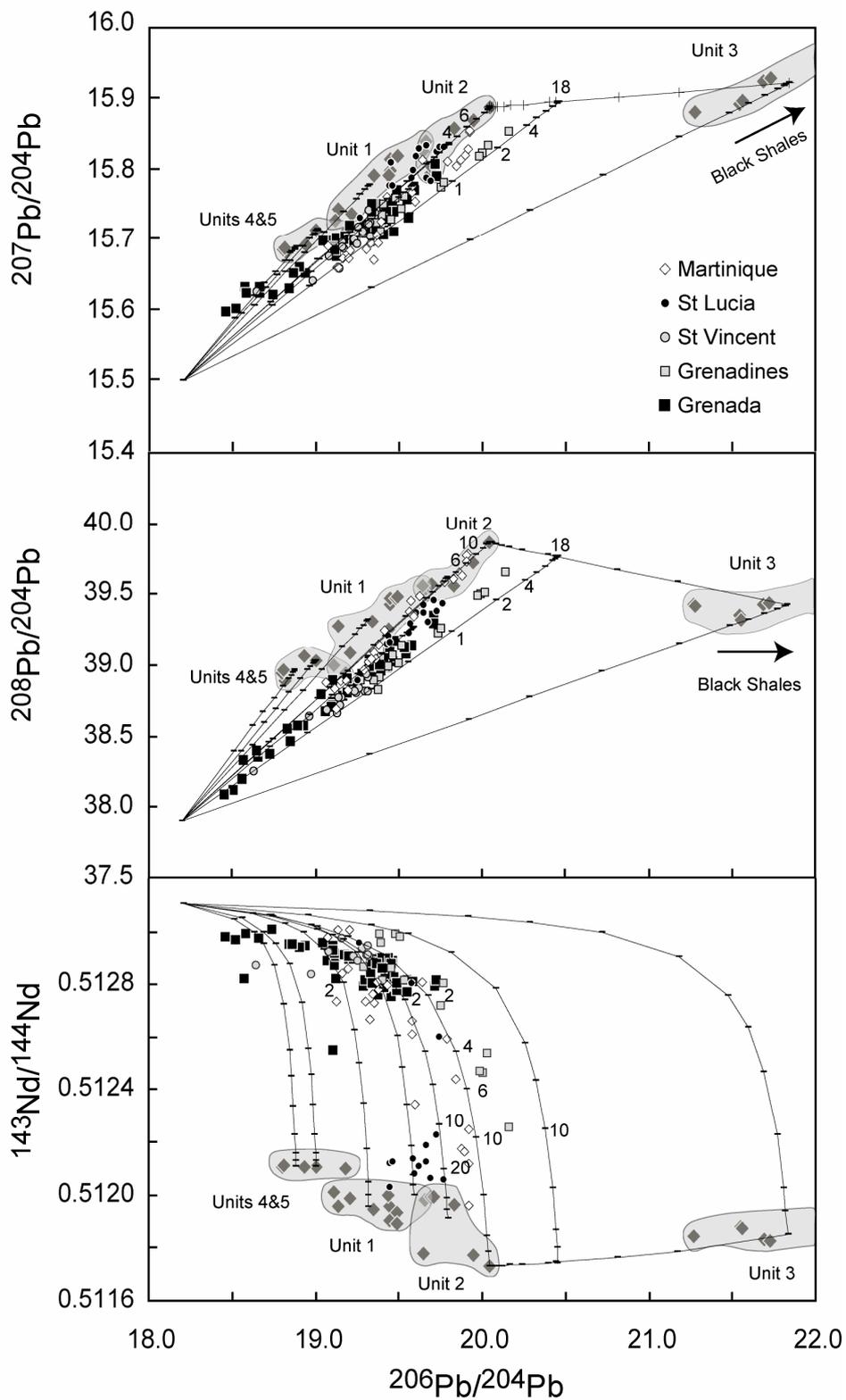


Figure 8:



**Table A1 Appendix**

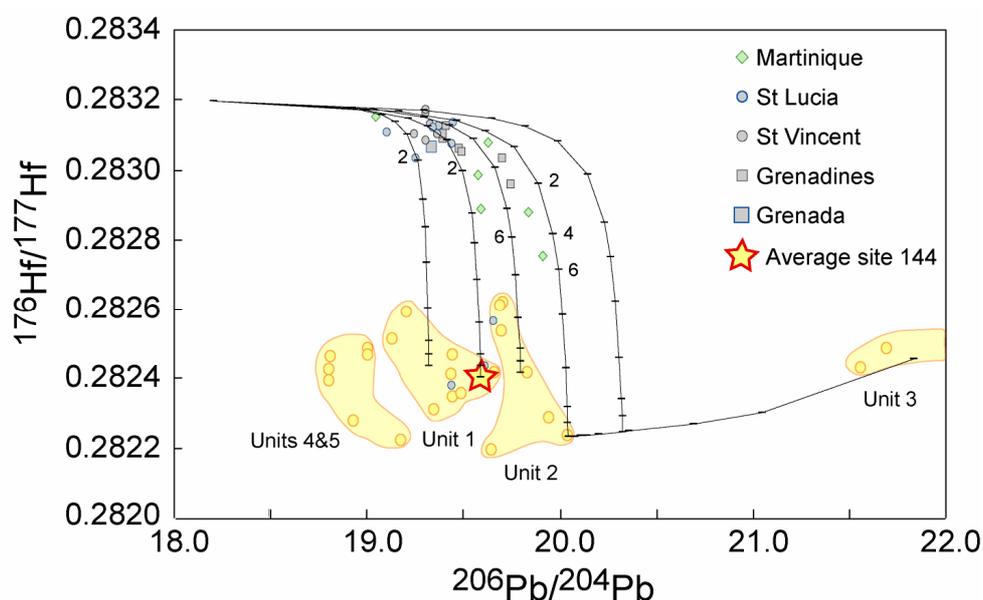
	Hole	Core-Section	Core interval (cm)	Subbottom depth (m)	Age	Age (Ma)	Lithology Unit	
<i>Leg DSDP 78, Site 543 (15°42.7'N, 58°39.2'W):</i>								
	543-1W	543	18-4	15-17	174	early Miocene	16	3
	543-1	543	19-1	97-98	181	early Miocene	17	4
	543-3	543	20-3	99-101	194	early Miocene	21,0	4
	543-4	543	23-2	73-75	220	late Oligocene	26	4
	543-5	543	24-2	78-80	230	Oligocene	28	4
	543-2W	543	25-2	86-88	239	Oligocene	29,5	4
	543-7	543	26-1	120-122	248	Oligocene	31,5	4
	543-3W	543	26-4	27-29	251	Oligocene	32	4
	543-4W	543	26-6	114-116	254	Oligocene	32,5	5a
	543-5W	543	27-2	115-117	259	Oligocene	33	5a
	543-6W	543	28-3	66-68	269	Oligocene	33,5	5a
	543-7W	543	28-5	66-68	274	Oligocene	34	5a
	543-8	543	29-4	45-47	280	late Eocene	36	5a
	543-9	543	30-4	53-55	290	mid-Eocene	49	5a
	543-10	543	31-1	76-78	295	mid-Eocene	51	5a
	543-11	543	32-3	10-12	307	early Eocene	51,5	5a
	543-12	543	33-2	71-73	315	early Eocene	52	5b
	543-15	543-a	2-1	116-118	333	early Eocene	53	5b
	543-16	543-a	3-2	12-14	343	early Eocene	54	5b
	543-19	543-a	5-3	47-49	364	early Eocene	55	5c
	543-20	543-a	6-1	75-77	371	upper Maestrichtian	56	5c
	543-21	543-a	7-2	100-102	382	lower Maestrichtian	72	6
	543-22	543-a	8-1	116-118	390	upper Campanian	74	6
	543-23	543-a	9-1	45-46	399	mid-upper Campanian	76	6
	543-24	543-a	10-1	25-27	408	lower Campanian	82	6
<i>Leg DSDP 14, site 144 (09°27.2'N, 54°20.5'W):</i>								
	144-1	144-b	1 - 2	11.5-13	2	early Oligocene	29	1
	144-3	144-b	2 - 2	16.5-18	12	early Oligocene	30	1
	144-5	144-a	1 - 2	11.5-14	22	early Oligocene	31	1
	144-7	144-b	3 - 2	71.5-73	29	early Oligocene	33	1
	144-9	144-a	2 - 2	79-80.5	41	early Oligocene	34	1
	144-12	144	1 - 4	98-99	62	middle Eocene	41	1
	144-13	144	1 - 6	71-72	65	middle Eocene	43	1
	144-15	144	2 - 5	93-95	111	late Paleocene	56	1
	144-16	144-a	3 - 1	79-80	141	late Paleocene	58	2
	144-17	144-a	3 - 3	25-26	143	late Paleocene	58,5	2
	144-18	144-a	3 - 3	125-126	144	late Paleocene	59	2
	144-20	144	3 - 1	120-121	163	lower Maestrichtian	70	2
	144-21	144	3 - 2	110-113	165	upper Campanian	71	2
	144-22	144-a	4 - 1	140-144	172	upper Campanian	73	2
	144-24	144-a	5 - 1	108-109	181	Santonian	85	3
	144-25	144-a	5 - 1	119-124	181	Santonian	85,1	3
	144-26	144-a	5 - cc	0-1	182	Coniacian	86	3
	144-27	144-a	6 - 1	90-93	190	Coniacian	89	3
	144-28	144-a	6 - 1	125-130	190	upper Turonian	90	3
	144-29	144	4 - 2	60-64	215	lower Turonian	93	3
	144-32	144	5 - 1	123-125	265	lower Cenomanian	98	4
	144-33	144	6 - 1	46-48	295	Albian	104	5
	144-34	144	7 - 1	80-82	299	Albian	106	5
	144-35	144	7 - 1	125-130	300	lower Albian	110	5
	144-36	144	8 - 2	54-57	326	late Aptian-early Albian	112	5
	144-38	144	8 - 3	130-135	328	late Aptian-early Albian	113	5

**Table A2 Appendix**

Standard	References	Nd	Sm	Pb	Th	U
	<b>Average LGCA (n=63)</b>	<b>24.4</b>	<b>6.07</b>	<b>1.55</b>	<b>1.25</b>	<b>0.408</b>
	<i>Previous published analyses:</i>					
	Wilson (1997)certified USGS	25	6.2		1.2	
<b>BHVO-2</b>	Lin et al. (2000) (ICP-MS)	25.1	6.31		1.2	0.45
	Kelley et al. (2003) (LA ICP-MS)	24.2	5.92	1.66	1.19	0.412
	Weis et al. (2005) (ICP-MS)			1.30	1.03	0.38
	Raczek et al. (2000). (ID-TIMS)	24.5	6.07			
	<b>Average (n=32)</b>	<b>31.7</b>	<b>5.81</b>	<b>37.2</b>	<b>6.46</b>	<b>1.85</b>
	<b>1 RSD (%)</b>	<b>1.9</b>	<b>2.1</b>	<b>4.7</b>	<b>2.7</b>	<b>2.9</b>
	<i>Previous published analyses:</i>					
<b>AGV-1</b>	Eggins et al. (1997)(ICP-MS)	31.6	5.82	37.27	6.53	1.885
	Lin et al. (2000) (ICP-MS)	31.8	5.77	38.6	6.65	1.96
	<b>Average (n=22)</b>	<b>66.1</b>	<b>12.1</b>	<b>4.86</b>	<b>10.9</b>	<b>2.46</b>
	<b>1 RSD (%)</b>	<b>2.1</b>	<b>1.7</b>	<b>3.3</b>	<b>2.8</b>	<b>3.0</b>
<b>BR</b>	<i>Previous published analyses:</i>					
	Eggins et al. (1997)(ICP-MS)	66.1	12.11	4.77	10.87	2.46
	<b>Average (n=24)</b>	<b>39.8</b>	<b>8.34</b>	<b>3.82</b>	<b>4.85</b>	<b>1.22</b>
	<b>1 RSD (%)</b>	<b>2.1</b>	<b>2.2</b>	<b>4.4</b>	<b>2.7</b>	<b>2.3</b>
<b>Bora Bora 24</b>	<i>Previous published analyses:</i>					
	Marini et al. (2005) (ICP-MS)	41.1	8.68	3.62	4.81	1.19

## 2.2 Contraintes supplémentaires apportées par les isotopes de l'Hf

Afin de compléter les observations présentées dans l'article, les compositions isotopiques du Pb et de l'Hf des sédiments du site 144 sont comparées aux quelques données disponibles actuellement dans la littérature sur les laves de la partie sud de l'arc des Petites Antilles. A l'image de la figure 8 de l'article, nous avons simulé des mélanges binaires entre le manteau appauvri source des MORB et différents pôles sédimentaires dont la plupart correspond aux compositions moyennes des différentes unités lithologiques présentes au site 144. Nous pouvons voir dans la figure 21, qu'une contribution maximale de 6% de sédiments dans la source des laves permet d'expliquer leurs compositions isotopiques du Pb et de l'Hf.

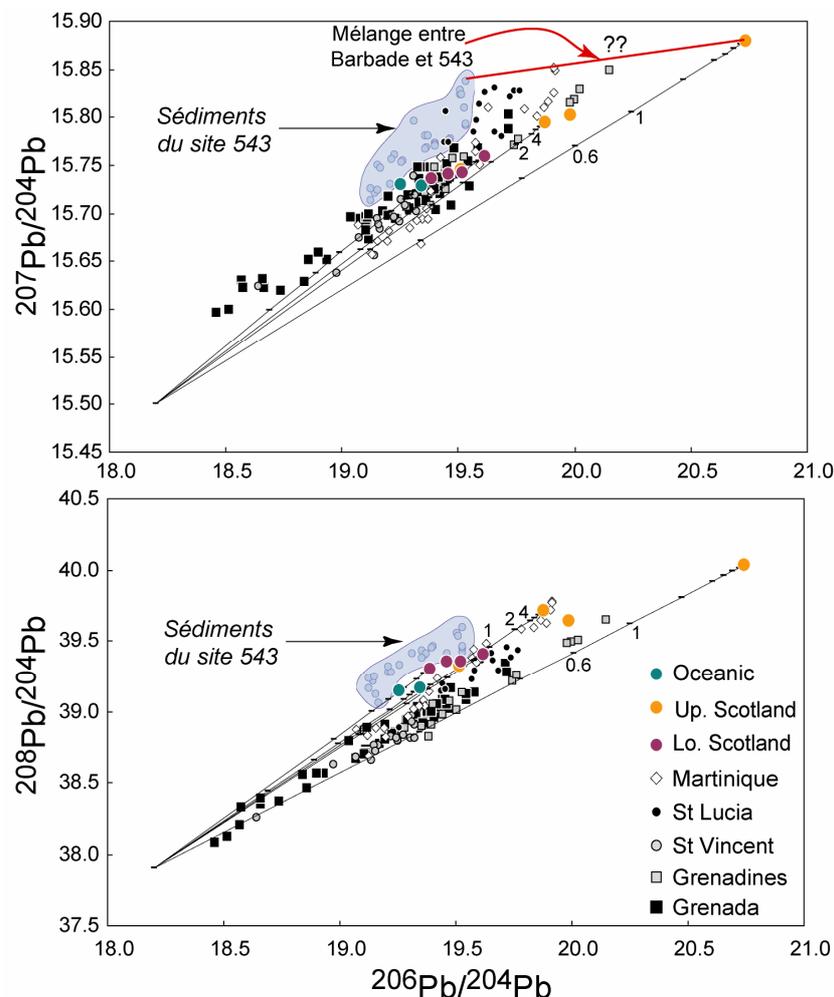


**Figure 21** : Comparaison des compositions isotopiques de l'Hf et du Pb des sédiments du site 144 avec celles des laves du sud de l'arc des Petites Antilles. Les courbes noires correspondent à des hyperboles de mélange entre le manteau appauvri et différents pôles sédimentaires. Ces pôles sédimentaires sont les mêmes que dans la figure 8 de l'article présenté précédemment. Composition du DMM : Hf = 0.20 ppm (Salters and Stracke, 2004), et  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.2832$ , pour le Pb voir la légende de la figure 7 de l'article. Les chiffres correspondent au pourcentage de sédiment dans le mélange. Les compositions isotopiques de l'Hf proviennent de White et Patchett (1984), Vidal et al. (1991) et Woodhead et al. (2001), et les compositions isotopiques du Pb de White et Dupré (1986), de Davidson (1986), de Vidal et al. (1991) et de Heath et al. (1998). Enfin des données Pb-Hf non publiées de Shasa Labanieh sont incluses dans cette figure.

Il apparaît donc que le modèle d'implication des sédiments du site 144 présenté dans l'article est corroboré par la relation entre les systèmes isotopiques du Pb et de l'Hf.

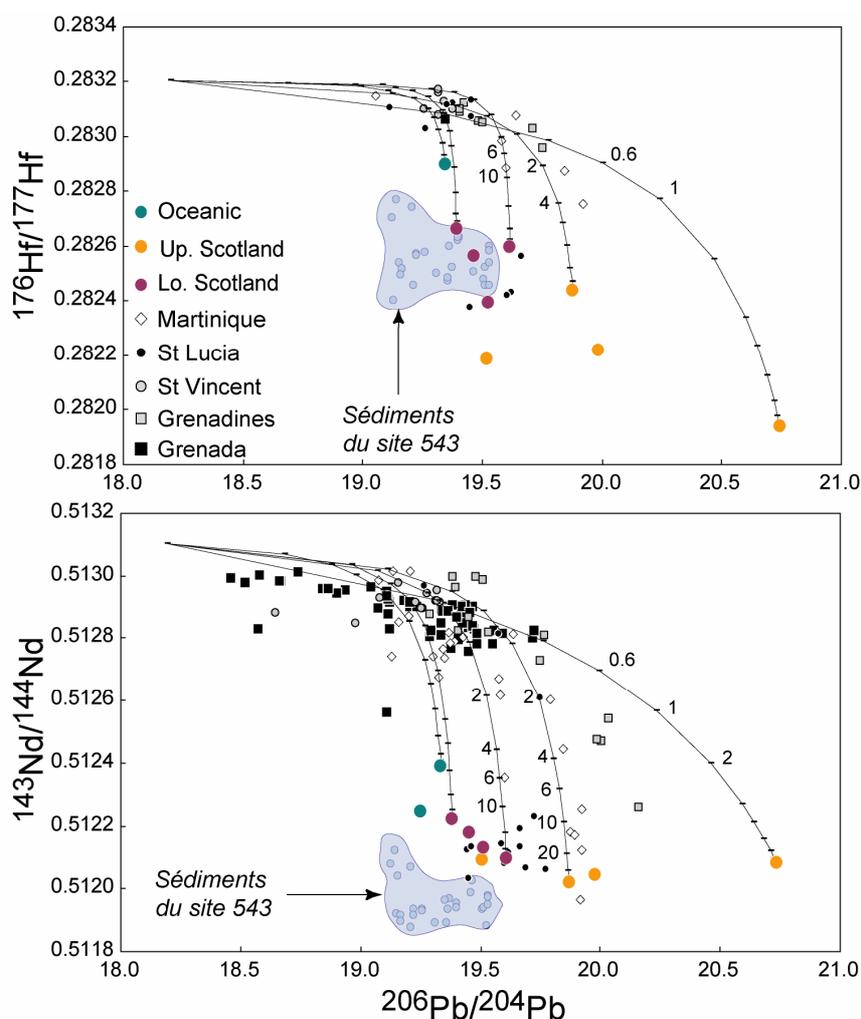
### 2.3 Implication potentielle des sédiments de la Barbade

Dans cette partie, nous comparons brièvement les compositions isotopiques (Nd, Hf, Pb) des laves du sud des Petites Antilles à celles des sédiments de l'île de la Barbade. Dans la figure 22, deux observations majeures peuvent être réalisées : 1) dans le diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , certaines laves de la Martinique, de St Lucie, des Grenadines et de Grenade sont plus radiogéniques en Pb que la majorité des sédiments de l'île de la Barbade ; 2) dans le diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , l'échantillon le plus radiogénique de la Barbade, B-10b a les caractéristiques requises (fort  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et faible  $\Delta 8/4$ ) pour représenter le pôle sédimentaire nécessaire pour expliquer les compositions isotopiques des laves de St Vincent, Grenadines et Grenade.



**Figure 22** : Comparaison entre les compositions isotopiques du Pb des sédiments de l'île de la Barbade avec celles des laves des îles du sud de l'arc des Petites Antilles. Les droites correspondant à des droites de mélange entre le manteau appauvri (voir figure 7 de l'article) et différents échantillons de l'île de la Barbade. Le jeu de données sur les laves utilisé pour cette figure est le même que celui de la figure 8 de l'article. Les numéros indiquent le pourcentage de sédiments dans le mélange.

Nous rappelons que les sédiments de l'île de la Barbade correspondent à un mélange entre du matériel radiogénique en Pb et Sr (et non radiogénique en Hf et Nd) provenant probablement de l'érosion du craton et du matériel moins radiogénique. Pudsey et Reading (1982) proposent que le matériel appauvri provienne de l'arc des Petites Antilles. Les échantillons de l'Upper Scotland sont ceux dans lesquels la signature cratonique est la plus forte.



**Figure 23 :** Comparaison entre les compositions isotopiques du Nd, de l'Hf et du Pb des sédiments de l'île de la Barbade avec celles des laves des îles du sud de l'arc des Petites Antilles. Les courbes correspondant à des hyperboles de mélange entre le manteau appauvri (voir figure 7 de l'article et figure 21) et différents échantillons de l'île de la Barbade. Le jeu de données sur les laves utilisé pour la figure  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  est le même que celui de la figure 8 de l'article, et celui utilisé pour le diagramme  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  est le même que celui de la figure 21. Les numéros indiquent le pourcentage de sédiments dans le mélange.

A l'examen des figures 22 et 23, il apparaît que certains sédiments de la Barbade pourraient représenter le pôle radiogénique nécessaire pour rendre compte des compositions isotopiques des laves du sud de l'arc des Antilles. En effet, l'échantillon B-10b de la formation Upper

Scotland a des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  suffisamment élevés associés à un  $\Delta 8/4$  et à des rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  et  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  faibles (figures 22 et 23). Néanmoins, les sédiments de l'île de la Barbade ne peuvent à eux seuls représenter le pôle radiogénique nécessaire. En effet si l'on exclut l'échantillon B-10b, les rapports  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  des autres échantillons de l'île de la Barbade sont plus faibles que ceux des laves des îles du sud les plus radiogéniques (figure 22). De plus dans l'espace Nd-Pb (figure 23), certaines laves sont moins radiogéniques en Nd que les sédiments de la Barbade, et lorsque la modélisation est possible, les proportions de sédiments requises dans le mélange peuvent être très élevées (entre 10 et 40%).

Dans le cas du site 144, des proportions élevées de sédiments (10 à 20%) avaient également été invoquées pour reproduire les signatures les moins radiogéniques en Nd des laves du sud (certaines laves de la Martinique et St Lucie). Mais pour le site 144, ce sont les faibles concentrations en Nd et Pb qui sont responsables de ce pourcentage élevé. Ces faibles concentrations sont liées aux teneurs élevées en carbonates dans ces échantillons. En décarbonatant virtuellement les sédiments du site 144, les proportions requises de sédiments dans le mélange sont alors divisées par deux. En revanche, pour les sédiments de la Barbade, riches en éléments traces, ce sont les rapports isotopiques relativement élevés du Nd qui sont responsables des forts pourcentages de sédiments requis dans le mélange avec le manteau appauvri (figure 23)

La variabilité observée dans les îles du Sud nécessite un composant sédimentaire variable (voir figures 22 et 23). L'échantillon B-10b de par sa signature radiogénique en Pb couplée à un  $\Delta 8/4$  faible (rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  relativement faible pour un  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  élevé) pourrait représenter l'un des pôles sédimentaires requis pour expliquer les compositions des laves du sud de l'arc (figure 22). Nous suggérons donc que si la pile sédimentaire était comparable à celle du site 543 mais incluait une proportion variable mais non négligeable de sédiments turbiditiques comme l'échantillon B-10b, le champ isotopique défini par les îles du sud de l'arc pourrait être reproduit par ce type de mélange sédiments subduits-coin mantellique. Néanmoins, par manque de temps nous n'avons pas encore pu valider cette hypothèse par un modèle quantitatif.

## **2.4 Conclusions**

La comparaison entre les signatures isotopiques des sédiments de la région avant arc et celles des laves des Petites Antilles nous a permis de tirer quelques conclusions. Tout d'abord, les sédiments du site 543 ont les compositions isotopiques appropriées pour représenter le pôle sédimentaire impliqué dans la genèse des laves du nord des Petites Antilles. Les calculs de mélange binaire entre le manteau appauvri et les sédiments du site 543 montrent qu'une faible contribution des sédiments du site 543 (< 1%) permet d'expliquer les compositions isotopiques des laves du nord. Ces sédiments ne présentent pas les compositions isotopiques du Pb requises pour expliquer celles des laves du sud.

Pour la partie sud de l'arc, deux propositions peuvent être faites. Nous avons premièrement montré dans l'article qu'un mélange en proportion variable entre le manteau appauvri et un pôle sédimentaire radiogénique en Pb formé d'un mélange entre les unités 2 et 3 des sédiments du site 144 pouvait expliquer les compositions isotopiques des laves des îles de la partie sud de l'arc. Une contribution croissante des black shales dans le pôle sédimentaire, du nord vers le sud, permet de reproduire la baisse progressive du  $\Delta 8/4$  de la Martinique à Grenade. Ce modèle est en accord avec l'augmentation du nord vers le sud de l'âge du plancher subduit.

Dans un deuxième temps, nous avons montré que les turbidites les plus radiogéniques en Pb de la Barbade, associées aux sédiments du site 543, pourraient peut-être elles aussi expliquer les compositions isotopiques des laves du sud de l'arc, et notamment des Grenadines et de Grenade.



## *Conclusion générale*



## **Conclusion**

L'objectif de ce travail de thèse était de caractériser la composition chimique des sédiments potentiellement entrants dans la zone de subduction des Petites Antilles à différentes latitudes. Pour ce faire, trois sites d'échantillonnage ont été choisis dans le but de couvrir une large gamme de latitude le long de l'arc : les sites 543 et 144 forés lors des missions DSDP 78A et 14 respectivement, et l'île de la Barbade qui constitue l'unique partie émergée du prisme d'accrétion de la Barbade.

Les sédiments des sites 144, 543 et de l'île de la Barbade se sont déposés sous des taux de sédimentation relativement élevés qui n'ont pas permis la concentration d'oxydes de Fe-Mn et de débris phosphatés. De ce fait, ils diffèrent par exemple des sédiments actuellement à l'aplomb des zones de subduction d'Izu-Bonin (site 1149) ou Tonga (site 596) dans lesquels ce type de matériel est abondant. Les échantillons présentent néanmoins des lithologies variées correspondant globalement à un mélange en proportion variable entre une composante détritique et une composante biogénique (siliceuse et/ou carbonatée).

Cette grande hétérogénéité lithologique se traduit chimiquement par d'importantes variations des concentrations en éléments traces au sein des sédiments. Nous avons montré que la « dilution » variable de la fraction détritique (riche en éléments traces) par la composante biogénique (pauvre en la majorité des éléments traces) est le facteur qui contrôle largement la variabilité observée. Si l'on exclut les éléments dont les concentrations peuvent être liées à l'activité biologique ou aux conditions redox (Sr, Ba, U), les compositions en éléments traces des sédiments des sites 543, 144 et de l'île de la Barbade reflètent globalement celle de la fraction détritique au facteur de dilution près, et cette dernière apparaît relativement proche de celle de croûte continentale supérieure moyenne estimée par Mc Lennan (2001) (cf chapitre 3). La différence la plus marquante est le déficit en Zr – Hf par rapport à l'UCC des sédiments dont la fraction détritique est essentiellement argileuse, illustrant le contrôle très important qu'exerce le zircon sur la répartition de ces deux éléments au sein des produits d'altération de la croûte continentale. Le Sr et le Ba sont majoritairement associés à la composante biogénique et l'U est généralement associé à la fraction détritique sauf pour les black shales du site 144, dans lesquels l'U piégé par la matière organique est extrêmement concentré.

Contrairement aux sédiments déposés sous faible taux de sédimentation (site 1149 et 596 par exemple), les échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse ne présentent pas d'évidence majeure d'enrichissement important en éléments traces (REE, Pb, Zr-Hf) provenant de l'eau

de mer et concentrés dans le sédiment par des processus authigéniques via les oxydes de Fe-Mn ou les phosphates. La conséquence est que les signatures isotopiques de l'Hf, du Nd et du Pb des sédiments sont très largement dominées par la composante détritique. La composition isotopique du Sr est en revanche dominée par celle de l'eau de mer lorsque les échantillons sont riches en carbonate de calcium (site 144 essentiellement). La source majeure de sédiments détritiques dans la région avant arc des Petites Antilles est le continent sud américain, les cratons guyanais et brésilien représentant très probablement la source des sédiments radiogéniques en Pb et Sr et peu radiogéniques en Nd et Hf. De plus, la décroissance radioactive de l'U dans les black shales forés sur le plateau de Demerara (site 144) a généré des rapports  $^{206-207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  extrêmement radiogéniques dans ces sédiments.

Les sédiments de la région avant arc des Petites Antilles sont donc « exceptionnels » du fait de 1) la proximité des cratons guyanais et brésiliens, source de sédiments radiogéniques en Pb et Sr ; 2) la faible contribution de l'eau de mer (via les oxydes de Fe-Mn et les phosphates) au budget des éléments Pb, Nd et Hf qui a permis de préserver les signatures isotopiques héritées des terrains sources de sédiments détritiques ; 3) la présence de black shales présentant des signatures isotopiques du Pb tout à fait singulières dans les séries anciennes (Cénomaniens à Santonien, ~ 95 à 84 Ma).

Nous avons illustré dans le chapitre 1 : 1) la forte signature isotopique « crustale » des laves des Petites Antilles par rapport aux autres arcs intra-océaniques ; 2) la grande variabilité de la composition isotopique des laves des Petites Antilles qui s'exprime par une forte zonation du nord vers le sud de l'arc. La comparaison, dans le chapitre 4, entre les signatures isotopiques des sédiments de la région avant arc et celles des laves des Petites Antilles nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Un mélange binaire entre le manteau appauvri et les sédiments du site 543 permet de reproduire les compositions isotopiques des laves de la partie nord de l'arc (Saba à Dominica) avec une faible contribution des sédiments subduits. En revanche, les sédiments du site 543 ne correspondent pas au pôle sédimentaire permettant d'expliquer les compositions isotopiques du Pb des laves des îles de la partie sud de l'arc. Ces sédiments ne sont pas assez radiogéniques en Pb et présentent des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  trop faibles pour un rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  donné.
- Deux modèles différents peuvent être proposés pour expliquer la composition isotopique des laves de la partie sud de l'arc des Petites Antilles : 1) Le premier modèle, à nos yeux le « plus élégant » implique les sédiments du site 144 dans la genèse des laves des îles du sud (Martinique à Grenade). Nous avons montré qu'un mélange binaire entre le manteau

et les sédiments les plus radiogéniques en Pb du site 144 (unité 2 et 3) permet de reproduire les compositions isotopiques des laves des îles du sud. Une contribution croissante des black shales dans le pôle sédimentaire de la Martinique à Grenade explique en outre la baisse progressive du  $\Delta 8/4$ . Ce modèle est en accord avec l'augmentation du nord vers le sud de l'âge du plancher basaltique subduit ; 2) nous avons montré que les turbidites de l'île de la Barbade (Upper Scotland) ont des compositions isotopiques du Pb qui pourraient correspondre au pôle sédimentaire nécessaire dans la partie sud de l'arc. Un mélange binaire entre le manteau appauvri et des sédiments incluant ces turbidites reproduit relativement bien les compositions isotopiques mesurées dans les laves des îles du sud de l'arc.

Le but de ce travail est atteint puisque nous montrons ici que la variabilité isotopique observée au sein des sédiments potentiellement subduits le long de l'arc permet d'expliquer les variations observées dans les laves, du nord vers le sud des Petites Antilles. Ces observations ne nient en aucun cas la possibilité de contamination des laves lors de leur remontée au travers de l'édifice volcanique, mais ces mécanismes ne rentrent pas dans le cadre de cette thèse.

Nous ne sommes pas en mesure actuellement de trancher véritablement entre le modèle « black shales » et le modèle « Barbade » pour expliquer les compositions isotopiques des laves du sud de l'arc. Dans le cas du modèle « Barbade », il faudrait tout d'abord prouver que ce type de matériel puisse entrer en subduction puisque c'est au sein même du prisme que nous l'avons échantillonné. Néanmoins, comme nous l'avons discuté dans le chapitre 1, l'état actuel des connaissances du prisme de la Barbade et de son niveau de décollement ne permet pas d'apporter une réponse définitive. Cependant, il serait probablement judicieux d'effectuer quelques analyses d'isotopes du Pb sur les niveaux turbiditiques du même âge que la formation Scotland et qui ont été forés lors de la mission ODP 110 au niveau du site 672. A cette latitude, des turbidites sont placées sous le niveau de décollement (chapitre 1) (Moore et al., 1988).

Enfin, pour le modèle « black shales », il serait judicieux d'examiner attentivement les compositions isotopiques du Pb des laves anciennes de la partie nord de l'arc. En effet, il y a environ 10 millions d'années, ces black shales devaient se trouver à l'aplomb des volcans du nord de l'arc et être disponible pour alimenter la région source des magmas. De plus, il devrait être possible de tracer la signature des black shales dans la source des laves du sud, en utilisant des systèmes isotopiques adaptés à la mise en évidence de l'influence de la matière

organique. Nous pensons ici tout particulièrement à la détermination des compositions isotopiques du carbone et du soufre dans les liquides les plus primaires de l'arc insulaire piégés dans les inclusions vitreuses des olivines. Dans ce contexte, l'étude de Van Soest et al. (1998) sur des fluides hydrothermaux de l'arc des Petites Antilles nous a semblé encourageante puisque ces auteurs ont révélé d'une part une augmentation du flux de carbone non mantellique, et d'autre part l'augmentation de la contribution d'une composante possédant un  $\delta^{13}\text{C}$  typique de carbone organique du groupe d'île « central » (Montserrat à la Martinique) au groupe d'île méridional (St Lucie, St Vincent, Grenade). Leurs résultats semblent donc en accord avec une augmentation de la contribution des black shales du nord vers le sud de l'arc.

## *Références bibliographiques*



## A

---

- Abouchami, W. and Zabel, M., 2003. Climate forcing of the Pb isotope record of terrigenous input into the equatorial Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters*, 213: 221-234.
- Albarède, F., Somonetti, A., Vervoort, J.D., Blichert-Toft, J. and Abouchami, W., 1998. A Hf-Nd isotopic correlation in ferromanganese nodules. *Geophysical Research Letters*, 25(20): 3895-3898.
- Albarède, F. et al., 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(12): 2725-2744.
- Allègre, C.J., Dupré, B., Négrel, P. and Gaillardet, J., 1996. Sr-Nd-Pb isotope systematics in Amazon and Congo River systems: Constraints about erosion processes. *Chemical Geology*, 131: 93-112.
- Allègre, C.J. and Lewin, E., 1989. Chemical structure and history of the Earth: evidence from global non linear inversion of isotopic data in a three box model. *Chemical Geology*, 96: 61-88.
- Anderson, R.F., Fleisher, M.Q. and LeHuray, A.P., 1989. Concentration, oxidation state, and particle flux of uranium in the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 2215-2224.
- Arculus, R.J., 1994. Aspects of magma genesis in arcs. *Lithos*, 33: 189-208.
- Armstrong, R.L. and Cooper, J.A., 1971. Lead isotopes in island arcs. *Bulletin de volcanologie*, 35: 27-63.
- Arndt, S., Brumsack, H.J. and Wirtz, K.W., 2006. Cretaceous black shales as active bioreactors: A biogeochemical model for the deep biosphere encountered during ODP Leg 207 (Demerara Rise). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 408-425.
- Arthur, M.A., 1979. North Atlantic Cretaceous black shales: The record at site 398 and a brief comparison with other occurrences. In: J.C. Sibuet and W.B.F. Ryan (Editors), Initial Report of the DSDP 47B. U.S. Government Printing Office, Washington, pp. 719-738.
- Arthur, M.A., Jenkyns, H.C., Brumsack, H.J. and Schlanger, S.O., 1990. Stratigraphy, geochemistry and paleoceanography of organic-rich Cretaceous sequences. In: R.N. Ginsburg and B. Beaudoin (Editors), *Cretaceous Resources, Events and Rhythms*, pp. 75-199.
- Asmerom, Y. and Jacobsen, S.B., 1993. The Pb isotopic evolution of the Earth: inferences from river water suspended loads. *Earth and Planetary Science Letters*, 115: 245-256.
- Azah Abanda, P. and Hannigan, R.E., 2006. Effect of diagenesis on trace element partitioning in shales. *Chemical Geology*, 230: 42-59.

## B

---

- Bacon, M.P. and Anderson, R.F., 1982. Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *Journal of Geophysical Research*, 87: 2045-2056.
- Beck, C., Ogawa, Y. and Dolan, J., 1990. Eocene paleogeography of the southeastern Caribbean: relations between sedimentation on the Atlantic abyssal plain at site 672 and evolution of the south America margin. In: J.C. Moore and A. Mascle (Editors), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 110*. Ocean Drilling Program, College Station, pp. 7-14.
- Belshaw, N.S., Freedman, P.A., O'Nions, R.K., Frank, M. and Guo, Y., 1998. A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes. *International journal of Mass Spectrometry*, 181: 51-58.

- Ben Othman, D., White, W.M. and Patchett, J., 1989. The geochemistry of marine sediments, island arc magma genesis, and crust-mantle recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 94: 1-21.
- Biju-Duval, B. et al., 1985. The terrigenous and pelagic series of Barbados island: Paleocene to middle Miocene slope deposits accreted to the Lesser Antilles margin. In: A. Mascle (Editor), *Géodynamique des Caraïbes*. Technip, Paris.
- Biju-Duval, B. et al., 1984. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 78A. U.S. Government Printing Office, Washington.
- Biju-Duval, B., Quéllec, P.L., Mascle, A., Renard, V. and Valéry, P., 1982. Multibeam bathymetric survey and high resolution seismic investigations on the Barbados ridge complex (Eastern Caribbean): A key to the knowledge and interpretation of an accretionary wedge. *Tectonophysics*(86): 275-304.
- Blichert-Toft, J. and Albarède, F., 1997. The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system. *Earth and Planetary Science Letters*, 148: 243-258.
- Blichert-Toft, J., Chauvel, C. and Albarède, F., 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127: 248-260.
- Blichert-Toft, J., Weis, D., Maerschalk, C., Agraniér, A. and Albarède, F., 2003. Hawaiian hot spot dynamics as inferred from the Hf and Pb isotope evolution of Mauna Kea volcano. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4(2): doi:10.1029/2002GC000340.
- Bolhar, R. and Van Kranendonk, M.J., 2007. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. *Precambrian Research*, 155: 229-250.
- Bouysse, P., 1984. The Lesser Antilles island arc: structure and geodynamic evolution. In: B. Biju-Duval and J.C. Moore (Editors), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 78A*. U.S. Government Printing Office, Washington, pp. 83-103.
- Bouysse, P., Westercamp, D. and Andreieff, P., 1990. The Lesser Antilles island arc. In: J.C. Moore and A. Mascle (Editors), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 110*. Ocean Drilling Program, College Station, pp. 29-44.
- Boynton, C.H., Westbrook, G.K., Bott, M.H.P. and Long, R.E., 1979. A seismic refraction investigation of crustal structure beneath the Lesser Antilles island arc. *Royal Astronomical Society Geophysical Journal*, 58: 371-393.
- Bréhéret, J.G. and Brumsack, H.J., 2000. Barite concretions as evidence of pauses in sedimentation in the Marnes Bleues Formation of the Vocontian Basin (SE France). *Sedimentary Geology*, 130: 205-228.
- Brown, G.M., Holland, J.G., Sigurdsson, J., Tomblin, J.F. and Arculus, R.J., 1977. Geochemistry of the Lesser Antilles volcanic island arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41: 785-801.
- Brumsack, H.J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232: 344-361.
- Burton, K.W., Ling, H.F. and O'Nions, R.K., 1997. Closure of the Central American Ismuths and its effect on the deep-water formation in the North Atlantic. *Nature*, 386: 382-385.

---

## C

---

- Carpentier, M., Chauvel, C., Arnaud, H., Nicod, S. and Marini, J.C., 2004. Geochemistry of carbonaceous sediments from the Vocontian Basin in the early Cretaceous, RST, Strasbourg.

- Chabaux, F., Hémond, C. and Allègre, C.J., 1999.  $^{238}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ - $^{226}\text{Ra}$  disequilibria in the Lesser Antilles arc: implications for mantle metasomatism. *Chemical Geology*, 153: 171-185.
- Chamley, H., 1989. *Clay Sedimentology*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 623 pp.
- Chan, L.H., Leeman, W.P. and Plank, T., 2006. Lithium isotopic composition of marine sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7(6): Q06005, doi:10.1029/2005GC001202.
- Chauvel, C. and Blichert-Toft, J., 2001. A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 190: 137-151.
- Cogné, J.P. and Humler, E., 2004. Temporal variation of oceanic spreading and crustal production rates during the last 180 Ma. *Earth and Planetary Science Letters*, 227: 427-439.
- Cox, K.G., Bell, J.D. and Pankhurst, R.J., 1979. *The interpretation of igneous rocks*. Georges Allen and Unwin, London.

## D

---

- David, K., Frank, M., O'Nions, R.K., Belshaw, N.S. and Arden, J.W., 2001. The Hf isotope composition of global seawater and the evolution of Hf isotopes in the Deep Pacific Ocean from Fe-Mn crusts. *Chemical Geology*, 178: 23-42.
- David, K., Schiano, P. and Allègre, C.J., 2000. Assessment of the Zr/Hf fractionation in oceanic basalts and continental materials during petrogenetic processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 178: 285-301.
- Davidson, J.P., 1983. Lesser Antilles evidence of the role of subducted sediment in island arc magma genesis. *Nature*, 306: 253-255.
- Davidson, J.P., 1985. Mechanisms of contamination in Lesser Antilles island arc magmas from radiogenic and oxygen isotope relationships. *Earth and Planetary Science Letters*, 72: 163-174.
- Davidson, J.P., 1986. Isotopic and trace element constraints on the petrogenesis of subduction-related lavas from Martinique, Lesser Antilles. *Journal of geophysical research*, 91(B6): 5943-5962.
- Davidson, J.P., 1987. Crustal contamination versus subduction zone enrichment: Examples from the Lesser Antilles and implications for mantle source compositions of island arc volcanic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 2185-2198.
- Davidson, J.P. and Harmon, R.S., 1989. Oxygen isotope constraints on the petrogenesis of volcanic arc magmas from Martinique, Lesser Antilles. *Earth and Planetary Science Letters*, 95: 255-270.
- De Gracianski, P.C., Bourbon, M., Lemoine, M. and Sigal, J., 1981. The sedimentary record of Mid-Cretaceous events in the Western Tethys and Central Atlantic Oceans and their continental margins. *Eclogae geologicae Helvetica*, 74(2): 353-367.
- Diaz de Gamero, M.L., 1996. The changing course of the Orinoco River during the Neogene: a review. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 123: 385-402.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D. and Allègre, C.J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 1301-1321.
- Dymond, J., Suess, E. and Lyle, M., 1992. Barium in deep sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography*, 7: 163-181.

## E

---

- Eagle, M., Paytan, A., Arrigo, K.R., van Dijken, G. and Murray, R.W., 2003. A comparison between excess barium and barite as indicators of carbon export. *Paleoceanography*, 18(1): doi:10.1029/2002PA000793.
- Eggs, S.M. et al., 1997. A simple method for the precise determination of > 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology*, 134: 311-326.
- Elderfield, H. and Greaves, M.J., 1981. Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules. *Earth and Planetary Science Letters*, 55: 163-170.
- Elderfield, H. and Greaves, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296: 214-219.
- Elderfield, H. and Pagett, R., 1986. Rare earth elements in ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environment. *The Science of the Total Environment*, 49: 175-197.
- Elliott, T., Plank, T., Zindler, A., White, W.M. and Bourdon, B., 1997. Element transport from slab to volcanic in the Mariana arc. *Journal of Geophysical Research*, 102(B7): 14991-15019.
- Erbacher, J., Mosher, D.C. and Malone, M.J., 2004. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 207. Ocean Drilling Program, College Station.

## F-G

---

- Fan, P. and Rex, R.W., 1972. X-ray mineralogy studies-Leg 14. In: D.E. Hayes and A.C. Pimm (Editors), Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 14. U.S. Government Printing Office, Washington, pp. 677-725.
- Ferragne, A. et al., 1985. Les cendres de l'île et de la ride de la Barbade: témoins du volcanisme cénozoïque et quaternaire de l'arc des Petites Antilles. In: A. Mascle (Editor), *Géodynamique des Caraïbes*. Technip, Paris, pp. 199-219.
- Fisher, Q.J., Cliff, R.A. and Dodson, M.H., 2003. U-Pb systematics of an Upper Carboniferous black shale from South Yorkshire, UK. *Chemical Geology*, 194: 331-347.
- Fisher, Q.J. and Wignall, P.B., 2001. Paleoenvironmental controls on the uranium distribution in an Upper Carboniferous black shale (*Gastrioceras listeri* Marine Band) and associated strata; England. *Chemical Geology*, 175: 605-621.
- Galer, S.J.G. and Abouchami, W., 1998. Practical application of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination. *Mineralogical Magazine*, 62A: 491-492.
- Gill, J.B., 1981. *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*. Springer-Verlag, Berlin, 390 pp.
- Godfrey, L.V. et al., 1997. The Hf isotopic composition of ferromanganese nodules and crusts and hydrothermal manganese deposits: Implications for seawater Hf. *Earth and Planetary Science Letters*, 151: 91-105.
- Goldstein, S.J. and Jacobsen, S.B., 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 87: 249-265.
- Goldstein, S.L., Arndt, N.T. and Stallard, R.F., 1997. The history of a continent from U-Pb ages of zircons from Orinoco River sand and Sm-Nd isotopes in Orinoco basin river sediments. *Chemical geology*, 139: 271-286.

Goolaerts, A., Mattielli, N., de Jong, J., Weis, D. and Scoates, J.S., 2004. Hf & Lu isotopic reference values for the zircon standard 91500 by MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 206: 1-9.

## H

---

- Hart, S.R., 1984. A large-scale isotope anomaly in the Southern Hemisphere mantle. *Nature*, 309: 753-757.
- Hauff, F., Hoernle, K. and Schmidt, A., 2003. Sr-Nd-Pb composition of Mesozoic Pacific oceanic crust (site 1149 and 801, ODP Leg 185). *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4(8): 8913, doi:10.1029/2002GC000421.
- Hawkesworth, C.J. and Powell, M., 1980. Magma genesis in the Lesser Antilles island arc. *Earth and Planetary Science Letters*, 51: 297-308.
- Hayes, D.E. et al., 1972. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 14. U.S. Government Printing Office, Washington.
- Heath, E., MacDonald, R., Belkin, H., Hawkesworth, C. and Sigurdsson, H., 1998. Magmagenesis at Soufriere volcano, St Vincent, Lesser Antilles arc. *Journal of petrology*, 39(10): 1721-1764.
- Hemleben, C. and Troester, J., 1984. Campanian-Maestrichtian deep-water foraminifers from Hole 543A, Deep Sea Drilling Project. In: B. Biju-Duval and J.C. Moore (Editors), Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 78A. U.S. Government Printing Office, Washington, pp. 509-524.
- Hetzl, A., Brumsack, H.J., Schnetger, B. and Böttcher, M.E., 2006. Inorganic chemical characterization of lithologic units recovered during ODP Leg 207 (Demerara Rise). In: D.S. Mosher, J. Erbacher and M.J. Malone (Editors), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 207. Ocean Drilling Program, College Station.
- Hoorn, C., Guerrero, J., Sarmiento, G.A. and Lorente, M.A., 1995. Andean tectonics as a cause for changing drainage pattern in Miocene northern South America. *Geology*, 23(3): 237-240.

## J-K

---

- Jones, C.E., Jenkyns, H.C., Coe, A.L. and Hesselbo, S.P., 1994. Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(14): 3061-3074.
- Jordan, T.H., 1975. The present-day motions of the Caribbean plate. *Journal of Geophysical Research*, 80: 4433-4439.
- Jung, S. and Hellebrand, E., 2007. Textural, geochronological and chemical constraints from polygenetic titanite and monogenetic apatite from a mid-crustal shear zone: An integrated EPMA, SIMS, and TIMS study. *Chemical Geology*, 241(1-2): 88.
- Kelley, K.A., Plank, T., Ludden, J. and Staudigel, H., 2003. Composition of altered oceanic crust at ODP Sites 801 and 1149. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4(6): 8910, doi:10.1029/2002GC000435.
- Keppler, H., 1996. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. *Nature*, 380: 237-240.
- Klinkhammer, G.P. and Palmer, M.R., 1991. Uranium in the oceans: where it goes and why. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(1799-1806).

## L

---

- Lange, J., Wedepohl, K.H., Heinrichs, H. and Gohn, E., 1977. Notes about the specific chemical composition of "black shales" from site 367 (Leg 41). In: Y. Lancelot and E. Seibold (Editors), Initial Report of the Deep Sea Drilling Project, 41. U.S. Government Printing Office, Washington, pp. 875-877.
- Lapierre, H. et al., 2000. Multiple plume events in the genesis of the peri-Caribbean Cretaceous oceanic plateau province. *Journal of Geophysical Research*, 105(B4): 8403-8421.
- Lapierre, H. et al., 1999. Late Jurassic oceanic crust and Upper Cretaceous Caribbean Plateau picritic basalts exposed in the Duarte igneous complex, Hispaniola. *The Journal of Geology*, 107: 193-207.
- Lapierre, H. et al., 1997. Is the Lower Duarte igneous complex (Hispaniola) a remnant of the Caribbean plume-generated oceanic plateau? *The Journal of Geology*, 105: 111-120.
- Larue, D.K., Smith, A.L. and Schellekens, J.H., 1991. Oceanic arc stratigraphy in the Caribbean region: don't take it for granite. *Sedimentary geology*, 74: 289-308.
- Lev, S.M. and Filer, J.K., 2004. Assessing the impact of black shale processes on REE and the U-Pb isotope system in the southern Appalachian Basin. *Chemical Geology*, 206: 393-406.
- Lin, S., He, M., Hu, S., Yuan, H. and Gao, S., 2000. Precise determination of trace elements in geological samples by ICP-MS using compromise conditions and fine matrix-matching strategy. *Analytical sciences*, 16: 1291-1296.
- Lopez, J.M.G., Bauluz, B., Fernandez-Nieto, C. and Oliete, A.Y., 2005. Factors controlling the trace-element distribution in fine-grained rocks: the Albian kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain). *Chemical Geology*, 214(1-2): 1.
- Lourens, L., Hilgen, F., Schackleton, N.J., Laskar, J. and Wilson, D., 2004. The Neogene Period. In: F.M. Gradstein, J.G. Ogg and A. Smith (Editors), *A Geological Time Scale 2004*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Lowrie, W. and Alvarez, W., 1981. One hundred million years of geomagnetic polarity history. *Geology*, 9: 392-397.
- Luterbacher, H.P. et al., 2004. The Paleogene Period. In: F.M. Gradstein, J.G. Ogg and A. Smith (Editors), *A Geological Time Scale 2004*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 384-408.

## M

---

- Macdonald, R., Hawkesworth, C.J. and Heath, E., 2000. The Lesser Antilles volcanic chain: a study in arc magmatism. *Earth-Science Reviews*, 49: 1-76.
- Manhès, G., Allègre, C.J. and Provost, A., 1984. U-Th-Pb systematics of the eucrite "Juvinas": precise age determination and evidence for exotic lead. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2247-2264.
- Marini, J.C., 2004. L'Hafnium dans les zones de subduction: bilan isotopique du flux entrant et sortant. Thèse de Doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble, 133 pp.
- Marini, J.C., Chauvel, C. and Maury, R.C., 2005. Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149(2): 216-232.
- Masclé, A., 1999. Le Sud-Est des Caraïbes: Géodynamique des marges continentales; Relations tectonique-sédimentation; Evaluation pétrolière. Tome 1. Mémoire d'habilitation à diriger des recherches. Institut Français du Pétrole.

- Maury, R.C., Westbrook, G.K., Baker, P.E., Bouysse, P. and Westercamp, D., 1990. Geology of the Lesser Antilles. In: G. Dengo and J.E. Case (Editors), *The Geology of North America*. Geological Society of America, Boulder, pp. 141-166.
- McDaniel, D.K., McLennan, S.M. and Hanson, G.N., 1997. Provenance of Amazon fan muds: Constraints from Nd and Pb isotopes. In: R.D. Flood, D.J.W. Piper, A. Klaus and L.C. Peterson (Editors), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 155, College Station, pp. 169-176.
- McLennan, S.M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2: 2000GC000109.
- McLennan, S.M., Taylor, S.R., McCulloch, M.T. and Maynard, J.B., 1990. Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 2015-2050.
- McManus, J. et al., 1998. Geochemistry of barium in marine sediments: implications for its use as a paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 3453-3473.
- Minster, J.F. and Jordan, T.H., 1978. Present-day plate motions. *Journal of geophysical research*, 83: 5331-5351.
- Moore, J.C., Biju-Duval, B. and Bergen, J.A., 1982. Offscraping and underthrusting of sediments of the deformation front of the Barbados Ridge: Deep Sea Drilling Project Leg 78A. *Geological society of American bulletin*, 93: 1065-1077.
- Moore, J.C. et al., 1988. Tectonics and hydrogeology of the northern Barbados Ridge: Results from Ocean Drilling Program Leg 110. *Geological Society of America Bulletin*, 100: 1578-1593.

---

## O-P

---

- O'Nions, R.K., Frank, M., von Blanckenburg, F. and Ling, H.F., 1998. Secular variation of Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts from the Atlantic, Indian and Pacific oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 155: 15-28.
- Ogg, J.G., Agterberg, F.P. and Gradstein, F.M., 2004. The Cretaceous Period. In: F.M. Gradstein, J.G. Ogg and A. Smith (Editors), *A Geological Time Scale 2004*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 344-383.
- Olivier, N. and Boyet, M., 2006. Rare earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic coral- and sponge- microbialite reefs. *Chemical Geology*, 230: 105-123.
- Palmer, M.R., 1985. Rare earth element in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters*, 73: 285-298.
- Parra, M., Faugères, J.C., Grousset, F. and Pujol, C., 1997. Sr-Nd isotopes as tracers of fine-grained detrital sediments: the south-Barbados accretionary prism during the last 150 kyr. *Marine geology*, 136: 225-243.
- Patchett, P.J., White, W.M., Feldmann, H., Kienlinczuk, S. and Hofmann, A.W., 1984. Hafnium/rare earth element fractionation in the sedimentary system and crustal recycling into the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984: 365-378.
- Perfit, M.R., Gust, D.A., Bence, A.E., Arculus, R.J. and Taylor, S.R., 1980. Chemical characteristics of island arc basalts: implications for mantle sources. *Chemical Geology*, 30: 227-256.
- Pin, C. and Zalduegui, J.F.S., 1997. Sequential separation of light rare-earth element, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analytica Chimica Acta*, 339: 79-89.

- Pindell, J. et al., 2005. Plate-kinematics and crustal dynamics of circum-Caribbean arc-continent interactions: Tectonic controls on basin development in Proto-Caribbean margins. *Geological Society of America Special Paper*, 394: 7-52.
- Piotrowski, A.M. et al., 2000. Changes in erosion and ocean circulation recorded in the Hf isotopic compositions of North Atlantic and Indian Ocean ferromanganese crusts. *Earth and Planetary Science Letters*, 181: 315-325.
- Piper, D.Z., 1974. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38: 1007-1022.
- Plank, T., Kelley, K.A., R.W., M. and Stern, L.Q., 2007. Chemical composition of sediments subducting at the Izu-Bonin trench. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8(4): Q04116, doi:10.1029/2006GC001444.
- Plank, T. and Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical geology*, 145: 325-394.
- Plank, T., Ludden, J. and Escutia, C., 2000. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 185. Ocean Drilling Program, College station.
- Plank, T. and Ludden, J.N., 1992. Geochemistry of sediment in the Argo Abyssal Plain at Site 765: A continental margin reference section for sediment recycling in subduction zones. In: F.M. Gradstein and J.N. Ludden (Editors), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 123. Ocean Drilling Program, College Station, pp. 167-189.
- Potter, P.E., 1997. The Mesozoic and Cenozoic Paleodrainage of south America: a natural history. *Journal of South America Earth Sciences*, 110: 331-344.
- Pudsey, C.J., 1984. X-ray mineralogy of Miocene and older sediments from Deep Sea Drilling Project Leg 78A. In: B. Biju-Duval and J.C. Moore (Editors), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 78A*. U.S. Government Printing Office, Washington, pp. 325-356.
- Pudsey, C.J. and Reading, H.G., 1982. Sedimentology and structure of the Scotland group, Barbados. *Geological society of London, Special Publication*, 10: 291-308.

---

## R-S

---

- Raczek, I., Stoll, B., Hofmann, W. and Jochum, K.P., 2000. High-precision trace element data for USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIC-SSMS. *Geostandards Newsletter*, 25(1): 77-86.
- Rea, D.K. and Ruff, L.J., 1996. Composition and mass flux of sediment entering the world's subduction zones: Implications for global sediment budgets, great earthquakes, and volcanism. *Earth and Planetary Science Letters*, 140: 1-12.
- Rey, O., Simo, J.A. and Lorente, M.A., 2004. A record of long- and short-term environmental and climatic change during OAE3: La Luna Formation, Late Cretaceous (Santonian-early Campanian), Venezuela. *Sedimentary Geology*, 170: 85-105.
- Salters, V.J.M. and Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5(5): Q05004, doi:10.1029/2003GC000597.
- Saunders, J.B., Bernouilli, D. and Martin-Kaye, P.H.A., 1985. Late Eocene deep-water clastics in Grenada, West Indies. *Eclogae geologicae Helvetiae*, 78(3): 469-485.
- Schlanger, S.O. and Jenkyns, H.C., 1976. Cretaceous anoxic events: causes and consequences. *Geology Mijnbouw*, 55: 179-184.
- Schmitz, B., 1987. Barium, equatorial high productivity, and the northward wandering of the Indian continent. *Paleoceanography*, 2: 63-67.

- Shimoda, G., Tatsumi, Y., Nohda, S., Ishizaka, K. and Jahn, B.M., 1998. Setouchi high-Mg andesites revisited: geochemical evidence for melting of subducting sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998: 479-492.
- Sigmarsson, O., Condomines, O., Morris, J.D. and Harmon, R.S., 1990. Uranium and <sup>10</sup>Be enrichments by fluids in Andean magmas. *Nature*, 346: 163-165.
- Smith, T.E., Thirlwall, M.F. and Macpherson, C.G., 1996. Trace element and isotopic geochemistry of the Volcanic rocks of Bequia, Grenadine islands, Lesser Antilles arc: a study of subduction enrichment and intra-crustal contamination. *Journal of Petrology*, 37(1): 117-143.
- Speed, R.C. et al., 1984. Lesser Antilles arc and adjacent terranes, Atlas 10, Ocean Margin drilling Program, Regional Atlas Series: Marine Science International, Woods Hole, Massachusetts, 27 sheets pp.
- Staudigel, H., Doyle, P. and Zindler, A., 1985. Sr and Nd isotope systematics in fish teeth. *Earth and Planetary Science Letters*, 76: 45-56.
- Stephan, J.F. et al., 1990. Paleogeodynamic maps of the Caribbean: 14 steps from Lias to Present. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 6: 915-919.
- Sun, S.S. and McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes, *Magmatism in the Ocean basins*. Geological society London special publisher, London, pp. 313-345.

## T

---

- Tatsumi, Y. and Eggins, S.M., 1995. *Subduction Zone Magmatism*. Blackwell, Cambridge, 211 pp.
- Tatsumi, Y., Hamilton, D.L. and Nesbitt, R.W., 1986. Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: evidence from high-pressure experiments and natural rocks. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 29: 293-309.
- Thirlwall, M.F., 2000. Inter-laboratory and other errors in Pb isotope analyses investigated using a <sup>207</sup>Pb–<sup>204</sup>Pb double spike. *Chemical Geology*, 163: 299-322.
- Thirlwall, M.F. and Graham, A.M., 1984. Evolution of the high-Ca, high-Sr C-series basalts from Grenada, Lesser Antilles: the effects of intra-crustal contamination. *Journal of the Geological Society of London*, 141(427-445).
- Thirlwall, M.F., Graham, A.M., Arculus, R.J., Harmon, R.S. and Macpherson, C.G., 1996. Resolution of the effects of crustal assimilation, sediment subduction, and fluid transport in island arc magmas: Pb-Sr-Nd-O isotope geochemistry of Grenada, Lesser Antilles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(23): 4785-4810.
- Torres, M.E., Brumsack, H.J., Bohrmann, G. and Emeis, K.C., 1996. Barite fronts in continental margin sediments: a new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts. *Chemical Geology*, 127: 125-139.
- Toyoda, K., Nakamura, Y. and Masuda, A., 1990. Rare earth elements of Pacific pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1093-1103.
- Trotter, J.A. and Eggins, S.M., 2006. Chemical systematics of conodont apatite determined by laser ablation ICPMS. *Chemical Geology*, 233: 196-216.
- Turner, S. et al., 1996. U-series isotopes and destructive plate margin magma genesis in the Lesser Antilles. *Earth and Planetary Science Letters*, 142: 191-207.

## V

---

- VanSoest, M.C., Hilton, D.R. and Kreulen, R., 1998. Tracing crustal and slab contributions to arc magmatism in the lesser Antilles island arc using helium and carbon relationships in geothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 3323-3335.
- VanSoest, M.C., Hilton, D.R., Macpherson, C.G. and Matthey, D.P., 2002. Resolving sediment subduction and crustal contamination in the Lesser Antilles island arc: a combined He-O-Sr isotope approach. *Journal of Petrology*, 43(1): 143-170.
- Vervoort, J.D., Patchett, P.J., Blichert-Toft, J. and Albarède, F., 1999. Relationships between Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systems in the global sedimentary system. *Earth and Planetary Science Letters*, 168: 79-99.
- Vidal, P., Kerneizon, M.L.G.d., Maury, R.C., Dupré, B. and White, W.M., 1991. Large role of sediments in the genesis of some Lesser Antilles an dacites (Soufrière, St Lucia): isotopic constraints. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 162(6): 993-1002.
- Vlastélic, I., Carpentier, M. and Lewin, E., 2005. Miocene climate change recorded in the chemical and isotopic (Pb, Nd, Hf) signature of the Southern Ocean sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 6(1): Q03003, doi:10.1029/2004GC000819.
- Von Huene, R. and Scholl, D.W., 1991. Observations at convergent margins concerning sediment subduction, subduction erosion, and the growth of continental crust. *Reviews of Geophysics*, 29: 279-316.
- Von Rad, U. and Rösch, H., 1972. Mineralogy and origin of clay minerals, silica and authigenic silicates in the Leg 14 sediments. In: D.E. Hayes and A.C. Pimm (Editors), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 14*. U.S. Government Printing Office, Washington, pp. 727-751.

## W

---

- Weis, D. et al., 2006. High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7: Q08006, doi:10.1029/2006GC001283.
- Weis, D., Kieffer, B., Maerschalk, C., Pretorius, W. and Barling, J., 2005. High-precision Pb-Sr-Nd-Hf isotopic characterization of USGS BHVO-1 and BHVO-2 reference materials. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 6(2): Q02002, doi:10.1029/2004GC000852.
- Westbrook, G.K., 1975. The structure of the crust and upper mantle in the region of Barbados and the Lesser Antilles. *Royal Astronomical Society Geophysical Journal*, 43: 201-242.
- Westbrook, G.K., 1982. The Barbados Ridge Complex: tectonics of a mature forearc system. *Geological society of London, Special Publication*, 10: 275-290.
- Westbrook, G.K., Ladd, J.W., Buhl, P., Bangs, N. and Tiley, G.J., 1988. Cross section of an accretionary wedge: Barbados ridge complex. *Geology*, 16: 631-635.
- Westbrook, G.K., Mascle, A. and Biju-Duval, B., 1984. Geophysics and the structure of Lesser Antilles Forearc. In: B. Biju-Duval and J.C. Moore (Editors), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Program 78A*. U.S. Government Printing Office, Washington, pp. 23-28.
- Westbrook, G.K. and Smith, M.J., 1983. Long décollements and mud volcanoes: evidence from the Barbados Ridge Complex for the role of high pore-fluid pressure in the development of an accretionary complex. *Geology*, 11: 279-283.

- Westbrook, G.K., Smith, M.J., Peacock, J.H. and Poulter, M.J., 1982. Extensive underthrusting of undeformed sediment beneath the accretionary complex of the Lesser Antilles subduction zone. *Nature*, 300: 625-628.
- Westercamp, D., Andreieff, P., Bouysse, P., Mascle, A. and Baubron, J.C., 1985. The Grenadines, southern Lesser Antilles I: stratigraphy and volcano-structural evolution. In: A. Mascle (Editor), *Géodynamique des Caraïbes*. Technip, Paris, pp. 109-118.
- White, W.M., Albarède, F. and Télouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical geology*, 167: 257-270.
- White, W.M. and Dupré, B., 1986. Sediment subduction and magma genesis in the Lesser Antilles: isotopic and trace element constraints. *Journal of geophysical research*, 91(B6): 5927-5941.
- White, W.M., Dupré, B. and Vidal, P., 1985. Isotope and trace element geochemistry of sediments from the Barbados Ridge-Demerara Plain region, Atlantic ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1875-1886.
- White, W.M., Patchett, P.J. and Ben Othman, D., 1986. Hf isotope ratios of marine sediments and Mn nodules: evidence for a mantle source of Hf in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 79: 46-58.
- White, W.M. and Patchett, P.J., 1984. Hf-Nd-Sr isotopes and incompatible element abundances in island arcs: implications for magma origins and crust-mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 67: 167-185.
- Wilson, S.A., 1997. Data compilation for USGS reference material BHVO-2, Hawaiian Basalt. USGS Open File Report.
- Woodhead, J.D., Hergt, J.M., Davidson, J.P. and Eggins, S.M., 2001. Hafnium isotope evidence for 'conservative' element mobility during subduction zone processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 192(3): 331.
- Wright, A., 1984. Sediment distribution and depositional processes operating in the Lesser Antilles intraoceanic island arc, eastern Caribbean. In: B. Biju-Duval and J.C. Moore (Editors), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Program 78A*. U.S. Government Printing Office, Washington, pp. 301-324.
- Wright, J., Seymour, R.S. and Shaw, H.F., 1984. REE and Nd isotopes in conodont apatite: variations with geological age and depositional environment. *Geological Society of America Special Paper*, 196: 325-340.

## Z

---

- Zack, T., Kronz, A., Foley, S.F. and Rivers, T., 2002. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists. *Chemical Geology*, 184: 97-122.
- Zartman, R.E. and Haines, S.M., 1988. The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs-A case for bi-directional transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(6): 1327-1339.
- Zhou, L. and Kyte, T., 1992. Sedimentation history of the south pacific pelagic clay province over the last 85 million years inferred from the geochemistry of deep sea drilling project Hole 596. *Paleoceanography*, 7(4): 441-465.



# *Annexes*



***Annexe relative  
au chapitre 1***

*Annexes*

Echantillon	Trou	Carotte	n° de section	Intervalle de prélèvement dans la section (cm)	Profondeur (m)	Unité lithologique
543-1W	543	18	4	15-17	174	3
543-1	543	19	1	97-98	181	4
543-2	543	19	6	73-74	188	4
543-3	543	20	3	99-101	194	4
543-4	543	23	2	73-75	220	4
543-5	543	24	2	78-80	230	4
543-6	543	24	7	24-26	236	4
543-2W	543	25	2	86-88	239	4
543-7	543	26	1	120-122	248	4
543-3W	543	26	4	27-29	251	4
543-4W	543	26	6	114-116	254	5a
543-5W	543	27	2	115-117	259	5a
543-6W	543	28	3	66-68	269	5a
543-7W	543	28	5	66-68	274	5a
543-8	543	29	4	45-47	280	5a
543-9	543	30	4	53-55	290	5a
543-10	543	31	1	76-78	295	5a
543-11	543	32	3	10-12	307	5a
543-12	543	33	2	71-73	315	5b
543-15	543-A	2	1	116-118	333	5b
543-16	543-A	3	2		343	5b
543-17	543-A	4	2	95-97	353	5c
543-18	543-A	5	1	46-49	361	5c
543-19	543-A	5	3	47-49	364	5c
543-20	543-A	6	1	75-77	371	5c
543-21	543-A	7	2	100-102	382	6
543-22	543-A	8	1	116-118	390	6
543-23	543-A	9	1	45-46	399	6
543-24	543-A	10	1	25-27	408	6

**Tableau A-1 :** Localisation des échantillons du site 543 au sein du forage réalisé lors de la mission DSDP 78A. Les carottes sont divisées en « section » de 150 cm, le nombre de sections d'une carotte dépendant bien sûr de sa longueur.

*Annexes*

Echantillon	Trou	Carotte	n° de section	Intervalle de prélèvement dans la section (cm)	Profondeur (m)	Unité lithologique
144-1	144-B	1	2	11.5-13	1.9	1
144-2	144-B	1	5	71-72.5	7.0	1
144-3	144-B	2	2	16.5-18	11.8	1
144-4	144-B	2	5	69.5-71	16.8	1
144-5	144-A	1	2	11.5-14	21.6	1
144-6	144-A	1	4	70.5-72	25.2	1
144-7	144-B	3	2	71.5-73	29.2	1
144-8	144-B	3	5	70.5-72	33.7	1
144-9	144-A	2	2	79-80.5	40.5	1
144-10	144-A	2	5	68.5-69.5	44.9	1
144-11	144	1	1	120.5-121.5	58.2	1
144-12	144	1	4	98-99	62.5	1
144-13	144	1	6	71-72	65.2	1
144-14	144	2	3	92-95	107.9	1
144-15	144	2	5	93-95	110.9	1
144-16	144-A	3	1	79-80	141.0	2
144-17	144-A	3	3	25-26	143.4	2
144-18	144-A	3	3	125-126	144.4	2
144-19	144-A	3	6	77-79	148.4	2
144-20	144	3	1	120-121	163.2	2
144-21	144	3	2	110-113	164.6	2
144-22	144-A	4	1	140-144	172.4	2
144-23	144-A	4	2	94-97	173.4	2
144-24	144-A	5	1	108-109	181.1	3
144-25	144-A	5	1	119-124	181.2	3
144-26	144-A	5	cc	0-1	181.5	3
144-27	144-A	6	1	90-93	189.9	3
144-28	144-A	6	1	125-130	190.3	3
144-29	144	4	2	60-64	215.1	3
144-30	144	4	3	64-68	216.6	3
144-31	144	5	1	14-16	264.1	4
144-32	144	5	1	123-125	265.2	4
144-33	144	6	1	46-48	295.5	5
144-34	144	7	1	80-82	298.8	5
144-35	144	7	1	125-130	299.3	5
144-36	144	8	2	54-57	326.0	5
144-37	144	8	3	20-25	327.2	5
144-38	144	8	3	130-135	328.3	5

**Tableau A-2 :** Localisation des échantillons du site 144 au sein du forage réalisé lors de la mission DSDP 144.

***Annexe relative  
au chapitre 3***

Annexes

	Li	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	Hf	Ta	Pb	Th	
<b>Li</b>	1.00																									
<b>La</b>	0.84	1.00																								
<b>Ce</b>	0.90	0.97	1.00																							
<b>Pr</b>	0.88	0.99	0.99	1.00																						
<b>Nd</b>	0.88	0.98	0.99	1.00	1.00																					
<b>Sm</b>	0.88	0.98	0.99	0.99	1.00	1.00																				
<b>Eu</b>	0.87	0.92	0.95	0.95	0.96	0.97	1.00																			
<b>Gd</b>	0.86	0.97	0.97	0.98	0.99	0.99	0.97	1.00																		
<b>Tb</b>	0.86	0.95	0.96	0.97	0.98	0.99	0.98	1.00	1.00																	
<b>Dy</b>	0.85	0.94	0.95	0.96	0.97	0.98	0.97	0.99	1.00	1.00																
<b>Ho</b>	0.82	0.93	0.93	0.94	0.96	0.96	0.96	0.99	0.99	1.00	1.00															
<b>Er</b>	0.81	0.93	0.92	0.94	0.95	0.96	0.95	0.98	0.99	0.99	1.00	1.00														
<b>Yb</b>	0.80	0.92	0.91	0.92	0.94	0.94	0.94	0.97	0.98	0.99	0.99	0.99	1.00													
<b>Lu</b>	0.78	0.91	0.90	0.91	0.92	0.93	0.93	0.96	0.97	0.98	0.99	0.99	1.00	1.00												
<b>Rb</b>	0.89	0.95	0.98	0.97	0.96	0.95	0.92	0.93	0.93	0.91	0.89	0.89	0.88	0.86	1.00											
<b>Sr</b>	-0.46	-0.31	-0.40	-0.34	-0.36	-0.38	-0.46	-0.39	-0.43	-0.43	-0.43	-0.45	-0.47	-0.46	-0.43	1.00										
<b>Y</b>	0.62	0.85	0.77	0.81	0.83	0.83	0.81	0.87	0.88	0.89	0.92	0.93	0.93	0.94	0.74	-0.30	1.00									
<b>Zr</b>	0.67	0.59	0.68	0.64	0.66	0.67	0.77	0.69	0.72	0.73	0.71	0.71	0.75	0.74	0.62	-0.62	0.54	1.00								
<b>Nb</b>	0.86	0.85	0.93	0.90	0.90	0.91	0.93	0.90	0.91	0.90	0.88	0.87	0.89	0.87	0.89	-0.55	0.68	0.89	1.00							
<b>Cs</b>	0.84	0.90	0.90	0.90	0.88	0.87	0.78	0.82	0.80	0.77	0.74	0.74	0.72	0.69	0.94	-0.33	0.59	0.42	0.77	1.00						
<b>Ba</b>	-0.09	-0.09	-0.06	-0.08	-0.07	-0.07	0.09	-0.07	-0.06	-0.05	-0.08	-0.07	-0.08	-0.06	-0.04	-0.04	-0.07	0.04	-0.03	-0.13	1.00					
<b>Hf</b>	0.68	0.59	0.69	0.64	0.66	0.68	0.77	0.70	0.73	0.73	0.72	0.71	0.75	0.74	0.62	-0.64	0.54	1.00	0.89	0.43	0.01	1.00				
<b>Ta</b>	0.90	0.89	0.95	0.93	0.93	0.94	0.95	0.93	0.94	0.93	0.91	0.90	0.91	0.89	0.92	-0.57	0.71	0.86	1.00	0.80	-0.05	0.87	1.00			
<b>Pb</b>	0.85	0.87	0.86	0.86	0.85	0.84	0.77	0.81	0.80	0.78	0.77	0.77	0.75	0.74	0.88	-0.37	0.65	0.43	0.73	0.91	-0.15	0.45	0.77	1.00		
<b>Th</b>	0.82	0.97	0.96	0.96	0.95	0.94	0.85	0.90	0.88	0.86	0.84	0.83	0.82	0.80	0.94	-0.24	0.72	0.53	0.83	0.93	-0.08	0.53	0.86	0.87	1.00	
<b>U</b>	-0.30	-0.29	-0.37	-0.36	-0.35	-0.34	-0.34	-0.31	-0.29	-0.27	-0.22	-0.18	-0.19	-0.15	-0.33	-0.23	-0.03	-0.29	-0.38	-0.24	-0.15	-0.27	-0.33	-0.05	-0.40	

Tableau A-3 : Coefficients de corrélation de Pearson entre les concentrations en éléments traces des sédiments du site 144 (n=38)

*Annexes*

	Li	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	Hf	Ta	Pb	Th	U	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	
<b>Li</b>	1.00																									
<b>Rb</b>	0.43	1.00																								
<b>Sr</b>	-0.43	-0.24	1.00																							
<b>Y</b>	-0.21	0.06	0.35	1.00																						
<b>Zr</b>	0.74	0.71	-0.54	-0.10	1.00																					
<b>Nb</b>	0.71	0.74	-0.51	-0.18	0.90	1.00																				
<b>Cs</b>	0.77	0.78	-0.37	-0.17	0.86	0.84	1.00																			
<b>Ba</b>	0.58	0.70	-0.20	0.01	0.71	0.68	0.79	1.00																		
<b>Hf</b>	0.76	0.65	-0.52	-0.09	0.94	0.83	0.87	0.73	1.00																	
<b>Ta</b>	0.73	0.73	-0.47	-0.18	0.88	0.97	0.87	0.68	0.88	1.00																
<b>Pb</b>	0.24	0.53	-0.15	0.10	0.47	0.52	0.46	0.43	0.56	0.60	1.00															
<b>Th</b>	0.63	0.73	-0.27	0.00	0.70	0.86	0.74	0.63	0.69	0.88	0.46	1.00														
<b>U</b>	0.77	0.57	-0.45	-0.21	0.76	0.78	0.88	0.64	0.78	0.80	0.24	0.77	1.00													
<b>La</b>	0.11	0.51	0.33	0.55	0.22	0.33	0.28	0.28	0.29	0.40	0.63	0.54	0.12	1.00												
<b>Ce</b>	0.32	0.46	-0.10	0.51	0.42	0.55	0.35	0.27	0.47	0.59	0.52	0.73	0.37	0.77	1.00											
<b>Pr</b>	-0.03	0.39	0.45	0.68	0.04	0.11	0.11	0.20	0.13	0.19	0.51	0.37	-0.05	0.94	0.71	1.00										
<b>Nd</b>	-0.09	0.32	0.50	0.72	-0.02	0.03	0.04	0.16	0.07	0.10	0.47	0.29	-0.12	0.91	0.67	0.99	1.00									
<b>Sm</b>	-0.13	0.23	0.53	0.76	-0.10	-0.07	-0.03	0.11	0.00	0.00	0.39	0.18	-0.20	0.84	0.61	0.97	0.99	1.00								
<b>Eu</b>	-0.19	0.13	0.57	0.79	-0.18	-0.18	-0.13	0.04	-0.08	-0.12	0.29	0.08	-0.26	0.76	0.55	0.93	0.96	0.99	1.00							
<b>Gd</b>	-0.21	0.13	0.54	0.83	-0.17	-0.19	-0.13	0.04	-0.07	-0.12	0.29	0.07	-0.26	0.76	0.56	0.92	0.95	0.98	0.99	1.00						
<b>Tb</b>	-0.21	0.10	0.52	0.86	-0.18	-0.21	-0.15	0.03	-0.08	-0.14	0.26	0.05	-0.28	0.73	0.56	0.90	0.94	0.97	0.99	1.00	1.00					
<b>Dy</b>	-0.22	0.07	0.50	0.89	-0.18	-0.22	-0.16	0.02	-0.07	-0.16	0.24	0.02	-0.27	0.69	0.54	0.87	0.91	0.95	0.97	0.99	0.99	1.00				
<b>Ho</b>	-0.20	0.05	0.44	0.93	-0.15	-0.21	-0.15	0.03	-0.05	-0.16	0.23	0.02	-0.24	0.66	0.55	0.83	0.87	0.91	0.94	0.96	0.98	0.99	1.00			
<b>Er</b>	-0.16	0.05	0.42	0.94	-0.11	-0.18	-0.10	0.05	-0.01	-0.13	0.21	0.05	-0.18	0.65	0.57	0.81	0.84	0.88	0.91	0.94	0.95	0.98	0.99	1.00		
<b>Yb</b>	-0.07	0.13	0.30	0.92	0.02	-0.07	0.02	0.17	0.12	-0.02	0.29	0.13	-0.07	0.65	0.60	0.77	0.80	0.83	0.85	0.89	0.90	0.93	0.96	0.98	1.00	
<b>Lu</b>	-0.06	0.13	0.22	0.92	0.05	-0.06	0.04	0.19	0.15	-0.01	0.28	0.13	-0.03	0.59	0.59	0.71	0.74	0.77	0.79	0.83	0.85	0.89	0.93	0.95	0.99	

**Tableau A-4 : Coefficients de corrélation de Pearson entre les concentrations en éléments traces des sédiments du site 543 (n=29)**

*Annexes*

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF	Li	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	
SiO <sub>2</sub>	1.00																	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.65	1.00																
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.61	0.87	1.00															
MnO	0.16	0.36	0.55	1.00														
MgO	0.08	0.28	0.34	0.42	1.00													
CaO	-0.92	-0.85	-0.81	-0.33	-0.30	1.00												
Na <sub>2</sub> O	-0.01	0.16	0.15	0.07	0.30	-0.15	1.00											
K <sub>2</sub> O	0.62	0.85	0.78	0.46	0.30	-0.77	0.10	1.00										
TiO <sub>2</sub>	0.78	0.84	0.76	0.20	0.18	-0.84	-0.06	0.75	1.00									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.21	-0.17	-0.13	-0.02	-0.08	0.11	0.04	-0.18	-0.22	1.00								
PF	-0.97	-0.75	-0.71	-0.21	-0.36	0.93	-0.05	-0.71	-0.86	0.33	1.00							
Li	0.51	0.91	0.84	0.36	0.30	-0.74	0.11	0.69	0.71	-0.13	-0.60	1.00						
Rb	0.54	0.88	0.81	0.36	0.29	-0.72	-0.01	0.85	0.77	-0.18	-0.65	0.83	1.00					
Sr	-0.77	-0.74	-0.73	-0.39	-0.36	0.86	-0.02	-0.62	-0.73	0.04	0.79	-0.67	-0.60	1.00				
Y	0.57	0.55	0.68	0.49	0.15	-0.64	0.07	0.62	0.51	0.07	-0.60	0.43	0.50	-0.57	1.00			
Zr	0.80	0.48	0.49	0.10	0.00	-0.69	-0.26	0.48	0.78	-0.21	-0.81	0.33	0.43	-0.59	0.53	1.00		
Nb	0.71	0.88	0.77	0.28	0.21	-0.82	-0.14	0.78	0.88	-0.22	-0.78	0.82	0.88	-0.72	0.51	0.70	1.00	
Cs	0.48	0.93	0.82	0.35	0.27	-0.72	0.13	0.80	0.73	-0.14	-0.59	0.91	0.93	-0.61	0.43	0.33	0.84	
Ba	0.06	-0.18	-0.19	-0.13	-0.15	0.06	-0.12	-0.11	-0.11	-0.10	-0.03	-0.17	-0.12	0.17	-0.17	-0.05	-0.14	
La	0.51	0.80	0.78	0.54	0.28	-0.69	-0.17	0.78	0.66	-0.07	-0.58	0.78	0.86	-0.62	0.69	0.46	0.85	
Ce	0.57	0.87	0.85	0.53	0.31	-0.77	-0.03	0.79	0.69	-0.12	-0.65	0.86	0.84	-0.71	0.65	0.42	0.86	
Pr	0.53	0.68	0.77	0.58	0.23	-0.65	-0.20	0.69	0.61	-0.09	-0.60	0.65	0.73	-0.60	0.81	0.56	0.76	
Nd	0.52	0.62	0.75	0.58	0.21	-0.63	-0.20	0.65	0.58	-0.08	-0.58	0.60	0.67	-0.58	0.83	0.57	0.71	
Sm	0.51	0.78	0.80	0.64	0.32	-0.67	-0.07	0.81	0.65	-0.10	-0.60	0.72	0.79	-0.63	0.83	0.46	0.74	
Eu	0.54	0.55	0.75	0.60	0.20	-0.61	-0.14	0.59	0.55	-0.07	-0.59	0.51	0.57	-0.58	0.88	0.58	0.61	
Gd	0.55	0.56	0.74	0.59	0.19	-0.62	-0.10	0.61	0.55	-0.06	-0.60	0.50	0.57	-0.59	0.92	0.58	0.60	
Tb	0.57	0.57	0.74	0.57	0.19	-0.64	-0.07	0.61	0.56	-0.06	-0.62	0.49	0.55	-0.60	0.93	0.60	0.59	
Dy	0.59	0.56	0.73	0.54	0.17	-0.65	-0.05	0.61	0.57	-0.06	-0.64	0.46	0.52	-0.61	0.95	0.62	0.58	
Ho	0.61	0.57	0.73	0.52	0.16	-0.67	-0.02	0.62	0.58	-0.04	-0.66	0.46	0.52	-0.62	0.96	0.63	0.57	
Er	0.63	0.58	0.72	0.49	0.15	-0.68	0.00	0.61	0.59	-0.04	-0.67	0.45	0.50	-0.63	0.96	0.65	0.57	
Yb	0.65	0.54	0.68	0.42	0.11	-0.67	-0.01	0.57	0.58	-0.04	-0.68	0.40	0.46	-0.61	0.93	0.70	0.55	
Lu	0.66	0.55	0.67	0.41	0.11	-0.68	0.01	0.58	0.59	-0.04	-0.69	0.40	0.46	-0.62	0.94	0.69	0.55	
Hf	0.81	0.51	0.51	0.12	0.00	-0.71	-0.25	0.50	0.79	-0.20	-0.82	0.34	0.44	-0.62	0.55	1.00	0.70	
Ta	0.71	0.87	0.75	0.27	0.20	-0.82	-0.16	0.77	0.88	-0.20	-0.78	0.80	0.86	-0.72	0.52	0.71	0.99	
Pb	0.47	0.85	0.79	0.58	0.34	-0.71	-0.01	0.80	0.65	-0.04	-0.54	0.82	0.82	-0.67	0.53	0.34	0.80	
Th	0.57	0.90	0.79	0.35	0.23	-0.76	-0.04	0.79	0.72	-0.17	-0.65	0.87	0.90	-0.65	0.54	0.45	0.91	
U	0.70	0.61	0.45	-0.05	-0.09	-0.68	-0.14	0.55	0.76	0.18	-0.75	0.39	0.50	-0.60	0.55	0.76	0.68	

**Tableau A- 5 : Coefficients de corrélation de Pearson entre les concentrations en éléments majeurs et traces des sédiments du site 543, du site 144 et de l'île de la Barbade (n=81)**

*Annexes*

	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th
<b>Ba</b>	-0.17	1.00																	
<b>La</b>	0.82	-0.18	1.00																
<b>Ce</b>	0.84	-0.18	0.95	1.00															
<b>Pr</b>	0.67	-0.17	0.94	0.86	1.00														
<b>Nd</b>	0.61	-0.17	0.90	0.82	0.99	1.00													
<b>Sm</b>	0.72	-0.18	0.94	0.90	0.98	0.99	1.00												
<b>Eu</b>	0.49	-0.11	0.80	0.74	0.95	0.97	0.99	1.00											
<b>Gd</b>	0.50	-0.17	0.80	0.73	0.94	0.97	0.98	0.99	1.00										
<b>Tb</b>	0.48	-0.17	0.77	0.72	0.93	0.95	0.97	0.99	1.00	1.00									
<b>Dy</b>	0.46	-0.16	0.74	0.69	0.90	0.93	0.95	0.97	0.99	1.00	1.00								
<b>Ho</b>	0.45	-0.17	0.72	0.68	0.88	0.91	0.92	0.95	0.98	0.99	1.00	1.00							
<b>Er</b>	0.45	-0.17	0.69	0.65	0.85	0.88	0.89	0.93	0.96	0.97	0.99	1.00	1.00						
<b>Yb</b>	0.41	-0.16	0.64	0.59	0.82	0.85	0.85	0.90	0.93	0.95	0.97	0.98	0.99	1.00					
<b>Lu</b>	0.41	-0.16	0.63	0.59	0.80	0.84	0.82	0.89	0.92	0.94	0.96	0.98	0.99	1.00	1.00				
<b>Hf</b>	0.35	-0.07	0.48	0.43	0.58	0.59	0.48	0.60	0.61	0.62	0.65	0.66	0.67	0.72	0.72	1.00			
<b>Ta</b>	0.84	-0.14	0.85	0.85	0.77	0.72	0.74	0.62	0.62	0.61	0.59	0.59	0.58	0.58	0.57	0.72	1.00		
<b>Pb</b>	0.85	-0.19	0.89	0.90	0.78	0.73	0.83	0.62	0.62	0.61	0.57	0.57	0.55	0.50	0.50	0.36	0.81	1.00	
<b>Th</b>	0.91	-0.17	0.92	0.94	0.81	0.75	0.81	0.63	0.63	0.61	0.58	0.58	0.56	0.53	0.53	0.47	0.91	0.88	1.00
<b>U</b>	0.48	-0.10	-0.23	-0.27	-0.22	-0.21	-0.19	-0.21	-0.20	-0.19	-0.18	-0.16	-0.14	-0.12	-0.11	-0.13	-0.22	-0.15	-0.26

**Tableau A- 5 (suite)**

***Annexe « Vercors »***

**Avant propos** : Sandra Nicod a effectué un stage de maîtrise au LGCA en 2001-2002, sous la direction de C. Chauvel et H. Arnaud intitulé « Etude géochimique des sédiments du Valanginien et de l'Hauterivien dans le bassin Vocontien ». Sandra a déterminé les concentrations en éléments traces dans une série de paires marne-calcaire échantillonnée le long de deux coupes dans le Vercors : La Charce et le Col du Rousset. Les concentrations en éléments majeurs avaient été mesurées au CRPG de Nancy. Lors d'une partie de ma première année de thèse, j'ai effectué quelques analyses de rapports isotopiques du Pb, du Nd et de l'Hf sur ces sédiments (selon le même protocole que celui décrit dans le chapitre 2). Les résultats de Sandra couplés aux miens ont été présentés sous forme de poster à la RST de Strasbourg en Septembre 2004. Le poster est joint ici, ainsi que l'ensemble des données, acquises par Sandra Nicod et moi-même, dans le tableau A-6.

Annexes

Samples	209C	209M	222C	222M	243C	243M	254C	254M		
SiO <sub>2</sub> (%)	9.00	14.5	12.4	27.7	9.98	20.8	9.16	15.8		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.50	4.62	2.72	8.86	2.57	6.43	1.69	4.25		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.33	1.73	1.4	2.39	0.94	1.95	0.71	1.39		
MgO	0.75	0.93	0.65	1.09	0.66	0.88	0.57	0.77		
CaO	47.3	41.1	45.4	29.5	46.9	36.1	48.5	41.1		
Na <sub>2</sub> O	< L.D.	0.05	< L.D.	0.08	< L.D.	0.06	< L.D.	0.05		
K <sub>2</sub> O	0.33	0.69	0.39	1.49	0.34	0.97	0.21	0.68		
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.18	0.12	0.38	0.11	0.27	0.07	0.19		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.05	< L.D.	0.05	< L.D.	0.09		
PF	38.6	36.0	37.0	28.3	38.3	32.4	39.0	35.2		
Total	99.9	99.8	100.0	99.8	99.8	99.8	99.9	99.6		
Rb (ppm)	22.4	42.1	24.3	84.5	22.5	58.1	14.5	40.1		
Sr	875	699	829	482	995	612	1097	746		
Y	10.4	11.9	10.4	13.1	9.43	20.5	8.81	18.7		
Zr	21.1	33.5	25.5	64.2	22.3	49.7	16.6	37.4		
Nb	2.88	5.26	3.31	10.1	2.95	7.08	1.96	5.00		
Cs	1.97	3.67	2.09	7.20	1.92	5.09	1.33	3.18		
Ba	54.4	78.5	74.2	246	102	164	93.3	145		
La	8.04	11.7	8.26	18.0	7.45	19.2	6.00	15.2		
Ce	11.5	19.0	12.7	31.4	11.3	29.5	7.88	21.4		
Pr	1.68	2.50	1.69	3.82	1.48	4.09	1.17	3.11		
Nd	6.29	9.25	6.30	14.1	5.53	15.7	4.44	11.9		
Sm	1.26	1.73	1.22	2.55	1.04	2.96	0.840	2.36		
Eu	0.282	0.376	0.247	0.519	0.218	0.647	0.183	0.505		
Gd	1.25	1.71	1.19	2.11	1.08	2.91	0.937	2.42		
Tb	0.187	0.257	0.188	0.311	0.164	0.439	0.138	0.356		
Dy	1.14	1.47	1.15	1.83	1.01	2.65	0.870	2.21		
Ho	0.232	0.312	0.248	0.374	0.219	0.535	0.185	0.455		
Er	0.659	0.871	0.679	1.15	0.629	1.49	0.536	1.31		
Yb	0.541	0.749	0.585	1.15	0.537	1.36	0.449	1.09		
Lu	0.083	0.115	0.089	0.167	0.077	0.202	0.068	0.161		
Hf	0.477	0.798	0.590	1.78	0.502	1.34	0.374	1.00		
Ta	0.167	0.311	0.198	0.632	0.184	0.467	0.115	0.307		
Pb	3.00	5.28	3.44	9.94	2.90	7.74	2.02	5.58		
Th	1.42	2.50	1.63	5.18	1.38	4.25	0.927	2.87		
U	0.680	1.05	0.675	1.89	0.925	2.84	0.645	1.80		
			<b>222C</b>	<b>222M</b>	<b>243C</b>	<b>243M</b>	<b>243M DD</b>	<b>254C</b>	<b>254C DR</b>	<b>254M</b>
<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd			0.512113	0.512083	0.512146	0.512087		0.512097	0.512111	0.512117
± 2 σ			0.000006	0.000005	0.000007	0.000005		0.000007	0.000011	0.000005
( <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd) <sub>i</sub>			0.512009	0.511987	0.512046	0.511986		0.511995	0.512010	0.512011
<sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf			0.282483	0.282524				0.282490		0.282485
± 2 σ			0.000005	0.000007				0.000013		0.000009
( <sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf) <sub>i</sub>			0.282427	0.282488				0.282420		0.282426
<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb			18.8885	18.8375	19.0653	19.0839	19.0890	19.1055		19.0410
± 2 σ			0.0019	0.0017	0.0056	0.0023	0.0025	0.0039		0.0038
( <sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb) <sub>i</sub>			18.6221	18.5791	18.6303	18.5827	18.5877	18.6693		18.6015
<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb			15.6510	15.6511	15.6660	15.6703	15.6747	15.6672		15.6684
± 2 σ			0.0017	0.0014	0.0047	0.0021	0.0025	0.0128		0.0033
( <sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb) <sub>i</sub>			15.6380	15.6385	15.6448	15.6459	15.6502	15.6459		15.6470
<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb			38.784	38.792	38.820	38.836	38.848	38.838		38.826
± 2 σ			0.005	0.004	0.012	0.005	0.005	0.007		0.009
( <sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb) <sub>i</sub>			38.574	38.561	38.607	38.591	38.603	38.632		38.597

Tableau A-6 : Concentrations en éléments majeurs et traces, et compositions isotopiques des marnes (M) et calcaires (C) des coupes du col du Rousset et de la Charce (Vercors). DD pour « duplicate dissolution » et DR pour « duplicate run »

Annexes

samples	265C	265M	274C	274M	287C	287M	195C	195M	232C
SiO <sub>2</sub> (%)	8.13	16.3	7.01	25.2	5.68	20.3	15.8	25.6	11.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.71	4.66	1.75	9.17	1.33	6.68	1.45	4.02	2.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.62	1.46	0.59	2.12	0.57	1.81	0.58	1.34	0.94
MgO	0.50	0.79	0.55	0.98	0.60	0.95	0.48	0.72	0.55
CaO	49.6	40.6	49.1	31.1	50.6	36.2	44.8	36.2	46.6
Na <sub>2</sub> O	< L.D.	0.07	< L.D.	0.08	< L.D.	0.08	< L.D.	0.06	< L.D.
K <sub>2</sub> O	0.22	0.72	0.22	1.44	0.15	1.01	0.19	0.63	0.28
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.21	0.06	0.36	0.05	0.28	0.06	0.20	0.07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< L.D.	0.05	< L.D.	0.08	< L.D.	0.08	< L.D.	0.07	< L.D.
PF	39.4	34.9	39.8	29.3	40.9	32.5	36.5	30.9	38.0
Total	100.3	99.8	99.1	99.9	99.9	99.9	99.8	99.8	99.8
<b>Rb (ppm)</b>	14.6	44.1	16.4	91.4	11.1	66.2	12.9	36.1	16.0
<b>Sr</b>	990	792	1067	517	1426	811	996	659	1055
<b>Y</b>	8.06	19.0	8.55	19.4	9.44	24.3	9.40	18.3	6.70
<b>Zr</b>	15.0	40.0	13.6	63.8	13.4	52.3	20.7	47.0	16.8
<b>Nb</b>	1.90	5.82	1.71	9.74	1.57	7.91	1.95	5.52	2.16
<b>Cs</b>	1.21	3.54	6.45	8.27	0.977	5.83	0.978	2.72	1.23
<b>Ba</b>	92.2	121	71.0	216	123	162	41.2	95.2	53.7
<b>La</b>	5.67	14.8	5.09	20.6	5.59	21.3	6.41	14.7	5.32
<b>Ce</b>	7.20	20.9	6.45	32.7	6.38	28.4	8.62	22.3	8.24
<b>Pr</b>	1.07	2.93	0.911	4.25	1.03	4.14	1.24	3.10	1.10
<b>Nd</b>	4.20	10.9	3.41	15.8	3.99	15.8	4.73	12.0	4.03
<b>Sm</b>	0.774	2.12	0.648	2.95	0.773	3.02	0.953	2.34	0.828
<b>Eu</b>	0.167	0.454	0.146	0.597	0.173	0.637	0.205	0.494	0.175
<b>Gd</b>	0.835	2.26	0.717	2.65	0.892	2.94	0.947	2.22	0.779
<b>Tb</b>	0.128	0.331	0.110	0.412	0.133	0.438	0.146	0.345	0.121
<b>Dy</b>	0.790	1.96	0.707	2.43	0.850	2.60	0.920	2.04	0.749
<b>Ho</b>	0.181	0.436	0.159	0.502	0.188	0.557	0.206	0.447	0.160
<b>Er</b>	0.513	1.22	0.454	1.47	0.541	1.59	0.612	1.23	0.463
<b>Yb</b>	0.444	1.09	0.395	1.40	0.473	1.45	0.534	1.15	0.404
<b>Lu</b>	0.065	0.168	0.061	0.213	0.071	0.217	0.080	0.176	0.061
<b>Hf</b>	0.331	0.899	0.266	1.57	0.286	1.19	0.480	1.12	0.410
<b>Ta</b>	0.112	0.325	0.084	0.577	0.096	0.431	0.114	0.308	0.131
<b>Pb</b>	1.97	5.54	1.53	10.5	2.10	9.05	2.01	5.88	2.42
<b>Th</b>	1.01	2.69	0.754	4.98	0.833	4.07	1.02	3.04	1.15
<b>U</b>	0.969	2.32	0.457	3.55	0.506	2.02	0.791	2.10	0.557
							<b>195C</b>	<b>195M</b>	<b>232C</b>
<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd							0.512120	0.512099	0.512137
± 2 σ							0.000007	0.000007	0.000007
( <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd) <sub>i</sub>							0.512013	0.511995	0.512027
<sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf							0.282400	0.282389	0.282423
± 2 σ							0.000007	0.000013	0.000023
( <sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf) <sub>i</sub>							0.282338	0.282330	0.282369
<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb							19.2264	19.1861	18.9328
± 2 σ							0.0044	0.0017	0.0020
( <sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb) <sub>i</sub>							18.6881	18.6990	18.6199
<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb							15.6706	15.6750	15.6568
± 2 σ							0.0036	0.0014	0.0033
( <sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb) <sub>i</sub>							15.6443	15.6513	15.6415
<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb							38.835	38.849	38.804
± 2 σ							0.009	0.004	0.005
( <sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb) <sub>i</sub>							38.607	38.617	38.593

Tableau A-6 (suite)

Annexes

samples	232M	269C	269M	283M	320C	320M	330C	
SiO <sub>2</sub> (%)	28.1	12.7	33.0	31.2	14.7	35.1	11.4	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.89	2.68	8.95	9.61	1.78	8.35	1.55	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.06	0.98	2.83	2.78	0.69	2.16	0.64	
MgO	0.94	0.61	1.04	1.21	0.56	0.93	0.60	
CaO	29.8	45.2	25.9	27.0	45.4	26.1	47.1	
Na <sub>2</sub> O	0.07	< L.D.	0.10	0.12	< L.D.	0.09	< L.D.	
K <sub>2</sub> O	1.43	0.38	1.48	1.47	0.24	1.28	0.21	
TiO <sub>2</sub>	0.38	0.11	0.39	0.42	0.07	0.39	0.06	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	< L.D.	0.08	0.09	< L.D.	0.11	< L.D.	
PF	28.1	37.2	26.1	26.5	36.7	25.4	38.2	
Total	99.8	99.8	99.9	100.4	100.1	99.9	99.8	
<b>Rb (ppm)</b>	71.5	25.2	75.3	74.0	14.4	64.1	15.3	
Sr	486	1289	523	750	1697	606	2074	
Y	19.1	8.55	19.8	18.6	7.15	20.6	7.71	
Zr	63.3	26.5	68.6	71.4	18.6	65.6	18.4	
Nb	9.05	3.43	9.47	10.1	2.04	8.87	2.16	
Cs	5.82	1.83	5.31	5.71	1.10	8.18	1.21	
Ba	171	141	187	238	53.1	182	56.7	
La	19.9	7.54	21.4	21.8	5.58	21.1	5.84	
Ce	34.3	12.26	38.8	39.9	8.52	36.0	8.19	
Pr	4.38	1.57	4.80	4.93	1.19	4.62	1.13	
Nd	16.6	5.79	17.8	18.2	4.43	17.4	4.15	
Sm	3.17	1.10	3.41	3.57	0.911	3.43	0.788	
Eu	0.669	0.238	0.701	0.710	0.182	0.701	0.180	
Gd	2.86	1.07	3.04	3.07	0.831	3.07	0.863	
Tb	0.452	0.162	0.474	0.466	0.134	0.486	0.126	
Dy	2.69	0.930	2.70	2.65	0.785	2.85	0.737	
Ho	0.569	0.197	0.572	0.544	0.170	0.596	0.154	
Er	1.59	0.567	1.54	1.59	0.496	1.69	0.457	
Yb	1.52	0.493	1.50	1.43	0.444	1.60	0.352	
Lu	0.230	0.074	0.225	0.212	0.065	0.248	0.057	
Hf	1.73	0.529	1.71	1.82	0.445	1.76	0.342	
Ta	0.599	0.175	0.571	0.627	0.128	0.594	0.099	
Pb	11.5	3.40	13.9	11.5	2.54	10.0	2.31	
Th	5.82	1.64	5.67	5.98	1.12	5.87	0.895	
U	2.37	0.792	2.94	2.58	0.635	2.47	0.723	
	<b>232M</b>	<b>232M DD</b>	<b>232M DR</b>	<b>269C</b>	<b>269M</b>	<b>269M DR</b>	<b>320C</b>	<b>320M</b>
<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	0.512092		0.512076	0.512121	0.512082		0.512084	0.512078
± 2 σ	0.000007		0.000008	0.000008	0.000008		0.000006	0.000006
( <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd) <sub>i</sub>	0.511990		0.511974	0.512019	0.511980		0.511974	0.511973
<sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf	0.282474			0.282481	0.282473		0.282402	0.282476
± 2 σ	0.000014			0.000010	0.000006		0.000015	0.000012
( <sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf) <sub>i</sub>	0.282425			0.282432	0.282425		0.282351	0.282423
<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	18.8740	18.8770	18.8728	18.9416	18.8865	18.8892	18.9881	18.9348
± 2 σ	0.0023	0.0022	0.0031	0.0029	0.0016	0.0021	0.0029	0.0021
( <sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb) <sub>i</sub>	18.5923	18.5952	18.5911	18.6249	18.5983	18.6010	18.6481	18.6000
<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	15.6563	15.6611	15.6551	15.6643	15.6565	15.6594	15.6616	15.6609
± 2 σ	0.0022	0.0016	0.0025	0.0023	0.0014	0.0018	0.0025	0.0017
( <sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb) <sub>i</sub>	15.6426	15.6474	15.6414	15.6489	15.6425	15.6453	15.6451	15.6446
<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	38.802	38.811	38.795	38.815	38.767	38.772	38.809	38.820
± 2 σ	0.006	0.004	0.007	0.006	0.004	0.005	0.007	0.004
( <sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb) <sub>i</sub>	38.576	38.585	38.569	38.601	38.585	38.591	38.613	38.559

Tableau A-6 (suite et fin)

***Annexe « Publication scientifique »***



# Miocene climate change recorded in the chemical and isotopic (Pb, Nd, Hf) signature of Southern Ocean sediments

Ivan Vlastélic, Marion Carpentier, and Éric Lewin

Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, 1381 Rue de la Piscine, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France  
(ivan.vlastelic@ujf-grenoble.fr)

[1] The Middle Miocene transition from carbonate to biosilica sedimentation at DSDP site 266 (Australian-Antarctic basin) reflects a global transition toward a colder climate. The  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ,  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ , and Al/Ti of bulk sediments display systematic, coupled variations through time, which have been attributed to a change of the detrital source. This change could correspond to a reduction of input from the Antarctic continent, an increase of input from the Kerguelen volcanic province, or both. Mixing models based on Nd isotopes and Al/Ti suggest a 30–40% reduction of Antarctic input and an equivalent increase of Kerguelen input during the Miocene. Reduction of Antarctic input may result from the formation of a stable East Antarctic ice sheet. Consistently, Pb isotopes and trace element systematics suggest a change of weathering style during the Miocene, with an increase in physical weathering, or a reduction of chemical weathering, after 15 Ma. Increase of Kerguelen input may reflect the initiation, or enhancement, of the Antarctic Circumpolar Current (ACC), thus raising the possibility of a simultaneous onset of North Atlantic Deep Water production and the ACC during the Middle Miocene. In addition, large geochemical oscillations occurred during the Pliocene, possibly reflecting fluctuation in strength of the ACC or, alternatively, periods of instability of the Antarctic ice sheet.

**Components:** 10,160 words, 15 figures, 3 tables.

**Keywords:** Antarctic; climate change; Miocene; radiogenic isotopes; sediments.

**Index Terms:** 1065 Geochemistry: Major and trace element geochemistry; 1040 Geochemistry: Radiogenic isotope geochemistry; 1051 Geochemistry: Sedimentary geochemistry; 4999 Paleoceanography: General or miscellaneous.

**Received** 18 August 2004; **Revised** 6 December 2004; **Accepted** 14 January 2005; **Published** 3 March 2005.

Vlastélic, I., M. Carpentier, and É. Lewin (2005), Miocene climate change recorded in the chemical and isotopic (Pb, Nd, Hf) signature of Southern Ocean sediments, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 6, Q03003, doi:10.1029/2004GC000819.

## 1. Introduction

[2] A major step in the Tertiary transition toward cold polar climate occurred in the middle Miocene [Zachos *et al.*, 2001]. The prevalent view suggests global cooling and development of polar ice sheets as the Antarctic Circumpolar Current (ACC) progressively connected the three main oceanic basins and thermally isolated the Antarctic continent [Shackleton and Kennett, 1975; Kennett, 1977; Miller *et al.*, 1987; Exon *et al.*, 2002]. A change in the geographic distribution of carbonate and biosilica sediments near the middle Miocene may also reflect a major evolution of the global oceanic

circulation toward the present-day thermo-haline circulation driven by high-latitude deepwater production [Woodruff and Savin, 1989]. High-resolution oxygen isotope records reveal that a period of climatic optimum from 17 to 15 Ma (Middle Miocene Climatic Optimum, or MMCO) was followed by a sequence of cooling events from 15 to 12.5 Ma (Middle Miocene Shift, or MMS), which have been related to a major growth of the East Antarctic ice sheet [Flower and Kennett, 1995]. Although there is a general consensus regarding these main features, the connection between the main hydrographic and cryospheric events, as well as the role played by

the different water masses, is still subject to debate. For instance, some authors have suggested that Antarctic glaciation predates the middle Miocene [Matthews and Poore, 1980; Miller *et al.*, 1991; Ehrmann and Mackensen, 1992]. There is also some disagreement regarding the early Miocene deepwater circulation pattern and the role played by plate tectonics in hydrographic changes (see Wright *et al.* [1992] for a synthesis).

[3] The Miocene global change has been essentially studied using stable isotopes (O and C), fossil assemblages and sedimentation patterns. The aim of this paper is to use the geochemical data and radiogenic isotope systematics of abyssal sediments to provide a complementary view on the processes occurring during that period. The signature of long-lived radiogenic isotopes (Nd, Hf, Pb) in marine sediments first reflects the composition of the source regions eroded and the subsequent distribution by oceanic circulation. In addition, sedimentary processes such as grain size-dependent transportation, mineralogical sorting and interaction with seawater influence in a complex manner the isotopic signatures of deep-sea sediments. Taking these processes into account, radiogenic isotopes can be used to constrain the rate of continental weathering as well as paleo-currents or paleoclimates. Analyses of separated size-fractions or separated phases (authigenic or detrital) have been used to distinguish the different signals contained in sediments [Rutberg *et al.*, 2000; Bayon *et al.*, 2002; Piotrowski *et al.*, 2004]. However, when the elements of interest are principally concentrated in the terrigenous fraction, the message delivered by bulk sediment analysis may be sufficiently clear to infer change of detrital sources [Abouchami and Zabel, 2003; this study].

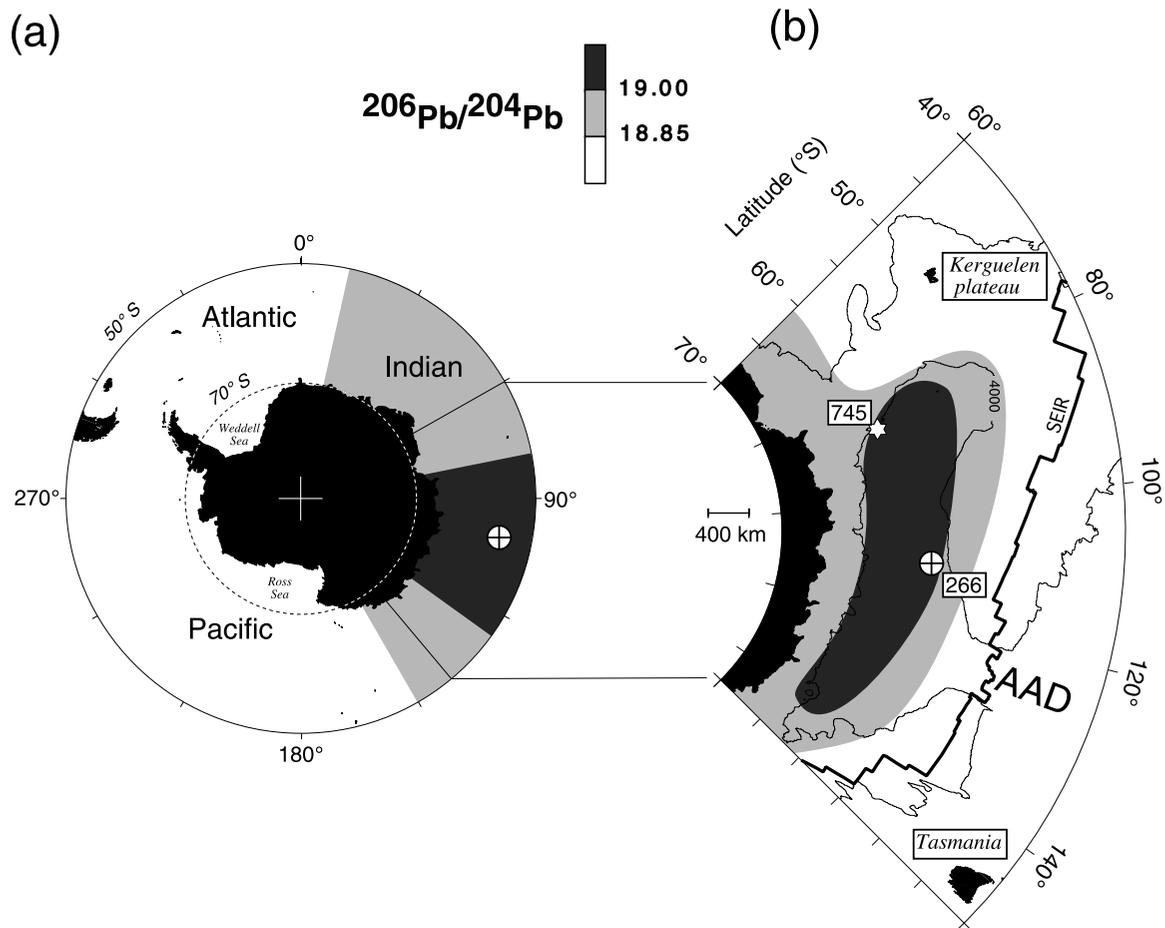
[4] The Circum-Antarctic Ocean is a suitable place for such study because of its key role in controlling global climate and its expected sensitivity to glaciation on the Antarctic continent. The Circum-Antarctic distribution of dissolved Nd and Pb isotopes inferred from the surfaces of Fe-Mn deposits shows a clear provinciality, suggesting that dominant hydrographic processes have persisted over the last  $10^6$  years [Abouchami and Goldstein, 1995; Albarède *et al.*, 1997]. On the other hand, studies of high-resolution sediment cores have revealed systematic changes of elemental provenance in the Southern Ocean that are clearly linked to quaternary glacial-interglacial cycles [Bareille *et al.*, 1994; Rutberg *et al.*, 2000; Walter *et al.*, 2000; Bayon *et al.*, 2003]. For

example, Nd isotopes have been used to suggest a reduced flux of North Atlantic Deep Water (NADW) to the Southern Ocean during glacial periods [Rutberg *et al.*, 2000]. The middle Miocene climate change and related processes could have influenced sediment provenance in the Southern Ocean as well.

[5] Inspection of the literature reveals that few long-term seawater Nd, Hf and Pb isotopic record have been reported for the Southern Ocean. A ferromanganese crust located at 28°S in the south Indian Ocean (crust 109D-C) showed tiny isotopic variations over the last 20 Ma [O'Nions *et al.*, 1998; Piotrowski *et al.*, 2000] suggesting long-term stability of the ACC. More recently, five additional records (from 3 to 10 Ma) on high southern latitude Fe-Mn deposits have been used to infer a "continuous and strong export of NADW" to the Southern Ocean from 14 to 3 Ma and a progressive reduction of that export since the onset of Northern Hemisphere glaciation [Frank *et al.*, 2002]. On the other hand, the provenance of terrigenous sediments deposited in the southern Indian basin (59°36'S) has varied since the late Miocene, possibly reflecting change of Antarctic climate and derived ice sheet stability [Joseph *et al.*, 2002]. The absence of a radiogenic isotope record covering the entire Miocene at high latitudes in the Southern Ocean was one of the motivations of this study.

## 2. Site Selection and Core Description

[6] Site selection took into account two observations: (1) The magnitude of the middle Miocene oxygen isotopic shift is the greatest at higher southern latitudes and at greater depths [Woodruff and Savin, 1991]. (2) The pre-anthropogenic distribution of Pb isotopes inferred from Fe-Mn deposits shows a clear provinciality within the Circum-Antarctic Ocean (Figure 1a) [Abouchami and Goldstein, 1995], the most radiogenic values (indicative of continental origin) being confined to great depths in the Australian-Antarctic basin [Vlastélic *et al.*, 2001] (Figure 1b). Site 266 of DSDP leg 28 (56°24.13'S, 110°06.70'E) is located at great depth (4200 m) in the Australian Antarctic Basin and thus is ideally suited for the purpose of this study. In addition, site 266 provides a continuous sedimentary sequence for the past 23 Ma. The diversity of microfossil groups allows a reliable and relatively precise ( $\pm 1$  Ma) stratigraphy to be established, which was reinforced by a good agreement between the age of basal sediments and that of the basaltic crust inferred from magnetic



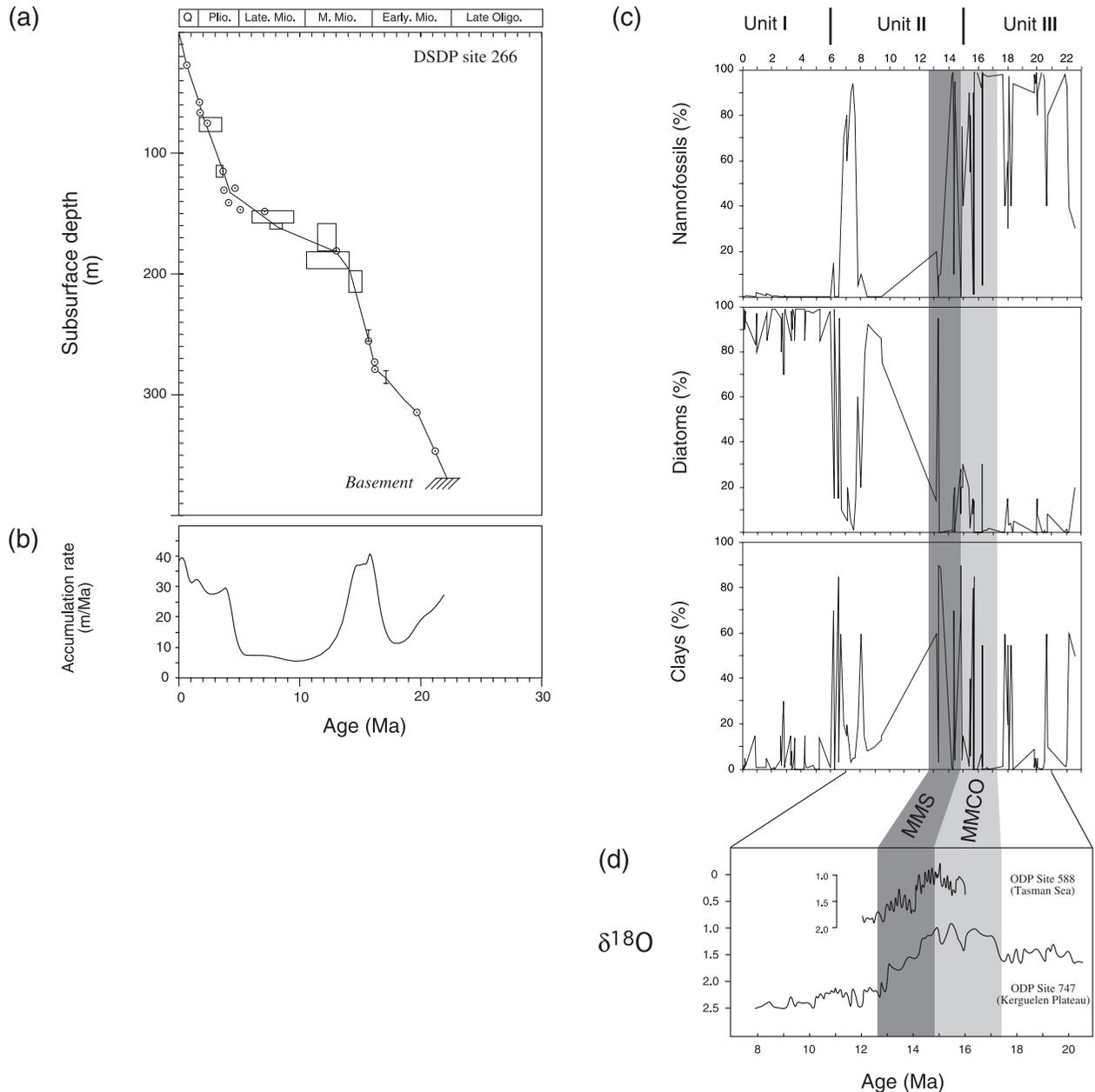
**Figure 1.** Maps of Southern Ocean showing the location of DSDP site 266 (this study) and the nearby ODP site 745. The isotopic composition of natural lead in seawater, as inferred from Fe-Mn deposits [Aouchami and Goldstein, 1995; Vlastélic et al., 2001], is indicated.

anomaly lineations (Figure 2a) [Hayes et al., 1975]. The sedimentation rate ranges from 5 to 40 m/Ma and periods with high accumulation rates (0–4 Ma, 14–16 Ma) can be distinguished from periods of slow deposition (5–14 Ma) (Figure 2b). A transition from dominantly carbonaceous to dominantly biosiliceous sediments occurred at about 15 Ma (Figure 2c). Although such a transition could theoretically reflect the subsidence of the sedimentary pile as it migrated away from the Southeast Indian Ridge, the appearance of ice-rafted debris at that time [Hayes et al., 1975], the correspondence with the oxygen isotopic shift (Figure 2d), and the global occurrence of such a transition at that time (the “silica switch” [Keller and Barron, 1983; Woodruff and Savin, 1989]) all suggest that site 266 lithology has recorded the middle Miocene climate change. In detail, the core can be divided into three units. The uppermost unit (0–6 Ma) is made up of diatomaceous ooze with minor amounts of carbonate and clay; the transitional

unit (6–15 Ma) consists of a mixed sequence of diatom and nanno oozes, and diatom- and nanno-rich clays; the lower unit (15–23 Ma) is dominantly nanno chalks with minor nanno claystones. The biogenic component (nanno-fossils + diatoms) is predominant in units I and III, while the clay fraction is the most abundant in unit II (Figure 2c).

### 3. Samples and Methods

[7] Twenty-two samples regularly spaced along the core were obtained from the ODP repository of the Lamont-Doherty Earth Observatory. Samples were dried for 12 hours at 500°C. Because separation of phases from sediments can be neither rigorously quantitative nor reproducible (in particular like sediments from site 266, whose lithology varies widely), no attempt was made to separate sediment fractions. Instead, our approach consisted of a complete dissolution of the bulk sediment followed



**Figure 2.** Previous results. (a) Age inferred using the indicated microfossil data versus depth at site 266 [from Hayes *et al.*, 1975]. (b) Inferred sedimentation rate. (c) Temporal variations of microfossil abundances at site 266 [from Hayes *et al.*, 1975]. (d) Oxygen isotope time series from nearby sediment cores: ODP site 747 (Kerguelen plateau, data from Wright and Miller [1992]) and ODP site 588 (Tasman Sea, data from Flower and Kennett [1993]). These data are used to identify the Middle Miocene Climatic Optimum (MMCO) from 17 to 15 Ma and the Middle Miocene Shift (MMS) from 15 to 12.5 Ma.

by a full chemical and isotopical characterization. Major elements were quantified by the “Service d’Analyse des Roches et des Minéraux” of the CRPG (Nancy) on an ICP-AES (Jobin-Yvon JY 70) using a lithium metaborate ( $\text{LiBO}_2$ ) fusing technique. For trace elements and isotopic analysis, samples were dissolved in  $\text{HNO}_3$ -HF mixtures (1:5) in Teflon beakers. Complete dissolution was

assured by placing the beakers in steeled-jacked PARR bombs at  $150^\circ\text{C}$  for one week. Trace elements were measured by ICP-MS (VG PQ2+) at LGCA following a new procedure that was set up by Dimitri Ionov during his stay at LGCA. The improvements consist of: (1) diluting each sample in order to have the same elemental charge in the analyzed solutions (20 mg in

**Table 1.** Depth, Age, and Major Element Composition of Sediments From DSDP Site 266<sup>a</sup>

Core (Sample Name)	Depth, mbsf	Age, Ma	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
1	2.82	0.1	85.14	1.46	0.69	0.06	0.84	0.47	4.03	0.50	0.11	0.06	93.36
2	27.67	0.7	70.58	0.87	0.40	0.04	0.58	13.55	2.94	0.35	0.06	0.00	89.37
3	44.20	1.2	83.90	2.70	1.72	0.04	1.16	0.77	2.21	0.88	0.18	0.09	93.65
4	65.20	1.9	87.54	1.18	0.52	0.00	0.58	0.80	3.28	0.51	0.07	0.05	94.53
5	85.32	2.6	71.54	7.82	4.64	0.07	1.84	1.16	4.22	1.90	0.60	0.16	93.95
6	104.20	3.3	79.27	4.52	2.59	0.04	1.00	0.55	3.18	1.30	0.25	0.06	92.76
7	122.86	3.9	77.48	4.12	2.14	0.05	0.98	0.37	4.18	1.19	0.25	0.00	90.76
8	132.08	4.2	76.01	7.50	4.23	0.07	1.72	0.86	3.40	2.04	0.54	0.15	96.52
9	141.76	5.5	71.67	8.56	4.38	0.06	2.00	0.91	4.05	2.38	0.52	0.14	94.67
10	151.60	6.9	45.35	5.98	2.55	0.23	1.31	29.78	2.18	1.54	0.27	0.00	89.19
11	160.63	8.1	65.99	10.51	4.93	0.41	2.32	3.27	3.39	2.82	0.57	0.23	94.44
12	178.80	12.3	63.43	12.77	6.12	0.27	2.93	2.63	4.11	3.55	0.59	0.24	96.64
13	198.55	14.2	15.01	8.42	1.11	0.16	0.64	46.18	1.10	0.79	0.13	0.00	73.54
14	217.60	14.7	57.40	10.44	4.93	0.16	2.42	9.32	2.53	2.82	0.48	0.20	90.70
15	236.37	15.2	47.10	9.15	4.02	0.27	2.13	23.07	2.40	2.60	0.45	0.16	91.35
16	245.37	15.4	29.88	6.22	2.67	0.21	1.51	35.78	1.74	1.83	0.29	0.06	80.19
17	254.93	15.7	20.50	3.94	1.57	0.14	0.90	41.84	1.51	1.09	0.17	0.00	71.66
18	274.89	16.2	20.18	3.81	1.58	0.13	1.10	41.99	2.67	1.07	0.18	0.00	72.71
19	293.78	17.8	40.02	8.18	3.68	0.16	1.88	29.40	2.04	2.36	0.40	0.09	88.21
20	312.70	19.5	29.81	6.08	2.54	0.12	1.39	36.48	1.60	1.71	0.28	0.00	80.01
21	331.36	20.5	21.70	4.25	1.85	0.08	1.16	42.26	1.51	1.17	0.19	0.00	74.17
22	359.37	21.7	18.49	2.45	0.96	0.06	0.67	44.82	1.19	0.61	0.12	0.00	69.37

<sup>a</sup> Ages are from *Hayes et al.* [1975]. All concentrations are in wt. %. LOI was not measured because of the small quantity of sample available.

40 mL of HNO<sub>3</sub> 2%) and, (2) monitoring within-run machine drift on a large mass band with a multispike (As, In, Tm). Signal calibration was made by repeatedly analyzing the BR standard, using for reference the values recommended by *Eggins et al.* [1997]. The accuracy and precision of the method were estimated by running repeatedly BHVO-1 standard as an unknown sample. The external precision of the method (2σ error) is <5% for most elements.

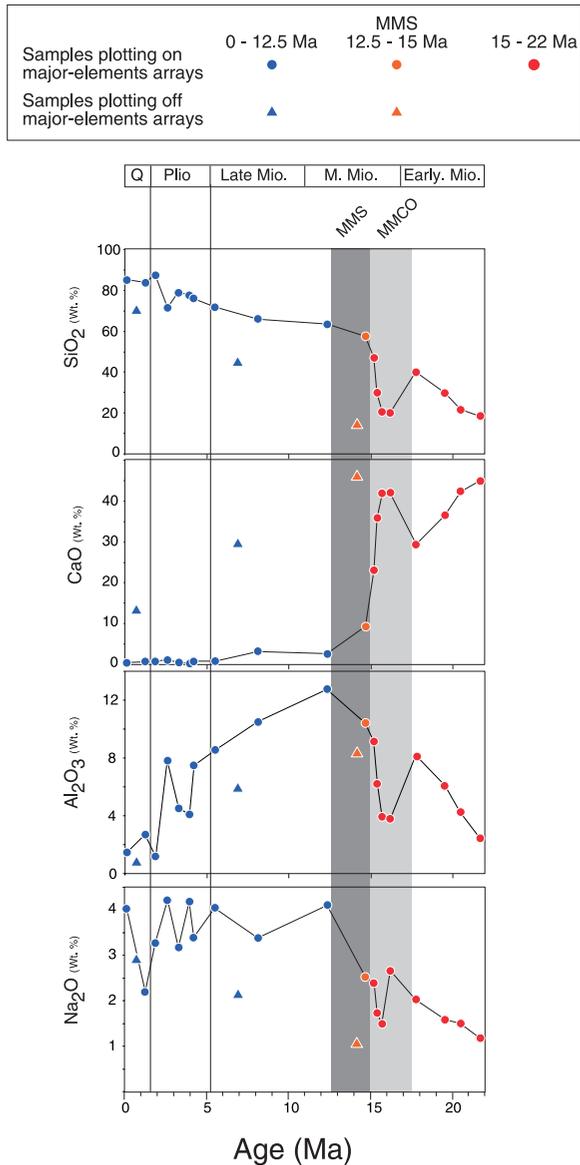
[8] Lead was separated and purified using an HNO<sub>3</sub>-HBr procedure modified from *Lugmair and Galer* [1992]. During the study, the total procedural blank is <100 pg (n = 3) and is negligible compared to the amount of Pb extracted. Rare earth elements were separated on 2 mL Biorad columns filled with AG50-X8 cationic resin using HCl acid of increasing normality. Neodymium was extracted on Eichrom Ln resin using diluted HCl acid. The purification of Hf was accomplished using a procedure modified from *Blichert-Toft et al.* [1997] where the first step of separation (HF leaching and fluoride precipitation) was replaced by a pass on a high-capacity cationic resin (AG50-X12). Pb, Nd and Hf isotopic compositions were determined by MC-ICPMS (VG Plasma 54) at ENS Lyon. For Pb, a thallium 205–203 spike was used to monitor mass fractionation, as initially proposed by *Walder and Furuta* [1993]

and subsequently applied to this instrument by *White et al.* [2000]. A standard bracketing technique was used to correct machine drift. The external reproducibility of the Pb isotope measurements was estimated by measuring repeatedly (n = 12) an in-house standard (a Fe-Mn nodule from the Indian Ocean) and yielded 350 ppm (2σ) for ratios involving <sup>204</sup>Pb and 250 ppm (2σ) or less for other ratios. Nd and Hf external errors, as estimated from replicate analyses of standards and samples, are 0.5 and 0.6 epsilon unit (2σ), respectively.

## 4. Results

### 4.1. Major Elements (Table 1)

[9] Major element concentrations (Figures 3 and 4) show large and systematic variations that reflect the change in the lithology: SiO<sub>2</sub> increases and CaO decreases through time, showing a major shift at about 15 Ma. A positive CaO anomaly during the MMCO is superimposed on the smooth evolution. Corresponding negative anomalies are observed for other elements. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, together with other elements enriched in the detrital fraction (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O or TiO<sub>2</sub>), increase from 22 to ~12 Ma and decrease since then. Their abundances are inversely proportional to that of the biogenic



**Figure 3.** Selected major element concentrations plotted versus age. The Middle Miocene Climatic Optimum (MMCO) and subsequent Middle Miocene Shift (MMS) are indicated.

component.  $\text{Na}_2\text{O}$  correlates with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  before 15 Ma but not after.  $\text{CaO}$  correlates negatively with  $\text{SiO}_2$  for samples having  $>1\%$  of  $\text{CaO}$  and  $<70\%$  of  $\text{SiO}_2$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  correlates positively with  $\text{SiO}_2$  from 21.7 to 14.7 Ma and negatively afterward. Principal component analysis reveals a “V-shaped” pattern, which is essentially contained within a single plane (Figure 5). This remarkable feature has strong implications: (1) Mixing two biogenic components (siliceous and carbonaceous) with a single clay component can explain most of the major element variability, and (2) two binary

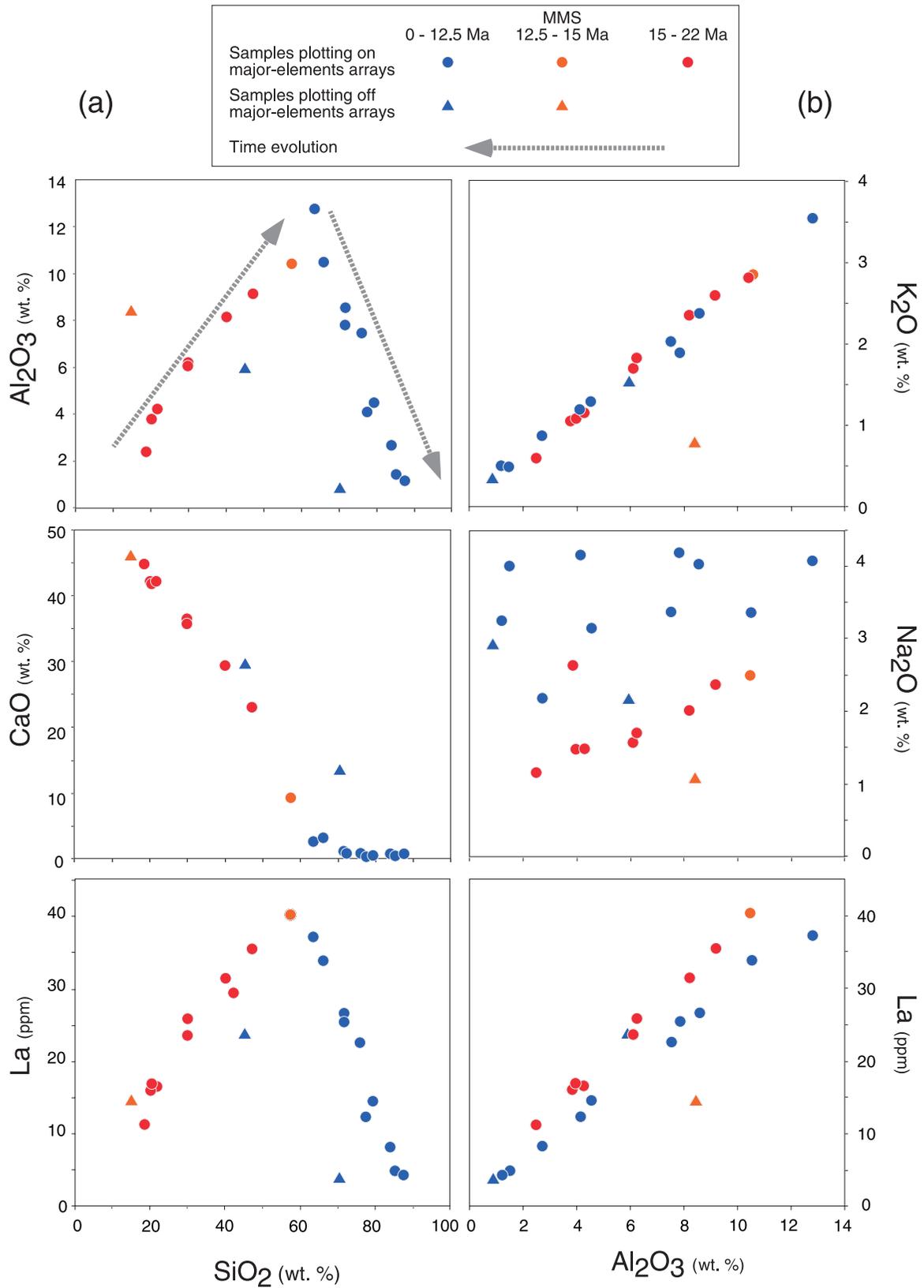
mixtures formed successively: clays are diluted in a  $\text{CaCO}_3$  matrix before 14 Ma and in a biogenic  $\text{SiO}_2$  matrix thereafter.

## 4.2. Trace Elements (Table 2)

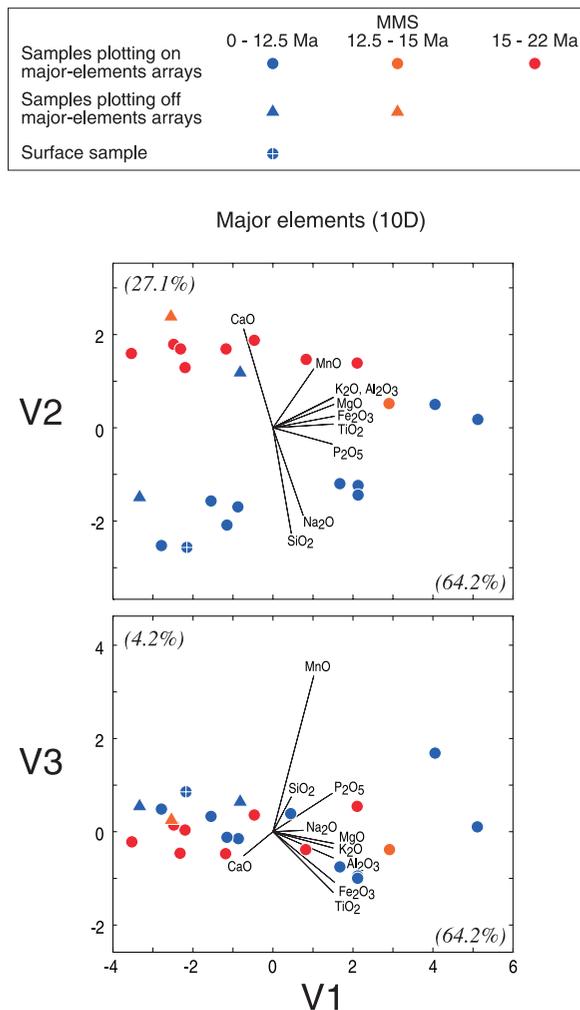
[10] Rare earth element (REE) concentrations normalized to the average composition of depleted Mid-Ocean Ridge Basalts (MORB) show enriched patterns, with a systematic negative Eu anomaly (Figure 6). Normalizing the data to the upper continental crust composition reveals relatively flat distributions, with a slight enrichment of middle REE (Sm to Ho). For both normalizations, the Ce anomaly switches from negative to positive at about 14 Ma. When plotted versus time (Figure 7), trace element concentrations vary at first glance like  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , showing a maximum near the MMS and a negative anomaly during the preceding MMCO. In detail, as suggested by the La versus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  relationship (Figure 4), the relative behaviors of the elements concentrated in clays seem to change at about 14 Ma. A synthesis of variations of trace element ratios (Figure 7) reveals that the MMS is recorded differently depending on the behavior of the elements during continental weathering and transport to the seafloor. Ratios involving elements with similar geochemical behaviors (Th/U, Zr/Hf, Nb/Ta) show surprisingly large variations, which are controlled by the abundance of the biogenic component. Ratios involving elements with different behaviors during weathering show an abrupt shift during the MMS (La/Nb, Rb/Sr) or a more progressive variation (Lu/Hf). Ratios involving an element that is highly reactive in seawater at the nominator, such as Pb/Nd or Ce/Nd, display a continuous increase during the Miocene.

## 4.3. Pb, Nd, and Hf Isotopes (Table 3)

[11] Isotope ratios display systematic variations when plotted versus time (Figure 8).  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  increase from the early Miocene to the end of the MMCO before decreasing during the MMS. The late Miocene is characterized by negligible  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  variations and a slight  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  decrease.  $^{20x}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios ( $x = 6, 7, 8$ ) markedly decrease during the Pliocene and subsequently increase during the Quaternary.  $\epsilon\text{Nd}$  increases from  $\sim -13$  to  $\sim -10$  through the Miocene, and oscillates between  $\sim -10.5$  and  $\sim -7.5$  during the last 5 Ma.  $\epsilon\text{Hf}$  also displays a pronounced increase, from  $\sim -10$  during the Early and Middle Miocene to  $\sim -1$  during the Pliocene. Pb-Pb isotope relationships (Figure 9) show two



**Figure 4.** Selected major and trace elements plotted versus (a)  $\text{SiO}_2$  and (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figure 5.** Principal component analysis (PCA) of the major element data set. Dispersion is here quantified by variances. The V1 axis gives the first “principal component” which is the most dispersive direction. The second principal component, V2, is the most dispersive direction perpendicularly to V1. Combining V2 with V1 projections (upper plot) shows the “plane view”. The third principal component, V3, is the most dispersive direction perpendicularly to V1 and V2. Combining V3 with V1 projections (lower plot) shows a “thickness view”. The chosen units are the classical standard deviations of the data (PCA on correlation matrices). Note that the use of raw geochemical units (concentrations) does not change significantly the results. Percentages given along with the axis names are the fractions of total variance each principal axis accounts for. The plane view (upper plot) accounts for 91.3% revealing a spatial variability of the data cloud mostly in two dimensions. The projections of individual geochemical axis are shown (vectors of length 4 units). The nearer to 4 the length of a projected vector, the more parallel to the projection plane this direction. Samples plotting off major element correlations (triangles) have not been used in calculating PCA but are nevertheless shown.

main arrays corresponding to the 22–15 and 15–2 Ma time periods. The two samples from the Pleistocene (0.7 and 1.2 Ma) plot clearly below these arrays in  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  space, possibly defining a third array, whereas the subsurface sample plots within the 15–2 Ma array.  $\epsilon\text{Nd}$  correlates with  $\epsilon\text{Hf}$  ( $r = 0.70$ ), and they both correlate with  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ( $r = 0.62$  and  $0.50$ , respectively) and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ( $r = 0.51$  and  $0.40$ , respectively) but not with  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ( $r = 0.11$  and  $0.13$ , respectively).

#### 4.4. Trace Element Ratios Versus Time-Integrated Ratios

[12] The absence of correlation between isotopic ratios and corresponding parent-daughter ratios (Figure 10) indicates that trace element ratios have not been recorded by isotopes, and thus necessarily reflect postdepositional sedimentary processes. In support of this idea, the relation between measured Th/U and time-integrated Th/U ( $\kappa^*$  estimated from radiogenic  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) indicates that Th/U variations do not predate sediment deposition. Consequently, trace element ratios may not be appropriate to discuss elemental sources.

### 5. Discussion

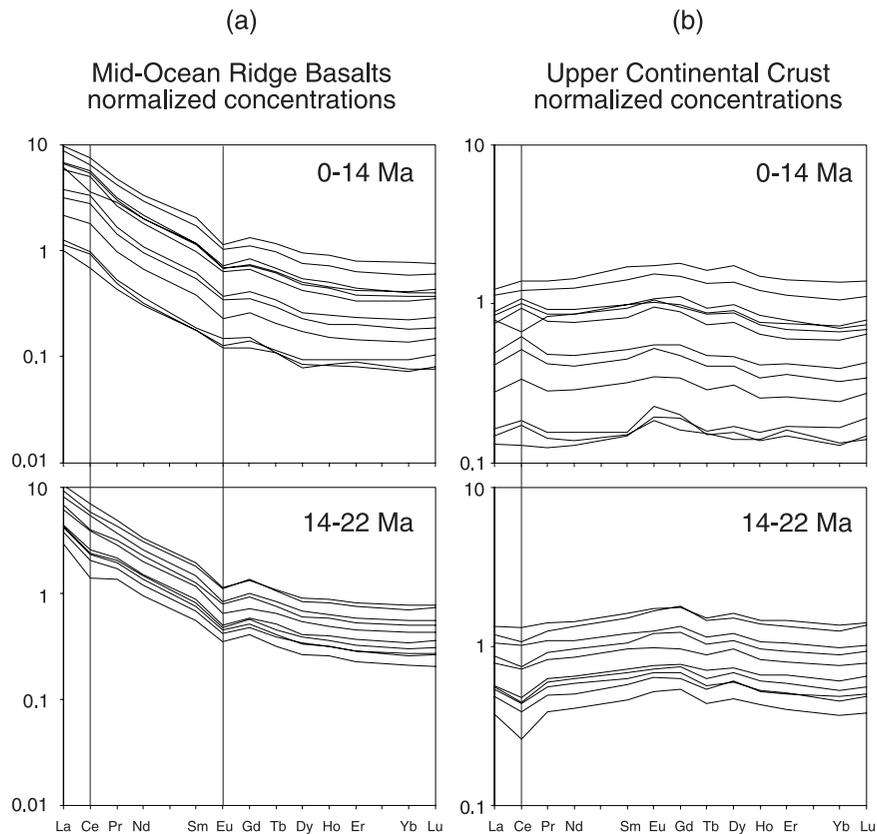
#### 5.1. Isotopes Versus Lithology

[13] A major result of this study is the identification of systematic variation through time of the isotopic composition of sediments at site 266, a variation that may be interpreted as reflecting a change of sediment provenance during the Miocene. However, because the isotopic analyses have been performed on bulk sediments, the possibility that the isotopic variations reflect changes in sediment lithology should first be considered. To answer this question, one needs to know (1) the phases that concentrate the trace elements of interest (Pb, Nd and Hf) and (2) the relative abundance of these phases and their fluctuations along the sediment core. Constraints on trace element bearing phases may be obtained from major and trace element relationships. Pb, Nd and Hf correlate strongly with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{TiO}_2$ , but weakly with MnO and  $\text{P}_2\text{O}_5$  (not shown), suggesting that their abundance in sediments is dominantly controlled by the clay fraction, rather than by a biogenic or an Mn oxide phase. However, neither Pb nor Nd and Hf isotopic ratios significantly correlate with the abundance of the clay fraction. These observations

**Table 2.** Trace Element Composition of Sediments From DSDP Site 266<sup>a</sup>

Sample	Age, Ma	Duplicates	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th	U
1	0.1		18.5	82	3.72	36.3	4.06	1248	4.96	11.85	1.11	4.04	0.71	0.20	0.77	0.10	0.54	0.11	0.34	0.28	0.05	0.68	0.25	2.98	1.82	0.56
2	0.7		10.3	390	5.03	26.8	2.30	1240	3.92	8.22	0.89	3.38	0.66	0.17	0.72	0.10	0.59	0.13	0.39	0.37	0.06	0.49	0.14	3.13	1.13	0.83
3	1.2		30.4	106	6.79	55.2	6.64	1628	8.32	21.55	2.02	7.51	1.44	0.30	1.30	0.18	1.08	0.20	0.60	0.54	0.09	1.19	0.43	10.98	3.26	0.55
4	1.9		26.3	71	3.40	23.2	2.28	914	4.42	10.96	1.01	3.60	0.67	0.16	0.61	0.10	0.50	0.11	0.37	0.30	0.04	0.44	0.14	2.59	1.70	0.44
5	2.6	DD	70.7	180	18.00	152.7	20.58	1921	25.54	64.22	6.13	22.45	4.23	0.92	3.63	0.55	3.04	0.60	1.59	1.46	0.22	3.47	1.30	16.73	9.09	1.05
6	3.3		51.8	124	10.39	88.5	10.52	2742	14.61	39.80	3.41	12.24	2.31	0.49	2.10	0.30	1.63	0.33	0.97	0.86	0.14	1.84	0.70	9.33	5.89	0.87
7	3.9		45.3	120	9.06	84.0	11.13	1688	12.42	33.01	2.97	10.57	2.02	0.46	1.80	0.26	1.42	0.27	0.83	0.71	0.11	1.82	0.71	9.53	4.89	1.72
8	4.2		73.2	181	15.77	137.1	19.19	2700	22.68	59.78	5.50	19.92	3.69	0.84	3.39	0.47	2.65	0.52	1.38	1.31	0.21	3.06	1.26	16.31	8.66	1.03
9	5.5		94.7	177	19.67	136.7	18.07	2708	26.67	68.56	6.53	23.86	4.42	0.90	3.72	0.56	3.20	0.61	1.73	1.59	0.25	3.16	1.19	17.21	10.55	1.06
10	6.9	DR	68.7	1164	23.11	75.6	9.29	2164	23.75	42.79	5.91	22.50	4.41	0.95	4.26	0.60	3.43	0.67	1.82	1.55	0.24	1.75	0.60	10.77	7.70	0.72
11	8.1	DR	120.5	269	29.73	134.9	16.84	2270	33.96	77.69	8.71	32.55	6.41	1.35	5.69	0.86	4.79	0.96	2.62	2.31	0.36	3.25	1.12	20.26	13.64	1.31
12	12.3		123.1	204	37.45	152.2	18.54	2351	37.27	89.75	9.91	37.33	7.63	1.53	6.79	1.04	6.08	1.20	3.25	2.99	0.45	3.67	1.23	22.98	17.36	1.40
13	14.2		35.9	1934	15.05	37.5	3.92	1505	14.65	24.68	3.51	13.14	2.58	0.56	2.39	0.35	2.13	0.42	1.16	1.07	0.16	0.82	0.26	5.85	4.00	0.30
14	14.7		137.2	609	36.11	133.9	13.94	3711	40.38	83.17	10.02	36.87	7.28	1.51	6.71	0.96	5.63	1.17	3.33	3.00	0.45	3.33	0.96	19.78	16.77	1.29
15	15.2		85.7	949	32.15	106.1	11.45	4361	35.59	68.47	8.90	34.46	6.77	1.46	6.79	0.93	5.30	1.10	3.08	2.74	0.43	2.77	0.81	14.37	12.49	1.24
16	15.4		78.9	1521	24.87	75.1	7.88	2870	25.94	47.92	6.53	24.92	4.75	1.05	4.64	0.66	3.78	0.78	2.15	1.94	0.30	1.87	0.52	11.58	9.41	0.72
17	15.7		44.0	1807	17.71	48.2	5.30	1413	17.06	30.78	4.44	16.87	3.26	0.66	2.92	0.45	2.55	0.53	1.52	1.33	0.21	1.14	0.34	8.94	2.37	0.60
18	16.2		39.1	1639	11.35	38.8	5.07	1290	16.22	27.82	3.96	15.11	2.83	0.60	2.60	0.36	2.08	0.43	1.17	1.00	0.16	0.87	0.32	7.53	0.75	0.44
19	17.8		98.8	1175	27.15	94.6	10.45	2015	31.60	64.87	7.67	28.45	5.46	1.10	5.02	0.74	4.21	0.85	2.42	2.17	0.33	2.29	0.70	11.87	11.61	0.90
20	19.5	DD	72.2	1548	21.57	74.9	8.01	1682	23.65	45.83	5.85	22.29	4.30	0.87	3.63	0.57	3.36	0.66	1.85	1.68	0.25	1.80	0.52	7.97	8.46	0.89
21	20.5		40.3	1629	14.52	46.5	5.91	1150	16.65	28.63	4.24	16.27	3.08	0.63	2.83	0.40	2.40	0.48	1.34	1.16	0.18	1.06	0.37	5.36	1.86	0.46
22	21.7		27.1	1362	10.36	30.3	3.16	1740	11.32	16.68	2.77	10.58	2.07	0.46	2.04	0.28	1.64	0.34	0.92	0.81	0.12	0.60	0.20	3.24	0.56	0.30
BHVO-1		n = 11	10.45	430	29.43	187.6	21.1	142.1	16.27	39.45	5.64	25.48	6.10	2.01	5.90	0.93	5.22	0.98	2.53	1.97	0.28	4.31	1.20	2.02	1.29	0.41
		2σ	4.1	4.9	3.5	3.4	4.4	6.5	6.2	5.1	3.2	2.4	2.0	4.5	3.7	2.6	2.9	1.7	1.7	4.5	4.8	4.6	5.2	4.6	5.9	6.8

<sup>a</sup>All data are relative to the BR standard [Egginis *et al.*, 1997]. All data are in ppm. DR, duplicate run; DD, duplicate dissolution.



**Figure 6.** Rare earth elements normalized to the average composition of (a) depleted Mid-Ocean Ridge Basalts [Hofmann, 1988] and (b) upper continental crust [McLennan, 2001].

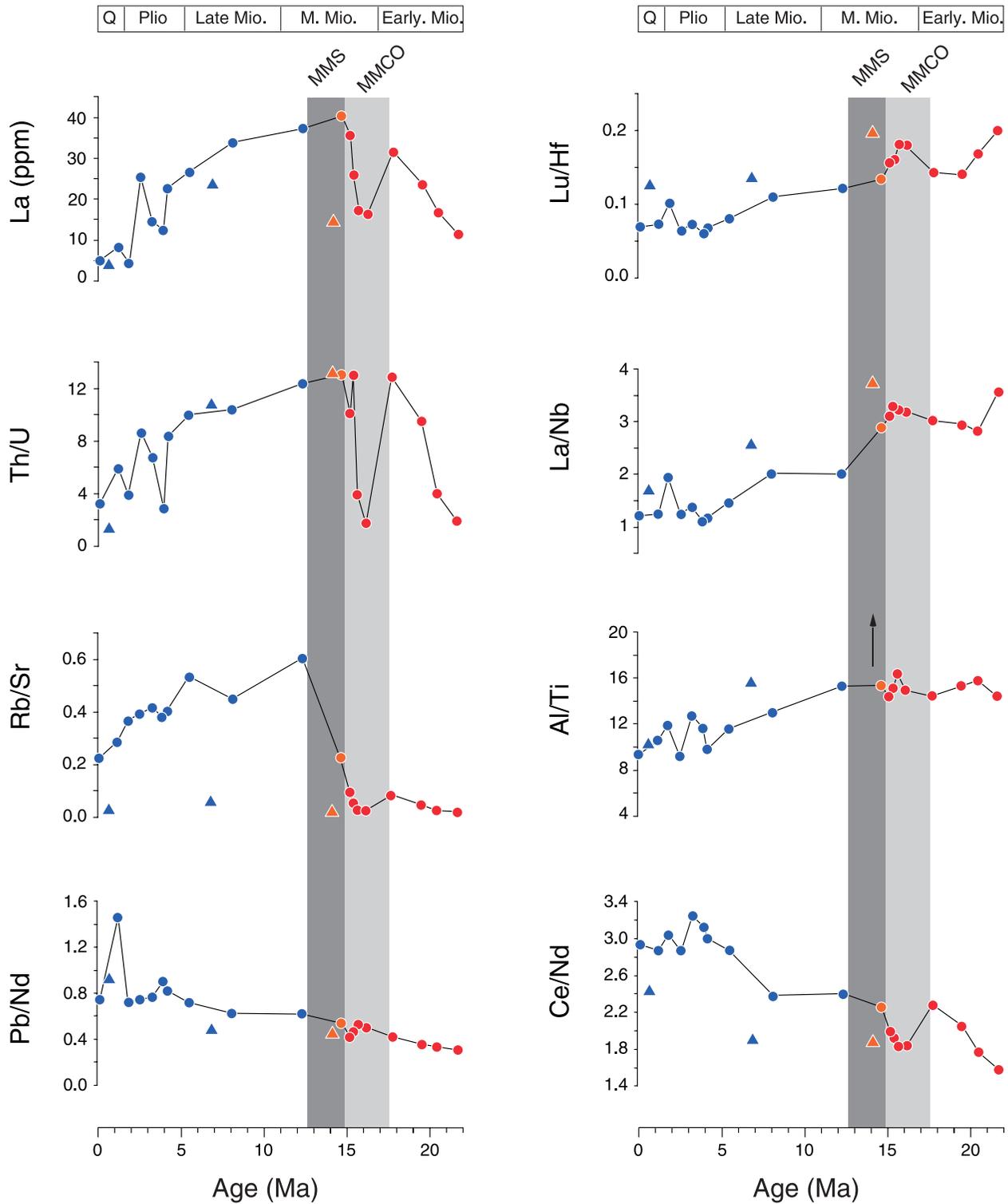
strongly suggest that the isotopic variations of the bulk sediment reflect a change in clay provenance rather than changes in the relative proportions of sediment phases.

## 5.2. Elemental Sources

[14] Previous geochemical studies have proposed that the detrital sediments deposited in the Australian-Antarctic basin are mixtures between inputs from the Kerguelen-Crozet volcanic province and inputs from the Antarctic continent [Bareille *et al.*, 1994; Dezileau *et al.*, 2000; Joseph *et al.*, 2002]. The Nd-Hf isotopic variations at site 266 may also reflect mixing between these two sources (Figure 11), although a seawater contribution is required to explain why the data plot slightly above the terrestrial array.

[15] Pb isotope systematics are more complex and require the mixing of at least four components (Figure 12): (1) Detrital sediments from the Antarctic continent having low- $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , high  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . (2) Detrital sediments from a basaltic source having low  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , and intermediate  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . The

eastward decrease of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  observed within the Australian-Antarctic basin [Bareille *et al.*, 1994] suggests that the dominant basaltic source in the area is the Kerguelen plateau rather than the SEIR. (3) Dissolved unradiogenic Pb derived from hydrothermal systems. (4) Dissolved radiogenic Pb. The origin of the latter component, whose  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  is remarkably high, has been the object of debate. Abouchami and Goldstein [1995] suggested advection of Atlantic-derived Pb, whereas Vlastélic *et al.* [2001] subsequently proposed a regional deep-water source, such as the Weddell Sea or the Ross Sea. The composition of this component, which is best represented by the intersection of the two main Pb-Pb arrays ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = \sim 19.30$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = \sim 15.72$ ;  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = \sim 39.83$ ), is similar to estimates of average upper continental crust [Asmerom and Jacobsen, 1993; Hemming and McLennan, 2001; Millot *et al.*, 2004], albeit with slightly lower  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and higher  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure 12). This observation strongly suggests that this component originates from Antarctica. Antarctica terrains are similar in age and composition to other continents of the southern hemisphere, with the exception of the oldest, possibly



**Figure 7.** Selected trace element and trace element ratios plotted versus time. The Al/Ti ratio is also shown. Arrow is for out-of-scale data point.

Archean units exposed in East Antarctica (i.e., the Sverdrupfjella), which have distinctively high  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  relative to the reference Pb growth curve [Wareham *et al.*, 1998; Hoch *et al.*, 2001].

Most Pb isotopic compositions from Antarctica published in the literature have been determined on plagioclase or potassium feldspar, which have low U/Pb and Th/Pb and thus preserve a “common

**Table 3.** Pb, Nd, and Hf Isotope Composition of Sediments From DSDP Site 266<sup>a</sup>

Sample	Age, Ma	Duplicates	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	εNd (T) <sup>b</sup>	<sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf	εHf (T) <sup>c</sup>
1	0.1	DR (Pb)	18.847	15.661	39.255	0.512167	-9.18		
2	0.7		18.793	15.653	38.932	0.512265	-7.28		
3	1.2	DR (Pb)	18.693	15.636	38.751	0.512251	-7.53	0.282764	-0.25
4	1.9		18.743	15.653	39.095	0.512087	-10.73		
5	2.6	DD, DR (Pb, Nd)	18.829	15.656	39.204	0.512244	-7.65		
6	3.3		18.821	15.661	39.165	0.512139	-9.71	0.282733	-1.31
7	3.9		18.825	15.659	39.145	0.512241	-7.70	0.282733	-1.31
8	4.2		18.876	15.669	39.196				
9	5.5	DR (Nd)	18.844	15.670	39.265	0.512079	-10.84		
10	6.9		18.820	15.659	39.096	0.512231	-7.87	0.282612	-5.59
11	8.1	DR (Nd)	18.922	15.670	39.268	0.512141	-9.62	0.282734	-1.26
12	12.3	DD (Hf), DR (Nd)	18.874	15.673	39.238	0.512060	-11.15	0.282573	-6.90
13	14.2	DR (Pb)	19.000	15.684	39.394	0.512055	-11.23		
14	14.7	DR (Nd)	18.936	15.678	39.327	0.511985	-12.59	0.282465	-10.73
15	15.2	DR (Pb)	18.786	15.676	39.216	0.512003	-12.23		
16	15.4		18.943	15.690	39.400	0.511998	-12.32		
17	15.7		18.957	15.687	39.414	0.512041	-11.49	0.282581	-6.67
18	16.2		18.913	15.685	39.388	0.512024	-11.81		
19	17.8		18.830	15.679	39.343	0.511944	-13.35	0.282507	-9.22
20	19.5	DD (Pb, Nd), DR (Nd)	18.794	15.675	39.288	0.512005	-12.14		
21	20.5		18.737	15.665	39.183	0.512005	-12.14	0.282563	-7.24
22	21.7		18.807	15.676	39.315				

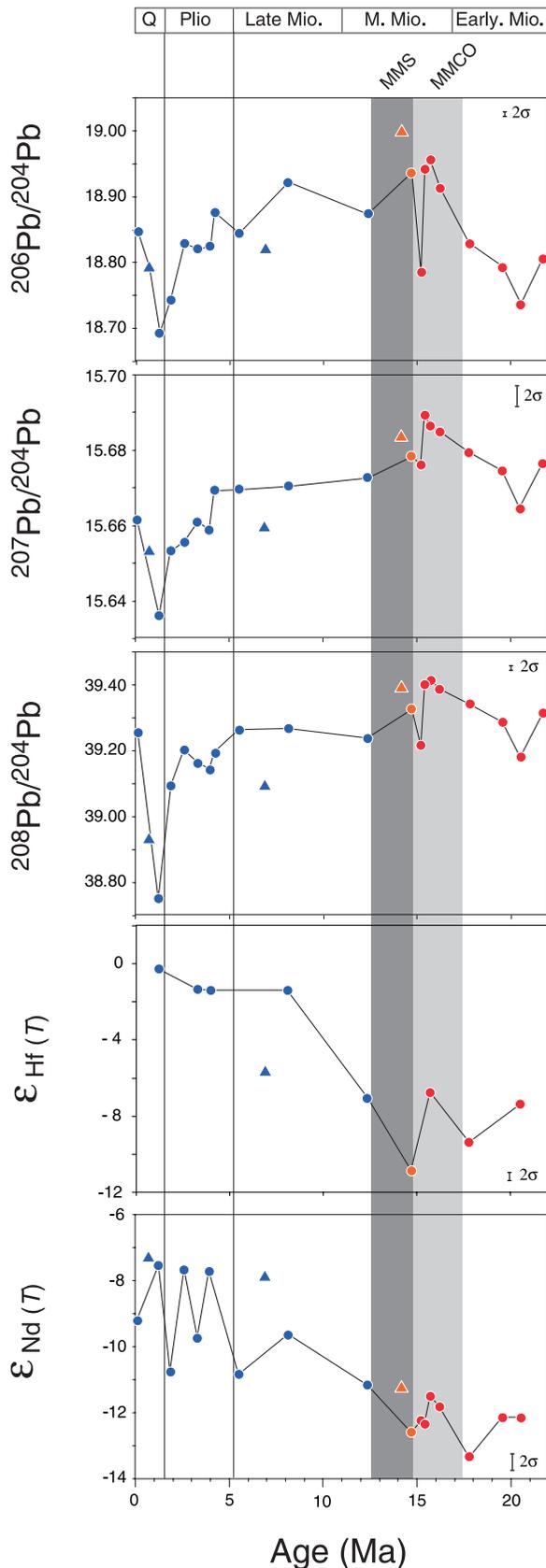
<sup>a</sup> All isotopic compositions were acquired by MC-ICPMS (VG Plasma 54 at ENS Lyon). Pb isotopic ratios are relative to *Todt et al.* [1996] estimates for NBS 981 (<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb = 16.9356, <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb = 15.4891, and <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb = 36.7006). Nd isotopic ratios are relative to Nd JMC (<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.51214). Hf isotopic ratios are relative to Hf JMC 475 (<sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf = 0.28216). DD, duplicate dissolution; DR, duplicate run.

<sup>b</sup>  $\epsilon\text{Nd}(T) = \left[ \frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}}}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}} - 1 \right] \cdot 10^4$  with  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_T = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0 - (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}) \cdot (e^{\lambda_{147}t} - 1)$ ,  $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}} = 0.60465 \cdot (\text{Sm}/\text{Nd})_{\text{sample}}$ ,  $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.1967$ ,  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512638$ .

<sup>c</sup>  $\epsilon\text{Hf}(T) = \left[ \frac{(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{sample}}}{(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}}} - 1 \right] \cdot 10^4$  with  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_T = (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_0 - (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}) \cdot (e^{\lambda_{176}t} - 1)$ ,  $(^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{sample}} = 0.142 \cdot (\text{Lu}/\text{Hf})_{\text{sample}}$ ,  $(^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}} = 0.0332$ ,  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}} = 0.282772$ .

lead” signature. These depleted minerals can be the source of unradiogenic Pb for the oldest sediments (15–22 Ma) (these data are not shown because most of them plot outside the frame of Figure 12). Secondary minerals in granites (such as biotite, apatite or monazite) have higher U/Pb and Th/Pb and thus develop more radiogenic Pb signatures through time. Despite the absence of data on such phases from Antarctica, some observations suggest that they may represent the high-<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb source common to all sediments and nodules of the area: (1) During granitoid weathering, Pb is preferentially released from the accessory, radiogenic phases [Erel et al., 1994; Harlavan et al., 1998]. According to that process, the erosion products delivered to the Ocean are radiogenic fluids and unradiogenic detrital minerals. (2) Pb-Pb arrays in sediments are subparallel to the experimental vector that links residual minerals to the extracted leach [Harlavan and Erel, 2002] (Figure 13). (3) Preferential release of radiogenic Pb during continental weathering has been previously invoked to account for the signature of NADW [von Blanckenburg and Nägler, 2001].

[16] Despite the complexity inherent to four-component mixing, simple inferences can be made. The dominant source of low-<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb lead is most likely detrital minerals (residual phases) delivered by Antarctica before 15 Ma and erosion of the Kerguelen basaltic province thereafter. Alternatively, an increased contribution of unradiogenic dissolved Pb may also have contributed to the observed isotopic shift. Such a contribution is required to explain the signature of the subsurface samples (0.7–1.2 Ma), which have anomalously low <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb. Seawater is also expected to be the source of high-<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb lead. Altogether, these observations bring up the question about the total contribution of dissolved Pb (radiogenic + unradiogenic components). Following the approach of Murray and Leinen [1993], it can be estimated that the contribution of seawater-derived Pb (or detrital unsupported) increases from ~30 to ~60% upward the sediment column, reaching a maximum (~80%) for the above mentioned subsurface samples. Such an increase may be linked to the higher proportion of highly particle-reactive clays, such as montmoril-

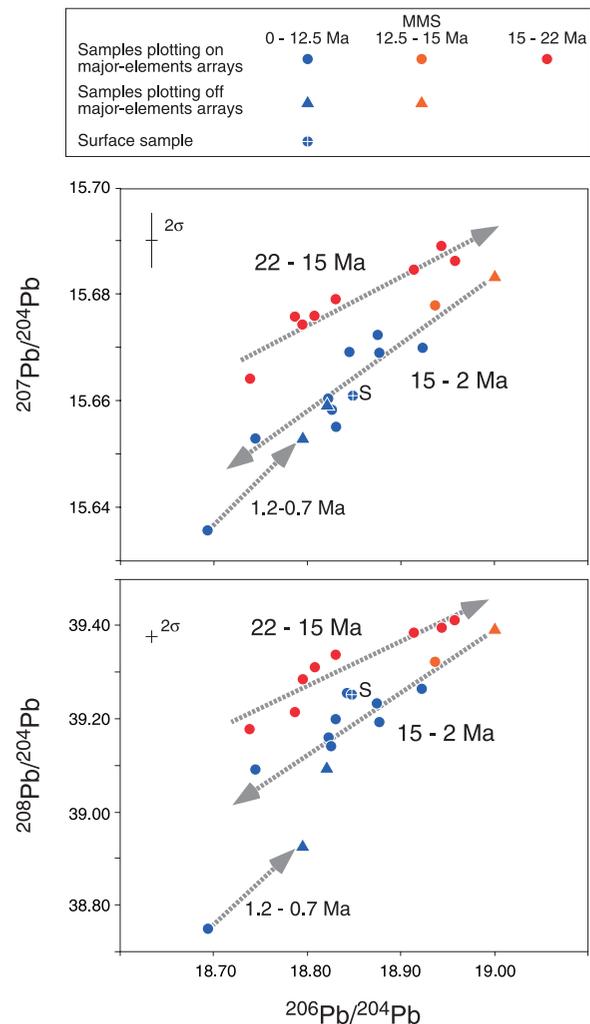


**Figure 8.** Isotope ratios plotted versus time. Age-corrected Nd and Hf ratios are shown (see Table 3).

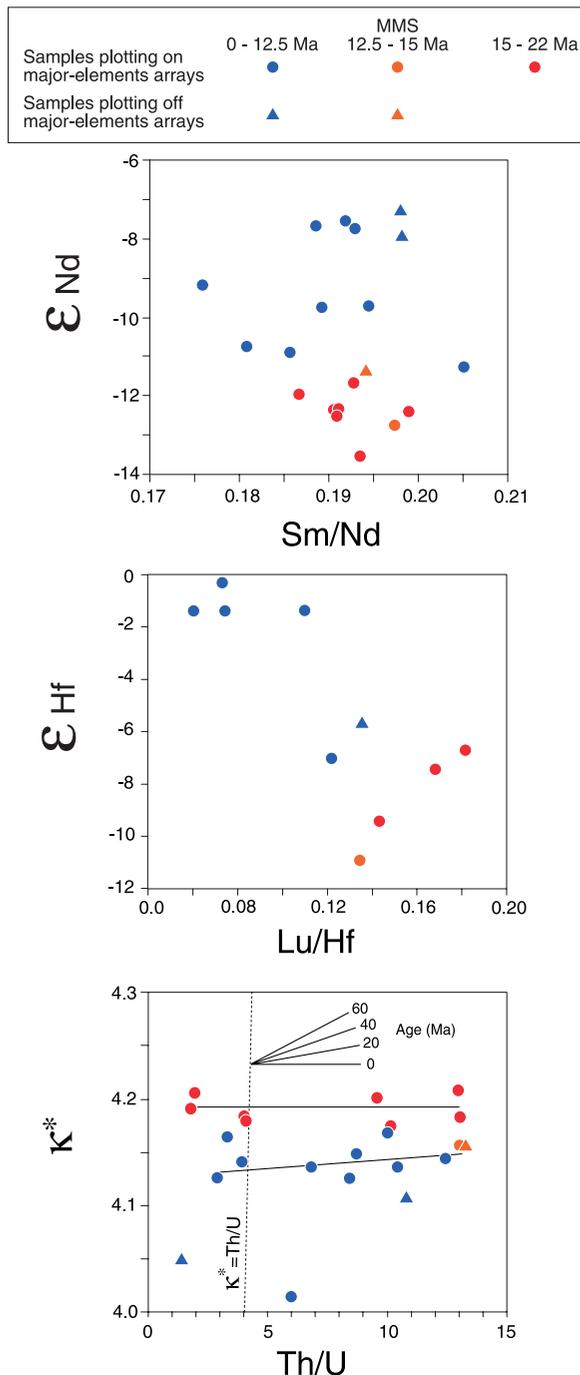
lonite, toward the top of the sediment column [Hayes *et al.*, 1975]. Montmorillonite may also be responsible for the temporal increase of Pb/Nd and Ce/Nd ratios, as well as Na<sub>2</sub>O concentration. In addition, considering that montmorillonite is probably an alteration product of basaltic debris in contact with seawater [Piper, 1974], its temporal increase is also consistent with the inferred change of the source of detrital material.

### 5.3. Mixing Model

[17] Pb, Nd and Hf isotopic variations of bulk sediments are most easily explained by mixing between a variable detrital component and seawater. These variations will accurately record fluctuations of the detrital signal only if both the elemental fraction derived from seawater and the isotopic composition of seawater have remained



**Figure 9.** Pb-Pb plots. Arrows indicate main temporal trends.



**Figure 10.** Trace element ratios versus time-integrated ratios.  $\kappa^*$  represents the Th/U ratio integrated by  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  since 4.55 Ga [Allègre *et al.*, 1986]. The geochron ( $\kappa^* = \text{Th}/\text{U}$ ) and some isochrons (20, 40, and 60 Ma) are shown. The absence of correlation between  $\kappa^*$  and Th/U indicates that Th/U variations at site 266 are recent (<20 Ma).

constant through time. This is possibly the case for Nd and Hf, because the isotopic composition of the Southern Indian Ocean has remained remarkably constant since the early Miocene [O’Nions *et al.*,

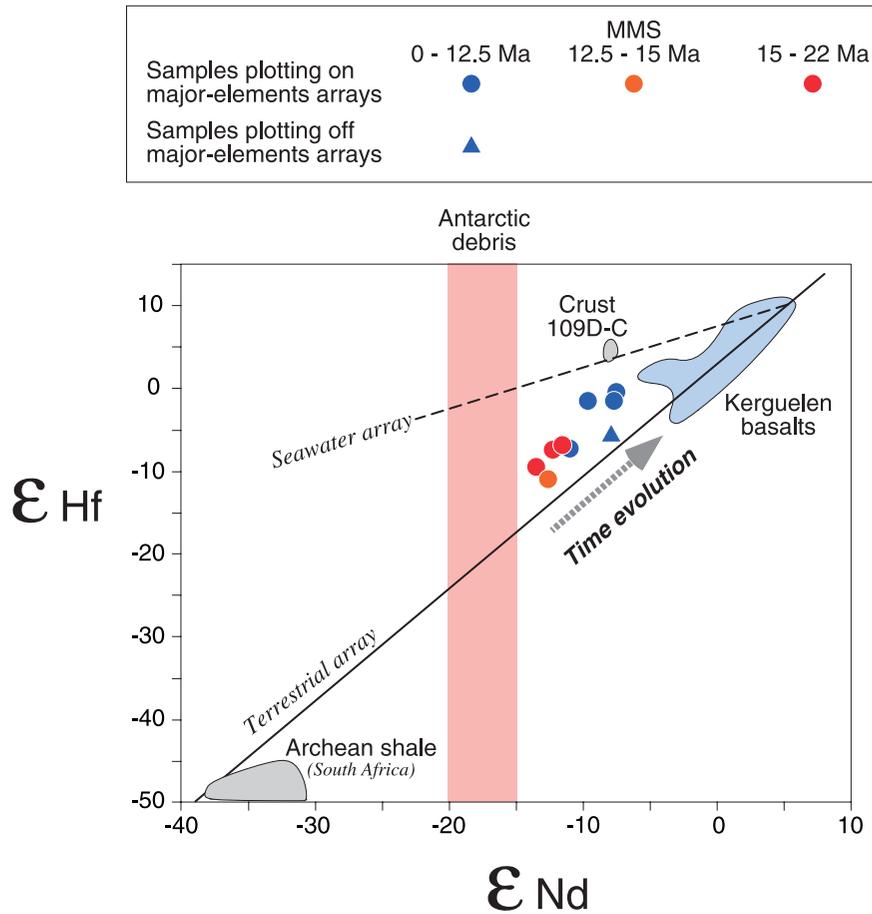
1998; Piotrowski *et al.*, 2000]. Pb isotopes are more problematic because the composition of both dissolved (seawater) and detrital lead has changed through time. Modeling in three-dimension lead isotopic space theoretically offers the possibility to resolve the temporal changes of the proportion of the four end-components, providing that the composition of each end-component is known accurately, which is not the case. Instead, in a simpler approach, the variations of  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  at a given value of  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  are assumed to record a detrital signal. The parameter used ( $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{18.70}$ ) reflects the variations of  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  at  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.70$  and has been obtained as explained in Figure 14 caption. Figure 14a not only emphasizes the drastic decrease of  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{18.70}$  at 15 Ma, but also reveals remarkable similarities between  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{18.70}$ ,  $\epsilon\text{Nd}$ , and Al/Ti temporal variations, which reinforce the idea that these parameters reliably record a detrital signal. Change of the detrital source has been quantified independently using Nd isotopes and Al/Ti (Figures 14b and 14c). The two models agree well, given the uncertainties relative to the end-component compositions and the different sets of assumption used. Both models suggest a 30–40% reduction of Antarctic input and an equivalent increase of Kerguelen input during the Miocene. The proportions calculated for the surface sediment (~40% of Kerguelen material) are in total agreement with the proportions predicted at this longitude by Bareille *et al.* [1994].

#### 5.4. Relation With Miocene Climate Change

[18] Miocene climate change has been extensively documented using stable isotopic records that show the succession of a warming trend (early Miocene), a climatic optimum (17–15 Ma) and a steep cooling trend (15–12.5 Ma). Site 266 sediment pile has reliably recorded this climate change, as illustrated by the middle Miocene transition from carbonaceous to bio-silica sedimentation and the pronounced carbonate spike at 15–17 Ma (Figure 3). In this section we discuss how the geochemical variations seen at site 266 can be linked to middle Miocene climate change and related events.

##### 5.4.1. Antarctic Glaciation

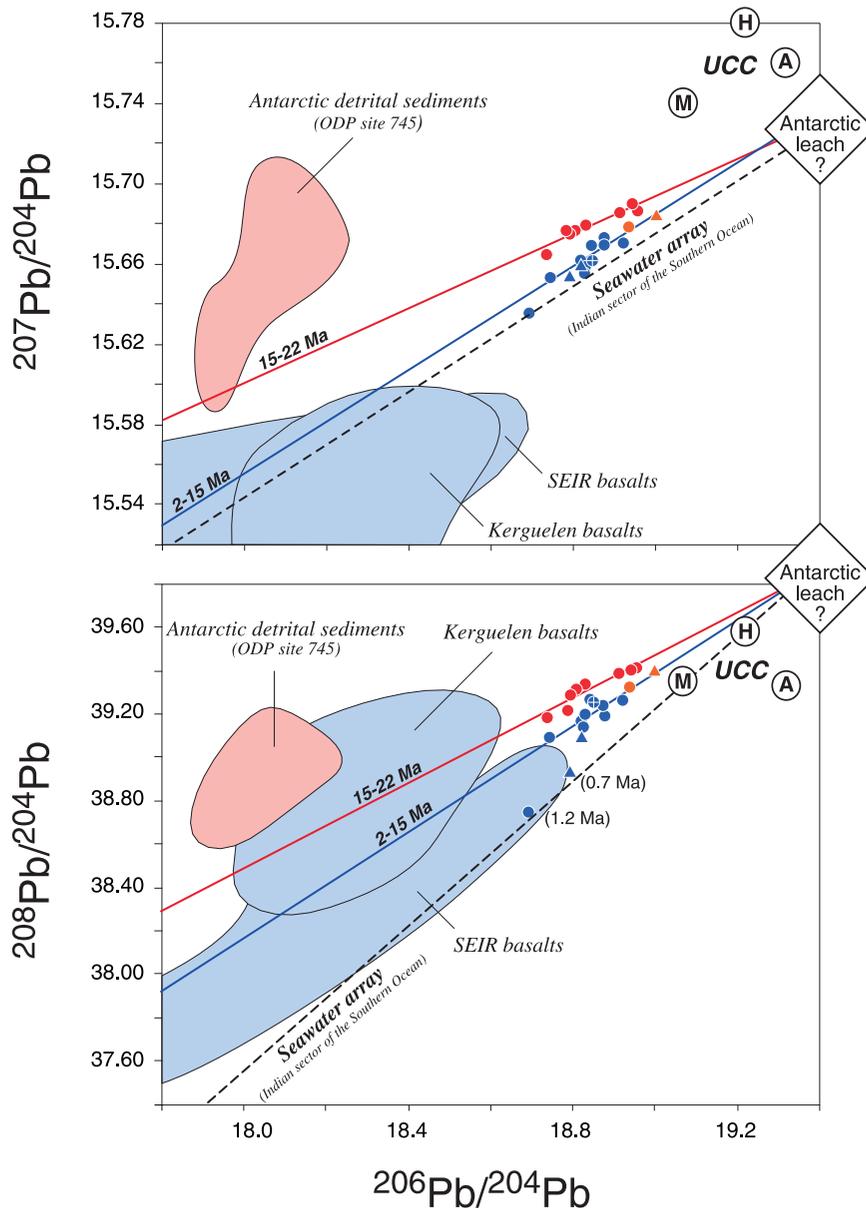
[19] The influence of Antarctic glaciation on erosion rate and sediment transport is complex [Hallet *et al.*, 1996]. According to Joseph *et al.*



**Figure 11.** Plot of  $\epsilon_{\text{Hf}}$  versus  $\epsilon_{\text{Nd}}$ . Terrestrial [Vervoort *et al.*, 1999] and seawater [Albarède *et al.*, 1998] arrays are shown. Seawater composition over the last 22 Ma in the south Indian Ocean (Madagascar basin) is inferred from Fe-Mn crust 109D-C [O’Nions *et al.*, 1998; Piotrowski *et al.*, 2000]. The signatures of potential source rocks are also plotted: South African Archean shale [Vervoort *et al.*, 1999]; Antarctic debris recovered from ODP site 745 in the southeast Kerguelen plateau (only Nd data are given by Joseph *et al.* [2002]); Kerguelen basalts (MPI Georoc database, <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>).

[2002], Antarctic sediment supply to the Southern Ocean is reduced in the presence of a stable, cold-based East Antarctic ice sheet, but enhanced when the ice cover is active and wet-based. Site 266 isotopic data record a reduction of Antarctic input during the Miocene, and provide evidence for the formation of a stable, cold-based East-Antarctic ice sheet during this period. Additional constraints on the weathering processes taking place on Antarctica during the Miocene may be placed from Pb isotopes. At first glance, Pb isotope systematics of bulk sediments are complex because they require mixing of four distinct components, two of which most likely originating from seawater. However, simple inferences can be made considering that one component (Antarctic leach) predominantly controls the  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratio of bulk sediments (this is because only that component has high

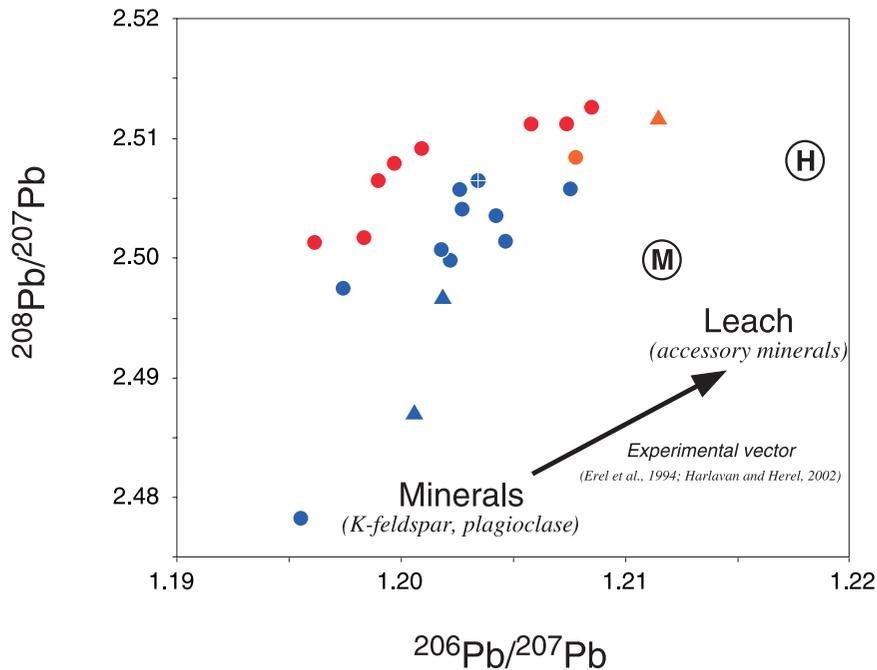
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ; see Figure 12). Thus, in a first approximation,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  of bulk sediment may be used to infer the changes of seawater composition resulting from dissolved inputs from Antarctic continent. According to Figure 8, the inputs of radiogenic Pb from Antarctica followed climate change and reached a maximum during the MMCO. Two different processes may have operated: (1) Variable production of deep water (Antarctic Bottom Water, or AABW) near the Antarctic margin could have controlled the amount of radiogenic Pb from Antarctica transferred to the seafloor. This explanation is unlikely because there is no evidence for enhanced AABW production during the MMCO (see next section). (2) Enhanced chemical weathering of Antarctic granite could have preferentially released radiogenic Pb to the ocean [Erel *et al.*, 1994; Harlavan and Erel, 2002]. Such a process would



**Figure 12.** Pb isotopic signatures of site 266 sediments compared to those of potential sources. Isotopic fields are shown for East Antarctic detrital sediments recovered from ODP site 745 [Joseph *et al.*, 2002], basalts from the Kerguelen plateau and the South East Indian Ridge (SEIR) (MPI Georoc database, <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>), average Upper Continental Crust (UCC) from Millot *et al.* [2004] (M), Asmerom and Jacobsen [1993] (A), Hemming and McLennan [2001] (H). Antarctic rock data [DePaolo *et al.*, 1982; Wareham *et al.*, 1998; Hoch *et al.*, 2001] are not shown since most of them plot out of the scale of this diagram. The seawater array in the Indian sector of the Southern Ocean is also shown [Vlastélic *et al.*, 2001]. When necessary, literature data have been normalized to the NBS981 values recommended by Todt *et al.* [1996]. Best fit lines are shown for the 2–15 and 15–22 Ma time periods.

explain why dissolved inputs from Antarctica were the highest during the MMCO and decreased afterward. In support of that scenario, ratios of a mobile element over a less mobile element (such as La/Nb) indicate that chemical weathering

increased from 22 to ~15 Ma and subsequently decreased (Figure 7). The reduction of chemical weathering after 15 Ma most likely results from East Antarctic ice sheet expansion to continental scale [Shackleton and Kennett, 1975].



**Figure 13.** Plot of  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Pb isotopic covariations at site 266 are compared to leaching experiments on granitoids. This figure shows that the isotopic arrays identified at site 266 are subparallel to the experimental vector that links mineral and leach compositions [from Erel *et al.*, 1994; Harlavan and Erel, 2002]. This observation raises the possibility that each array results from mixing radiogenic leach and unradiogenic minerals, both derived from the same parental rocks. Averaged compositions of the upper continental crust are indicated (M, Millot *et al.* [2004]; H, Hemming and McLennan [2001]).

[20] Such expansion may also have affected the sediment evacuation mode. In an Early Miocene ice-free Antarctica, crustal debris were most likely transported to the ocean by rivers and subsequently distributed by oceanic circulation. Hayes *et al.* [1975] reported in site 266 sediment pile small amounts of coarse sand from the surface down to the carbonate-siliceous transition. This observation may reflect the presence of icebergs in the area since the Middle Miocene. Alternatively, sea level lowering during the Miocene could have enhanced continental slope instability and triggered submarine avalanches. There is, however, no evidence for such catastrophic event at site 266 and the presence of sand most likely results from ice-rafting. As pointed out by Bareille *et al.* [1994], the relative importance of ice-rafting and hydrographic transport modes remains difficult to evaluate. Hf isotopes may place some constraints because Hf-bearing minerals (i.e., Zircons) are normally not transported to the deep sea like clay, but accumulate near the continental shelf [Patchett *et al.*, 1984]. In the absence of evidence for catastrophic sedimentary processes, only icebergs can transport and deliver sands with a continental (unradiogenic) Hf signature to the deep ocean. At

site 266,  $\epsilon\text{Hf}$  does not decrease through time, as expected if sediments were increasingly transported by icebergs, but instead increases. This observation indicates that the change in the mode of sediment transport associated with Antarctic glaciation may not have played a major role in the detrital supply to the deep sea.

#### 5.4.2. Hydrographic Processes

[21] Kolla *et al.* [1978] proposed that the distribution of terrigenous sediments in the southeast Indian Ocean is predominantly controlled by hydrographic processes and emphasized the role played by Antarctic Bottom Water (AABW). Bareille *et al.* [1994] interpreted Sr isotope distribution in Quaternary sediments of the area in terms of mixing between Kerguelen and Antarctic detrital inputs. In particular, they observed an eastward decrease of the Kerguelen component, which they attributed to the influence of the ACC. In contrast, Antarctic inputs dominate south of  $60^\circ\text{S}$  and may be controlled by the formation of AABW [Dia *et al.*, 1992; Bareille *et al.*, 1994]. The sediments deposited in the southwestern flank of the Australian-Antarctic basin (ODP site 745,

Figure 1) at a similar depth to that of site 266 (4082 m of 4173 m) show a dominant Antarctic provenance ( $\epsilon_{Nd} \sim -16$ ) since the late Miocene [Joseph *et al.*, 2002], which contrasts with the

mixed provenance of the detrital fraction at site 266 during the same period (Figure 14). A likely explanation based on present-day deep circulation pattern (Figure 15) is that site 745 is directly

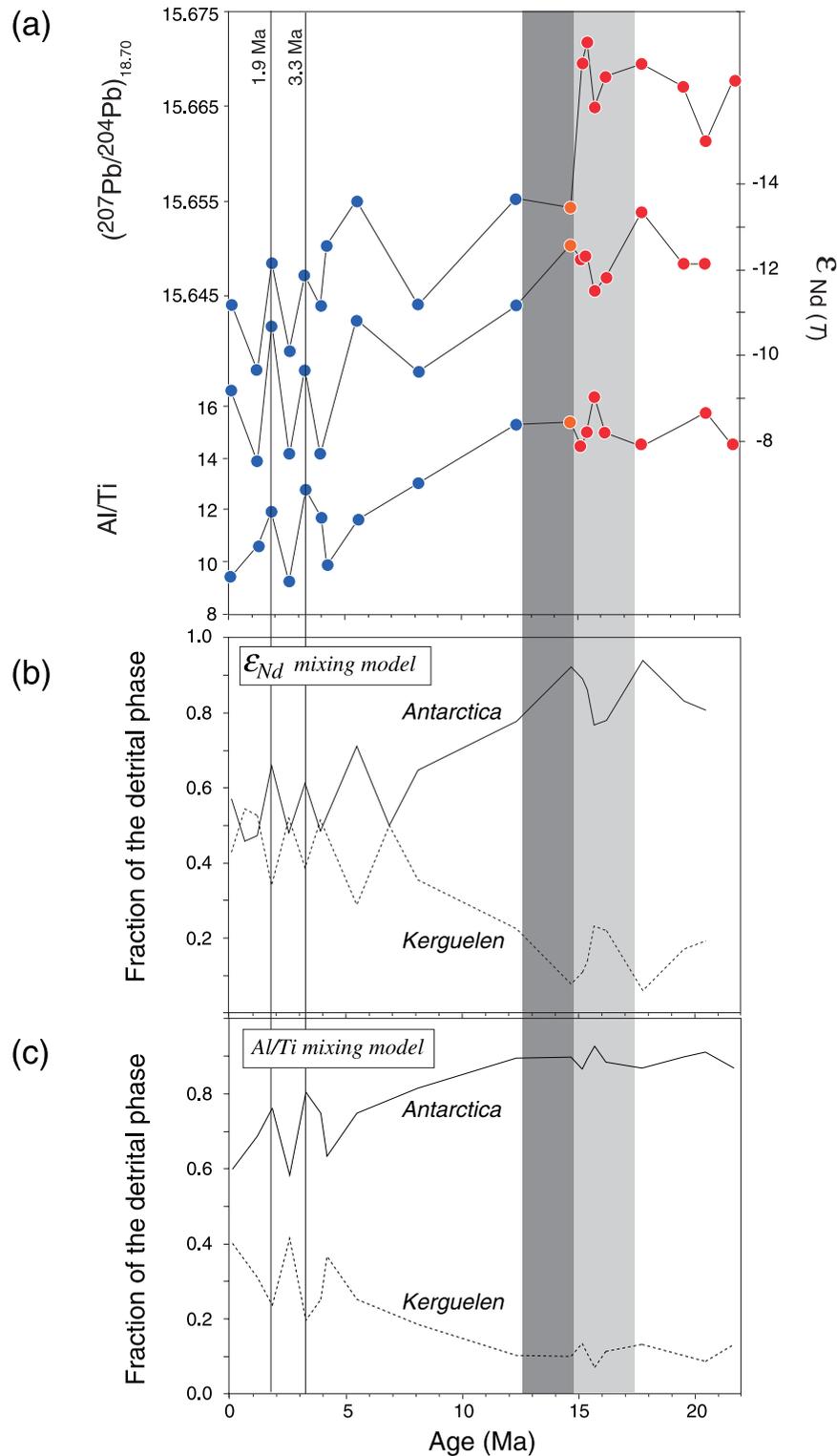
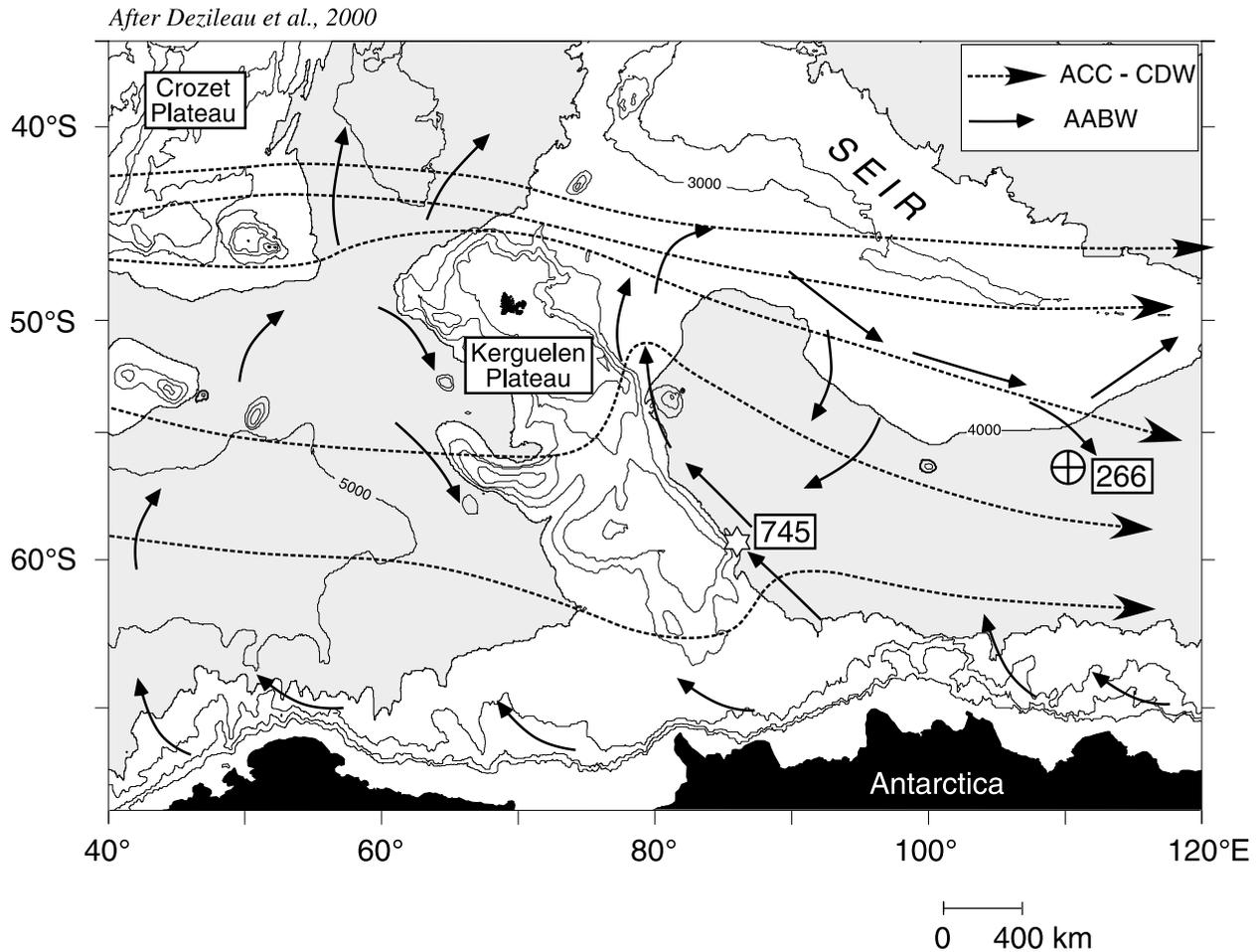


Figure 14



**Figure 15.** Circumpolar Deep Water (CDW) and Antarctic Bottom Water (AABW) flows in the Indian sector of the Circum Antarctic Ocean [from *Delizeau et al.*, 2000].

**Figure 14.** Mixing model. (a) Covariations between  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{18.70}$ ,  $\epsilon\text{Nd}$ , and  $\text{Al}/\text{Ti}$ . Samples plotting off major element correlations are not shown. As explained in text,  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{18.70}$  is thought to represent the  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratio of the detrital fraction.  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{18.70}$  is obtained in  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  space by projecting each data point to a given value of  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , arbitrarily chosen at 18.70. The projection is made along lines linking each data point (“s”) to the intersection of the two main arrays (“c”) ( $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_c = 19.305$ ,  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_c = 15.716$ ).  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{18.70}$  is calculated according to  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{18.70} = 18.70 a + b$ , with  $a = [(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_s - (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_c] / [(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_s - (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_c]$  and  $b = (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_s - a(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_c$ . The remarkable covariations between  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{18.70}$ ,  $\epsilon\text{Nd}$ , and  $\text{Al}/\text{Ti}$  most likely reflect temporal change in the provenance of the detrital fraction. (b) Three-component mixing model based on Nd isotopes. The three end-member components are Antarctic debris (A), Kerguelen debris (K), and seawater fraction (SW). The concentrations and  $\epsilon\text{Nd}$  values used are  $\text{Nd}_A = 26$  ppm,  $\epsilon\text{Nd}_A = -18$ ;  $\text{Nd}_K = 33$  ppm,  $\epsilon\text{Nd}_K = -0.12$  (data from *Joseph et al.* [2002], *McLennan* [2001], and the Georoc database of the MPI). The isotopic composition of seawater in the south Indian Ocean, as recorded by the Fe-Mn crust 109D-C [*O’Nions et al.*, 1998], has varied little since the early Miocene, and a constant value of  $-7.8$  is used in the model. Seawater-derived Nd is inferred from  $\text{Nd}_{\text{SW}} = \text{Nd}_{\text{bulk}} - (\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{sample}} \cdot [\text{Nd}/\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{det}}$ , where  $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{det}} = 15.2$  wt.% and  $[\text{Nd}]_{\text{det}} = 29$  ppm. The fractions of Antarctic and Kerguelen material, identified as  $x_A$  and  $x_K$ , respectively, are obtained by solving the following equation:  $x_K \cdot \text{Nd}_K \cdot (\epsilon\text{Nd}_{\text{sample}} - \epsilon\text{Nd}_K) + x_A \cdot \text{Nd}_A \cdot (\epsilon\text{Nd}_{\text{sample}} - \epsilon\text{Nd}_A) + \text{Nd}_{\text{SW}} \cdot (\epsilon\text{Nd}_{\text{sample}} - \epsilon\text{Nd}_{\text{SW}}) = 0$ , with  $x_A + x_K = 1$ . (c) Two-component mixing model based on  $\text{Al}/\text{Ti}$ . The two end-member components are Antarctic debris (A) and Kerguelen debris (K). Seawater-derived Al and Ti are neglected here. End-member compositions used are (in wt.%)  $\text{Al}_K = 8.02$ ,  $\text{Ti}_K = 1.52$ ,  $\text{Al}_A = 8.04$ ,  $\text{Ti}_A = 0.41$  (data from *McLennan* [2001] and the Georoc database of the MPI).  $x_A$  and  $x_K$  are obtained by solving the following equation:  $x_K \cdot [\text{Ti}_K \cdot (\text{Al}/\text{Ti})_{\text{sample}} - \text{Al}_K] + x_A \cdot [\text{Ti}_A \cdot (\text{Al}/\text{Ti})_{\text{sample}} - \text{Al}_A] = 0$  with  $x_A + x_K = 1$ .

influenced by deep water formed near the Antarctic margin (AABW), whereas site 266 sees more a mixture of AABW and Circumpolar Deep water (CDW). Because CDW flows eastward over the Kerguelen plateau, mostly north of 55°S, it may deliver Kerguelen volcanic debris to the north Australian-Antarctica basin [Dezileau *et al.*, 2000]. These observations suggest that hydrographic processes, and, in particular, the relative influence of AABW and CDW, control sediment provenance within the Australian-Antarctic basin. Moreover, trace elements and Sr isotope variations during the last climatic cycles indicate that detrital input from the Kerguelen plateau increased during glacial periods, most likely reflecting an enhanced CDW influence [Dezileau *et al.*, 2000; Bareille *et al.*, 1994]. In the Atlantic sector of the Southern Ocean, increased detrital input from southern sources during glacial periods may have resulted from an increased influence of CDW as well [Bayon *et al.*, 2003]. However, from these Quaternary studies, it is not clear whether the inferred increased influence of CDW during glacial periods reflects an increased flow of CDW or increased concentration of suspended material. Bareille *et al.* [1994] argued that sea level lowering during glacial periods could enhance instability and erosion of the newly emerged terrains, resulting in a more efficient detrital input to the ocean. According to Dezileau *et al.* [2000], the marked increase of the erosion of the Kerguelen-Crozet volcanic plateau during the last glacial period is consistent with strengthening of the ACC. Our long-term geochemical study suggests that the Miocene transition toward cold climate may also have enhanced the influence of CDW. Because there is no obvious reason why sea level lowering during the Miocene would have led to a preferential erosion of the Kerguelen plateau, it is suggested that the inferred enhanced influence of CDW reflects strengthening of the ACC.

[22] Although early and middle Miocene deepwater circulation patterns are still debated [Wright *et al.*, 1992], there is a general consensus regarding two main features: (1) NADW initiated during the Middle Miocene [Schnitker, 1980; Blanc *et al.*, 1980; Woodruff and Savin, 1989]. (2) A Northern deep water source (Tethyan Indian Saline Water) ventilated the deep Indian basin in the Early Miocene and was progressively replaced during the middle Miocene by a southern component (AABW) as Tethyan seaway closed and East Antarctic ice sheet developed [Woodruff and Savin,

1989; Wright *et al.*, 1992; Flower and Kennett, 1995]. The isotopic record from site 266 indicates that the initiation of AABW did not increase Antarctic detrital input to the Southern Ocean, which rather diminished as a result of Antarctic glaciation. Our data raise the possibility that the ACC initiated during the Miocene, in which case NADW production and ACC would have initiated at the same period. In addition, isotopes and Al/Ti suggest that ACC reached its present-day strength between 4 and 7 Ma ago. Isotopes and Al/Ti spikes at 1.9 and 3.3 Ma may reflect a reduction in ACC strength. Alternatively, they may reflect temporary enhanced inputs from Antarctica resulting from East Antarctic ice sheet instability [Joseph *et al.*, 2002].

## 6. Conclusions

[23] The geochemical study of DSDP site 266 led to the following conclusions:

[24] 1. Pb, Nd and Hf isotopes as well as Al/Ti ratios indicate a change of sediment provenance during the Middle Miocene climate transition. This change could correspond to a reduction of Antarctic input, an increase of Kerguelen input, or both.

[25] 2. Mixing models based on Nd isotopes and Al/Ti suggest a 30–40% reduction of Antarctic input and an equivalent increase of Kerguelen input during the Miocene. Reduction of the Antarctic input may result from the formation of a stable East Antarctic ice sheet, whereas increase of Kerguelen input may reflect the initiation, or enhancement of the Antarctic Circumpolar Current.

[26] 3. Pb isotopic variations are complex since they record the effects of two processes: a change of sediment provenance and the type and intensity of weathering and erosion. Considering that the products of chemical weathering of Antarctic granite dominantly control the  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  signature of bulk sediment, constraints can be placed on erosion processes. In agreement with trace element systematics, Pb isotopes suggest that chemical weathering was at its maximum during the Middle Miocene climatic optimum and decreased afterward.

[27] 4. Because Hf resides in dense resistant minerals (zircons) that are possibly transported by icebergs, but not by turbidity currents, Hf isotopes may be used to evaluate the sediment transport mode (hydrographic versus ice-rafted). Although small amounts of ice-rafted material have been previously identified in the upper unit [Hayes *et*

al., 1975], Hf isotopes do not indicate that icebergs became a dominant mode of sediment transport during the Miocene.

[28] 5. Large geochemical oscillations occurred during the Pliocene, possibly reflecting fluctuation in the strength of the Antarctic Circumpolar Current or, alternatively, periods of instability of the East Antarctic ice sheet.

## Acknowledgments

[29] Sediment samples have been obtained from the ODP repository of the Lamont-Doherty Earth Observatory. We thank the two anonymous reviewers for their constructive comments and L. D. Labeyrie for handling the manuscript. J.-C. Marini and C. Chauvel are thanked for discussions and help in the lab, and N. T. Arndt for proofreading the paper. P. T elouk is thanked for its help during MC-IPCMS measurement at ENS Lyon.

## References

- Abouchami, W., and S. Goldstein (1995), A lead isotopic study of Circum-Antarctic manganese nodules, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *59*, 1809–1820.
- Abouchami, W., and M. Zabel (2003), Climate forcing of the Pb isotope record of terrigenous input into the Equatorial Atlantic, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *213*, 221–234.
- Albar ede, F., S. L. Goldstein, and D. Dautel (1997), The neodymium isotopic composition of manganese nodules from the Southern and Indian oceans, the global oceanic neodymium budget, and their bearing on deep ocean circulation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *61*, 1277–1291.
- Albar ede, F., A. Simonetti, J. D. Vervoort, J. Blichert-Toft, and W. Abouchami (1998), A Hf-Nd isotopic correlation in ferromanganese nodules, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 3895–3898.
- All egre, C.-J., B. Dupr e, and E. Lewin (1986), Thorium/uranium ratio of the Earth, *Chem. Geol.*, *56*, 219–227.
- Asmerom, Y., and S. B. Jacobsen (1993), The Pb isotopic evolution of the Earth: Inferences from river water suspended loads, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *115*, 245–256.
- Bareille, G., F. E. Grousset, M. Labracherie, L. D. Labeyrie, and J.-R. Petit (1994), Origin of detrital fluxes in the southeast Indian Ocean during the last climatic cycle, *Paleoceanography*, *9*, 799–819.
- Bayon, G., C. R. German, R. M. Boella, J. A. Milton, R. N. Taylor, and R. W. Nesbitt (2002), An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis, *Chem. Geol.*, *187*, 179–199.
- Bayon, G., C. R. German, R. W. Nesbitt, P. Bertrand, and R. R. Schneider (2003), Increased input of circumpolar deep water-borne detritus to the glacial SE Atlantic Ocean, *Geochim. Geophys. Geosyst.*, *4*(3), 1025, doi:10.1029/2002GC000371.
- Blanc, P.-L., D. Rabussier, C. Vergnaud-Grazzini, and J.-C. Duplessy (1980), North Atlantic Deep Water formed by the later middle Miocene, *Nature*, *283*, 553–555.
- Blichert-Toft, J., C. Chauvel, and F. Albar ede (1997), Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *127*, 248–260.
- DePaolo, D. J., W. I. Manton, E. S. Grew, and M. Halpern (1982), Sm-Nd, Rb-Sr and U-Th-Pb systematics of granulite facies rocks from Fyfe Hills, Enderby Land, Antarctica, *Nature*, *298*, 614–618.
- Dezileau, L., G. Bareille, J. L. Reyss, and F. Lemoine (2000), Evidence for strong sediment redistribution by bottom currents along the southeast Indian ridge, *Deep Sea Res., Part 1*, *47*, 1899–1936.
- Dia, A., B. Dupr e, and C. J. All egre (1992), Nd isotopes in Indian Ocean sediments used as a tracer of supply to the ocean and circulation paths, *Mar. Geol.*, *103*, 349–359.
- Eggins, S. M., J. D. Woodhead, L. P. J. Kinsley, G. E. Mortimer, P. Sylvester, M. T. McCulloch, J. M. Hergt, and M. R. Handler (1997), A simple method for the precise determination of  $\geq 40$  trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardization, *Chem. Geol.*, *134*, 311–326.
- Ehrmann, W. U., and A. Mackensen (1992), Sedimentological evidence for the formation of an East Antarctic ice sheet in Eocene/Oligocene time, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, *93*, 85–112.
- Erel, Y., Y. Harlavan, and J. D. Blum (1994), Lead isotope systematics of granitoid weathering, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *58*, 5299–5306.
- Exon, N., et al. (2002), Drilling reveals climatic consequences of Tasmanian gateway opening, *Eos Trans. AGU*, *83*(23), 253, 258–259.
- Flower, B. P., and J. P. Kennett (1993), Middle Miocene ocean-climate transition: High-resolution oxygen and carbon isotopic records from Deep Sea Drilling project Site 588A, southwest Pacific, *Paleoceanography*, *8*, 811–843.
- Flower, B. P., and J. P. Kennett (1995), Middle Miocene deep-water paleoceanography in the southwest Pacific: Relation with East Antarctic ice sheet development, *J. Geophys. Res.*, *10*, 1095–1112.
- Frank, M., N. Whiteley, S. Kasten, J. R. Hein, and K. O’Nions (2002), North Atlantic Deep Water export to the Southern Ocean over the past 14 Myr: Evidence from Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts, *Paleoceanography*, *17*(2), 1022, doi:10.1029/2000PA000606.
- Hallet, B., L. Hunter, and J. Bogen (1996), Rates of erosion and sediment evacuation by glaciers: A review of field data and their implications, *Global Planet. Change*, *12*, 213–235.
- Harlavan, Y., and Y. Erel (2002), The release of Pb and REE from granitoids by the dissolution of accessory phases, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *66*, 837–848.
- Harlavan, Y., Y. Erel, and J. D. Blum (1998), Systematic changes in lead isotopic composition with soil age in glacial granitic terrains, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *62*, 33–46.
- Hayes, D. E., et al. (1975), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, vol. 28, pp. 81–119, U.S. Govt. Print. Off., Washington, D. C.
- Hemming, S. R., and S. M. McLennan (2001), Pb isotopic composition of modern deep sea turbidites, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *184*, 489–503.
- Hoch, M., M. Rehk amper, and H. J. Tobschall (2001), Sr, Nd, Pb and O isotopes of minettes from Schirmacher Oasis, East Antarctica: A case of mantle metasomatism involving subducted continental material, *J. Petrol.*, *42*, 1387–1400.
- Hofmann, A. W. (1988), Chemical differentiation of the Earth: The relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *90*, 297–314.
- Joseph, L. H., D. K. Rea, B. A. van der Pluijm, and J. D. Gleason (2002), Antarctic environmental variability since the late Miocene: ODP Site 745, The East Kerguelen sediment drift, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *201*, 127–142.

- Keller, G., and J. A. Barron (1983), Paleooceanographic implications of Miocene deep-sea hiatuses, *Geol. Soc. Am. Bull.*, *94*, 590–613.
- Kennett, J. P. (1977), Cenozoic evolution of Antarctic glaciation, the circum-Antarctic ocean and their impact on global paleoceanography, *J. Geophys. Res.*, *82*, 3843–3859.
- Kolla, V., L. Henderson, L. Sullivan, and P. E. Biscaye (1978), Recent sedimentation in the southeast Indian Ocean with special reference to the effects of Antarctic bottom water circulation, *Mar. Geol.*, *27*, 1–17.
- Lugmair, G. W., and S. J. G. Galer (1992), Age and isotopic relationships among the angrites Lewis Cliff 86010 and Angra dos Reis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *56*, 1673–1694.
- Matthews, R. K., and R. Z. Poore (1980), Tertiary  $\delta^{18}\text{O}$  record and glacio-eustatic sea-level fluctuations, *Geology*, *8*, 501–504.
- McLennan, S. M. (2001), Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *2*(4), doi:10.1029/2000GC000109.
- Miller, K. G., R. G. Fairbanks, and G. S. Mountain (1987), Tertiary oxygen isotope synthesis, sea level history, and continental margin erosion, *Paleoceanography*, *2*, 1–19.
- Miller, K. G., J. D. Wright, and R. G. Fairbanks (1991), Unlocking the icehouse: Oligocene-Miocene oxygen isotope, eustasy, and margin erosion, *J. Geophys. Res.*, *96*, 6829–6848.
- Millot, R., C.-J. Allègre, J. Gaillardet, and S. Roy (2004), Lead isotopic systematics of major river sediments: A new estimate of the Pb isotopic composition of the upper continental crust, *Chem. Geol.*, *203*, 75–90.
- Murray, R. W., and M. Leinen (1993), Chemical transport to the seafloor of the equatorial Pacific Ocean across a latitudinal transect at 135°W: Tracking sedimentary major, trace and rare earth element fluxes at the Equator and the Intertropical Convergence Zone, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *57*, 4141–4163.
- O’Nions, R. K., M. Frank, F. von Blanckenburg, and H.-F. Ling (1998), Secular variation of Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts from the Atlantic, Indian and Pacific Oceans, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *155*, 15–28.
- Patchett, P. J., W. M. White, H. Feldmann, S. Kielinczuk, and A. W. Hofmann (1984), Hafnium/rare earth element fractionation in the sedimentary system and crustal recycling into the Earth’s mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *69*, 365–378.
- Piotrowski, A. M., D.-C. Lee, J. N. Christensen, K. W. Burton, A. N. Halliday, J. R. Hein, and D. Günther (2000), Changes in erosion and ocean circulation recorded in the Hf isotopic compositions of North Atlantic and Indian Ocean ferromanganese crusts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *181*, 315–325.
- Piotrowski, A. M., S. L. Goldstein, S. R. Hemming, and R. G. Fairbanks (2004), Intensification and variability of ocean thermohaline circulation through the last deglaciation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *225*, 205–220.
- Piper, D. Z. (1974), Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary, *Chem. Geol.*, *14*, 285–304.
- Rutberg, R. L., S. R. Hemming, and S. L. Goldstein (2000), Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotope ratios, *Nature*, *405*, 935–938.
- Schnitker, D. (1980), North Atlantic oceanography as possible cause of Antarctic glaciation and eutrophication, *Nature*, *284*, 615–616.
- Shackleton, N. J., and J. P. Kennett (1975), Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: Oxygen and carbon analysis in DSDP sites 277, 279 and 281, *Initial Rep. Deep Sea Drill. Proj.*, *29*, 743–755.
- Todt, W., R. A. Cliff, A. Hanser, and A. W. Hofmann (1996), Evaluation of a  $^{202}\text{Pb}$ - $^{205}\text{Pb}$  double spike for high-precision lead isotope analysis, in *Earth Processes: Reading the Isotopic Code*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 95, edited by A. Basu and S. Hart, pp. 429–437, AGU, Washington, D. C.
- Vervoort, J. D., P. J. Patchett, J. Blichert-Toft, and F. Albarède (1999), Relationships between Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systems in the global sedimentary system, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *168*, 79–99.
- Vlastélic, I., W. Abouchami, S. J. G. Galer, and A. W. Hofmann (2001), Geographic control on Pb isotope distribution and sources in Indian Ocean Fe-Mn deposits, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *65*, 4303–4319.
- von Blanckenburg, F., and T. F. Nägler (2001), Weathering versus circulation-controlled changes in radiogenic isotope tracer composition of the Labrador Sea and North Atlantic Deep Water, *Paleoceanography*, *16*, 424–434.
- Walder, A. J., and N. Furuta (1993), High precision lead isotope ratio measurement by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry, *Anal. Sci.*, *9*, 675–680.
- Walter, H. J., E. Hegner, B. Diekmann, G. Kuhn, and M. M. Rutgers van der Loeff (2000), Provenance and transport of terrigenous sediment in the South Atlantic Ocean and their relations to glacial and interglacial cycles: Nd and Sr isotopic evidence, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *64*, 3813–3827.
- Wareham, C. D., R. J. Pankhurst, R. J. Thomas, B. C. Storey, G. H. Grantham, J. Jacobs, and B. M. Eglington (1998), Pb, Nd and Sr isotope mapping of Grenville-age crustal provinces in Rodinia, *J. Geol.*, *106*, 647–659.
- White, W. M., F. Albarède, and P. Télouk (2000), High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS, *Chem. Geol.*, *167*, 257–270.
- Woodruff, F., and S. M. Savin (1989), Miocene deepwater oceanography, *Paleoceanography*, *4*, 87–140.
- Woodruff, F., and S. M. Savin (1991), Mid-Miocene isotope stratigraphy in the deep sea: High-resolution correlations, paleoclimatic cycles, and sediment preservation, *Paleoceanography*, *6*, 755–806.
- Wright, J. D., and K. G. Miller (1992), Miocene stable isotope stratigraphy, Site 747, Kerguelen Plateau, *Proc. Ocean Drilling Prog., Sci. Results*, *120*, 855–866.
- Wright, J. D., K. G. Miller, and R. G. Fairbanks (1992), Early and middle Miocene stable isotopes: Implications for deepwater circulation and climate, *Paleoceanography*, *7*, 357–389.
- Zachos, J., M. Pagani, L. Sloan, E. Thomas, and K. Billups (2001), Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present, *Science*, *27*, 686–693.



## Résumé

Les laves provenant de l'arc des Petites Antilles sont caractérisées par une grande variabilité chimique et leurs compositions isotopiques suggèrent une contribution variable de matériel crustal ancien dans leur genèse. L'arc des Petites Antilles est également caractérisé par une zonation chimique nord-sud, les laves des îles du sud présentant généralement des signatures isotopiques crustales plus fortes que celles des îles du nord. Nous avons tenté dans cette étude d'établir s'il existe des variations de la composition chimique des sédiments entrant en subduction le long de l'arc, et si d'éventuels changements de leur composition peuvent expliquer les variations chimiques observées au sein des laves. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude géochimique approfondie (majeurs, traces, isotopes du Sr, du Nd, de l'Hf et du Pb) du flux sédimentaire potentiellement entrant dans la zone de subduction à différentes latitudes. L'échantillonnage comprend des sédiments forés au niveau des sites 543 (nord de l'arc) et 144 (extrême sud de l'arc) lors des campagnes DSDP 78A et 14 respectivement, et des sédiments provenant de l'île de la Barbade (sud de l'arc).

Les échantillons présentent une grande hétérogénéité lithologique correspondant globalement à un mélange en proportion variable entre une composante détritique et une composante biogénique (siliceuse ou carbonatée). De plus, au niveau du site 144, des niveaux très riches en matière organique (black shales) datant du Cénomanién supérieur au Santonien (~ 95 à 84 Ma) ont été forés. Ces formations correspondent à l'enregistrement des Oceanic Anoxic Events 2 et 3. Nous avons montré que la « dilution » variable de la fraction détritique par la composante biogénique est le facteur qui contrôle largement les variations de concentrations en éléments traces observées. De plus, nous avons révélé un enrichissement en U extrêmement important au sein des black shales du site 144. Les signatures isotopiques de l'Hf, du Nd et du Pb sont dominées par la composante détritique, alors que celle du Sr, dans le cas d'échantillons riches en carbonates est dominée par celle de l'eau de mer. Les sédiments des trois sites présentent des compositions isotopiques du Pb fortement radiogéniques par rapports aux sédiments océaniques « classiques », que nous avons associées à une forte contribution de matériel issu de l'altération des cratons guyanais et brésilien dans la composante détritique. De plus, la décroissance radioactive de l'U dans les black shales du site 144 a généré des rapports  $^{206-207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  extrêmement radiogéniques.

Un mélange entre le manteau appauvri et les sédiments du site 543 reproduit les compositions isotopiques des laves de la partie nord de l'arc. Pour la partie sud de l'arc un mélange entre les sédiments les plus radiogéniques en Pb du site 144 et le manteau appauvri explique les compositions des laves des îles de la Martinique à Grenade. Une contribution croissante des black shales du nord vers le sud est nécessaire, et est de plus en accord avec l'augmentation du nord vers le sud de l'âge du plancher océanique subduit. Enfin, quelques sédiments de l'île de la Barbade présentent certaines caractéristiques compatibles avec leur implication dans la genèse des laves de la partie sud de l'arc.