



**HAL**  
open science

# Géochimie isotopique du lithium dans les basaltes - Géochimie des MORBs du Pacifique Sud

Cédric Hamelin

► **To cite this version:**

Cédric Hamelin. Géochimie isotopique du lithium dans les basaltes - Géochimie des MORBs du Pacifique Sud. Géochimie. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2008. Français. NNT : . tel-00344949

**HAL Id: tel-00344949**

**<https://theses.hal.science/tel-00344949>**

Submitted on 7 Dec 2008

**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.

## THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

**Doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale**

**Mention : Géosciences Marines**

par

**Cédric Hamelin**

**Géochimie isotopique du lithium dans les basaltes**

-

**Géochimie des MORBs du Pacifique Sud**

Soutenue le 18 septembre 2008 devant le jury composé de :

M. Hervé Bellon	Professeur	Président
M. Jean-Alix Barrat	Professeur	Directeur
Mme Laure Dosso	Directrice de Recherche CNRS	Cotutrice
M. Marc Chaussidon	Directeur de Recherche CNRS	Cotuteur
M. Albert Jambon	Professeur	Rapporteur
M. Rex Taylor	Docteur	Rapporteur
M. Christophe Hémond	Maitre de conférence	Invité
M. Louis Géli	Chercheur IFREMER	Invité







En premier lieu, un grand merci à ceux qui ont été mes encadrants au cours de ces années. Jean-Alix, merci de m'avoir appris (entre autre) la rigueur scientifique. Merci aussi pour toute la patience déployée pour m'aider au moment des rédactions qui ont ponctué ces quelques années. Laure, tu m'as fait découvrir le plaisir qu'on pouvait trouver à produire une analyse géochimique. Merci aussi de m'avoir emmené sur PACANTARCTIC2, une expérience que je ne suis pas prêt d'oublier. Marc, merci de ton accueil et de ton soutien lors de mes séances de sondes ioniques à Nancy. Je te remercie aussi pour l'aide que tu m'as apportée pour rédiger l'article sur les olivines de FAMOUS.

Merci à ceux qui m'ont apporté leur aide durant les différentes sessions analytiques. Merci à l'équipe des sondes ioniques de Nancy : Michel Champenois, Denis Mangin, Claire Rollion-Bard. Merci à Jo Cotten pour son aide sur l'ICP-AES. Merci à Mathieu Benoît pour son aide sur l'ICP-MS. Merci à Marcel Bohn pour son aide à la microsonde électronique et pour toutes les discussions que nous avons eues lorsque j'étais à l'Ifremer.

Je n'oublie pas non plus mes collègues et amis thésards qui m'ont aidé à garder le cap pendant ces années. Je remercie tout particulièrement Elise qui a été obligé de me supporter comme colocataire de bureau ! Merci pour tous les Pi Lu Chun, les Chun Mee et les Pu Ehr que nous avons partagés pendant les 3 ans que nous avons passé dans le même bureau.

Un clin d'œil spécial à Arnaud Agranier ! Merci pour tous les bons moments qu'on a passé à Brest.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Albert Jambon, Rex Taylor, Hervé Bellon, Louis Géli et Christophe Hémond pour avoir accepté de juger ce travail.

Et pour terminer, je tiens à remercier celle qui me supporte au quotidien. Merci Marion pour tout ce que tu m'as apporté, ce que tu m'apportes et ce que tu m'apporteras.



<b>1. INTRODUCTION: LES ISOTOPES DU LITHIUM EN SCIENCES DE LA TERRE. . . . .</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Introduction à la géochimie isotopique du Li. . . . .</b>	<b>3</b>
1.1.1. Quelques généralités sur le Li. . . . .	3
1.1.2. Géochimie des isotopes stables. . . . .	4
1.1.3. Mesures de la composition isotopique du Li. . . . .	5
<b>1.2. L'utilisation des isotopes du Li en sciences de la Terre. . . . .</b>	<b>8</b>
1.2.1. La nouvelle ère de la géochimie isotopique du Li. . . . .	8
1.2.2. Comportement du Li dans le cycle hydrologique. . . . .	9
1.2.3. Le comportement du Li dans le cycle géodynamique global. . . . .	10
<b>1.3. Problématiques abordées au cours de cette thèse. . . . .</b>	<b>16</b>
1.3.1. La composition isotopique du Li dans le manteau et la croûte inférieure sous le Massif Central Français. . . . .	16
1.3.2. Fractionnement des isotopes du Li à l'échelle d'un cristal lors de la diffusion. . . . .	17
1.3.3. Hétérogénéités isotopiques dans les laves de la dorsale pacifique-antarctique entre 53°S et 39°S. . . . .	18
<b>2. COMPOSITION ISOTOPIQUE DU LI DANS LA CROUTE INFÉRIEURE ET DANS LE MANTEAU SOUS LA CHAÎNE DES PUY. . . . .</b>	<b>21</b>
<b>2.1. Contexte géologique. . . . .</b>	<b>23</b>
2.1.1. Le volcanisme cénozoïque européen. . . . .	23
2.1.2. La Chaîne des Puy. . . . .	26
<b>2.2. Problématiques abordées grâce à ces échantillons. . . . .</b>	<b>29</b>
2.2.1. Signature isotopique du Li dans des basaltes d'affinité HIMU. . . . .	29
2.2.2. Composition isotopique du Li de la croûte continentale inférieure. . . . .	31
<b>2.3. Signatures isotopiques du Sr, Nd, Pb et Li dans la croûte continentale inférieure, ainsi que dans le manteau, sous le massif central : étude de la série volcanique de la Chaîne des Puy. . . . .</b>	<b>34</b>
2.3.1. Résumé de l'article. . . . .	34
2.3.1. Article (soumis à <i>Earth and Planetary Sciences Letters</i> ) . . . . .	35
<b>3. COMPORTEMENT DES ISOTOPES DU LI DANS LES CRISTAUX LORS DU REFROIDISSEMENT D'UNE LAVE. . . . .</b>	<b>73</b>
<b>3.1. Les travaux antérieurs. . . . .</b>	<b>75</b>
3.1.1. Pourquoi mesurer « in situ » la composition isotopique du Li ? . . . . .	75
3.1.2. Mise en évidence d'un fractionnement isotopique du lithium lié à la diffusion . . . . .	77
<b>3.2. Modélisation d'effet de diffusion sur les isotopes du Li lors du refroidissement d'une lave : le choix de l'échantillon. . . . .</b>	<b>80</b>



---

3.2.1. Modélisation du fractionnement isotopique lié à la diffusion. ....	80
3.2.2. Choix de l'échantillon pour cette étude. ....	82
<b>3.3. Contexte géologique et description pétrologique-géochimique de l'échantillon ARP 73-10-03.....</b>	<b>84</b>
3.3.1. Contexte géologique et géochimique de la zone FAMOUS. ....	84
3.3.2. Description pétro-géochimique de l'échantillon ARP73 10-03. ....	85
<b>3.4. Répartition du Lithium dans les phases constitutives d'ARP73 10-03 : modèle de fractionnement isotopique couplé à la diffusion. ....</b>	<b>87</b>
3.4.1. Résumé de l'article. ....	87
3.4.2. Article (soumis à <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i> ). ....	88
<b>4. GEOCHIMIE DES MORB DU PACIFIQUE SUD.....</b>	<b>119</b>
<b>4.1. Présentation de la campagne PACANTARCTIC2.....</b>	<b>121</b>
4.1.1. Objectifs et thèmes scientifiques de la campagne. ....	121
4.1.2. Les résultats de la mission PACANTARCTIC 2. ....	123
<b>4.2. Intégration des données de PAC2 dans les variations géochimiques à l'échelle du Pacifique. ....</b>	<b>127</b>
4.2.1. Variabilité des MORB. ....	127
4.2.2. Les hétérogénéités géochimiques reconnues dans le Pacifique Sud. ....	127
4.2.3. Le profil géochimique au travers du manteau du Pacifique Sud. ....	129
<b>4.3. Echelles imbriquées de segmentation géochimique le long de la zone d'étude.....</b>	<b>132</b>
4.3.1. Segmentation de 1 <sup>er</sup> ordre. ....	132
4.3.2. Segmentation de 2 <sup>ème</sup> ordre. ....	134
4.3.3. Article soumis à G3. ....	134
<b>5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES. ....</b>	<b>161</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>169</b>
<b>ANNEXES. ....</b>	<b>185</b>

---

# 1

## **Introduction : les isotopes du lithium en Sciences de la Terre.**



# **Introduction: les isotopes du lithium en Sciences de la Terre.**

## **1.1 INTRODUCTION A LA GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU LI**

### **1.1.1 QUELQUES GENERALITES SUR LE LI.**

Le lithium (Li) est un métal alcalin qui a été découvert en 1817 par Johann August Arfvedson. Comme les autres éléments de son groupe, le Li possède un seul électron de valence qui est facilement perdu pour former le cation  $\text{Li}^+$ , ce qui explique sa faible électronégativité. Le Li est le 3<sup>ème</sup> élément de la classification périodique de Mendeleïev, il se place en colonne 1A juste au dessus du sodium, un élément aux propriétés chimiques très proches. Comme souvent dans le tableau périodique, le Li peut être relié à l'élément voisin selon une diagonale : le magnésium. En effet, le rayon ionique moyen du Li (0,85 Å) est du même ordre de grandeur que celui du Mg (0,72 Å) et permet une substitution de ces deux éléments, comme par exemple dans les olivines (Kent et Rossman, 2002). Toutefois le lithium, contrairement au Mg, reste un élément incompatible lors des processus de fusion et de la cristallisation. D'après la classification de Goldschmidt, le Li est dit lithophile, modérément incompatible et se trouve donc en abondance dans les couches silicatées de notre planète.

Le Li est composé de deux isotopes stables :  ${}^6\text{Li}$  (7,5%) et  ${}^7\text{Li}$  (92,5%). L'origine du rapport isotopique moyen observé sur Terre est assez complexe.  ${}^7\text{Li}$  est l'un des rares nuclides ayant été formé lors de la nucléosynthèse primordiale (Big Bang), alors que très peu de  ${}^6\text{Li}$  a été généré durant cet évènement. De nos jours, les atomes de Li sont principalement produits lors de réactions de spallations, c'est-à-dire lors de la destruction d'atomes plus lourds de carbone et d'oxygène sous l'effet de rayonnements cosmiques. Ces réactions produisent un Li beaucoup plus riche en  ${}^6\text{Li}$  ( ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li} \approx 2$ ). La composition isotopique du Li observée sur Terre ( ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li} \approx 12$ ) est donc le résultat du mélange de ces

deux sources (Reeves, 1994 ; Chaussidon et Robert, 1998). On note que la Terre semble donc avoir une composition isotopique du Li chondritique.

### **1.1.2 GEOCHIMIE DES ISOTOPES STABLES.**

Les isotopes d'un même élément ont des propriétés chimiques équivalentes car ils possèdent la même configuration électronique ainsi que le même rayon ionique. En revanche, ils se distinguent par leurs propriétés physiques puisque leurs masses diffèrent d'un ou plusieurs neutrons. Plus le numéro atomique de l'élément est faible, plus le poids d'un neutron va avoir une incidence significative sur la masse relative des isotopes. C'est cette différence de masse qui va entraîner dans certaines conditions le fractionnement isotopique. Les fractionnements qui ont lieu entre deux isotopes stables ne doivent pas être confondus avec la géochimie isotopique plus « traditionnelle » qui fait intervenir des fractionnements élémentaires entre père et fils (exemple : le fractionnement de Rb/Sr donne des variations isotopiques de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ). De nos jours, les rapports d'isotopes stables les plus utilisés sont : D/H,  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ,  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . Le Li est l'un des éléments chimiques qui présente la différence de masse relative entre ses deux isotopes la plus importante (~15%), ce qui en fait un des éléments légers les plus prometteurs pour la géochimie des isotopes stables.

Trois types de fractionnement des isotopes stables sont aujourd'hui reconnus :

- (i) Le fractionnement d'équilibre se met en place lors des réactions chimiques ou physiques faisant intervenir un équilibre. L'importance de ce type de fractionnement est directement proportionnelle à la différence de masse entre deux isotopes et inversement proportionnelle à la température. En effet, lorsque la température de la réaction augmente, le fractionnement isotopique d'équilibre tend à devenir nul.
- (ii) Le fractionnement cinétique : les isotopes plus légers sont systématiquement avantagés par leur vitesse lors des réactions chimiques ou lors des processus de transport. Ce mode de fractionnement qui est théoriquement insensible à la température (c'est plus complexe dans la pratique) sera particulièrement discuté dans ce manuscrit.
- (iii) Le dernier mode de fractionnement isotopique est directement relié à la géométrie du site cristallographique qui contient l'élément considéré.

Contrairement aux deux autres modes l'importance du fractionnement n'est pas proportionnelle à la différence de masse entre les isotopes, mais c'est la symétrie de la molécule qui dicte l'importance du processus.

### **1.1.3 MESURES DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU LI.**

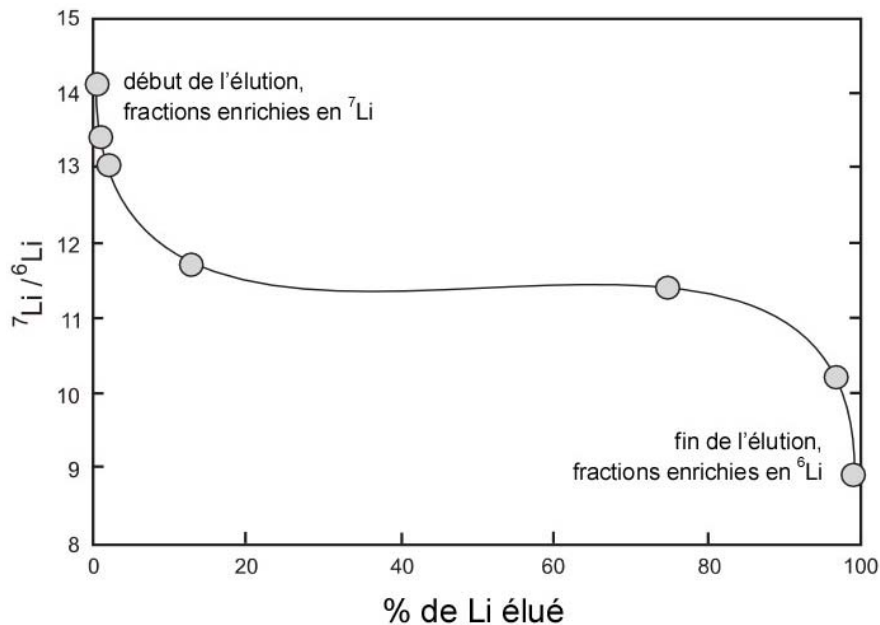
Nous avons souligné précédemment que les compositions isotopiques du Li sur Terre sont proches des valeurs chondritiques ( ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li} \approx 12$ ). Comme pour les autres systèmes des isotopes stables, les fractionnements mesurés sont relativement faibles et on utilise la notation  $\delta$  pour les rendre plus simples à exprimer. Cette astuce permet simplement d'amplifier les déviations par rapport à un standard. Pour le Li, le standard utilisé est un carbonate de Li ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), le NBS L-SVEC (Flesch et al., 1973). L'unité  $\delta$  d'un échantillon se calcule alors ainsi :

$$\delta^7\text{Li} = (({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{ech}}/({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{L-SVEC}} - 1) \times 1000 \text{ (exprimé en ‰)}$$

Bien que cette convention  $\delta^7\text{Li}$  ait été recommandée par l'IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) (Coplen et al., 1996), quelques auteurs ont préféré utiliser le  $\delta^6\text{Li}$  qui est basé sur les rapports isotopiques inversés ( ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ ). Dans ce manuscrit la composition isotopique du Li sera reportée en  $\delta^7\text{Li}$ . Une valeur positive de  $\delta^7\text{Li}$  signifiant un enrichissement en  ${}^7\text{Li}$ .

L'analyse de la composition isotopique du Li dans un échantillon peut être réalisée par des méthodes de mesures ponctuelles (*in situ*) ou sur roche totale. La forte émission ionique du Li a permis un développement rapide des mesures *in situ* de la concentration et de la composition isotopique en Li par SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). En effet, cet élément a une électronégativité faible qui lui permet d'être facilement ionisé sous forme de cation  $\text{Li}^+$ . L'analyse *in situ* des isotopes du Lithium sera décrite en détail dans ce mémoire. Les méthodes sur roche totale nécessitent une séparation préalable du Li de la matrice de l'échantillon. Cette étape de purification du Li est réalisée par chromatographie sur résine échangeuse d'ions, il s'agit là de la première difficulté de l'analyse. En effet, le passage sur les colonnes chromatographiques entraîne un fractionnement isotopique,  ${}^6\text{Li}$  étant fixé plus efficacement que  ${}^7\text{Li}$  sur la résine (Fig. 1.1) (Taylor et Urey, 1938 ; Oi et al., 1991). Contrairement aux méthodes de purification « traditionnelles » en géochimie (par exemple Sr, Nd ou Pb), la chimie du Li requiert donc un rendement de 100%. Le Li n'étant

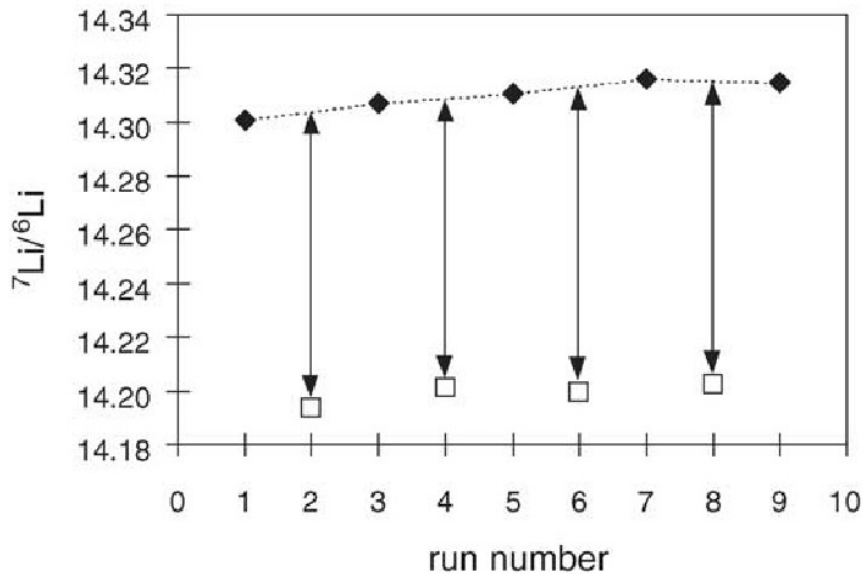
constitué que de deux isotopes stables, la moindre diminution de rendement a pour résultat un fractionnement isotopique qui ne peut être quantifié.



**Figure 1.1 :** Fractionnement isotopique du Li d'un échantillon lié au passage sur une résine échangeuse d'ions. Le  ${}^6\text{Li}$  reste mieux fixé dans la colonne (modifié de Taylor et Urey, 1938).

La deuxième difficulté de la purification du Li est la séparation du Na. Comme nous l'avons vu, ces éléments sont très semblables et leur séparation nécessite de grandes quantités d'éluant (e.g. Tomascak et al., 1999). Pour améliorer la technique et pour diminuer le volume d'acide utilisé, quelques auteurs ont utilisé des mélanges alcools/acides comme éluant (Magna et al., 2004). En effet, le méthanol et l'éthanol ont la propriété d'augmenter la différence de coefficient de partition entre le Li et les autres métaux alcalins sur les résines cationiques. Néanmoins ces nouvelles procédures entraînent d'autres difficultés : les alcools commercialisés par les entreprises de chimie contiennent une fraction non négligeable de Li (5 ppb pour les meilleurs) qu'il faut éliminer par distillation sous peine d'obtenir un blanc qui ne permet pas une analyse correcte. De plus, les mélanges acides/composés organiques ont tendance à user prématurément la résine cationique. Il faut donc la remplacer et la recalibrer régulièrement. C'est une méthode de ce type (réalisée par H.-M. Seitz) qui est utilisée dans l'analyse du  $\delta^7\text{Li}$  sur roche totale des laves de la Chaîne des Puys.

Le développement très important de la géochimie isotopique du Li ces dernières années est lié à l'amélioration des techniques de spectrométrie de masse. Les premières mesures exactes et précises de  $\delta^7\text{Li}$  ont été réalisées en utilisant un TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) (Chan et al., 1992, 1993 ; You et Chan, 1996 ; Moriguti et Nakaruma, 1998). Mais cette technique induit un fractionnement instrumental difficile à contrôler et requiert une purification très efficace du Li. Le progrès décisif dans le développement de l'analyse des isotopes du Li est dû à l'utilisation de plus en plus fréquente de MC-ICPMS (Multiple-Collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry). Cet instrument permet une mesure à partir d'une quantité plus faible de Li et elle est bien moins sensible aux effets de matrice en comparaison du TIMS (Magna et al., 2004). Toutes ces techniques analytiques ont en commun la correction du fractionnement instrumental par la technique du « bracketing » qui consiste à analyser plusieurs fois un même échantillon en intercalant un standard connu entre les analyses (Fig. 1.2).



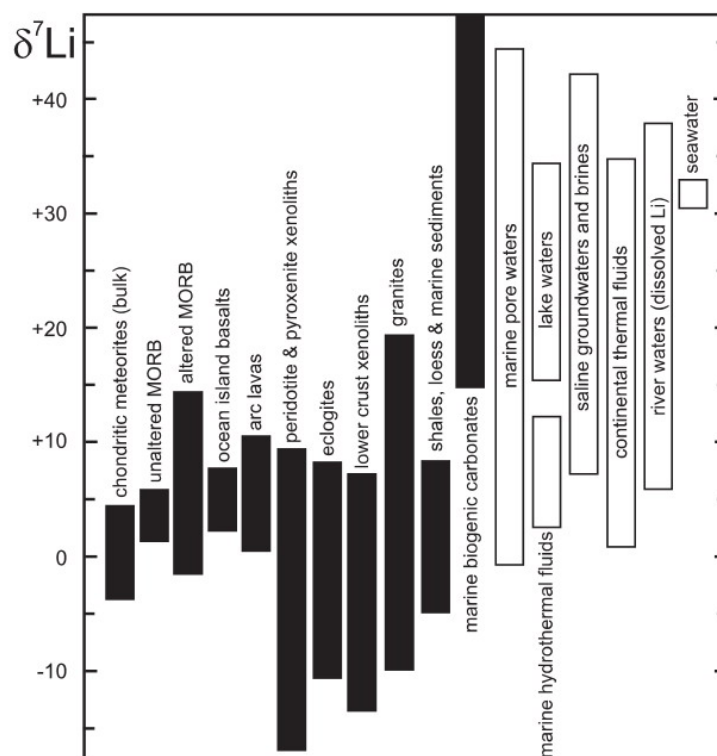
**Figure 1.2 :** Méthode d'analyse de « bracketing » : un échantillon (carré ouvert) est analysé plusieurs fois. La dérive du fractionnement instrumental est surveillée en intercalant un standard (losange plein).



## 1.2 L'UTILISATION DES ISOTOPES DU LI EN SCIENCES DE LA TERRE.

### 1.2.1 LA NOUVELLE ÈRE DE LA GÉOCHIMIE ISOTOPIQUE DU LI.

Le fractionnement des isotopes stables se fait principalement à la surface de la Terre lors de processus de basse température. La différence de masse importante entre les isotopes du Li, ainsi que sa dispersion dans tous les réservoirs terrestres font de ce système isotopique l'un des plus prometteurs pour l'étude des interactions entre couches profondes et superficielles de notre planète. L'ère moderne de l'utilisation des isotopes du Li en sciences de la Terre a débuté avec le développement des MC-ICPMS dans les laboratoires à la fin des années 90. Depuis cette époque, la systématique de la composition isotopique du Li dans les différents réservoirs terrestres n'a cessé de se développer. En 2004, beaucoup de réservoirs sur Terre étaient encore très mal contraints. Malgré cela, la gamme de variation de  $\delta^7\text{Li}$  dans des échantillons naturels était déjà très significative (-15 à +50‰) (Fig. 1.3). L'augmentation du nombre de données a conduit à une évolution très rapide de la compréhension de la géochimie des isotopes du Li.



**Figure 1.3 :** hétérogénéités isotopiques du Li (Tomascak, 2004). Cette figure peut être comparée à la figure 3.5 qui a été réalisée plus récemment.

### **1.2.2 COMPORTEMENT DU LI DANS LE CYCLE HYDROLOGIQUE.**

Comme pour les autres systèmes isotopiques stables, c'est à la surface de la Terre, lors de réactions à basse température, que les fractionnements des deux isotopes du Li sont les plus remarquables. De nombreuses études ont démontré la mobilité du Li lors des interactions fluides/roches (e.g. Seyfried et al., 1998; Brenan et al., 1998; Huh et al., 2001). Lorsqu'il est en solution aqueuse, le cation  $\text{Li}^+$  est hydraté dans un site tétraédrique (Wenger and Armbruster, 1991) alors qu'il est intégré à un site octaédrique lorsqu'il se substitue au Mg dans les minéraux. Le fractionnement des isotopes du Li lors des interactions fluides/roches est le résultat d'une plus grande affinité de l'isotope léger pour le site ayant le plus haut degré de coordination (Nomura et al., 1989). Les roches sont enrichies en  $^6\text{Li}$  alors que le  $^7\text{Li}$  est préférentiellement transféré dans l'eau. Ce mécanisme est confirmé par les données acquises sur les rivières : elles sont systématiquement enrichies en  $^7\text{Li}$  par rapport aux roches altérées ou aux particules en suspension (Huh et al., 2001; Kisakurek et al., 2004). Récemment, Teng et al. (2004) ont mesuré le  $\delta^7\text{Li}$  de divers type de roches de la croûte continentale (shales, loess et granites) provenant de divers continents (Amérique du Nord, Chine, Australie, Europe, Nouvelle-Zélande). Leur étude a démontré que la partie supérieure de la croûte a une valeur de  $\delta^7\text{Li}$  relativement basse avec une moyenne de  $0 \pm 2\text{‰}$  ( $1\sigma$ ). L'altération des continents par les eaux de ruissellement a donc tendance à diminuer le  $\delta^7\text{Li}$  de la croûte continentale et à relâcher du Li enrichi en  $^7\text{Li}$  dans les océans (Fig 1.7).

Le temps de résidence moyen du Li dissout dans l'océan est estimé à 1,5-3 Ma (Huh et al., 1998). Ce temps est suffisamment long pour permettre une homogénéisation de la concentration ( $[\text{Li}] = 0,2 \mu\text{g/g}$ ), et de la composition isotopique ( $\delta^7\text{Li} \approx 32\text{‰}$ ) du Li dans les océans (Chan and Edmond, 1988; You et al., 1996; Moriguti and Nakamura, 1998; Bryant et al., 2003). L'un des processus de fractionnement des isotopes du Li les plus étudiés est l'altération des basaltes lors des interactions océan/croûte océanique (Chan and Edmond, 1988; Chan et al., 1992; Chan et Teagle, 2002). Au fur et à mesure de l'altération de la croûte océanique, le Li de l'eau de mer est incorporé aux minéraux argileux (smectites, philippsite...) (Berger et al., 1988). La composition isotopique du Li de la croûte océanique est donc modifiée et acquiert progressivement une signature isotopique enrichie en  $^7\text{Li}$  au contact avec l'eau de mer (Chan et al., 1992; Chan et Teagle, 2002). Le budget du Li dans les océans semble majoritairement contrôlé par deux

processus opposés : (i) l'apport de Li par les rivières, (ii) l'incorporation de Li via les réactions d'altération de la croûte océanique.

### **1.2.3 LE COMPORTEMENT DU LI DANS LE CYCLE GEODYNAMIQUE GLOBAL.**

Le comportement incompatible du Li lors de la fusion et lors de la cristallisation fractionnée (Ryan et Langmuir, 1987), explique que cet élément soit appauvri dans le manteau terrestre comparativement à la croûte. Malgré l'abondance relativement faible (environ 1 µg/g) du Li dans le manteau, le volume important de ce dernier en fait un réservoir majeur de Li. Les études de la composition isotopique du Li réalisées dans des roches magmatiques se sont principalement focalisées sur le potentiel de ce système isotopique à tracer l'empreinte de processus de surface dans du matériel recyclé au travers du manteau. Le but de ces études est de valider, grâce aux hétérogénéités isotopiques du Li, l'hypothèse du cycle géodynamique global mis en évidence grâce aux hétérogénéités isotopiques des systèmes radiogéniques (Rb/Sr, Sm/Nd et U/Pb).

Les analyses de  $\delta^7\text{Li}$  dans des roches du manteau (péridotites) sont rares et difficiles à réaliser car ces échantillons contiennent peu de Li et sont souvent difficiles à mettre en solution. De plus, ces roches qui se présentent le plus souvent sous forme d'enclaves, sont susceptibles d'avoir leur composition isotopique altérée par des échanges de Li avec leur magma hôte lors du refroidissement (Ionov et Seitz, 2008). Les basaltes produits par la fusion mantellique représentent un média indirect du  $\delta^7\text{Li}$  du manteau. Pour cela, il faut néanmoins faire l'hypothèse qu'il n'existe pas de fractionnement isotopique durant les processus magmatiques. Jeffcoate et al. (2002) ont démontré qu'il n'existait pas de fractionnement apparent des isotopes du Li lors de la fusion partielle d'une péridotite. De même, la cristallisation fractionnée n'intervient pas significativement dans le  $\delta^7\text{Li}$  des laves (< 1‰) (Tomascak et al., 1999). Toutefois, des fractionnements isotopiques cinétiques ont été reconnus lors du transport de liquides silicatés au travers d'une dunite (Lundstrom et al., 2005). Il convient donc de rester prudent dans l'interprétation des données de  $\delta^7\text{Li}$  des basaltes et des péridotites.

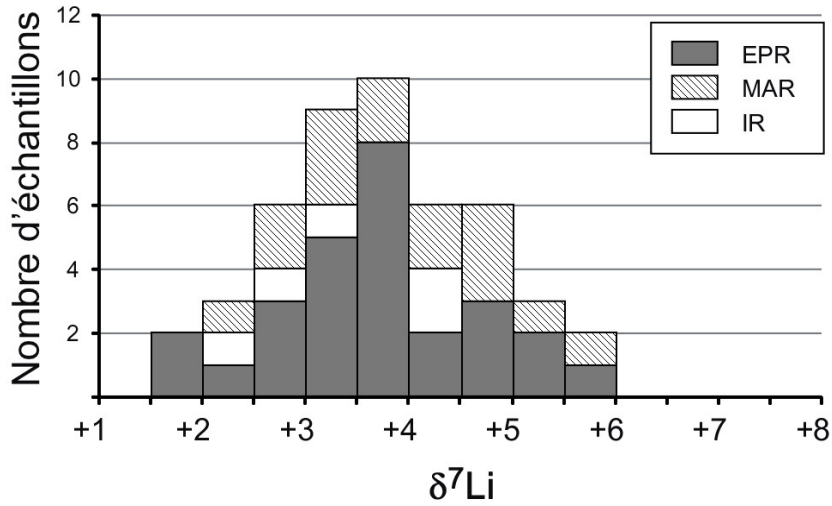


Figure 1.4 : Analyses de  $\delta^7\text{Li}$  dans des basaltes de ride océanique (EPR : East Pacific Rise, MAR : Mid-Atlantic Ridge, IR : Indian Ridge).

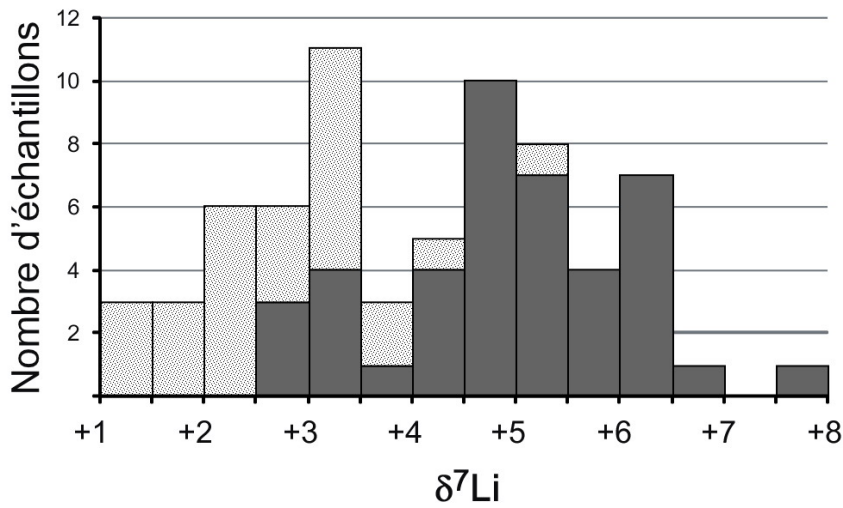


Figure 1.5 : Analyses de  $\delta^7\text{Li}$  dans les échantillons de laves d'arcs (en foncé : les volcans proches de l'arc, en clair : ceux plus éloignés).

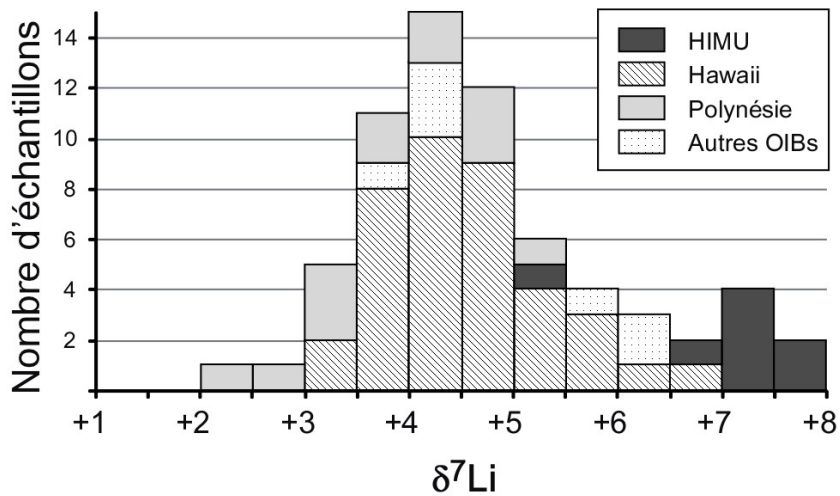


Figure 1.6 : Analyses de  $\delta^7\text{Li}$  dans les échantillons de laves intraplaques (les références, comme pour les figures 1.4 et 1.5 se trouvent dans le texte).

### *1.2.3.1 Les basaltes de dorsales (limite de plaque en extension).*

En 2004, très peu de basaltes non-altérés de la croûte océanique avait été analysés pour leur composition isotopique du Li (Chan et al., 1992 ; Chan et Frey, 2003). La variabilité de  $\delta^7\text{Li}$  dans ces premiers échantillons était déjà supérieure à la barre d'erreur ce qui laissait penser que les isotopes du Li pouvaient apporter un éclairage nouveau sur l'hétérogénéité géochimique des MORB (Mid-Oceanic Ridge Basalts). Quelques années plus tard, la première étude dédiée aux valeurs de  $\delta^7\text{Li}$  dans des MORB frais confirme cette gamme de composition isotopique (+3,1 à +5,2‰) (Elliott et al., 2006). La variabilité est alors interprétée comme reflétant la présence d'une faible proportion de matériel recyclé dans la source des MORB (Elliott et al., 2006). Ces dernières années la systématique des isotopes du Li dans ce type d'échantillon a bien progressé et une cinquantaine d'analyses sont maintenant disponibles dans les MORB mondiaux (Fig. 1.4). La gamme de  $\delta^7\text{Li}$  s'étend de +1,5 à +5,6‰ avec une moyenne de +3,7‰ (n = 53) (Tomascak et al., 2008). Malgré cette gamme de variation significative, il n'existe aucune covariation entre les isotopes du Li et d'autres marqueurs géochimiques (majeurs, traces ou isotopes) dans les MORB. Il n'y a pas non plus d'effets observables lors des variations de bathymétrie ou du taux d'ouverture de la dorsale. Puisque cette variabilité ne peut être liée à des hétérogénéités intrinsèques du manteau supérieur, elle pourrait résulter d'un fractionnement des isotopes du Li lors de diffusion pendant le transfert ou le stockage des magmas (Halama et al., 2008).

### *1.2.3.2 Les basaltes d'arc (limite de plaque convergente).*

La croûte océanique créée au niveau des dorsales, puis altérée au cours du cycle hydrologique, est ensuite recyclée dans le manteau par l'intermédiaire des zones de subduction. Ces zones sont un point clef dans la compréhension du couplage entre les cycles externes et internes du Li. Nous avons vu que la croûte océanique acquiert une signature isotopique enrichie en  $^7\text{Li}$  lors des interactions avec l'eau de mer (voir § 1.2.1). Les basaltes qui rentrent en subduction ont donc une valeur élevée de  $\delta^7\text{Li}$  en comparaison des MORB frais. Par conséquent, les fluides relâchés dans le manteau par la croûte océanique subductée sont eux aussi enrichis en  $^7\text{Li}$ . Cette signature isotopique se retrouve ensuite dans les IAB (Island-Arc Basalts) qui résultent de la fusion de ce manteau

métasomatisé (Fig. 1.6 ; Moriguti et Nakaruma, 1998 ; Chan et al, 2002 ; Moriguti et al, 2004 ; Magna et al, 2006). L'étude des éclogites des zones de subduction fossiles offre une autre approche pour tenter de comprendre le comportement du Li lors de la subduction. Zack et al. (2003) ont reporté des valeurs très basses de  $\delta^7\text{Li}$  (jusqu'à  $-11\text{‰}$ ) dans des éclogites alpines (Trescolmen). Ces roches ont été interprétées comme l'équivalent, métamorphisé à haute pression, des basaltes de la croûte océanique altérée à basse température. Ces auteurs ont proposé que ces valeurs basses de  $\delta^7\text{Li}$  résultent d'un fractionnement isotopique du Li, associé à la déshydratation de la croûte océanique pendant la subduction. Les résultats ont servi de base à l'élaboration d'un cycle géochimique interne faisant subduire dans le manteau une croûte océanique recyclée avec un  $\delta^7\text{Li}$  très faible (Elliott et al., 2004).

Récemment, Wunder et al. (2006, 2007) ont réalisé une série d'études expérimentales de fractionnement des isotopes du Li lors de réactions minéraux/fluides-aqueux, à différentes pressions et températures. Ces nouvelles données ont permis de démontrer que le processus de déshydratation et de métamorphisme de la croûte océanique lors de la subduction ne pouvait pas induire une variation de  $\delta^7\text{Li}$  supérieure à  $3\text{‰}$  (Marschall et al., 2007). Dans ce modèle, un transfert important de Li depuis la croûte océanique vers le manteau a lieu en début de subduction. Ce flux s'atténue rapidement et le morceau de croûte recyclée conserve  $\sim 50\%$  de son Li. Ce modèle est corroboré par l'observation de l'augmentation du  $\delta^7\text{Li}$  dans les laves, à l'approche de la fosse (Fig. 1.5). A la lumière de ces nouveaux résultats, Marschall et al. (2007) ont proposé d'attribuer les valeurs très basses de  $\delta^7\text{Li}$  dans les éclogites alpines à un fractionnement cinétique des isotopes du Li lors de l'exhumation. La conclusion de ces auteurs est totalement à l'opposé du modèle de Zack et al. (2003), puisque dans leur modèle, la croûte océanique subduite a une composition isotopique du Li enrichie en  $^7\text{Li}$  par rapport au manteau. De nos jours, la préférence va au modèle de Marschall et al. (2007). Comme nous allons le voir dans le prochain paragraphe, ce modèle s'accorde bien avec les observations réalisées sur les basaltes de point chaud.

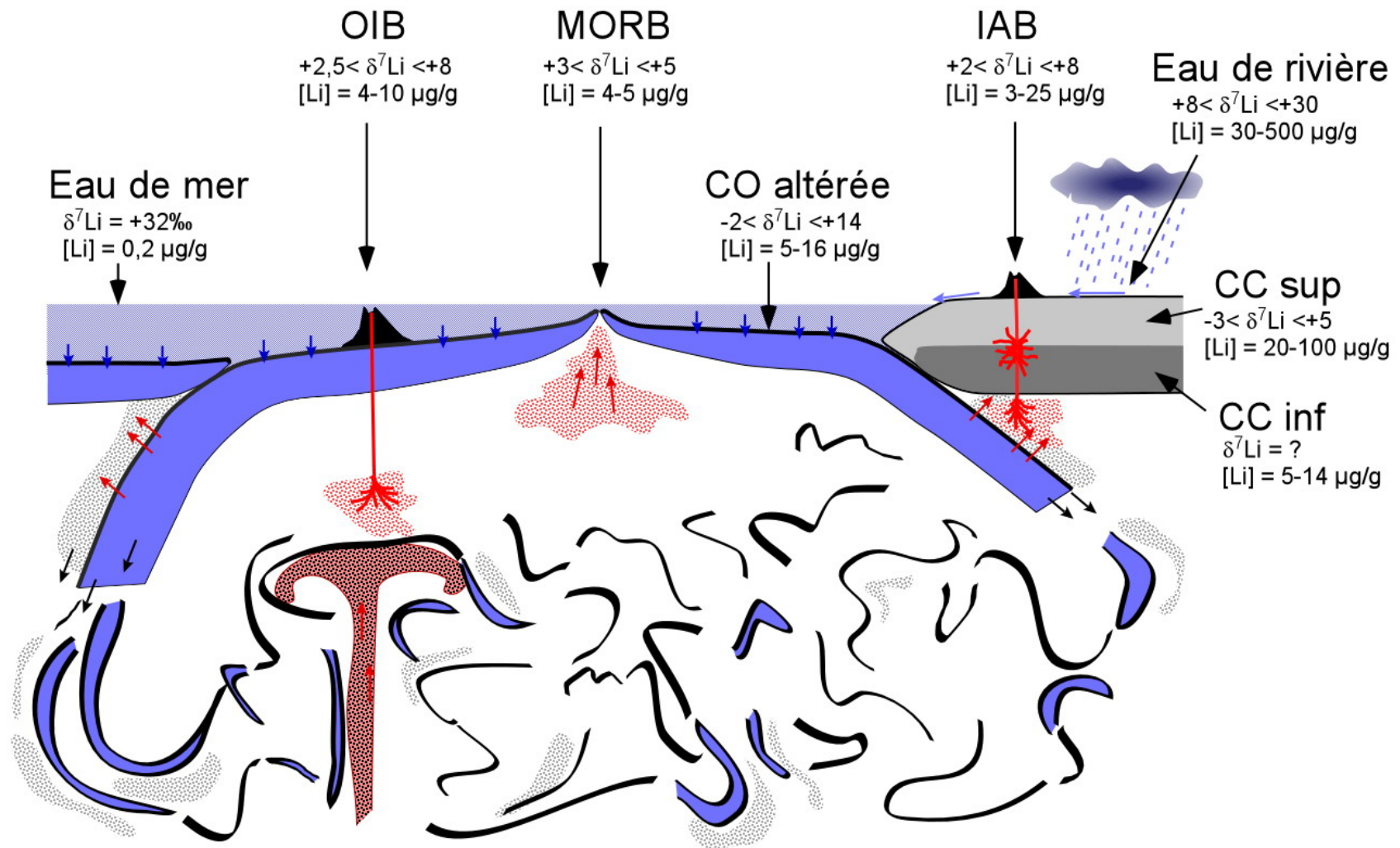
### *1.2.3.3 Les basaltes d'île océanique (intraplaque).*

Les basaltes de point chaud sont caractérisés par des anomalies isotopiques dans les systèmes  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Ces anomalies sont le résultat d'anciens

fractionnements élémentaires pères/fils. Dans le cycle géodynamique global, les anomalies dans la source des OIBs sont usuellement attribuées à la signature d'anciens morceaux de croûte océanique altérée (parfois accompagnée de sédiments) qui ont été recyclés dans le manteau. C'est dans le but de valider ce modèle que les isotopes du Li ont été étudiés dans les laves intraplaques. La plupart des basaltes d'îles océaniques ont une composition isotopique du Li dans la gamme de variation définie par les MORB (Fig. 1.6 ; Chan et Frey, 2003 ; Ryan et Kyle, 2004 ; Nishio et al, 2005 ; Halama et al, 2007, 2008 ; Aulbach et al., 2008). Seuls quelques échantillons de basaltes d'affinités HIMU sont enrichis en  $^7\text{Li}$  par rapport au champ des MORB (jusqu'à +7,5‰). Le modèle le plus communément admis pour expliquer l'origine de la signature isotopique HIMU (caractérisée par des rapports très élevés de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) est la présence dans la source de traces d'une ancienne croûte océanique dépourvue de sédiments. La composition isotopique du Li dans ces roches est à l'opposé de ce qui était prédit par le modèle de Zack et al. (2003): croûte océanique recyclée avec un  $\delta^7\text{Li} < 0\text{‰}$  après la déshydratation. Par contre, les valeurs de  $\delta^7\text{Li}$  plus élevées que l'ensemble des MORB corroborent le modèle récent proposé par Marschall et al. (2007).

Il reste à expliquer pourquoi il y existe aussi peu de différence entre le  $\delta^7\text{Li}$  mesuré dans la plupart des OIB et celui des MORB. Le débat est toujours d'actualité mais les deux principales hypothèses peuvent être résumées de la façon suivante:

- (i) Pour Marschall et al. (2007), le mélange mécanique au sein du manteau entre la croûte océanique altérée (+7 à +8‰) et les sédiments (0‰) produit une composition isotopique très proche des MORB (+3,4‰).
- (ii) Pour Halama et al. (2008) et Tomascak et al. (2008), le Li étant l'un des éléments les plus rapides à diffuser, il est peu probable qu'une anomalie puisse survivre à plusieurs millions d'années de mélange au sein du manteau.



**Figure 1.7 :** Schéma représentant le cycle géodynamique globale (inspiré de la figure 6.55, Allègre, 2005). Les valeurs sujettes à débat ont volontairement été omises (par exemple lors des transferts du Li au niveau des subductions). Pour plus d'informations, voir le texte.



### **1.3 PROBLÉMATIQUES ABORDEES AU COURS DE CETTE THESE.**

La géochimie des isotopes du Li est en plein développement. Notre connaissance de ce système isotopique a donc énormément évolué au cours de ces dernières années. Pour présenter les problématiques abordées durant cette thèse, il est nécessaire de se replacer à chaque fois dans le contexte scientifique de l'époque.

#### **1.3.1 LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU LI DANS LE MANTEAU ET LA CROUTE INFÉRIEURE SOUS LE MASSIF CENTRAL FRANÇAIS.**

Bien que la compréhension du comportement du Li et de ces isotopes ait beaucoup progressé ces dernières années, la connaissance de la composition isotopique des réservoirs terrestres profonds reste encore assez rudimentaire. Dans le cas du manteau, le  $\delta^7\text{Li}$  des pôles (EM1, EM2, HIMU et MORB), qui ont été identifiés grâce aux isotopes radiogéniques, n'avaient pratiquement pas été analysés avant 2004. Aujourd'hui il existe près d'une cinquantaine de mesures dans les laves intraplaques, ce qui permet de proposer une systématique pour ce type de roche. Comme cela a été constaté dans le paragraphe 1.2.3.3, la plupart des OIB sont inclus dans la gamme de variation des MORB (Fig. 1.6), seule une poignée de basaltes d'affinités HIMU ont un  $\delta^7\text{Li}$  significativement plus élevé (Ryan and Kyle, 2004 ; Nishio et al., 2005 ; Aulbach et al., 2008). A l'heure actuelle, il existe encore trop peu de données sur ces échantillons pour permettre d'affirmer qu'il s'agit d'une systématique. Si la signature isotopique enrichie en  $^7\text{Li}$  se confirme pour les laves HIMU, on pourra alors se demander pourquoi ces laves sont les seules parmi les OIB à sortir du champ des MORB ?

La signature isotopique du Li dans la croûte continentale est un autre sujet de débat. Si la composition isotopique du Li de la croûte continentale supérieure commence à être bien connue (Teng et al., 2004, 2006 ; paragraphe 1.2.2), il n'en va pas de même pour la croûte inférieure. Ce réservoir inaccessible ne peut être échantillonné que dans les terrains métamorphiques de haut-grade exhumés lors des orogénèses ou par l'intermédiaire d'enclaves granulitiques remontées par les magmas. La première étude concernant ces échantillons a été publiée durant l'écriture de ce mémoire, elle montre une gamme de

variation de  $\delta^7\text{Li}$  très grande (-17,9 à +15,7‰) (Teng et al., sous press). Les auteurs sont toutefois très prudents dans l'interprétation de leurs résultats car le  $\delta^7\text{Li}$  est très sensible aux redistributions du Li qui ont lieu lors de l'exhumation, dans le cas des terrains métamorphiques, ou lors du refroidissement, dans le cas des enclaves granulitiques.

L'étude de la série volcanique alcaline de la Chaîne des Puys a été réalisée afin de discuter des caractéristiques isotopiques du Li dans la croûte continentale inférieure et dans le manteau HIMU. Cette série intraplaque présente une gamme pétrologique complète, depuis les basaltes alcalins jusqu'aux trachytes (Villemant, 1979 ; Maury et al., 1980 ; Boivin et al., 2004). Les variations géochimiques au sein de la série sont particulièrement cohérentes et mettent en évidence un processus d'assimilation crustale couplé à la cristallisation fractionnée. Notre but est de réaliser une modélisation de l'évolution géochimique au cours de la série de la Chaîne des Puys pour tenter de contraindre la composition isotopique du Li dans le manteau HIMU et dans la croûte inférieure.

### **1.3.2 FRACTIONNEMENT DES ISOTOPES DU LI A L'ECHELLE D'UN CRISTAL LORS DE LA DIFFUSION.**

Les études *in situ* de  $\delta^7\text{Li}$  dans les cristaux magmatiques ou dans leurs inclusions vitreuses ont mis en évidence des hétérogénéités isotopiques du Li bien plus grandes à l'échelle du cristal que dans les analyses sur roche totale. Ces larges variations de  $\delta^7\text{Li}$  ont longtemps été considérées comme une preuve de l'hétérogénéité de la source de ces échantillons. En 2004, de nouvelles analyses *in situ* de  $\delta^7\text{Li}$  dans des phénocristaux de météorites lunaires puis martiennes ont permis de démontrer que cette zonation isotopique était au moins pour partie la conséquence d'une redistribution du Li entre les cristaux et leur matrice (Barrat et al., 2005 ; Beck et al., 2006). L'hypothèse d'un fractionnement cinétique des isotopes du Li lors de la diffusion au travers d'un cristal a ensuite été proposée dans le cas de roches terrestres (Jeffcoate et al., 2007 ; Parkinson et al., 2007). Ces études soulèvent des questions concernant : (i) l'échelle spatiale et la magnitude des variations isotopiques du Li dues à la diffusion dans le cas d'une roche magmatique, (ii) la signification pétrologique des variations de  $\delta^7\text{Li}$  observées dans les

laves, dans leurs phénocristaux ou dans leurs inclusions vitreuses et (iii) l'utilisation des variations isotopiques du Li comme témoin de l'histoire thermique d'une roche.

Pour tenter d'apporter de nouvelles contraintes sur le processus de fractionnement des isotopes du Li lors de la diffusion dans les phénocristaux, nous avons choisi d'étudier l'échantillon ARP73-10-03. Il s'agit d'un basalte picritique ramassé sous forme de pillow-lava le long de la dorsale atlantique. Des profils de  $\delta^7\text{Li}$  ont été réalisés par sonde ionique au travers d'olivines choisies à différentes distances de la bordure figée du pillow. Ces olivines initialement semblables montrent des profils isotopiques très différents qui peuvent être attribués à leur vitesse de refroidissement. En se basant sur le calcul de cette vitesse en fonction de la distance à la bordure vitreuse, on va pouvoir placer quelques contraintes sur les paramètres de diffusion du Li.

### **1.3.3 HETEROGENEITES ISOTOPIQUES DANS LES LAVES DE LA DORSALE PACIFIQUE-ANTARCTIQUE ENTRE 53°S ET 39°S**

Avant 2004, le nombre d'analyses de composition isotopique du Li dans les MORB était faible et la gamme de variation de  $\delta^7\text{Li}$  dans ces premiers échantillons était significative. Il semblait donc prometteur de corrélérer les isotopes du Li aux isotopes radiogéniques classiques (Sr, Nd, Pb) afin de comprendre l'origine des hétérogénéités du manteau supérieur. Dans cette optique, j'ai eu la chance de participer à la campagne océanographique PACANTARCTIC 2 dont les premiers résultats sont exposés dans ce manuscrit. L'objectif de cette campagne est l'étude géochimique et géophysique de la dorsale Pacifique-Antarctique entre 53 et 39°S. Ce segment de dorsale, loin de tout point chaud, est l'un des derniers à n'avoir jamais été échantillonnés dans le Pacifique. Les analyses géochimiques de ces laves permettent ainsi de s'intéresser aux hétérogénéités du manteau supérieur lorsqu'il n'est pas « pollué » par des panaches. Malheureusement, les données de  $\delta^7\text{Li}$  publiées sur les MORB par d'autres équipes ont montré que la systématique des isotopes du Li dans les MORB ne révèle aucune covariation avec d'autres marqueurs géochimiques (résultats synthétisés dans Tomascak et al., 2008). La variabilité du  $\delta^7\text{Li}$  dans ces échantillons n'est donc pas liée aux hétérogénéités mantelliques mais plutôt à un fractionnement cinétique des isotopes du Li lors de processus comme le transport des magmas (Halama et al., 2008). Par conséquent l'étude a été ici limitée à une

approche basée sur les rapports d'éléments en traces et les isotopes radiogéniques « traditionnels » (Sr, Nd, Pb et Hf). Ces marqueurs géochimiques permettent d'étudier les différentes échelles de segmentation géochimique de la dorsale Pacifique-Antarctique et leurs relations avec les discontinuités de l'axe observées le long de la zone d'étude. En complément, l'analyse de ces échantillons a pour objectif de vérifier l'hypothèse de Vlastelic et al. (1999) qui suggérait la séparation du manteau Pacifique en deux domaines distincts.



# 2

## **2. Composition isotopique du Li dans la croûte continentale inférieure et dans le manteau sous la Chaîne des Puys**



## 2. Composition isotopique du Li dans la croûte inférieure et dans le manteau sous la Chaîne des Puys.

### 2.1 CONTEXTE GEOLOGIQUE

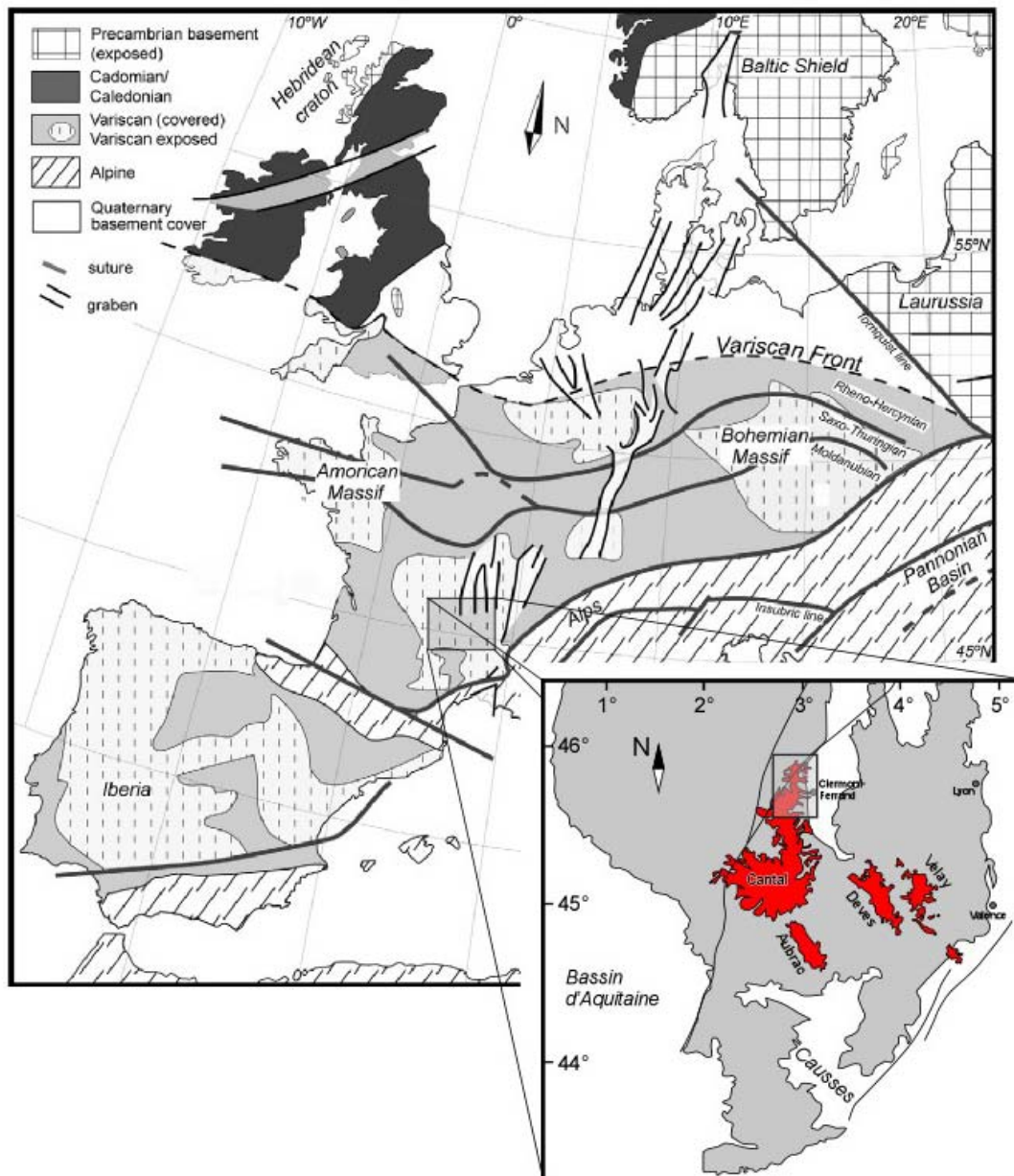
#### 2.1.1 LE VOLCANISME CENOZOÏQUE EUROPEEN.

De nombreux pointements volcaniques récents sont disséminés en Europe centrale et occidentale. Ils sont mis en place dans un domaine intraplaque et témoignent d'une activité magmatique anorogénique depuis le début du tertiaire jusqu'à nos jours (Fig. 2.1). Ce volcanisme est essentiellement distribué à la périphérie de la zone de collision alpine depuis la Bulgarie jusqu'à l'Espagne. Les principales occurrences volcaniques se présentent sous forme de provinces qui sont souvent regroupées sous le terme de Central Europe Cenozoic Volcanics (CECV). La plupart de ces provinces sont situées sur trois socles cristallins hercyniens qui ont subi un soulèvement contemporain de la crise volcanique : (1) le Massif Central Français avec les provinces du Velay, d'Aubrac et de la Chaîne des Puys ainsi que les stratovolcans du Cantal et du Mont d'Or... (2) Le Massif Rhénan avec les provinces de l'Eifel, du Westerwald, ainsi que le stratovolcan du Vogelsberg. (3) le Massif de Bohême avec les provinces volcaniques associées au graben d'Eger. Il est intéressant de noter que ce volcanisme est intimement lié à un épisode d'extension oligocène qui a créé les nombreux rifts avortés au travers de l'Europe centrale et occidentale (Fig. 2.1). L'origine de cette activité en Europe centrale reste encore très débattue.

Généralement le magmatisme intraplaque couplé à un bombement lithosphérique ainsi qu'à de l'extension est considéré comme l'expression en surface de l'action d'un panache asthénosphérique. L'hypothèse d'une remontée de manteau profond pour expliquer le volcanisme intraplaque européen a été proposée pour expliquer les premières données géophysiques de la région (Perrier et Ruegg, 1973; Lucazeau et al., 1984). Depuis ces

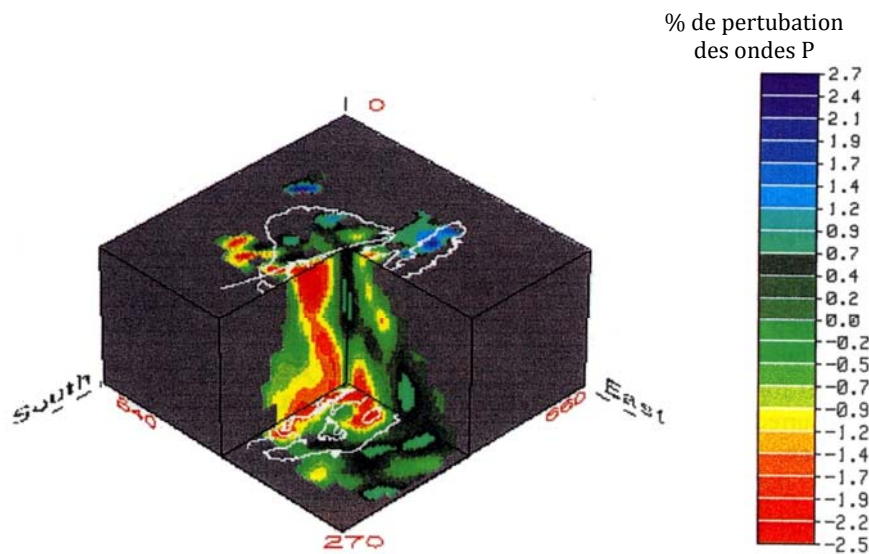


premières études des données géophysiques, morphologiques et volcanologiques sont venues soutenir l'hypothèse de l'existence d'un point chaud. Un des arguments fort en faveur de cette hypothèse est la présence de bombements lithosphériques localisés sous les provinces volcaniques européennes. Ces bombements sont supportés dynamiquement par une asthénosphère plus chaude (Granet et al., 1995; Ritter et al., 2001; Wilson & Patterson, 2001).



**Figure 2.1 :** Carte structurale très simplifiée de l'Europe occidentale et localisation de l'activité volcanique récente dans le Massif Central (figure modifiée de Wittig et al., 2007). Un cadre noir permet de situer la localisation de la Fig. 2.6.

Dans le cas du Massif Central, les coupes tomographiques réalisées par Granet et al. (1995) présentent une anomalie négative de vitesse qui confirme que le volcanisme se trouve à l'aplomb d'une anomalie thermique positive dans le manteau (Fig. 2.2). Un autre argument en faveur d'un point chaud sous le Massif Central est la remontée du Moho dans cette région. Les études géophysiques indiquent que le toit de la lithosphère sous le Massif Central n'est qu'à 55 km de profondeur alors qu'il est à 70 km autour de cette zone anormale (Perrier et Ruegg, 1973; Lucazeau et al., 1984). Par ailleurs, la croûte est très réduite sous le bassin de la Limagne puisque son épaisseur n'est pas supérieure à 24 km.



**Figure 2.2 :** Bloc diagramme 3D montrant les anomalies de vitesse des ondes P sous le Massif Central Français depuis 270km de profondeur jusqu'à la surface (modifié d'après Granet et al. 1995).

Malgré tous ces arguments en faveur d'une remontée d'asthénosphère chaude, le modèle de point chaud *sensus stricto* ne semble pas adapté dans le cas du Massif Central. En effet, ce modèle est remis en cause par certaines observations:

- (i) **La dispersion géographique** des événements magmatiques : pour expliquer la répartition du magmatisme observé en Europe, il faudrait imaginer un point chaud > 1000km de diamètre qui produirait sans doute beaucoup plus de volcanisme. Une autre hypothèse pour expliquer cette répartition serait un modèle impliquant plusieurs petits points chauds (Wilson et Patterson, 2001).
- (ii) **La chronologie relative** des différents événements liés au magmatisme européen : dans un point chaud classique (de type Hawaii) le bombement et le volcanisme

sont contemporains et suivis d'une phase d'extension radiale. Dans le cas du Massif Central, l'enregistrement sédimentaire dans le bassin de Limagne montre que le rifting a précédé le bombement et le volcanisme (Boivin et al., 2004).

- (iii) **L'organisation géographique** : le système d'extension intraplaque périalpin associé aux provinces volcaniques est organisé suivant une direction N-S. Ces rifts ont été associés par de nombreux auteurs à la collision Afrique-Eurasie (Ziegler, 1992; Dèzes et al, 2004) et ne seraient donc pas le résultat de l'extension observable sur certains points chauds.

Le modèle de point chaud *sensus stricto* (type Hawaii) pour expliquer l'ensemble de l'histoire tertiaire et quaternaire du Massif Central a donc été abandonné. Des modèles alternatifs ont été proposés pour tenter de prendre en compte les données morphologiques, géophysiques et volcanologiques de la région. Ces modèles donnent un rôle clef à l'orogénèse alpine dans l'initiation de la remontée asthénosphérique. Le volcanisme cénozoïque européen serait donc un contrecoup de la formation des Alpes. Parmi ces modèles on peut citer celui de Merle et Michon (2001). Ces auteurs associent la remontée asthénosphérique sous le Massif Central à un phénomène de convection initié par la délamination de la racine froide des Alpes. Un autre modèle pour expliquer la relation entre collision alpine et remontée asthénosphérique sous le Massif Central, est celui de Barruol et al. (2004). Ce modèle est basé sur les anisotropies sismiques observables dans le manteau supérieur. Ces auteurs proposent d'associer le magmatisme périalpin au retrait et au détachement du panneau plongeant des Apennins.

De nos jours, les données ne permettent pas de trancher définitivement entre les modèles présentés ci-dessus. Pour notre étude, quelque soit le moteur de la remontée asthénosphérique sous le Massif Central, il est important de retenir que le volcanisme du Massif Central provient de la fusion adiabatique de manteau profond.

### 2.1.2 LA CHAÎNE DES PUYs.

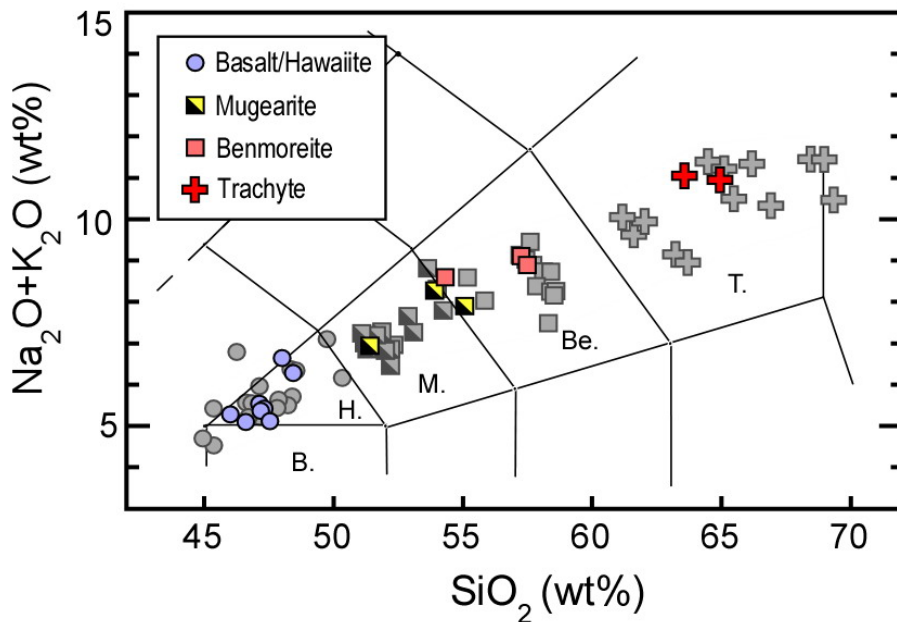
La Chaîne des Puys est l'une dernière manifestation de l'histoire volcanique du Massif Central. C'est un exemple très complet et pédagogique de série volcanique en contexte intraplaque. En effet, il est finalement assez rare de trouver une aussi grande variété

d'édifices volcaniques parfaitement conservés, présentant une aussi grande variabilité géochimique, dans un espace restreint et accessible. De fait, cette province volcanique a servi de cadre à de nombreuses études pétrologiques, géochimiques et géochronologiques (Maury et al., 1980; Condomines et al., 1982 ; Boivin et al., 2004).

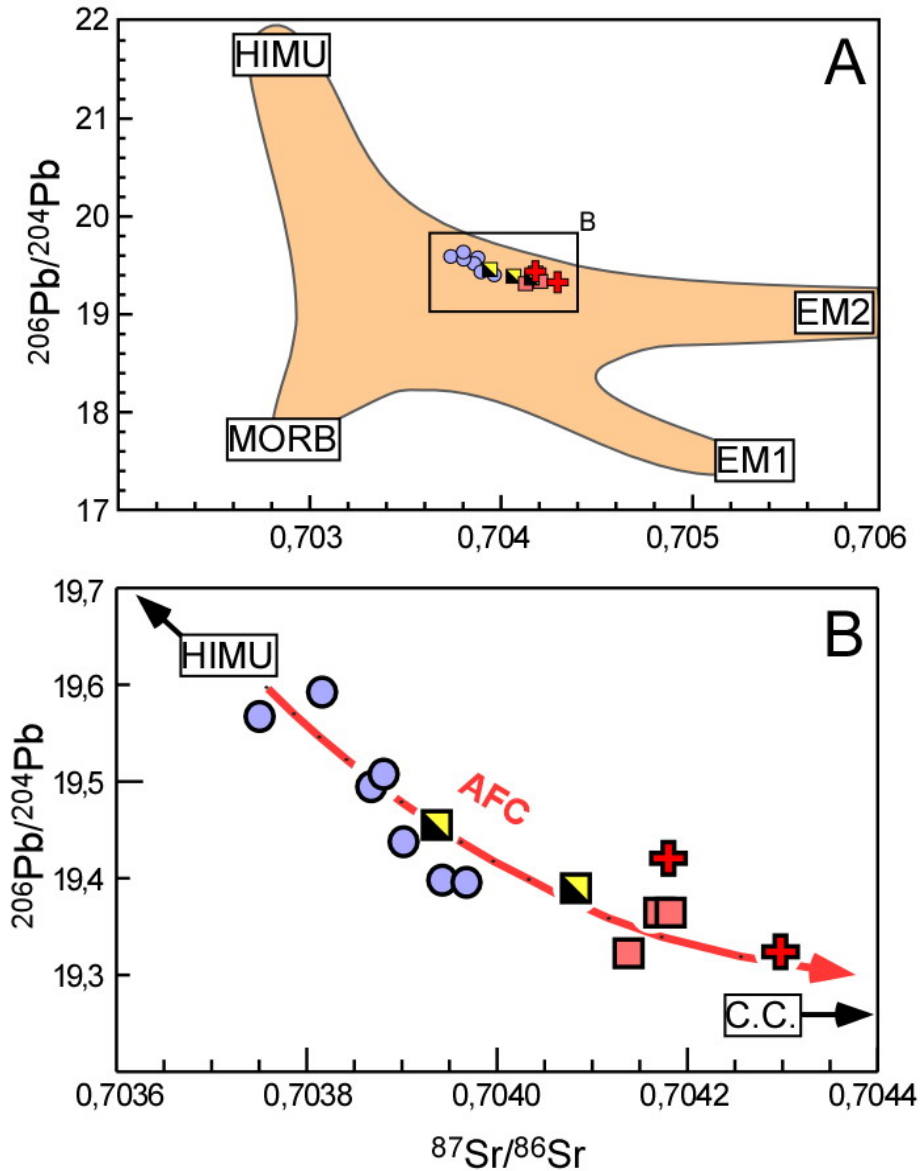
La Chaîne s'est édifiée sur un horst qui s'est développé au dépend du socle hercynien, le plateau de Dôme. A l'est de la chaîne, séparé par une faille normale, on trouve le bassin sédimentaire oligocène de la Limagne qui fait partie du système d'extension intraplaque périalpin. La Chaîne des Puys comporte environ une centaine d'appareils éruptifs disposés selon un axe nord-sud, comprenant tous les édifices situés entre le Puy de la Rodde au sud et le maar de Beaunit au nord, la Chaîne des Puys *sensus stricto* s'étend sur une trentaine de kilomètres. A cela, on peut rajouter quelques édifices « satellites » éparses distribués sur une cinquantaine de kilomètres autour de l'alignement principal. La variété chimique des laves émises le long de la Chaîne des Puys génère une grande diversité de structures éruptives. Les cônes de scories associés à des coulées constituent les édifices les plus nombreux. La plupart des coulées sont émises depuis l'alignement principal, puis elles s'écoulent sur les pentes est et ouest du horst (Fig. 2.6). Les autres manifestations éruptives, confinées à la partie centrale de la Chaîne des Puys, sont principalement sous forme de dômes et de protrusions. A ces structures éruptives, on doit rajouter les nombreuses manifestations phréato-magmatiques (maars) dispersées tout au long de la chaîne.

D'un point de vue géochimique, la Chaîne des Puys est une série volcanique alcaline intraplaque typique. Cette suite présente une gamme pétrologique complète depuis les basaltes alcalins et les hawaiiites jusqu'aux mugéarites, benmoréites et même trachytes (Fig. 2.3). L'abondance relative de ces types pétrographiques se réduit depuis les basaltes et hawaiiites jusqu'aux trachytes (Fig. 2.6). Les données chronologiques suggèrent que les basaltes et les hawaiiites se sont mis en place en premiers (100 ka), puis ont été suivi par les mugéarites et benmoréites (40 ka) et finalement les trachytes ont terminé la série (entre 14 et 9 ka) (Boivin et al., 2004). Il existe quelques exceptions comme par exemple la coulée récente de l'hawaiiite d'Aydat. Les données pétrographiques, minéralogiques ainsi que géochimiques (majeurs et traces) sur ces échantillons sont remarquablement cohérentes avec une évolution magmatique principalement contrôlée par un processus de

cristallisation fractionnée (Maury et al., 1980 ; Villemant et al., 1980, 1981 ; Boivin et al., 2004). Les variations isotopiques du Sr, Nd (Condomines et al., 1982; Chauvel and Jahn, 1984) ainsi que la présence de xénolites crustaux partiellement fondus dans les laves suggèrent un processus d'assimilation crustale couplé à la cristallisation fractionnée (Fig. 2.10A,B,C). Les variations des isotopes du Pb indiquent que le contaminant le plus probable est la partie méta-sédimentaire de la croûte continentale inférieure (Fig. 2.9).



Les laves les plus primitives de la Chaîne des Puys sont caractérisées par une signature isotopique du Sr, Nd et Pb de type HIMU ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0.7038$  et  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 19.5$ ) (Fig 2.4), bien que le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ne soit pas aussi élevé que dans les OIB comme Tubuai et Rurutu. Cette signature isotopique a déjà été reconnue dans les autres provinces du Massif Central (Chauvel and Jahn, 1984; Downes, 1984; Wilson and Downes, 1991, 1992; Wilson et al., 1995). Bien que l'origine de cette signature géochimique reste encore très discutée de nos jours (chapitre 2.1.1), l'affinité HIMU des basaltes de la Chaîne des Puys ne fait aucun doute (Fig. 2.4).



**Figure 2.4 :** Variations de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pour les échantillons de la Chaîne des Puys. A) Comparaison de la Chaîne des Puys avec les variations dans les OIBs. B) Variation isotopique au cours de l'évolution des laves de la Chaîne des Puys est due à l'assimilation de la croûte continentale (C.C.) par un magma initialement d'affinité HIMU.

## 2.2 PROBLÉMATIQUES ABORDEES GRACE A CES ECHANTILLONS.

### 2.2.1 SIGNATURE ISOTOPIQUE DU LI DANS DES BASALTES D’AFFINITE HIMU.

Il est communément admis que la signature géochimique HIMU est liée à la présence dans la source mantellique de traces de croûte océanique altérée et recyclée. Concernant les isotopes du Li, les laves d'affinités HIMU présentent la particularité d'avoir des valeurs

de  $\delta^7\text{Li}$  relativement haute, jusqu'à +8‰ (Ryan and Kyle, 2004; Nishio et al., 2005, Aulbach et al., 2008). Ces laves sont les seules échantillons d'origine mantellique à sortir systématiquement du champ des MORB ( $\delta^7\text{Li} \approx +3,4\text{‰} \pm 1,4$ ; Tomascak et al., 2008). Ces premières valeurs de  $\delta^7\text{Li}$  dans des laves HIMU sont totalement à l'opposé du modèle de Zack et al. (2003) qui prédisait des valeurs de  $\delta^7\text{Li} < 0\text{‰}$ , induites par la déshydratation du slab lors de la subduction. Finalement, l'amélioration de la quantification des fractionnements isotopiques lors des réactions fluides/roches (Wunder et al., 2006, 2007), a permis de démontrer que la signature isotopique du Li de la croûte océanique recyclée devait être plus élevée en  $\delta^7\text{Li}$  que le manteau supérieur ambiant (Marschall et al., 2007). Ce modèle présente l'avantage de bien s'harmoniser avec les valeurs mesurées dans les laves HIMU, ainsi qu'avec le modèle conventionnel, développé à partir des isotopes radiogéniques du Sr, Nd et Pb.

La survie de telles hétérogénéités dans le manteau a été remise en cause récemment par les calculs de temps de diffusion du Li (Halama et al. 2008). Cet élément est un des plus rapides à diffuser dans les liquides (Richter et al., 2003) ou les cristaux (Coogan et al., 2005 ; Barrat et al. 2005 ; Beck et al. 2006 ; Hamelin et al. 2007). Le gradient de concentration produit par la subduction de la croûte océanique dans le manteau est le moteur d'une diffusion du Li dans le manteau environnant. Une atténuation rapide des hétérogénéités de concentration et de composition isotopique du Li devrait résulter de ce processus (Halama et al., 2008). Ce même type de calcul avait été réalisé au début du développement des mesures d'isotopes radiogéniques pour approcher les échelles d'hétérogénéités mantelliques (Hofmann et Hart, 1978). Pour confirmer ou infirmer l'existence d'hétérogénéités de la composition isotopique du Li dans le manteau, de nouvelles données sont nécessaires. C'est dans ce cadre qu'a été entreprise l'étude de la série intraplaque de la Chaîne des Puys. Nous avons vu que les provinces volcaniques cénozoïques européennes, dont la Chaîne des Puys, ont été associées à un manteau de type HIMU (Chauvel and Jahn, 1984; Wilson and Downes, 1991, 1992). Ainsi, les laves les plus primitives (non influencée par la contamination crustale) sont caractérisées par des valeurs basses de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ( $< 0,704$ ) et des valeurs hautes de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ( $> 19,5$ ) (Fig. 2.4).

## 2.2.2 COMPOSITION ISOTOPIQUE DU LI DE LA CROÛTE CONTINENTALE INFÉRIEURE.

Le deuxième intérêt de l'étude des isotopes du Li dans la Chaîne des Puys réside dans la contamination de cette série magmatique par la croûte continentale inférieure. Jusqu'à très récemment, les difficultés liées à l'échantillonnage de ce réservoir ont empêché la détermination de sa composition isotopique de Li (Teng et al. 2008).

### 2.2.2.1 Problèmes liés à l'analyse de la croûte continentale inférieure.

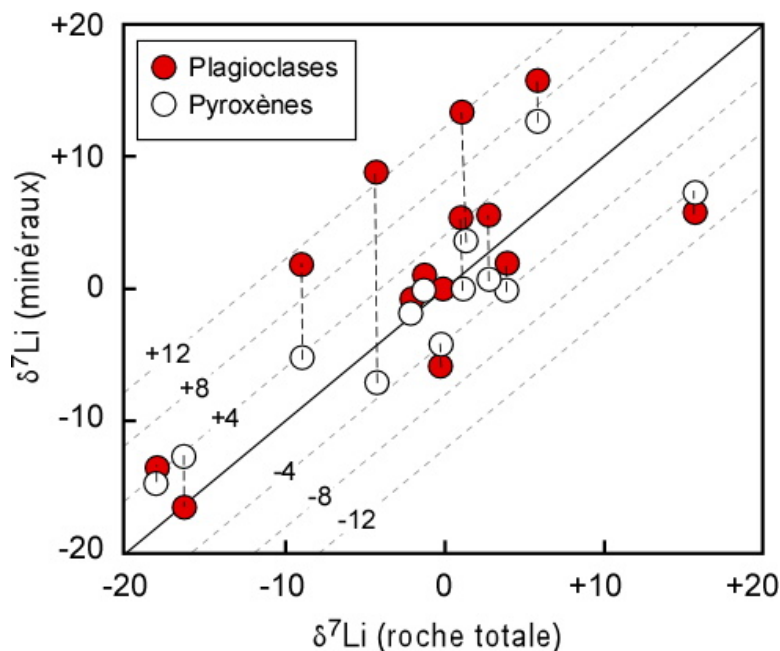
La croûte continentale inférieure a été définie par les études sismologiques, comme étant la partie située en dessous de la discontinuité de Conrad et au dessus de la discontinuité de Mohorovičić (Christensen et Mooney, 1995). L'inaccessibilité de cette portion de la croûte explique l'état limité des connaissances sur ce réservoir qui représente pourtant ~42% du volume total de la croûte continentale (Rudnick et al., 2003). Les méthodes d'observation géophysiques (e.g. sismique réfraction, magnéto-tellurique...) ont permis de mieux caractériser sa structure, mais il reste toutefois difficile de coupler ces données avec des observations sur la nature pétrologique de la croûte profonde. A l'heure actuelle, il n'existe que deux types d'échantillons de croûte inférieure : (i) des terrains mis à l'affleurement par le jeu de la tectonique compressive lors d'une collision continentale et (ii) des enclaves arrachées puis transportées jusqu'à la surface par les magmas basiques continentaux (les xénolites granulitiques). Cet échantillonnage de la croûte inférieure, bien que très parcellaire, a permis de mettre en évidence l'hétérogénéité lithologique de cette portion de la lithosphère. Ces échantillons qui ont tous été métamorphisés dans le faciès granulite, sont issus de protolithes variés : on trouve d'anciennes roches magmatiques basiques à acides, ainsi que d'anciennes roches sédimentaires.

On pourrait imaginer que l'analyse des xénolites granulitiques contenus dans les laves apporte des contraintes sur la composition isotopique du Li dans la croûte inférieure. Malheureusement, leurs valeurs de  $\delta^7\text{Li}$  ne sont pas nécessairement originales et peuvent être largement affectées par des interactions avec les laves qui les contiennent (Teng et al., in press). De telles modifications avaient déjà été documentées dans le cas des xénolites mantelliques (Ionov et Seitz, 2008). La redistribution du Li entre l'enclave et la lave hôte lors du refroidissement des laves s'accompagne d'un fractionnement isotopique qui



modifie la valeur initiale de  $\delta^7\text{Li}$  des xénolithes (Ce type de redistribution du Li accompagné par un fractionnement isotopique sera abordé en détail dans le chapitre 3).

Très récemment, des échantillons de terrains métamorphiques de haut-grade (Chine) et des xénolithes granulitiques (Australie et Chine) ont été analysés (Teng et al., in press). Les échantillons récoltés dans les terrains exhumés montrent une large gamme de concentration (5 à 33  $\mu\text{g/g}$ ) mais une valeur relativement homogène de  $\delta^7\text{Li}$  (+1,7 à +7,5 ‰, moyenne = +4,0 ‰  $\pm$  1,4 (1 $\sigma$ )). Les auteurs relativisent la signification de leurs résultats car il n'est pas possible de déterminer si ces valeurs sont primaires et représentatives de la croûte inférieure, ou bien si elles sont le résultat d'une homogénéisation des isotopes du Li pendant l'exhumation de ces terrains. Les données acquises sur les xénolithes montrent des variations importantes du Li et de ses isotopes en roche totale ( $\delta^7\text{Li}$  = -17,9 à +15,7 ‰ ; Li = 0,5 à 21  $\mu\text{g/g}$ ) ainsi que sur les minéraux séparés (plagioclases :  $\delta^7\text{Li}$  = -17,6 à 16,7 ‰ ; pyroxène :  $\delta^7\text{Li}$  = -14,6 à +12,7 ‰). Les déséquilibres isotopiques entre les cristaux ainsi que les larges variations isotopiques des xénolithes sont interprétés par ces auteurs comme le résultat de fractionnement isotopique secondaire associé à de la diffusion (Fig. 2.5).



**Figure 2.5 :** Analyse de  $\delta^7\text{Li}$  dans des xénolithes granulitiques : les déséquilibres entre minéraux et la gamme de  $\delta^7\text{Li}$  de la roche totale sont le signe d'une redistribution tardive du Li entre l'enclave et la lave hôte (modifié d'après Teng et al., in press).

2.2.2.2  $\delta^7\text{Li}$  de la croûte continentale inférieure, l'apport de la Chaîne des Puys :

Les variations isotopiques du Li dans une série volcanique intraplaque contaminée par la croûte profonde sont utilisées comme une indication indirecte de la composition isotopique de ce réservoir. Fréquemment, les magmas issus de la fusion mantellique en contexte intraplaque continentale sont agrégés et stockés temporairement en profondeur dans la croûte. Durant leur séjour, ils cristallisent tout en incorporant une partie de leur encaissant. Il s'agit d'un processus bien connu appelé assimilation couplée à la cristallisation fractionnée (AFC – DePaolo, 1981). Ce mécanisme peut impliquer une variation de la composition isotopique des liquides résiduels. L'importance de cette évolution isotopique dépend:

- (i) Du contraste de composition isotopique entre le contaminant et le liquide.
- (ii) Du rapport de concentration, pour l'élément considéré, entre le contaminant et le liquide.
- (iii) Du rapport entre la masse assimilée et la masse cristallisée.

La Chaîne des Puys est une série volcanique particulièrement favorable à cette étude. Elle présente l'avantage d'être facilement accessible et sa géochimie est bien connue (Villemant, 1979 ; Maury et al., 1980 ; Condomines et al., 1982 ; Chauvel et Jahn, 1984). De plus, nous avons vu dans le chapitre 2.1.2 que la composition isotopique des magmas les plus évolués est influencée par la contamination crustale. La variation de la composition isotopique du Pb au cours de la cristallisation fractionnée suggère l'assimilation de la partie méta-sédimentaire de la croûte continentale inférieure (Fig. 2.8). L'analyse de l'évolution de la composition isotopique du Li dans ces laves va donc nous permettre d'approximer la valeur « *in situ* » du  $\delta^7\text{Li}$  dans la croûte inférieure sous la Chaîne des Puys.

## 2.3 SIGNATURES ISOTOPIQUES DU SR, ND, PB ET LI DANS LA CROÛTE CONTINENTALE INFÉRIEURE, AINSI QUE DANS LE MANTEAU, SOUS LE MASSIF CENTRAL : ETUDE DE LA SÉRIE VOLCANIQUE DE LA CHAÎNE DES PUY

### 2.3.1 RESUME DE L'ARTICLE

La série volcanique intraplaque de la Chaîne des Puys (Massif Central Français) montre une gamme pétrologique complète, depuis les basaltes alcalins jusqu'aux trachytes. Les variations significatives des éléments en trace ainsi que des isotopes radiogéniques au cours de la série soutiennent l'hypothèse de l'existence d'une assimilation crustale associée à la cristallisation fractionnée (AFC). Les basaltes les moins contaminés sont clairement associés à un réservoir mantellique de type HIMU ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 19.6$ ;  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0.7037$ ;  $\epsilon_{\text{Nd}} > +4$ ). Le comportement des isotopes radiogéniques suggère que le contaminant crustal le plus probable est constitué des méta-sédiments localisés dans la croûte inférieure.

La composition isotopique du Li des laves varie depuis des valeurs hautes en  $\delta^7\text{Li}$  ( $\delta^7\text{Li} > +7\text{‰}$ ) dans les basaltes jusqu'à des valeurs plus faibles dans les laves évoluées ( $\delta^7\text{Li} \approx 0\text{‰}$ ). L'évolution de la composition isotopique du Li tout au long de la série volcanique est en accord avec le modèle d'AFC suggéré pour les systèmes isotopiques du Sr, Nd et Pb. Ce modèle implique qu'au moins une portion de la croûte continentale inférieure sous la Chaîne des Puys est caractérisée par une composition isotopique du Li très enrichie dans l'isotope le plus léger ( $\delta^7\text{Li} < -9\text{‰}$ ). Notre étude suggère donc que la gamme de valeurs de  $\delta^7\text{Li}$  de la croûte continentale est beaucoup plus importante que celle qui était déterminée par les études antérieures basées sur un échantillonnage de la croûte supérieure.

*Mots-clés : isotopes du Li, croûte continentale inférieure, assimilation couplée à la cristallisation fractionnée, HIMU, basaltes, trachytes.*

**2.3.2 ARTICLE (SOUMIS À EARTH AND PLANETARY SCIENCES LETTERS)**

A low  $\delta^7\text{Li}$  lower crustal component:  
evidence from an alkalic intraplate volcanic series  
(Chaîne des Puys, French Massif Central).

Cédric Hamelin<sup>a</sup>, Hans-Michael Seitz<sup>b</sup>, Jean-Alix Barrat<sup>a</sup>, Laure Dosso<sup>c</sup>,  
René C. Maury<sup>a</sup> and Marc Chaussidon<sup>d</sup>

<sup>a</sup> UEB, CNRS UMR 6538, I.U.E.M., place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané Cedex, France.

<sup>b</sup> Institut für Geowissenschaften, Universität Frankfurt, 1 Altenhöferallee, 60438 Frankfurt, Germany.

<sup>c</sup> Centre National de la Recherche Scientifique, UMR 6538, IFREMER, BP70, 29280 Plouzané, France

<sup>d</sup> CRPG-CNRS UPR 2300, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, France.

## Abstract

The intraplate volcanic suite of the Chaîne des Puys (French Massif Central) shows a complete petrologic range, from alkali basalts to trachytes. The significant variations of trace elements and radiogenic isotopes along the series strongly support the occurrence of crustal assimilation associated with fractional crystallization (AFC). The least contaminated basalts are clearly related to a HIMU-type reservoir ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 19.6$ ;  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0.7037$ ;  $\epsilon_{\text{Nd}} > +4$ ). The behavior of radiogenic isotopes suggests that the most likely crustal contaminants are meta-sediments located in the lower crust.

The Li isotopic compositions of the lavas range from high  $\delta^7\text{Li}$  ( $\delta^7\text{Li} > +7\text{‰}$ ) in basalts to lighter values in more evolved lavas (down to  $\delta^7\text{Li} \approx 0\text{‰}$ ). The evolution of Li isotopic compositions throughout the volcanic series is in agreement with the AFC model suggested by Sr-Nd-Pb isotopic systems. Therefore, the AFC model implies that at least a significant portion of the lower crust beneath the Chaîne des Puys is characterized by very light Li isotopic compositions ( $\delta^7\text{Li} < -9\text{‰}$ ). This suggests that the  $\delta^7\text{Li}$  values displayed by the continental crust are much more variable than assumed by previous studies based on upper crust derived samples.

*Keywords: Li isotopes, lower crust, assimilation and fractional crystallization (AFC), HIMU, basalts, trachytes,*

## 1. Introduction

Geochemistry of lithium isotopes has developed rapidly in recent years. This alkali element has two stable isotopes,  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$ , with a large relative mass difference ( $\sim 17\%$ ). Therefore, temperature-dependent isotopic fractionations, either equilibrium or kinetic, are anticipated for Li during natural processes. This property makes Li and its isotopes interesting in earth sciences for the study of hydrothermal processes (Chan et al., 1992; Foustoukos et al., 2004), continental weathering rates (Huh et al., 1998; Huh et al., 2001; Rudnick et al., 2004), degassing events (Lentz et al., 2001; Beck et al., 2004), diffusion (Barrat et al., 2005; Lundstrom et al., 2005; Beck et al., 2006; Hamelin et al., 2007), metasomatic processes in peridotites (Wagner and Deloule, 2007) and as a tracer of subducted oceanic crust in the mantle (Nishio et al., 2005).

Nowadays, although our understanding of the Li isotopes behavior is enhanced, our knowledge of the Li isotopic systematics of deep Earth reservoirs remain quite rudimentary. In the case of the Earth mantle, the end-members which have been identified using radiogenic isotopes are poorly constrained for the Li isotopic system. Most of the ocean island basalts (OIB) show a range of  $\delta^7\text{Li}$  overlapping with the Mid Oceanic Ridge Basalts (MORB) range ( $\delta^7\text{Li} \approx +3.4 \pm 1.4\%$ , Tomascak et al., 2008). However, recent studies have reported significantly heavier Li isotopic composition for HIMU end-members  $\approx +7\%$  (Ryan and Kyle, 2004; Nishio et al., 2005, Aulbach et al., 2008). The Li isotopic signature of the continental crust is also a matter of debate. The upper part of the continental crust is well-known and exhibits a lighter Li isotopic composition ( $\approx 0\%$ ) (Teng et al., 2004) than the one of the upper mantle (e.g. Seitz et al., 2004). This isotopic signature is explained by  ${}^7\text{Li}$  enrichment of river waters relative to the original bed-rock and to the suspended load (Huh et al., 2001; Kiskurek et al., 2004). The Li signature of the lower continental crust is yet to be established.

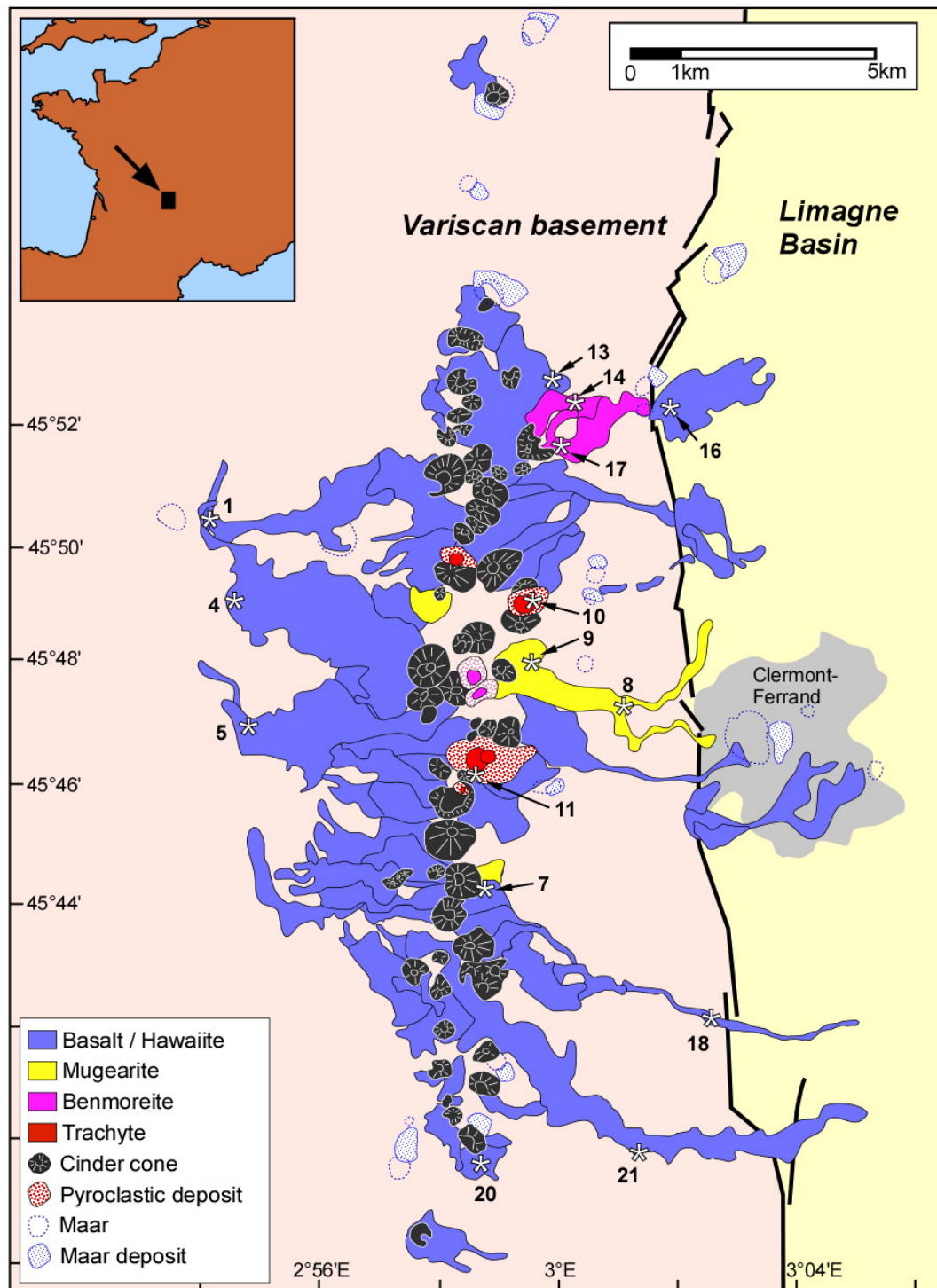
In order to discuss the Li isotopic characteristics of the lower continental crust and the HIMU mantle end-member, the study of the Chaîne des Puys volcanic suite was undertaken. This alkaline series was chosen because it is an archetype of a continental volcanic series. It shows a complete petrologic suite from basalts to trachytes (e.g. Maury et al., 1980). Geochemical variations within the series are remarkably coherent. Our goal is to model the

geochemical evolution of the Chaîne des Puys series in order to constrain the mantle and crustal Li isotopic compositions of the involved reservoirs.

## 2. Geological setting and previous work

The Chaîne des Puys is the youngest volcanic province of the French Massif Central (FMC), and the study of its well preserved volcanoes and lava flows has contributed to the development of volcanology in western Europe since the 18th century, following the pioneer work of Guettard (1752). It was emplaced between 100 ka and 8 ka over a deep N-S trending crustal fracture parallel to the nearby aborted Oligocene rift of the Limagne (Fig. 2.6). Most of its eruptive vents are clustered within a ca. 30 km long and 3 to 4 km wide volcanic axis, west of the town of Clermont-Ferrand.

The Chaîne des Puys lavas represent a typical mildly alkalic intraplate volcanic suite ranging from alkali basalts and basanites to hawaiites, mugearites, and silica-oversaturated benmoreites and trachytes. Alkali basalts, basanites and hawaiites make up a hundred strombolian cones up to 350 m high with associated lava flows, as well as a dozen of maars. Mugearites and benmoreites occur as ash and scoria cones which emitted short and thick lava flows. Trachytes and a few benmoreites form four domes (among which the eponymous Puy de Dôme), three protrusions, and several associated pyroclastic flow deposits. The relative abundances of these petrographic types roughly decrease from basalts to mugearites and trachytes. Chronological data (summarized in Boivin et al., 2004) suggest that the emplacement of mafic magmas (basalts and hawaiites), which started around 100 ka, was successively followed by that of mugearites and benmoreites (after 40 ka), and finally of trachytes (mostly between 14 and 9 ka). Primitive mafic lavas are uncommon. The most Mg-rich compositions are those of basanitic melt inclusions trapped within olivine phenocrysts and which might represent the parental magma of the suite (Jannot et al., 2005).



**Figure 2.6 :** Simplified geological map showing major features of the Chaîne des Puys volcanic activity, as well as sample numbers.

Petrographic and mineralogical data (summarized in Boivin et al., 2004) as well as major and trace element data are consistent with a magmatic evolution mainly controlled by fractional crystallization of mafic melts, and involving separation of kaersutitic amphibole in intermediate magmas (Maury et al., 1980; Villemant et al., 1980, 1981). In



addition, the common occurrence of partly melted continental crust xenoliths together with the progressive increase of Sr and decrease of Nd isotopic ratios from basalts to trachytes (Condomines et al., 1982; Chauvel and Jahn, 1984) suggest the occurrence of crustal assimilation. The occurrence of deep-seated amphibole, clinopyroxene, potassic oligoclase and scapolite megacrysts in mafic lavas (Boivin and Camus, 1981) and of mixed trachybasaltic and trachytic pumices (Gourgaud and Camus, 1984) suggests a two-stage fractionation/assimilation process. Mafic magmas started their differentiation within deep reservoirs probably located near the base of the French Massif Central continental crust, then ascended within the upper crust where intermediate and residual liquids were generated at depths of ca. 10 km (Boivin et al., 2004).

Geophysical studies have shown that the Neogene and Quaternary volcanic activity in the FMC is associated to the upwelling of hot asthenospheric material (Lucazeau et al., 1984; Zeyen et al., 1997). This anomaly has been related to a mantle plume located beneath the Massif Central (Granet et al., 1995, 2000; Sobolev et al., 1997). However, the lack of evidence for such a plume within the lower mantle has been interpreted as indicating an asthenospheric flow induced either by the delamination of the Alpine lithospheric root (Merle and Michon, 2001), or the retreat and sinking of the Apenninic slab (Barruol and Granet, 2002; Barruol et al., 2004).

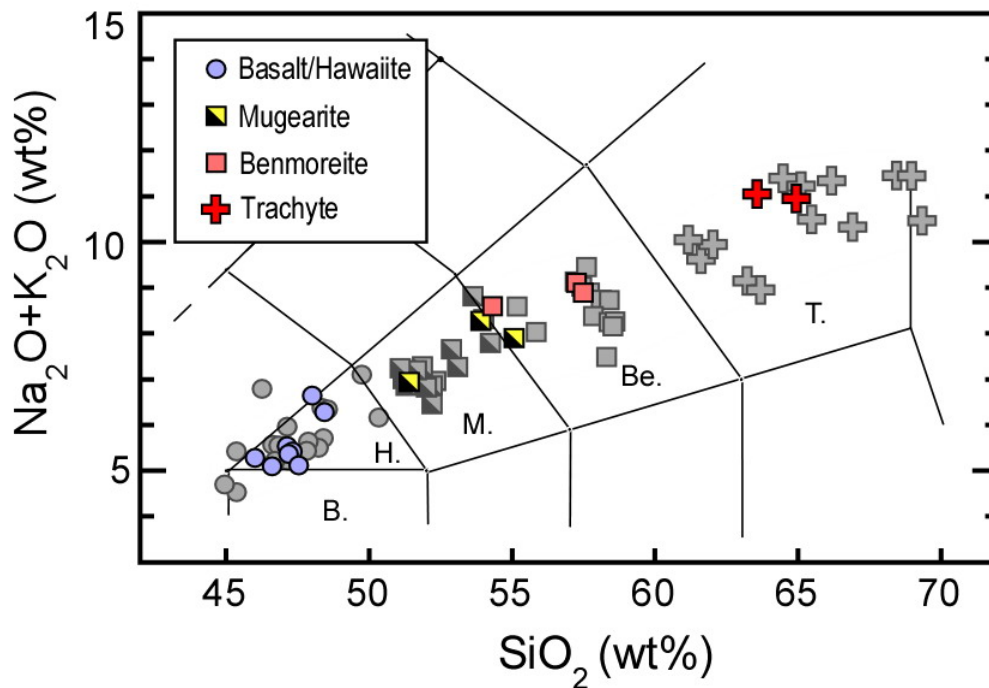
Based on Sr, Nd, and Pb isotopic data on lavas, it has been proposed that the geochemical signature of the Neogene and Quaternary FMC volcanic provinces, including the Chaîne des Puys, is closely related to the HIMU reservoir. Indeed, it is characterized by low  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ( $< 0.7038$ ) and high  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ( $> 19.5$ ) ratios (Chauvel and Jahn, 1984; Downes, 1984; Wilson and Downes, 1991, 1992; Wilson et al., 1995). The origin of this geochemical signature is still a matter of debate (Downes, 2001; Wilson and Downes, 2006). Hoernle et al. (1995) have shown that it is shared by most Cenozoic volcanic provinces of Western and Central Europe, the Western Mediterranean domain, Northwestern Africa and the Canary islands. They have attributed its origin to the interactions between the European and Mediterranean lithospheric mantle and a large-scale asthenospheric plume linked to the opening of the Central Atlantic during the early Tertiary.

### 3. Results

Based on the detailed geochemical investigations undertaken by Villemant (1979) and Maury et al. (1980), 15 samples were selected (located in Fig. 2.6), which are representative of the entire Chaîne des Puys series. All of these samples have been analyzed for major and trace elements (see supplementary materials) and for Sr, Nd, Pb and Li isotopes (Table 2.1).

#### 3.1. Major and trace elements variations

New data from this study are shown along with published analyses in the total alkali-SiO<sub>2</sub> diagram (Fig. 2.7). Our samples define a continuous suite ranging from basalts (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O= 5.6 wt%; SiO<sub>2</sub> = 46.0 wt%) with a MgO of 6.9 wt%; to trachytes (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O= 11.1 wt%; SiO<sub>2</sub>= 64.9wt%) with a MgO of 0.5 wt%. This suite shows major element characteristics which are typical of mildly alkaline rocks: high contents of Na<sub>2</sub>O (from 3.3 to 6.6 wt%) and K<sub>2</sub>O (from 1.7 to 4.9 wt%) increasing with SiO<sub>2</sub> while total iron (as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), MgO and CaO decrease (Maury et al., 1980; Boivin et al., 2004).



**Figure 2.7:** Alkalis versus SiO<sub>2</sub> diagram. Chaîne des Puys shows a complete compositional range from basalts to trachytes. Supplementary data are from Villemant (1979).

Corresponding trace element characteristics are also typical of mildly alkaline basaltic suites, with high concentrations of incompatible elements such as Rb, Ba and Th (more than 150 times concentration in the primitive mantle – see supplementary materials). Chondrite-normalized rare earth elements (REE) show highly fractionated REE patterns  $(La/Yb)_N > 13$ , along with significant changes in the trace element patterns as a consequence of differentiation. The light REE enrichment increases as evidenced by the variation of  $(La/Sm)_N = 3.8$  to 7.2 (from basaltic samples to trachytes). In contrast, the slopes of the heavy REE decreases from  $(Gd/Yb)_N = 2.8$  to 1.4. Therefore, intermediate and evolved lavas display a progressively more concave REE pattern, which is linked to a medium REE depletion attributed to amphibole fractionation (Villemant et al., 1980, 1981). Binary plots of traces elements vs Th (see supplementary materials) reveal three distinct stages, which correspond to successive fractional crystallization during the magmatic evolution of the Chaîne des Puys melts. These differentiation steps have been previously discussed in detail (e.g. Maury et al., 1980; Villemant et al., 1980, 1981) and for our purpose only their major characteristics are recalled here. The first two stages are linked to abundant crystallization of plagioclase and clinopyroxene. They differ from each other by the disappearance of olivine and appearance of hornblende, apatite and Fe-Ti oxides in the second stage. During the last differentiation step, the mineral assemblage changed significantly with the crystallization in great abundance of biotite, alkali feldspar, apatite and Fe-Ti oxide.

### 3.2. Sr, Nd, Pb and Li isotopes

The Sr, Nd, Pb and Li isotopic compositions of the Chaîne des Puys samples show significant variations (Table 1). These variations are strongly linked to progressive differentiation. Basaltic lavas have low  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ( $\approx 0.7037$ ), high  $^{206}Pb/^{204}Pb$  ( $\approx 19.6$ ), high  $\epsilon_{Nd}$  ( $\approx 3.9$ ) and heavy  $\delta^7Li$  ( $\approx +7$  ‰) signatures, whereas the evolved volcanics display higher  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ( $\approx 0.7043$ ), lower  $^{206}Pb/^{204}Pb$  ( $\approx 19.3$ ), lower  $\epsilon_{Nd}$  ( $\approx 2.5$ ) and lighter  $\delta^7Li$  ( $\approx 0$  ‰).

In order to compare whole rock and in situ Li measurements, an isotopic profile has been conducted on a single large olivine phenocryst from the alkali basalt Puy21. Excluding extreme light  $\delta^7Li$  values found near the crystal boundary and likely related to diffusion-

induced Li isotopic fractionation (Barrat et al., 2005; Beck et al., 2006; Halama et al., 2007; Parkinson et al., 2007), this phenocryst displays a homogeneous Li isotopic composition of  $+7.2\text{‰} \pm 1.0$  ( $1\sigma$ ,  $n=10$ ). Assuming an analytical error ( $2\sigma$ ) of  $\pm 2\text{‰}$  for *in situ* data and  $\pm 1\text{‰}$  for whole rock data, this value is indistinguishable from the whole rock analysis of this sample ( $\delta^7\text{Li} = +6.7\text{‰}$ ). Therefore, the Li isotopic composition of this crystal is at equilibrium with the melt.

**Table 2.1 :** concentration (ppm) and isotopic composition of Sr, Nd, Pb and Li for the Chaîne des Puys volcanics. BH : basalts and hawaiites; Mu : mugearites; Ben : benmoreites; T : Trachytes.

	Th	Sr	Pb	Nd	Li	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon_{\text{Nd}}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\delta^7\text{Li}$
PUY21 (BH)	4.9	754	3.34	39.6	6.2	0.703817 $\pm$ 7	0.512835 $\pm$ 8	+ 3.85	19.592	15.651	39.563	+6.7 $\pm$ 0.2
PUY16 (BH)	5.7	691	3.82	37.7	6.4	0.703750 $\pm$ 7	0.512832 $\pm$ 6	+ 3.79	19.566	15.635	39.519	+7.2 $\pm$ 1.2
PUY13 (BH)	6.0	661	4.14	40.5	6.6	0.703882 $\pm$ 7	0.512814 $\pm$ 5	+ 3.44	19.507	15.641	39.493	+3.4 $\pm$ 1.2
PUY20 (BH)	6.1	694	4.15	36.4	7.3	0.703967 $\pm$ 7	0.512800 $\pm$ 8	+ 3.17	-	-	-	+6.3 $\pm$ 0.9
PUY18 (BH)	6.6	734	3.70	42.2	7.6	0.703903 $\pm$ 7	0.512813 $\pm$ 6	+ 3.42	19.437	15.645	39.478	+7.4 $\pm$ 1.1
PUY7 (BH)	6.2	717	4.06	35.1	7.4	0.703968 $\pm$ 6	0.512798 $\pm$ 8	+ 3.13	19.395	15.645	39.405	+1.8 $\pm$ 0.7
PUY1 (BH)	7.3	895	4.43	47.9	8.1	0.703869 $\pm$ 7	0.512802 $\pm$ 9	+ 3.21	19.494	15.643	39.501	+6.0 $\pm$ 1.1
PUY5 (BH)	8.0	845	5.19	52.2	10.5	0.703943 $\pm$ 7	0.512839 $\pm$ 8	+ 3.93	19.398	15.645	39.384	+5.3 $\pm$ 1.1
PUY4 (Mu)	8.9	803	5.58	51.5	10.0	0.703937 $\pm$ 8	0.512811 $\pm$ 8	+ 3.38	19.455	15.644	39.494	+4.1 $\pm$ 0.5
PUY8 (Mu)	11.5	825	6.18	61.4	12.1	0.704083 $\pm$ 6	0.512803 $\pm$ 8	+ 3.23	19.389	15.655	39.402	+4.1 $\pm$ 1.0
PUY9 (Ben)	12.8	819	5.78	64.6	15.3	0.704139 $\pm$ 7	0.512799 $\pm$ 6	+ 3.15	19.322	15.665	39.536	+1.8 $\pm$ 0.6
PUY17 (Ben)	13.3	715	7.86	59.3	16.1	0.704171 $\pm$ 7	0.512781 $\pm$ 7	+ 2.8	19.364	15.657	39.387	+2.7 $\pm$ 0.6
PUY14 (Ben)	13.5	742	7.68	59.9	16.2	0.704181 $\pm$ 7	0.512779 $\pm$ 8	+ 2.76	19.364	15.665	39.400	+5.3 $\pm$ 0.8
PUY11 (Tr)	15.9	458	7.26	68.9	20.0	0.704180 $\pm$ 8	0.512776 $\pm$ 8	+ 2.70	19.421	15.663	39.472	+2.2 $\pm$ 1.0
PUY10 (Tr)	18.3	317	9.16	51.0	20.3	0.704297 $\pm$ 7	0.512766 $\pm$ 8	+ 2.50	19.324	15.665	39.398	+0.4 $\pm$ 0.7

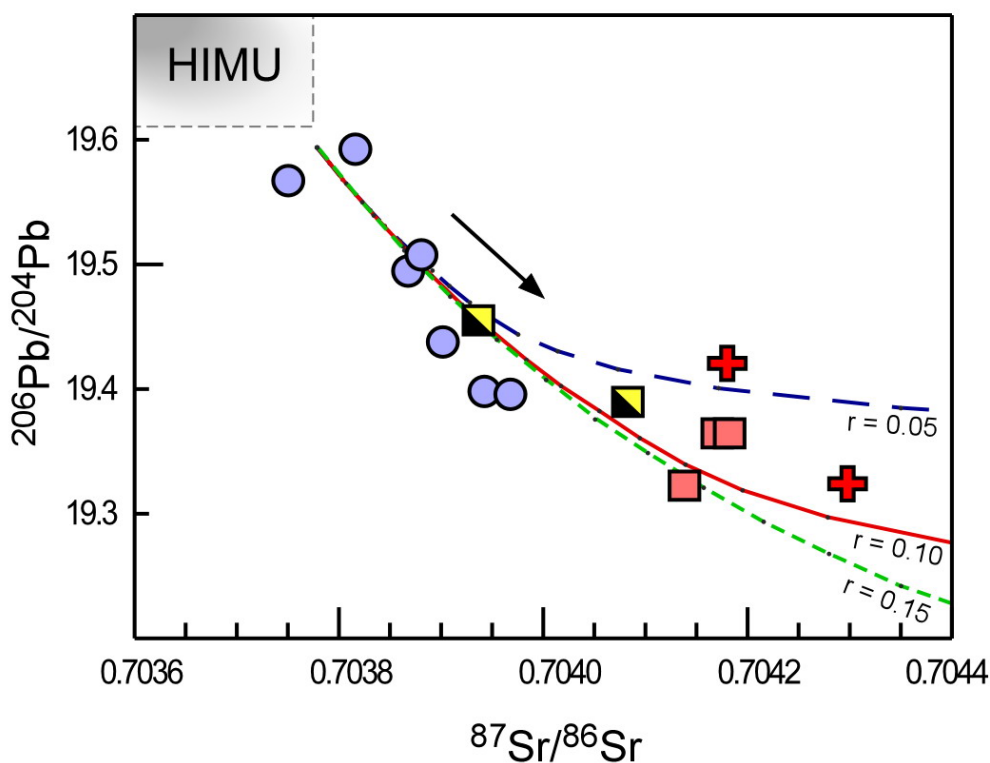
## 4. Discussion

### 4.1. AFC modeling based on Sr-Nd-Pb isotopes

Based on major and trace element data, it was suggested that the Chaîne des Puys alkalic basaltic suite is the result of fractional crystallization processes (Maury et al., 1980; Villemant et al. 1980, 1981). However, strong variations in radiogenic isotope compositions within the cogenetic alkalic series rule out a model of closed magmatic system evolution (Fig. 2.8) (Condomines et al., 1982; Downes, 1984; Wilson et al., 1995). When taking together the incompatible trace element ratios and the Sr, Nd, Pb, Li isotopic

data, the chemical variations shown in figure 2.10 can be explained by the involvement of two distinct reservoirs:

- (i) The first component is expressed in the least evolved volcanics and is characterized by an HIMU-like isotopic signature (Wilson and Downes, 1991, 1992) with high Pb isotopic ratio ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \approx 19.6$ ) and low  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio ( $< 0.7037$ ).
- (ii) The second component displays a slightly more radiogenic Sr isotopic compositions ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.7043$ ), lower  $\epsilon_{\text{Nd}}$  and lower Pb isotopic ratios ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 19.3$ ), features that indicate unambiguously a continental crust component.

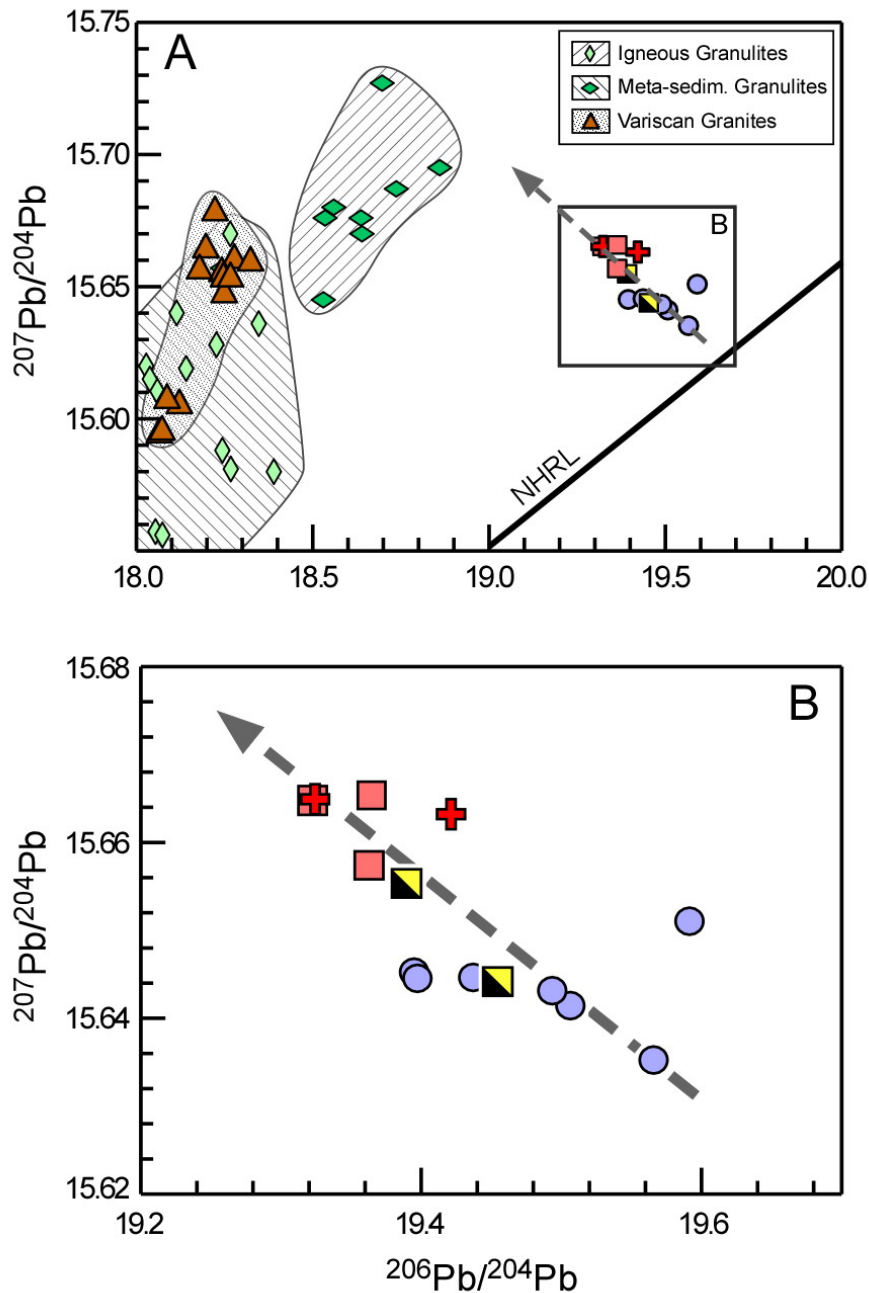


**Figure 2.8:** Binary plot of  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Chaîne des Puys samples are shown superimposed on AFC models, which are calculated using a meta-sedimentary derived lower crustal contaminant and with 3 different values of the ratio between the assimilation and the crystallization mass ( $r$ ).

Clearly, the coherent variations of Sr, Nd and Pb isotopic compositions with the concentration of an incompatible trace element, such as Th (or any differentiation index, e.g. FeO/MgO) indicate the assimilation of crustal rocks coupled with fractional crystallization (AFC: DePaolo, 1981). This interpretation is strongly supported by field and petrographic observations (e.g. Maury and Bizouard, 1974) as well as radioactive disequilibrium data (Condomines et al., 1982). Our purpose is to quantitatively model the range in concentrations and variations in isotope compositions for Sr, Nd, Pb and Li, using an AFC process (equations 6a and 15b from DePaolo, 1981). Equations and all parameters of the model are presented in Table 2.

The first step in the AFC modeling is to identify the components involved in the process. In our data set, none of the basalts is sufficiently primitive to be the direct result of mantle melting. Therefore, we have selected the average of samples Puy21 and Puy16 to represent the initial liquid ( $l_0$ ) in our modeling. These samples are the most primitive of our data set given their MgO and compatible trace element contents (Mg# > 50% and Ni > 75  $\mu\text{g/g}$ , compare supplementary materials). Constraining the composition of the crustal contaminant involved in the AFC process is generally quite difficult. The continental crust beneath the Chaîne des Puys volcanoes is very heterogeneous due to its complex evolution during the Variscan orogeny. In this particular context, a possible contaminant is the upper continental crust which is mainly composed of Variscan granitoids. However, their Pb isotopic ratios are too low to represent the crustal component involved in the AFC process as illustrated in figure 2.9. Another possible contaminant is the lower crust. The nature of the FMC lower crust and lithospheric mantle is mostly known from the study of xenoliths brought to the surface by Cenozoic alkaline volcanic activity (Leyreloup et al., 1977; Downes and Dupuy, 1987; Downes, 1993). Three main types of xenoliths have been identified: (i) mantle-derived ultramafic (ii) meta-igneous granulites and (iii) meta-sedimentary granulites. In order to find the most likely crustal contaminant, the available analyses of all these types of lithologies are shown together with those of volcanic samples of the Chaîne des Puys (Fig. 2.9). Based on Pb isotopes, which provide the best constraints on crustal contamination, it appears that the meta-sedimentary granulites represent the main contaminant. In the following section, the average composition of the meta-sedimentary granulites has been used in the calculations (Downes et al., 1990; 1991). Opposite to the two-stage fractionation/assimilation process suggested by Boivin et al. (2004), all geochemical variations of the Chaîne des Puys samples presented here (Table 1

and supplementary materials) are satisfactorily explained by a single lower crustal contaminant.



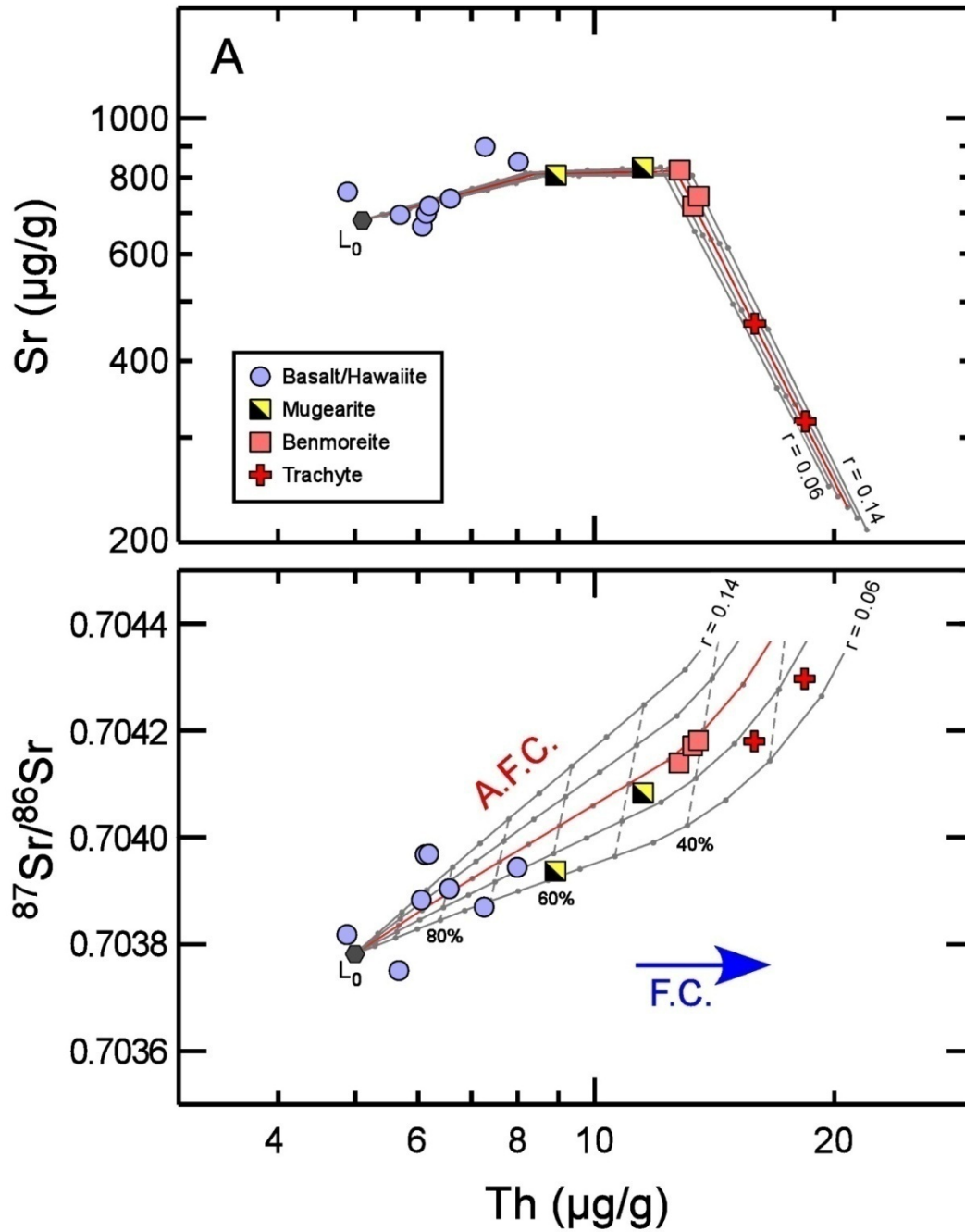
**Figure 2.9:** A) Variation of Pb isotopic composition of the Chaîne des Puys series compared to different types of granulites xenoliths exhumed from the lower crust (Downes et al. 1990, 1991) and to upper crustal hercynian granitoids (Downes et al., 1997). B) zoom on the Pb isotopic variation of the Chaîne des Puys series.

Several parameters must be assumed, in order to model the evolution of the volcanic series by the AFC process (DePaolo, 1981). Bulk distribution coefficients for each element

( $D_{Sr}$ ,  $D_{Nd}$ ,  $D_{Pb}$ ,  $D_{Li}$ ) have been evaluated using log  $C_a$  vs log  $C_b$  diagrams (a and b are two different trace elements). In these diagrams, if one element is highly incompatible (for example  $D_b \approx 0$ ), the bulk distribution coefficient of the other element is directly estimated by the slope of the linear trend formed by the data (slope =  $1 - D_a$ ). This method is adapted for fractionation in a closed magmatic system but is at first glance not suitable for AFC process because concentrations of trace elements do not directly depend on the fraction of residual liquid in the reservoir ( $F$ ). Nevertheless, there is not much difference if  $D$  is calculated from perfect Rayleigh fractionation process are minor, except when AFC curves show marked inflexion (Defant and Nielsen, 1990). In two element plots (Fig. 2.10 and supplementary materials) 3 distinct stages of variations of the bulk distribution coefficients are noticeable. Each one is associated with important changes in the modal composition of cumulates. Calculated values of  $D_{Sr}$ ,  $D_{Nd}$ , and  $D_{Pb}$ , for these steps are presented in Table 2. We assumed that  $D_{Th} \approx 0$  except in late stage where  $D_{Th} = 0.2$  in order to take into account the crystallization of zircon.

Another important parameter in the AFC modeling is the ratio between the assimilation and the crystallization mass ( $r$ ). There is no simple way to evaluate the absolute value of this ratio and for calculation purpose, we have initially considered a range of  $r$  from 0 (perfect fractional crystallization) to 0.3 (realistic range for this ratio). This parameter is particularly critical to assess the changes in isotopic ratio for an interval of  $F$ . The best fit is obtained for  $r \approx 0.09$  for all three isotope systems. As an approximation in our model, this parameter is taken as constant during the crystallization process. The calculations presented here are coherent for all 3 isotope systems, indicating that the evolution of the Chaîne des Puys series is the result of AFC processes in lower crustal magma chambers. From basalts and hawaiites to trachytes, nearly 70% of the initial volume of liquid has crystallized (Fig. 2.10). Similar results have been reported for other Quaternary alkaline series in the French Massif Central (Wilson et al., 1995).





**Figure 2.10 A,B,C:** Radiogenic isotope compositions plotted vs Th concentration which is used as a differentiation index. AFC models for these systems are shown with different values of the ratio between the assimilation and the crystallization mass:  $r = 0.06$ ,  $r = 0.08$ ,  $r = 0.10$ ,  $r = 0.12$  and  $r = 0.14$ . All parameters used for these calculations are in Table 2.2.

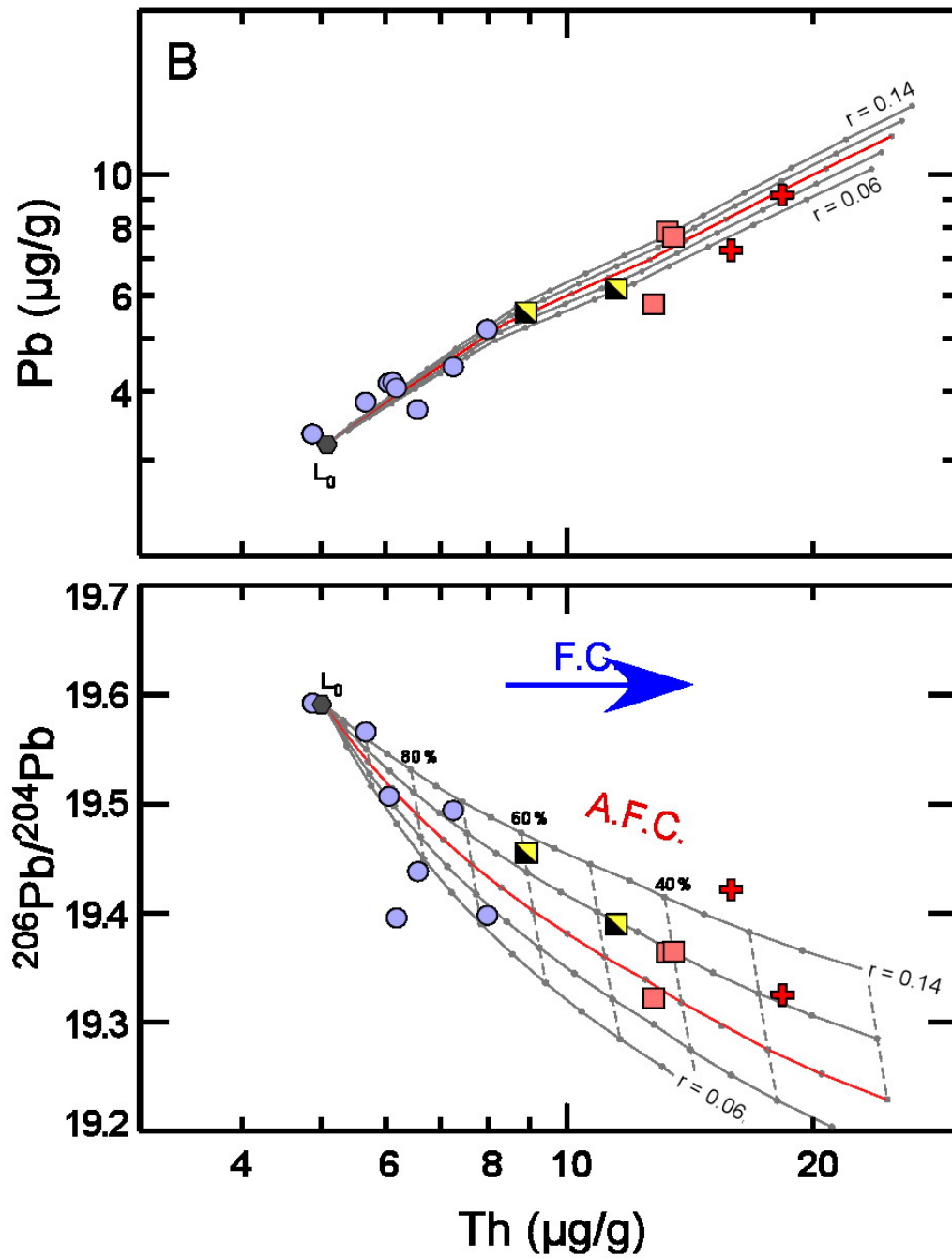


Figure 2.10 A,B,C : continued.

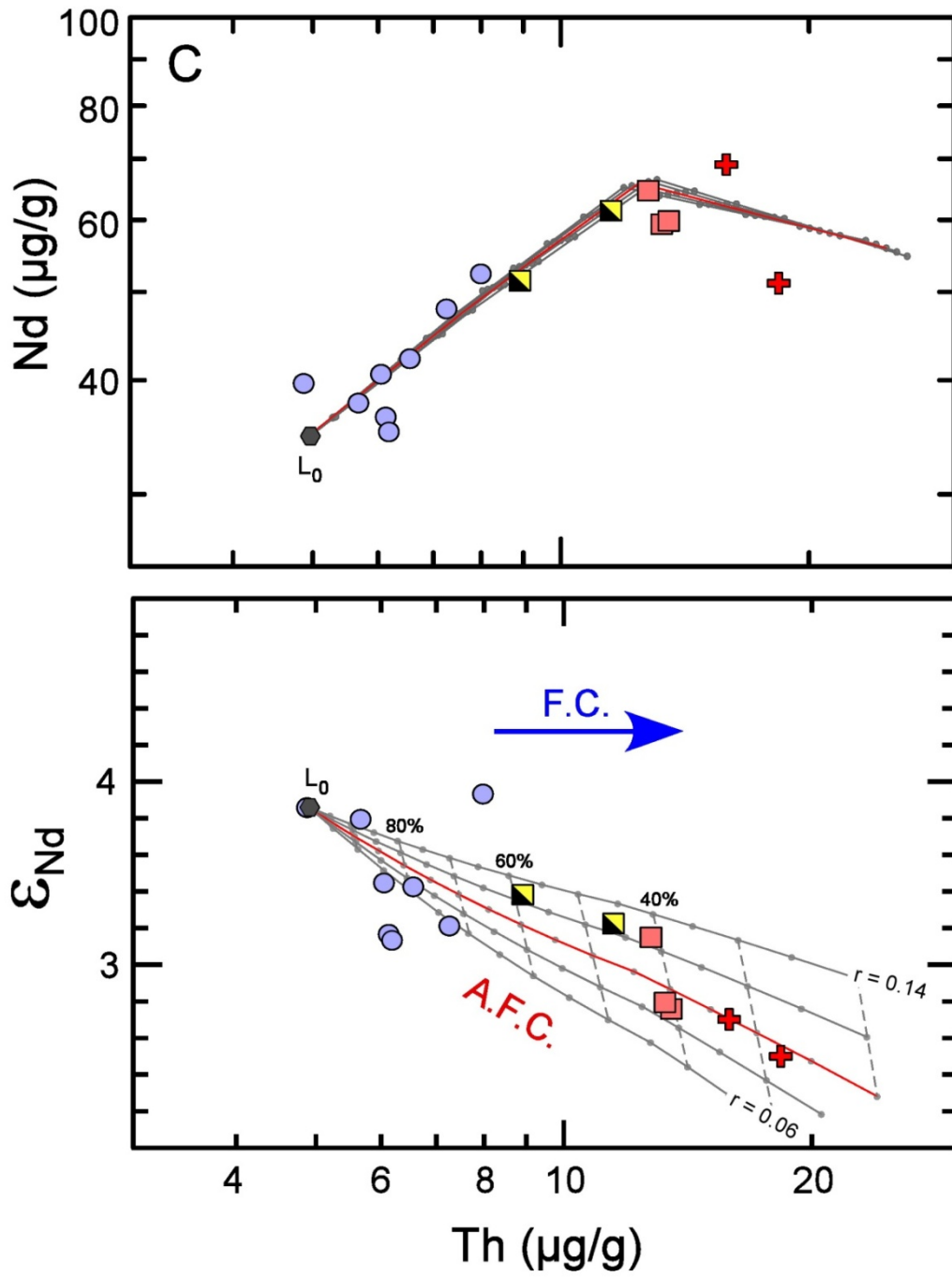


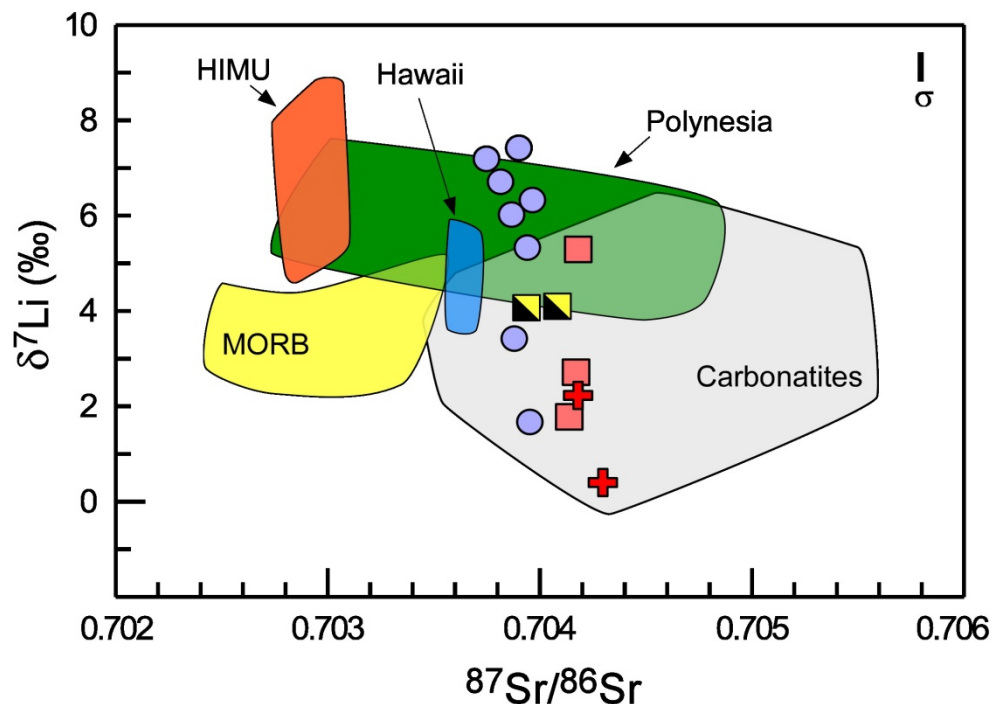
Figure 2.10 A,B,C: continued.

## 4.2. Constraints on Li isotope compositions of crustal reservoirs beneath the FMC

Samples from the FMC volcanic suite show a very good correlation between Li concentration and Li isotope composition, ranging from low Li concentration (5.5  $\mu\text{g/g}$ ) and relative heavy isotopic compositions ( $\delta^7\text{Li} \approx +7\text{‰}$ ) in basalts, to high concentrations (20  $\mu\text{g/g}$ ) and lighter  $\delta^7\text{Li}$  values ( $\delta^7\text{Li} \approx +0.5\text{‰}$ ) in highly evolved melts. This trend is consistent with the contamination of mantle-derived melts with low  $\delta^7\text{Li}$  crustal components.

### 4.2.1. Li isotopic composition of the mantle end-member.

Because the least evolved lavas of the Chaîne des Puys are expected to have been preserved from crustal contamination effects, basaltic samples (Puy16, Puy21) are likely to represent the isotopic composition of their mantle reservoirs. Based on Sr, Nd, and Pb radiogenic isotopic data, Wilson and Downes (1991) proposed that the FMC Cenozoic basaltic lavas have strong HIMU affinities (low  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ( $< 0.7038$ ) and high  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ( $> 19.5$ )). However, the origin of this geochemical signature is still a matter of debate.



**Figure 2.11** : Li isotopic composition of Chaîne des Puys samples plotted vs  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Source for mantle end-members: MORB: Elliot et al., 2006; Tomascak et al., 2008 and reference therein; HIMU: Nishio et al. 2005; Ryan and Kyle, 2004; Hawaii: Chan and Frey, 2003; Polynesia: Nishio et al., 2005; Carbonatites: Halama et al., 2008.

The Li isotopic compositions ( up to  $\delta^7\text{Li} +7\text{‰}$ ) in FMC basalts are relatively heavy, compared to average N-MORB ( $\delta^7\text{Li} \approx +3.4\text{‰} \pm 1.4$ , Tomascak et al., 2008) and also differ from those of enriched mantle reservoirs (EM1 and EM2, Nishio et al., 2005). Heavy  $\delta^7\text{Li}$  compositions ( $\delta^7\text{Li} \geq +7\text{‰}$ ) are commonly observed in plume-derived HIMU basalts (Ryan and Kyle, 2004; Nishio et al., 2005; Aulbach et al., 2008; Fig. 2.12) and suggest the presence of a HIMU component in the FMC basalts.

Two different models have been proposed for the heavy  $\delta^7\text{Li}$  signature of HIMU magmas. In the first model, the source of HIMU magmas is initiated in the mantle wedge during subduction of old oceanic crust (Jeffcoate and Elliott, 2003). These authors proposed that the HIMU signature may be produced by heavy  $\delta^7\text{Li}$  fluids, which are released from the slab to the mantle wedge during dehydration. However, because fluids are enriched in Pb comparatively to U, this model fails to explain the high U/Pb ratio required to produce the high  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . In the second model, the high  $\delta^7\text{Li}$  isotopic signature is initiated by seawater alteration experienced by the oceanic crust, which is then recycled throughout the mantle (Nishio et al., 2005). These authors suggest that, in contrast to the upper part of the oceanic crust, the moderately altered portion of the crust is preserved from the dehydration-induced Li isotopic fractionation during the subduction process. Therefore, this relatively less-altered oceanic crust recycled in the mantle is a potential source of the high  $\delta^7\text{Li}$  HIMU signature. This model seems more convincing, because it is coherent with the isotopic signature given by radiogenic isotopes Sr, Nd and Pb.

#### 4.2.2. Li of the lower crustal component

The Li content and isotopic composition of the lower continental crust underlying the Quaternary volcanoes of the Chaîne des Puys remains largely unknown. Because meta-sedimentary granulitic xenoliths are of small size (commonly less than 5 cm), their Li characteristics have most likely been corrupted by magma-xenolith interdiffusion processes (e.g. Ionov and Seitz, 2008). Our purpose is to use the AFC parameters determined with radiogenic isotopes in order to constrain the Li characteristics of the lower crust. Solving the AFC equation for Li concentration and isotopic composition requires to know (i) the bulk solid/liquid distribution coefficient of Li during the fractional crystallization process ( $D_{\text{Li}}$ ), (ii) the Li content of the crustal component ( $[\text{Li}]_c$ ), and finally (iii) the isotopic composition of the crustal component ( $\delta^7\text{Li}_c$ ). It is important to note that

any assumption made for one of these parameters allows calculating the other two parameters by fitting the Li concentrations and isotopic compositions.

Minimum values for the Li characteristics of the crustal component can be evaluated by considering the unrealistic case where Li is seen as a perfectly incompatible element ( $D_{Li} = 0$ ). In this particular instance, it is necessary to assume that  $[Li]_c = 10 \mu\text{g/g}$  in order to account for the evolution of Li concentration and also an extremely low value of  $\delta^7\text{Li}_c$  (-50 ‰) is needed to reproduce the Li isotopic variation observed within the magmatic suite (Fig. 2.11). A more realistic (i.e. less incompatible) behavior of Li during the fractional crystallization process requires a higher Li content in the contaminant and therefore a less drastically low  $\delta^7\text{Li}_c$  value. During low pressure crystallization,  $D_{Li}$  values are close to 0.2–0.3 and are broadly independent of the proportions of mineral phases involved (Ryan and Langmuir, 1987). Using  $D_{Li} = 0.3$  as a maximal value, our calculations require  $[Li]_c$  less than  $40 \mu\text{g/g}$  and  $\delta^7\text{Li}_c$  lower than -9 ‰ (Fig. 2.11). These low  $\delta^7\text{Li}$  values are significantly lower than of any measured in sedimentary rocks so far and are therefore unlikely to be simply inherited from their protolith compositions. Li abundance in the corresponding crustal component is much higher than its average content in the lower continental crust, which has been reported by several authors as ranging from 5 to  $14 \mu\text{g/g}$  (Taylor and McLennan, 1985; Rudnick and Presper, 1990; Shaw et al., 1994; Rudnick and Fountain, 1995; Wedepohl, 1995; Gao et al. 1998). This high Li concentration is likely related to the sedimentary origin of the lower crust beneath the Chaîne des Puys.

**Table 2.2a:** Bulk distribution coefficients for Sr and Nd as calculated from log-log diagrams.

	D (1st step)	D (2nd Step)	D (3rd Step)
Sr	0.57	0.9	2.9
Nd	0.25	0.35	1.1
Pb	0.23	0.5	0.5
Th	0	0	0,2

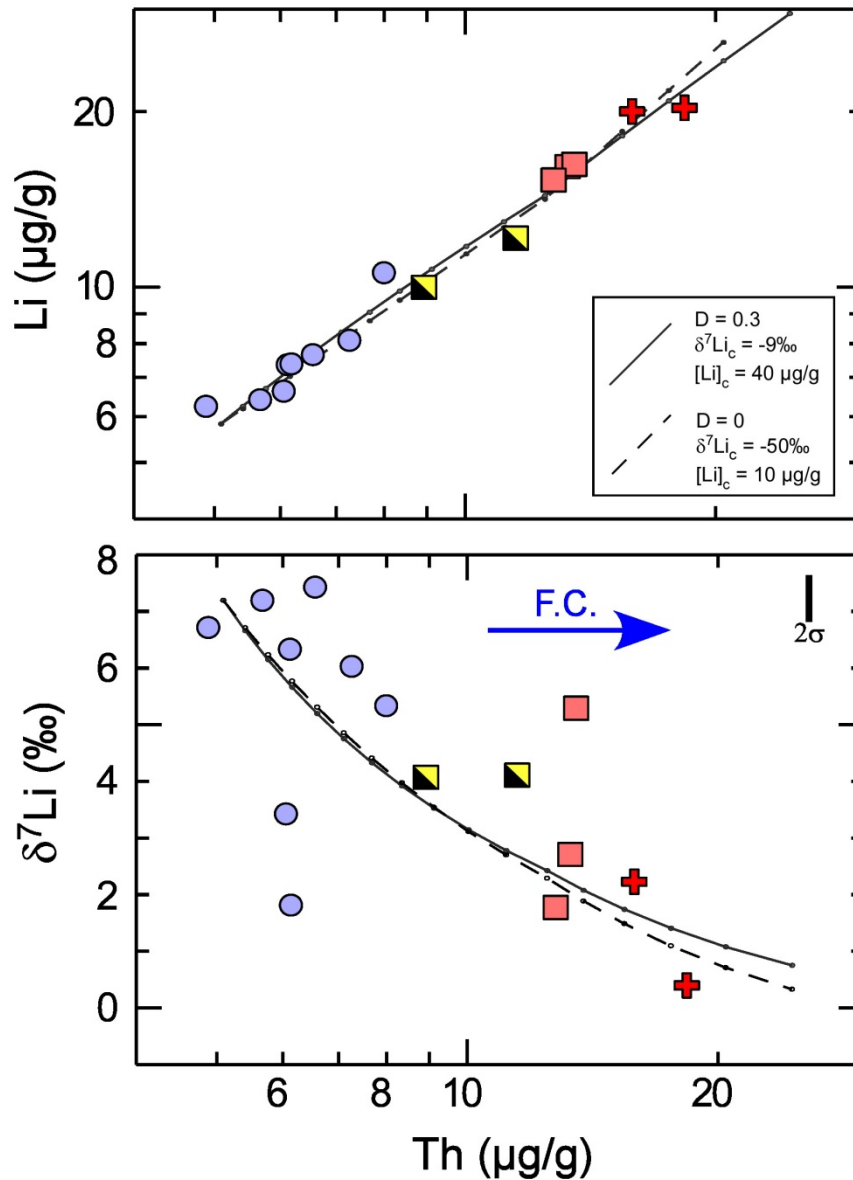
**Table 2.2b:** Composition of the components used for the AFC calculations. The geochemical characteristics of the crustal component are an average of meta-sedimentary xenoliths (Downes et al., 1990; 1991).

	Initial Liquid	Crustal contaminant
Sr	680	236
Nd	35	32.4
Pb	3.2	16
Th	5.1	9.6
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.70378	0.71717
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.512835	0.51206
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	19.59	18.60
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15.64	15.67
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	39.52	38.99

**Table 2.2c:** two different models used to obtain the best fit for the Li system (see text for more details).

	model 1	model 2
$D_{\text{Li}}$	0	0.3
$[\text{Li}]_{\text{c}}$ (ppm)	10	40
$\delta^7\text{Li}_{\text{c}}$ (‰)	-50	-9

Very few data are available on the Li isotopic composition of the continental crust. Recently, Teng et al. (2004) have measured the Li concentrations and isotopic ratios of various continental types of rocks (shales, loess and granites), from diverse continents (North America, China, Europe, Australia and New Zealand). According to this study, the  $\delta^7\text{Li}$  of the upper continental crust ranges from -5 to +5‰ with an average  $\delta^7\text{Li} = 0 \pm 2\%$  ( $1\sigma$ ). In our case, a single Li isotopic data has been recently reported for a Variscan S-type granite with a value of  $\delta^7\text{Li} = -2.3\%$  (Millot et al., 2007) and is well in this range.



**Figure 2.12:** AFC model for Li concentration and isotopic composition. Two calculations are shown, each one for extremes value of the Li distribution coefficient (see the text for more details). Fractional crystallization without assimilation is unable to generate Li isotopic fractionation by more than 1 ‰ (Tomascak et al., 1999).

Although a majority of major and trace element contents in meta-sedimentary xenoliths are consistent with those in greywacke-pelitic rocks, the high grade metamorphism has significantly modified their large ion lithophile element concentrations (e.g. Rb, Sr, Li) (Leyreloup et al., 1977). These xenoliths display mineralogical characteristics which are typical for almost anhydrous granulite facies rocks (Downes and Leyreloup, 1986). Therefore, it is likely that meta-sediments have released significant amounts of water during their metamorphic evolution towards the granulite facies. Numerous studies have



demonstrated the high mobility of Li during fluid/rock interactions (e.g. Seyfried et al., 1998; Brenan et al., 1998; Huh et al., 2001). The elemental partitioning of Li between mineral and hydrous-fluids ( $D^{\text{Min/Fluid}}$ ) has been investigated experimentally under a variety of physical conditions (Berger et al., 1988; Chan et al., 1994; Brenan et al., 1998). During metamorphism, the Li partition coefficients between crystals and aqueous fluid ( $D^{\text{Min/Fluid}}$ ) drop from relatively high values for clays at low temperature (0.35 for chlorites and 1.9 for smectites at 260°C, Berger et al., 1988), to very low values for the mineralogical assemblage under high grade metamorphic condition (0.16 for pyroxene and 0.008 for garnet at 900°C and 2 GPa, Brenan et al., 1998). Because of the evolution of  $D^{\text{Min/Fluid}}$  with increasing pressures and temperatures, Li is released into the hydrous fluids during such a prograde metamorphic evolution. Zack et al. (2003) were the first to model the isotopic fractionation of Li during the associated dehydration process. In their model, fractionation of Li isotopes is explained by the preferential affinity of the lighter isotope for the most highly coordinated site (Nomura et al., 1989). Because Li often substitutes for Mg, most silicate minerals contain eight-coordinated Li while in aqueous fluids, Li is found in four-coordinate position (Wenger and Armbruster, 1991). Throughout the dehydration process, Li experiences equilibrium exchange between aqueous-fluids and Mg-silicates. Consequently, dehydration during prograde metamorphism leads to a low  $\delta^7\text{Li}$  in the remaining granulitic rocks. Zack et al. (2003) have modeled the low  $\delta^7\text{Li}$  values in some eclogites by Li isotopic fractionation through open system Rayleigh distillation during dehydration of clays and chlorite. Nevertheless, this model is based on poorly-known parameters, such as the fractionation factor  $\alpha$  ( $\alpha = (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{fluids}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{mineral}}$ ) and the elemental partition coefficient  $D^{\text{Min/Fluid}}$ . Recently, experimental studies have investigated the Li isotope fractionation between different silicates and hydrous fluids of variable composition at a wide range of temperatures (Wunder et al., 2006, 2007). The isotopic fractionation factor becomes negligible at high temperature. Therefore, the isotopic effect of Li for rocks at temperatures higher than 300 °C is restricted by the limited isotopic fractionation occurring under these conditions (Marschall et al., 2007). Based on this consideration, the light- $\delta^7\text{Li}$  values of high grade metamorphic rocks could have been generated by kinetic fractionation of the Li isotopes during diffusive influx of Li from the country rocks into the exhuming metamorphic body (Teng et al., 2006; Marschall et al., 2007).

Due to the lack of constraints on the process that occurs in the lower crust, we are not able to propose an unambiguous solution to explain the extreme low  $\delta^7\text{Li}$  values invoked by our modeling. But the fact, not to be disputed, is that at least a portion of the lower crust beneath the Chaîne des Puys displays a light Li signature.

## 5. Conclusion

The intraplate volcanic series of the Chaîne des Puys shows large variations of Sr, Nd, Pb and Li isotopic ratios associated to progressive differentiation. These data suggest a magmatic evolution related to AFC processes which occurred within magma chambers located in the lower crust. Using Sr, Nd and Pb isotopic composition of granulitic xenoliths, we have calculated parameters for the AFC modeling. We then applied these parameters to the calculation of Li characteristics in the reservoirs involved in the AFC process:

(i) The mantle end-member: Expressed in the least evolved lavas, the isotopic composition of the mantle component is clearly related to an HIMU affinity. The Li isotopic composition in this reservoir shows high  $\delta^7\text{Li}$  ( $\geq +7\text{‰}$ ). This result is in good agreement with other  $\delta^7\text{Li}$  measurements in OIB lavas of HIMU affinity (Ryan and Kyle, 2004; Nishio et al., 2005) (Fig. 2.12).

(ii) The lower crust end-member: a first approximation of the *in situ*  $\delta^7\text{Li}$  value in the lower crust beneath the Chaîne des Puys, is calculated using an AFC model. If we assume a  $D_{\text{Li}}$  ranging from 0.2 to 0.3 (Ryan and Langmuir, 1987), the Li abundances in the crustal component are estimated at 35  $\mu\text{g/g}$  in order to account for the evolution of Li concentration. Therefore, an extremely low value of  $\delta^7\text{Li}$  ( $< -9\text{‰}$ ) is needed to reproduce the Li isotopic variation of the Chaîne des Puys magmatic series.

Because low  $\delta^7\text{Li}$  values found in exhumed samples could be generated by diffusion-induced fractionation during the exhumation process, *in situ*  $\delta^7\text{Li}$  of the lower crust was still unknown (Marshall et al., 2007). Mixing relationships throughout the AFC process along the Chaîne des Puys volcanic suite allow us to place constraints on the Li signature of the lower crustal end-member. Hence, this calculation gives an indirect method to assess the *in situ* value of  $\delta^7\text{Li}$  in a portion of the lower crust beneath the French Massif Central. These results indicate that the isotopic composition of the lower and upper continental crust can be, at least locally, significantly different.

*Acknowledgments*

We thank X for the editorial handling and Xi to Xn for constructive reviews of this work. We gratefully acknowledge the Programme Dyeti (CNRS-INSU) for financial support. Denis Mangin, Michel Champenois and Claire Rollion-Bard are thanked for their help with SIMS analyses. The hospitality of Francis Barrat and his family during the sampling expedition has been highly appreciated.

## References

- Aulbach, S., Rudnick, R. L., and McDonough, W. F., 2008. Li-Sr-Nd isotope signatures of the plume and cratonic lithospheric mantle beneath the margin of the rifted Tanzanian craton (Labait). *Contrib. Mineral. Petrol.* **155**, 79–92.
- Barrat, J.-A., Chaussidon, M., Bohn, M., Gillet, P., Gopel, C., and Lesourd, M., 2005. Lithium behavior during cooling of a dry basalt: An ion-microprobe study of the lunar meteorite Northwest Africa 479 (NWA 479). *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5597–5609.
- Barruol, G. and Granet, M., 2002. A Tertiary asthenospheric flow beneath the southern French Massif Central indicated by upper mantle seismic anisotropy and related to the west Mediterranean extension. *Earth Planet. Sci. Lett.* **202**, 31–47.
- Barruol, G., Deschamps, A. and Coutant, O., 2004. Mapping upper mantle anisotropy beneath SE France by SKS splitting indicates Neogene asthenospheric flow induced by Apenninic slab roll-back and deflected by the deep Alpine roots. *Tectonophysics* **394**, 125–138.
- Beck, P., Barrat, J.-A., Chaussidon, M., Gillet, P., and Bohn, M., 2004. Li isotopic variations in single pyroxenes from the Northwest Africa 480 shergottite (NWA 480): a record of degassing of Martian magmas? *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2925–2933.
- Beck, P., Chaussidon, M., Barrat, J.-A., Gillet, P., and Bohn, M., 2006. Diffusion induced Li isotopic fractionation during the cooling of magmatic rocks: The case of pyroxene phenocrysts from nakhlite meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4813–4825.
- Berger, G., Schott, J., and Guy, C., 1988. Behavior of Li, Rb and Cs during basalt glass and olivine dissolution and chlorite, smectite and zeolite precipitation from seawater – Experimental investigations and modelization between 50°C and 300°C, *Chem. Geol.* **71**, 297–312.
- Boivin, P., Besson, J.-L., Briot, D., Gourgaud, A., Labazuy, P., de Larouzière, F.D., Livet, M., Mergoil, J., Miallier, D., Morel, J.-M., Vernet, G. and Vincent, P., 2004. *Volcanologie de la Chaîne des Puys*, 4<sup>ème</sup> édition. Parc Naturel Régional des Volcans d’Auvergne, Aydat, 179 p.
- Boivin, P. and Camus, G., 1981. Igneous scapolite-bearing associations in the Chaîne des Puys, Massif Central (France) and Atakor, Hoggar (Algeria). *Contrib. Mineral. Petrol.* **77**, 365–375.
- Brenan, J. M., Ryerson, F. J., and Shaw, H. F., 1998. The role of aqueous fluids in the slab-to-mantle transfer of boron, beryllium and lithium during subduction: Experiments and models, *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3337–3347.
- Chan, L.-H., Edmond, J.-M., Thompson, G., and Gillis, K., 1992. Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* **108**, 151–160.
- Chan, L.-H., Gieskes, J.-M., Chen-Feng, Y. and Edmond, J.-M., 1994. Lithium isotope geochemistry of sediments and hydrothermal fluids of the Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4443–4454.
- Chan, L.-H. and Frey, F. A., 2003. Lithium isotope geochemistry of the Hawaiian plume: Results from the Hawaii Scientific Drilling Project and Koolau Volcano. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **4**. doi:10.1029/2002GC000365
- Chauvel, C. and Jahn, B. M., 1984. Nd-Sr isotope and REE geochemistry of alkali basalts from the Massif

- Central, France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 93-110.
- Condomines, M., Morand, P., Camus, G., and Duthou, L., 1982. Chronological and geochemical study of lavas from the Chaîne des Puys, Massif Central, France: evidence for crustal contamination. *Contrib. Mineral. Petrol.* 81, 296-303.
- Defant, M. J. and Nielsen, R. L., 1990. Interpretation of open system petrogenetic processes: Phase equilibria constraints on magma evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 87-102.
- DePaolo, D. J., 1981. Trace-element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallisation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 53, 189-202.
- Downes, H., 1984. Sr and Nd isotope geochemistry of coexisting alkaline series, Cantal, Massif Central, France. *Earth Planet. Sci. Lett.* 69, 321-334.
- Downes, H. and Leyreloup, A., 1986. Granulitic xenoliths from the French Massif Central: petrology, Sr and Nd isotope systematics and model age estimates. *Geol. Soc. London, Special Publ.* 24, 319-330.
- Downes, H. and Dupuy, C., 1987. Textural, isotopic and REE variations in spinel peridotite xenoliths, Massif Central, France. *Earth Planet. Sci. Lett.* 82, 121-135.
- Downes, H., Dupuy, C., and Leyreloup, A. F., 1990. Crustal evolution of the Hercynian belt of Western Europe: Evidence from lower-crustal granulitic xenoliths (French Massif Central). *Chem. Geol.* 83, 209-231.
- Downes, H., Kempton, P. D., Briot, D., Harmon, R. S., and Leyreloup, A. F., 1991. Pb and O isotope systematics in granulite facies xenoliths, French Massif Central: implications for crustal processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 102, 342-357.
- Downes, H., 1993. The nature of the lower continental crust of Europe: petrological and geochemical evidence from xenoliths. *Phys. Earth Planet. Int.* 79, 195-218.
- Downes, H., Shaw, A., Williamson, B.J., and Thirlwall, M.F., 1997. Hercynian granodiorites and monzogranites, Massif Central, France. *Chem. Geol.* 136, 99-122.
- Downes, H., 2001. Formation and modification of the shallow sub-continental lithospheric mantle: a review of geochemical evidence from ultramafic xenolith suites and tectonically emplaced ultramafic massifs of Western and Central Europe. *J. Petrol.* 42, 233-250.
- Elliott, T., Thomas, A., Jeffcoate, A., and Niu, Y., 2006. Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature* 443, 565-568.
- Foustoukos, D.I., James, R.H., Berndt, M.E., and Seyfried, J.W.E., 2004. Lithium isotopic systematics of hydrothermal vent fluids at the Main Endeavour Field, Northern Juan de Fuca Ridge. *Chem. Geol.* 212, 17-26.
- Gao, S., Luo, T.-C., Zhang, B.-R., Zhang, H.-F., Han, Y.-W., Hu, Y.-K., and Zhao, Z.-D., 1998. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in east China. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1959-1975.
- Gourgaud, A. and Camus, G., 1984. Magma mixing at La Nugère (Chaîne des Puys, Massif Central, France). Role in trachyandesite genesis. *Bull. Volcanol.* 47(4), 781-805.
- Granet, M., Wilson, M., and Achauer, U., 1995. Imaging a plume beneath the French Massif Central. *Earth Planet. Sci. Lett.* 136, 281-296.

- Granet, M., Judenherc, S. and Souriau, A., 2000. Des images du système lithosphère-asthénosphère sous la France et leurs implications géodynamiques : l'apport de la tomographie télésismique et de l'anisotropie sismique. *Bull. Soc. Geol. France* 171, 149–167.
- Guettard, J.-E., 1752. Mémoire sur quelques montagnes de la France qui ont été des volcans. *Mém. Acad. Roy. Sci.*, Paris, 27-59.
- Halama, R., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., Keller, J., and Klaudius, J., 2007. The Li isotopic composition of Oldoinyo Lengai: Nature of the mantle sources and lack of isotopic fractionation during carbonatite petrogenesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* 254, 77–89.
- Halama, R., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., and Bell, K., 2008. Tracking the lithium isotopic evolution of the mantle using carbonatites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 265, 726–742.
- Hamelin, C., Chaussidon, M., Barrat, J.-A., Beck, P. and Bohn, M., 2007. Li diffusion and isotopic fractionation in olivines crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, A373–A373.
- Hoernle, K., Zhang, Y.-S., and Graham, D., 1995. Seismic and geochemical evidence for large-scale mantle upwelling beneath the eastern Atlantic and western and central Europe. *Nature* 374, 34–39.
- Huh, Y., Chan, L.-H., Zhang, L., and Edmond, J. M., 1998. Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2039–2051.
- Huh, Y., Chan, L.-H., and Edmond, J. M., 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Earth Planet. Sci. Lett.* 194, 189–199.
- Ionov, D.A. and Seitz, H.-M., 2008. Lithium abundances and isotopic compositions in mantle xenoliths from subduction and intra-plate settings: Mantle sources vs. eruption histories. *Earth Planet. Sci. Lett.* 266, 77–89.
- Jannot, S., Schiano, P. and Boivin, P., 2005. Melt inclusions in scoria and associated mantle xenoliths of Puy Beaunit Volcano, Chaîne des Puys, Massif Central, France. *Contrib. Mineral. Petrol.* 149, 600–612.
- Jeffcoate, A. B., Elliott, T., Kasemann, S. A., Ionov, D., Cooper, K., and Brooker, R., 2007. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 202–218.
- Kisakurek, B., Widdowson, M., and James, R. H., 2004. Behaviour of Li isotopes during continental weathering: the Bidar laterite profile, India. *Chem. Geol.* 212, 27–44.
- Lentz, R.C.F., McSween, H.Y., Jr., Ryan, J., and Riciputi, L.R., 2001. Water in Martian magmas: clues from light lithophile elements in shergottite and nakhlite pyroxenes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 4551–4565.
- Leyreloup, A., Dupuy, C. and Andriambololona, R., 1977. Catazonal xenoliths in French Neogene volcanic rocks: constitution of the lower crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* 62, 283–300.
- Lucazeau, F., Vasseur, G. and Bayer, R., 1984. Interpretation of heat flow data in the french Massif Central. *Tectonophysics* 103, 99–119.
- Lundstrom, C. C., Chaussidon, M., Hsui, A. T., Kelemen, P., and Zimmerman, M., 2005. Observations of Li isotopic variations in the Trinity Ophiolite: Evidence for isotopic fractionation by diffusion during mantle melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 735–751.
- Marschall, H. R., Pogge von Strandmann, P. A. E., Seitz, H.-M., Elliott, T., and Niu, Y., 2007. The lithium isotopic composition of orogenic eclogites and deep subducted slabs. *Earth Planet. Sci. Lett.* 262, 563–580.
- Maurly, R.C. and Bizouard, H., 1974. Melting of acid xenoliths into a basanite: an approach to the possible mechanisms of crustal contamination. *Contrib. Mineral. Petrol.* 48, 275–286.

- Maury, R.C., Brousse, R., Villemant, B., Joron, J.-L., Jaffrezic, H. and Treuil, M., 1980. Cristallisation fractionnée d'un magma basaltique alcalin: la série de la Chaîne des Puys (Massif Central, France). I. Pétrologie. *Bulletin de Minéralogie* 103, 250–266.
- Merle, O. and Michon, R., 2001. The formation of the West European Rift: a new model as exemplified by the Massif Central area. *Bull. Soc. géol. France*, 172, 213–221.
- Millot, R., Negrel, P., and Petelet-Giraud, E., 2007. Multi-isotopic (Li, B, Sr, Nd) approach for geothermal reservoir characterization in the Limagne Basin (Massif Central, France). *Appl. Geochem.* 22, 2307–2325.
- Nishio, Y., Nakai, S. I., Kogiso, T., and Barszczus, H. G., 2005. Lithium, strontium, and neodymium isotopic compositions of oceanic island basalts in the Polynesian region: constraints on a Polynesian HIMU origin. *Geochem. J.* 39, 91–103.
- Oi, T., Nomura, M., Musashi, M., Oosaka, T., Okamoto, M., Kakihana, H., 1989. Boron isotopic composition of some boron minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 3189–3195.
- Parkinson, I.J., Hammond, S.J., James, R.H., and Rogers, N.W., 2007. High-temperature lithium isotope fractionation: Insights from lithium isotope diffusion in magmatic systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* 257, 609–621.
- Rudnick, R. L. and Presper, T., 1990. Geochemistry of intermediate to high-pressure granulites. In *Granulites and Crustal Evolution* (eds. D. Vielzeuf and P. Vidal). Kluwer, Amsterdam, pp. 523–550.
- Rudnick, R. L. and Fountain, D. M., 1995. Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective. *Rev. Geophys.* 33(3), 267–309.
- Rudnick, R. L., Tomascak, P. B., Njo H. B., and Gardner, L. R., 2004. Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina. *Chem. Geol.* 212, 45–57.
- Ryan, J.G. and Langmuir, C.H., 1987. The systematics of lithium abundances in young volcanic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1727–1741.
- Ryan, J.G. and Kyle, P. R., 2004. Lithium abundance and lithium isotope variations in mantle sources: insights from intraplate volcanic rocks from Ross Island and Marie Byrd Land (Antarctica) and other oceanic islands. *Chem. Geol.* 212, 125–142.
- Seitz, H.-M., Brey, G. P., Lahaye, Y., Durali, S., and Weyer, S., 2004. Lithium isotopic signatures of peridotite xenoliths and isotopic fractionation at high temperature between olivine and pyroxenes. *Chem. Geol.* 212, 163–177.
- Seyfried, Jr. W.E., Chen, X., and Chan, L.-H., 1998. Trace element mobility and lithium isotope exchange during hydrothermal alteration of seafloor weathered basalt: An experimental study at 350°C, 500 bars, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 949–960.
- Shaw, D. M., Dickin, A. P., Li, H., McNutt, R. H., Schwarcz, H. P., and Truscott, M. G., 1994. Crustal geochemistry in the Wawa-Foley region, Ontario. *Can. J. Earth Sci.* 31(7), 1104–1121.
- Sobolev, S.V., Zeyen, H., Granet M., Achauer, U., Werling, F., Altherr, R. and Fuchs, Y., 1997. Upper mantle temperatures and lithosphere-asthenosphere system beneath the French Massif Central constrained by seismic, gravity, petrologic and thermal observations. *Tectonophysics* 275, 143–164.
- Taylor, S. R. and McLennan, S. M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford.

- Teng, F. Z., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., Dalpe, C., Tomascak, P. B., Chappell, B. W., and Gao, S., 2004. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4167–4178.
- Teng, F.-Z., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., and Walker, R. J., 2006. Diffusion-driven extreme lithium isotopic fractionation in country rocks of the Tin Mountain pegmatite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 243, 701–710.
- Tomascak, P. B., Tera, F., Helz, R. T., and Walker, R. J., 1999. The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: new measurements by multicollector sector ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 907–910.
- Tomascak, P. B., Langmuir, C. H., le Roux, P. J., and Shirey, S. B., 2008. Lithium isotopes in global mid-ocean ridge basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1626–1637.
- Villemant, B., 1979. Etude géochimique des éléments en traces dans les séries volcaniques du Massif Central. Thèse 3<sup>e</sup> cycle. Jussieu. 223p
- Villemant, B., Joron, J.-L., Jaffrezic, H., Treuil, M., Maury, R.C. and Brousse, R., 1980. Cristallisation fractionnée d'un magma basaltique alcalin: la série de la Chaîne des Puys (Massif Central, France). II. Géochimie. *Bulletin de Minéralogie* 103, 267–286.
- Villemant, B., Joron, J.-L., Jaffrezic, H. and Treuil, M., 1981. Distribution coefficients of major and trace elements: fractional crystallization in the alkali basalt series of Chaîne des Puys (Massif Central, France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1997–2016.
- Wagner, C. and Deloule, E., 2007. Behaviour of Li and its isotopes during metasomatism of French Massif Central lherzolites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4279–4296.
- Wedepohl K. H. and Baumann A., 1999. Central European Cenozoic plume volcanism with OIB characteristics and indications of a lower mantle source. *Contrib. Mineral. Petrol.* 136, 225–239.
- Wenger, M., and Armbruster, T., 1991. Crystal-chemistry of lithium oxygen coordination and bonding, *Eur. J. Mineral.* 3, 387–399.
- Wilson, M. and Downes, H., 1991. Tertiary-Quaternary Extension-Related Alkaline Magmatism in Western and Central Europe. *J. Petrol.* 32, 811–849.
- Wilson, M. and Downes, H., 1992. Mafic alkaline magmatism associated with the European Cenozoic Rift system. *Tectonophysics* 208, 173–182.
- Wilson, M., Downes, H., and Cebria, J.-M., 1995. Contrasting fractionation trends in coexisting continental alkaline magma series; Cantal, Massif Central, France. *J. Petrol.* 36, 1729–1753.
- Wilson, M. and Downes, H., 2006. Tertiary-Quaternary intra-plate magmatism in Europe and its relationship to mantle dynamics. In: Gee D.G. and Stephenson R. (eds), European lithosphere dynamics. *Geol. Soc. London Memoir* 32, 167–190.
- Wunder, B., Meixner, A., Romer, R.L., and Heinrich, W., 2006. Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.* 151, 112–120.
- Wunder, B., Meixner, A., Romer, R.L., Feenstra, A., Schettler, G., and Heinrich, W., 2007. Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite, Li-mica and aqueous fluids: An experimental study. *Chem. Geol.* 238, 277–290.



- Zack, T., Tomascak, P. B., Rudnick, R. L., Dalpe, C., and McDonough, W. F., 2003. Extremely light Li in orogenic eclogites: The role of isotope fractionation during dehydration in subducted oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 208, 279–290.
- Zeyen, H., Novak, O., Landes, M., Prodhel, C., Driad, L. and Hirn, A., 1997. Refraction-sismic investigations of the northern Massif Central (France). *Tectonophysics* 275, 99–117.

---

## Supplementary Materials

### Analytical techniques

#### Major and trace elements:

Major element analyses were performed by ICP-AES at Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Nancy following the method described in Carignan et al. (2001). The relative standard deviations are less than 2%. Trace element analyses were performed by ICP-MS at Grenoble using the method described in Barrat et al. (2000). Based on standard measurements and sample duplicates trace element concentrations reproducibility is generally better than 5%.

#### Sr, Nd and Pb measurements:

##### *Sr measurements.*

Isotopic compositions of Sr were determined at Géosciences Rennes. For Sr, rock powders were leached for 3 hours in hot (150°C) 6N HCl, and rinsed in deionized water prior to dissolution. Conventional ion exchange techniques were used for separation of Sr and isotope ratio measurements were carried out by thermal ionization mass spectrometry using a Finnigan Mat 262 equipped with 7 collectors. Isotopic ratios were normalized for instrumental mass fractionation relative to  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ .  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  of the NBS 987 Sr standard yielded  $0.710213 \pm 22$  ( $2 \sigma$ ,  $n=14$ ) and the sample Sr isotopic compositions are reported relative to  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71024$ .

##### *Nd measurements.*

Isotopic compositions of Nd were measured at Institut Universitaire Européen de la Mer, Brest using a Thermo Finnigan, Triton. The Nd purification was done according to the procedure described in Dosso et al. (1993). TRU.Spec chromatographic resins from Eichrom were used to separate the REE fraction from the sample matrix. Then, the separation and elution of Nd and other REE were realized on Ln.Spec. resin. During the course of the study, analyses of the La Jolla standard were performed and give an average of  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511845 \pm 6$  ( $n = 15$ ). All Nd data are fractionation corrected to

$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$  and normalized to a value of  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511860$  for the La Jolla standard.

#### *high-resolution Pb analyses.*

Powdered samples were leached with 6 M HCl at 140°C for an hour and then rinsed up to 6 times with ultrapure water prior to dissolution. Lead separation was then performed on an anionic exchange resin. Pb analyses were carried out at Ifremer (Centre de Brest) on a Finnigan MAT 261 multi collector instrument upgraded by Spectromat, using the double spike technique with the calibrated Southampton-Brest 207/204 spike (Ishizuka et al., 2003). Replicate analyses of the Pb isotope standard NBS981 gave an average of  $16.9432 \pm 0.0027$  and  $15.5004 \pm 0.0029$  and  $36.7326 \pm 0.0086$  for  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , respectively ( $2 \sigma$ ,  $n=7$ ). Pb blanks measured using this procedure were  $< 100$  pg, and thus negligible relative to the amount of sample analyzed.

#### **Li measurements**

##### *Whole rock Li isotopic measurement.*

Li isotope chemistry and measurements were carried out at the Institut für Geowissenschaften, FE: Mineralogie, J.W. Goethe Universität Frankfurt. Rock digestion and column chemistry followed the procedure of (Seitz et al., 2004). Powdered rock samples (15–25 mg) were digested in a mixture of 1 ml conc. HNO<sub>3</sub> and 1 ml conc. Subsequently, samples were dissolved in 6 M HCl and reconstituted in 6 M HNO<sub>3</sub> followed by chromatographic Li purification (see Seitz et al., 2004 for more detail). For Li-chromatography clear sample solutions of 0.18 ml 5 M HNO<sub>3</sub> and 0.72 ml 100% methanol (analytical grade) were passed through single, small 1.4 ml exchange columns filled to height of 6 cm with BioRad AG50W-X8 (200–400 mesh) resin. With the collection of 10 ml of the eluate all Li is recovered. Measurements were performed using a Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICPMS, Neptune ThermoFinnigan) at dry plasma conditions using a Cetac Aridus® nebuliser fitted with a PFA-spray chamber and an ESI microconcentric-nebuliser. The analytical blank (chemistry blank minus background signal on double distilled 2% HNO<sub>3</sub> was usually 30–20 pg, ~12–20 mV on  $^7\text{Li}$ ). Sample analysis is carried out sequentially by ‘bracketing’ the sample with the L-SVEC standard (Flesch et al., 1973). Isotope compositions are expressed as per mil deviations from the NIST L-SVEC standard: ( $\delta^7\text{Li} = 1000 \times ((^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{sample}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{LSVEC}} - 1)$ ). Internal

precision is typically between 0.2–0.6‰ ( $2\sigma$ ). The best measure for the external precision is the long term reproducibility, determined on replicate dissolutions of the geological basalt standard JB-2 ( $\delta^7\text{Li}$  of +5.1‰), and is about 1.2‰ ( $2\sigma$ ).

#### *In situ Li isotopic measurements.*

*In situ* Li isotopic compositions were measured in an olivine from sample Puy21 by the small radius (Cameca ims 3f) ion microprobe at Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG-CNRS, Nancy), using analytical procedure previously described (Chaussidon and Robert, 1998; Beck et al., 2004, 2006; Barrat et al., 2005). Gold-coated polished samples were sputtered with an O<sup>-</sup> beam of approximately 25 μm size. The secondary <sup>6</sup>Li<sup>+</sup> and <sup>7</sup>Li<sup>+</sup> ions were accelerated at 4.5 kV and were counted in mono-collection mode with an electron multiplier using magnetic peak switching. The background on the two multipliers was monitored during the different sessions: it was below 0.05 cps (count per second). The instrumental mass fractionation for Li ( $\alpha_{\text{instLi}} = (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{measured}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{true}}$ ) ranges from ~1.020 to ~1.035 in our standard (CPX bz226). Duplicate measurements made at different times in the same spot give an estimate of reproducibility better than 2.5‰.

## References

- Barrat, J.-A., Blichert-Toft, J., Gillet, Ph., and Keller, F., 2000. The differentiation of eucrites: The role of in-situ crystallization. *Meteorit. Planet. Sci.* 35, 1087–1100.
- Barrat, J.-A., Chaussidon, M., Bohn, M., Gillet, P., Gopel, C., and Lesourd, M., 2005. Lithium behavior during cooling of a dry basalt: An ion-microprobe study of the lunar meteorite Northwest Africa 479 (NWA 479). *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5597–5609.
- Beck, P., Barrat, J.-A., Chaussidon, M., Gillet, P., and Bohn, M., 2004. Li isotopic variations in single pyroxenes from the Northwest Africa 480 shergottite (NWA 480): a record of degassing of Martian magmas? *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2925–2933.
- Beck, P., Chaussidon, M., Barrat, J.-A., Gillet, P., and Bohn, M., 2006. Diffusion induced Li isotopic fractionation during the cooling of magmatic rocks: The case of pyroxene phenocrysts from nakhlite meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4813–4825.

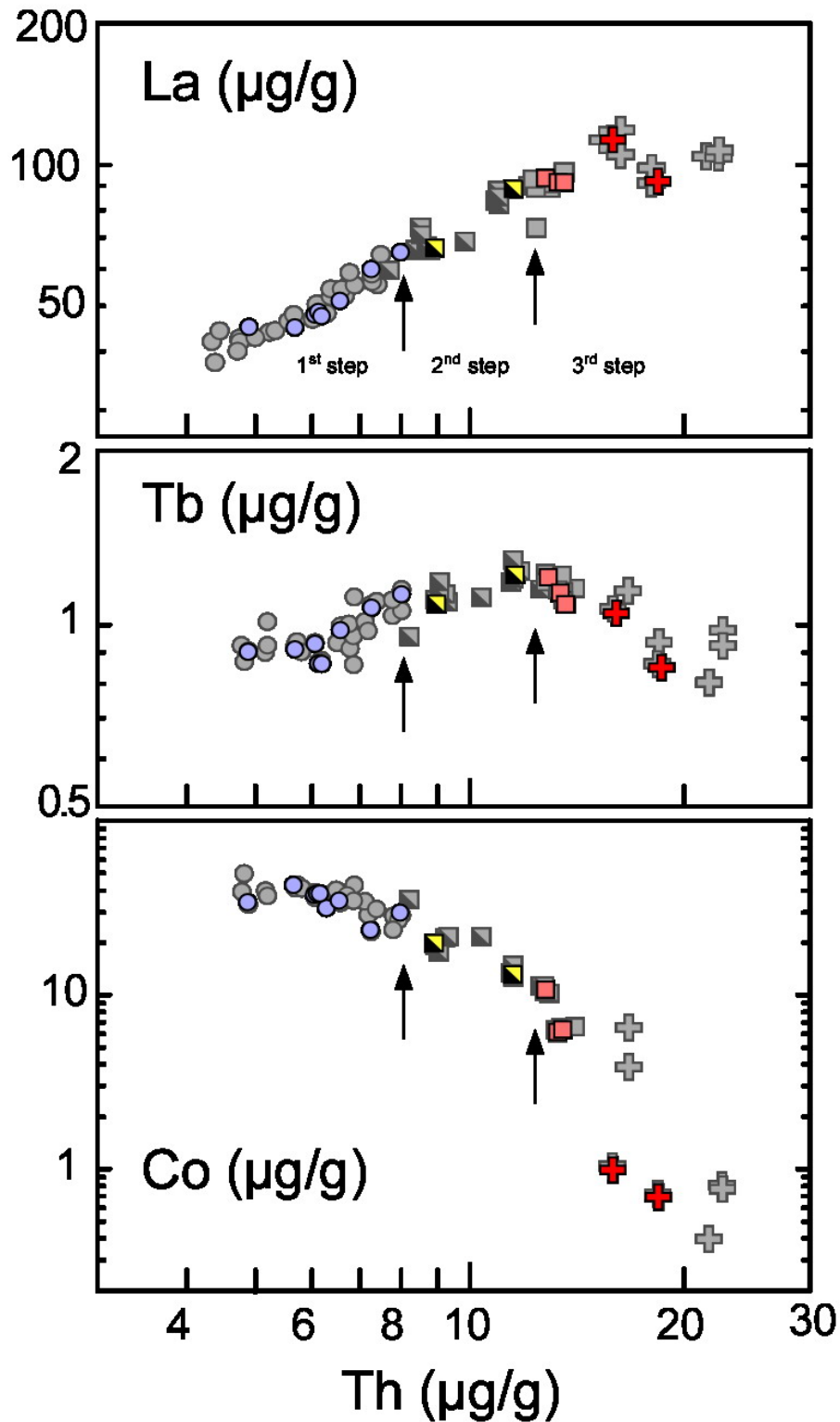
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., and Yeghicheyan, D., 2001. Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter* 25, 187–198.
- Chaussidon, M. and Robert, F., 1998.  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  and  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  variations in chondrules from the Semarkona unequilibrated chondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 164, 577-589.
- Dosso, L., Bougault, H., Joron, J.L., 1993 Geochemical morphology of the North Mid-Atlantic Ridge, 10°–24°N: trace element–isotopes complementarity, *Earth Planet. Sci. Lett.* 120, 443–462.
- Flesh, G. D., Anderson, A. R., and Svec, H. J., 1973. A secondary isotopic standard for  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  determination. *Int. J. Mass Spectrom.* 12, 265–272.
- Ishizuka, O., Taylor, R. N., Milton, J. A., and Nesbitt, R. W., 2003. Fluid-mantle interaction in an intra-oceanic arc: constraints from high-precision Pb isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 211, 221–236.
- Seitz, H.-M., Brey, G. P., Lahaye, Y., Durali, S., and Weyer, S., 2004. Lithium isotopic signatures of peridotite xenoliths and isotopic fractionation at high temperature between olivine and pyroxenes. *Chem. Geol.* 212, 163–177.

**Supplementary Table:** Major and trace element analyses of Chaîne des Puys samples. BH : basalts and hawaiites; Mu : mugearites; Ben : benmoreites; T : Trachytes.

Type	PUY21 BH	PUY16 BH	PUY13 BH	PUY20 BH	PUY7 BH	PUY18 BH	PUY1 BH	PUY5 BH
SiO <sub>2</sub>	47.16	46.04	46.61	47.30	47.57	47.22	48.45	48.03
TiO <sub>2</sub>	2.40	2.53	2.39	2.29	2.26	2.32	2.07	2.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.53	16.14	16.76	16.51	15.95	17.35	18.22	17.40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.13	12.60	12.50	11.94	11.84	12.08	11.51	11.97
MnO	0.19	0.19	0.21	0.18	0.19	0.19	0.21	0.21
MgO	6.30	6.94	6.19	6.45	7.09	5.16	3.77	4.69
CaO	9.83	10.46	9.97	9.67	9.98	9.27	8.62	8.43
Na <sub>2</sub> O	3.79	3.57	3.32	3.58	3.44	3.79	4.11	4.48
K <sub>2</sub> O	1.77	1.72	1.77	1.86	1.66	1.58	2.17	2.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.66	0.55	0.55	0.56	0.50	0.66	0.80	0.79
L.O.I.	-0.33	-0.42	-0.16	-0.41	-0.01	0.31	0.02	-0.20
Total	100.43	100.32	100.11	99.93	100.47	99.93	99.95	100.41
Mg#	50.7	52.2	49.5	51.7	54.3	45.8	39.3	43.7
Li	6.2	6.4	6.6	7.3	7.4	7.6	8.1	10.5
Be	1.77	1.81	1.92	1.76	1.76	1.94	2.30	2.48
Sc	21.4	27.0	25.5	25.4	28.2	21.5	12.2	15.5
Co	33.2	41.3	36.3	36.9	36.8	33.8	23.1	28.8
Ni	59.8	76.0	45.1	73.1	82.0	31.8	-	24.6
Cu	41.8	57.1	49.1	51.6	55.1	40.5	25.7	37.7
Zn	92	111	107	98	94	101	116	115
Ga	16.9	19.5	19.5	17.8	18.2	19.6	20.5	20.9
Rb	37.6	40.5	48.6	40.8	40.1	55.8	54.4	53.9
Sr	754	691	661	694	717	734	895	845
Y	26.6	26.9	28.9	27.4	26.7	28.5	32.2	34.2
Zr	219	220	237	211	225	240	277	316
Nb	56	66	72	57	70	70	81	90
Ba	510	542	577	574	565	598	660	719
La	44.8	44.7	47.7	48.3	47.2	50.9	59.5	64.6
Ce	90	90	98	90	87	103	118	126
Pr	10.4	10.0	10.7	10.0	9.8	11.5	12.8	14.0
Nd	39.6	37.7	40.5	36.4	35.1	42.2	47.9	52.2
Sm	7.11	7.27	7.65	6.83	6.66	7.98	8.80	9.07
Eu	2.28	2.28	2.33	2.06	2.01	2.43	2.60	2.79
Gd	6.48	6.30	6.24	5.97	5.92	6.68	7.15	7.55
Tb	0.91	0.92	0.94	0.87	0.87	0.99	1.08	1.14
Dy	5.20	5.05	5.36	5.11	4.98	5.36	5.70	6.27
Ho	0.98	0.94	1.01	0.97	0.88	1.01	1.10	1.18
Er	2.51	2.52	2.57	2.51	2.37	2.73	2.90	3.01
Yb	1.92	2.13	2.32	2.11	2.20	2.26	2.59	2.73
Lu	0.29	0.31	0.35	0.31	0.34	0.34	0.39	0.39
Hf	4.85	5.15	5.65	4.77	5.31	5.65	6.15	7.22
Pb	3.34	3.82	4.14	4.15	4.06	3.70	4.43	5.19
Th	4.89	5.68	6.06	6.13	6.19	6.57	7.27	8.00
U	1.36	1.52	1.56	1.58	1.73	1.64	1.88	2.06

Supplementary table (continue)

Type	PUY4 Mu	PUY8 Mu	PUY9 Ben	PUY17 Ben	PUY14 Ben	PUY11 T	PUY10 T
SiO <sub>2</sub>	51.41	53.88	54.31	57.47	57.21	63.53	64.91
TiO <sub>2</sub>	1.89	1.5	1.32	1.09	1.08	0.44	0.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.85	18.28	18.49	18.55	18.4	17.71	17.67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.01	8.52	7.78	6.61	6.7	2.85	3.02
MnO	0.22	0.22	0.21	0.21	0.19	0.22	0.21
MgO	3.61	2.62	2.31	1.92	2.01	0.5	0.63
CaO	7.54	6.09	5.27	4.45	4.53	2.04	1.71
Na <sub>2</sub> O	4.43	5.25	5.32	5.53	5.6	6.61	6.03
K <sub>2</sub> O	2.53	3.04	3.3	3.38	3.53	4.47	4.95
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.7	0.77	0.72	0.57	0.6	0.18	0.16
L.O.I.	-0.22	0.09	0.95	0.45	0.15	1.47	0.25
Total	99.97	100.26	99.98	100.23	100	100.02	99.96
Mg#	41.7	37.9	37	36.5	37.3	25.8	29.2
Li	10	12.1	15.3	16.1	16.2	20	20.3
Be	2.37	3.35	3.54	3.88	3.83	4.67	4.66
Sc	12.7	8	6.8	5	5.4	2.2	2.1
Co	19.5	12.9	10.6	6.1	6.3	1	0.7
Ni	22	10.8	8.5	5.7	6.2	-	-
Cu	25.8	16.8	14.1	11.9	11.8	6.2	4.8
Zn	99	110	106	95	97	108	71
Ga	20.1	21.3	22.2	20.1	20.5	20	20.3
Rb	54.7	81.4	86.4	96.7	90.7	127.6	133.5
Sr	803	825	819	715	742	458	317
Y	33.4	37.4	38.1	36	36.9	31.5	29.5
Zr	332	431	454	466	500	702	701
Nb	107	120	123	115	135	177	178
Ba	754	950	1026	1038	1037	1410	1184
La	66.2	88.1	93.1	91.1	91.3	112.3	91.4
Ce	131	161	180	163	171	211	176
Pr	14.3	17.4	18.4	17.7	17.5	21.1	16.5
Nd	51.5	61.4	64.6	59.3	59.9	68.9	51
Sm	9.1	10.37	10.68	9.67	9.82	10.31	7.78
Eu	2.7	2.86	2.95	2.62	2.75	2.6	1.89
Gd	7.25	8.4	8.25	7.76	7.65	7.18	5.29
Tb	1.1	1.23	1.22	1.15	1.1	1.06	0.86
Dy	6.14	6.79	6.8	6.07	6.34	5.67	5.06
Ho	1.18	1.26	1.28	1.18	1.2	1.11	0.95
Er	2.94	3.37	3.33	3.42	3.31	3.29	2.7
Yb	2.87	3.24	3.38	3.22	3.25	3.61	3.03
Lu	0.42	0.48	0.52	0.47	0.5	0.59	0.45
Hf	7.49	9.02	9.78	10.22	10.76	12.85	12.89
Pb	5.58	6.18	5.78	7.86	7.68	7.26	9.16
Th	8.92	11.5	12.77	13.28	13.51	15.87	18.35
U	2.22	3.06	3.31	3.49	3.54	4.18	4.85



**Supplementary Figure:** Plot of La, Tb and Co concentrations versus Th concentration, used as a differentiation index. Data from Villemant (1979) are shown in grey. Arrows point to the important changes due to crystal fractionation. 1st step: plagioclase, clinopyroxene and olivine; 2nd step: plagioclase, clinopyroxene, hornblende, apatite and Fe-Ti oxides. 3rd step: biotite, alkali feldspar, apatite and Fe-Ti oxides.





# 3

- 3. Comportement des isotopes du Li dans les cristaux, lors du refroidissement d'une lave.**



## 3. Comportement des isotopes du Li dans les cristaux lors du refroidissement d'une lave.

### 3.1 LES TRAVAUX ANTERIEURS

#### 3.1.1 POURQUOI MESURER « *IN SITU* » LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU LI ?

Le Li, comme tous les métaux alcalins, est caractérisé par une électronégativité très faible. Ainsi, son unique électron de valence est facilement perdu pour former le cation  $\text{Li}^+$ . Cette capacité du lithium à être facilement ionisé permet d'analyser cet élément par des méthodes de mesures ponctuelles comme les sondes ioniques. Ces instruments utilisent un faisceau d'ions primaires qui pulvérise et ionise une partie de la surface de l'échantillon. Les ions secondaires ainsi produits sont analysés par spectrométrie de masse. La forte émission ionique du Li a permis un développement rapide des mesures *in situ* de la concentration et de la composition isotopique en Li par SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). Cette méthode de mesure ponctuelle présente l'avantage de s'affranchir de la purification chimique du Li par résine chromatographique.

La possibilité de faire des analyses isotopiques du Li *in situ* a été rapidement exploitée à des fins cosmochimiques. En effet, l'étude de la distribution et de la composition isotopique en Li couplée aux autres éléments légers (Be et B) permet d'aborder des problèmes cosmologiques importants. Contrairement au bore qui n'est formé que par nucléosynthèse interstellaire, le Li a trois modes de formations différents : nucléosynthèse primordiale, nucléosynthèse cosmique et nucléosynthèse stellaire. L'étude des rapports Li/B ainsi que de la composition isotopique de ces deux éléments permet donc d'apporter des contraintes sur le Big Bang ainsi que sur les processus à l'œuvre au sein de notre galaxie depuis sa formation. De nos jours, les études des météorites primitives ont permis de démontrer clairement que le rapport chondritique  ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li} \approx 12,02$  (James et Palmer, 2000; McDonough et al., 2003) est un mélange entre le Li issu de la nucléosynthèse primordiale et

le Li (pauvre en  $^7\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}/^6\text{Li} \approx 2$ ) produit par des réactions de spallation (collision entre des noyaux d'oxygène ou de carbone et des protons) durant l'évolution de notre galaxie (Reeves, 1994 ; Chaussidon et Robert, 1998). L'étude de ces hétérogénéités, mises en évidence *in situ* au sein de chondrules des météorites primitives, a largement contribué à cette discussion (Chaussidon et Robert, 1995, 1998). Finalement il faut noter que la faible abondance du Li dans ces objets ainsi que les forts contrastes isotopiques entre les différentes sources de contamination rendent les météorites primitives très sensibles aux processus d'irradiation. (Gounelle et al., 2004 ; Chaussidon and Gounelle, 2006; Chaussidon et al., 2006).

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, un des principaux intérêts du Li est sa capacité à tracer les interactions fluides/roches. Cette caractéristique fut explorée par des méthodes de mesure *in situ*, pour tenter de tracer la présence d'eau dans les magmas martiens (Beck et al., 2004). De nombreuses observations de la surface de Mars montrent en effet que l'eau a existé à l'état liquide. De nos jours, l'eau est toujours présente mais elle se trouve à l'état solide aux pôles de la planète. La présence de cette molécule à la surface d'une planète tellurique comme Mars est associée, pour partie au moins au dégazage, par les magmas de l'eau contenue dans les couches internes de la planète. Pourtant, les météorites martiennes sont le plus souvent anhydres en comparaison de leurs équivalents terrestres (Karlsson et al., 1992). Pour tenter de résoudre ce paradoxe, il a été envisagé que les magmas martiens pouvaient avoir subi un fort épisode de dégazage avant leur mise en place. Ces variations des conditions physico-chimiques du magma devraient être « enregistrées » au sein des cristaux au cours de leur croissance. Il est donc possible de les mettre en évidence en mesurant au travers de profils, depuis le cœur jusqu'à la bordure des phénocristaux de laves martiennes, les variations de paramètres géochimiques sensibles au dégazage comme les éléments lithophiles légers (Li et B). Les variations de ces éléments mesurées *in situ* au travers de pyroxènes de laves martiennes ne peuvent être expliquées par un mécanisme simple de cristallisation fractionnée (Lentz et al., 2001). En effet, l'abondance de ces éléments pourtant réputés incompatibles est décroissante vers la bordure des cristaux. Il faut donc qu'une phase fluide, dans laquelle ces éléments sont solubles, ait été présente dans ces magmas pour expliquer ce comportement. Pour tenter de mettre en évidence le dégazage des magmas martiens, Beck et al. (2004) ont mesuré la composition isotopique en Li au travers des cristaux de la shergottite NWA 480. Dans cet échantillon, des

hétérogénéités impressionnantes en  $\delta^7\text{Li}$  ont été observées à l'échelle de la centaine de microns, ( $\approx 30\%$  sur  $500\ \mu\text{m}$ ). Se basant sur les affinités du Li pour les fluides, Beck et al., (2004) ont interprété ces variations comme le résultat d'un dégazage de ce magma pendant la croissance de ces cristaux. La compréhension de ces effets isotopiques a depuis été révisée, comme nous allons le voir dans le chapitre 3.1.2.

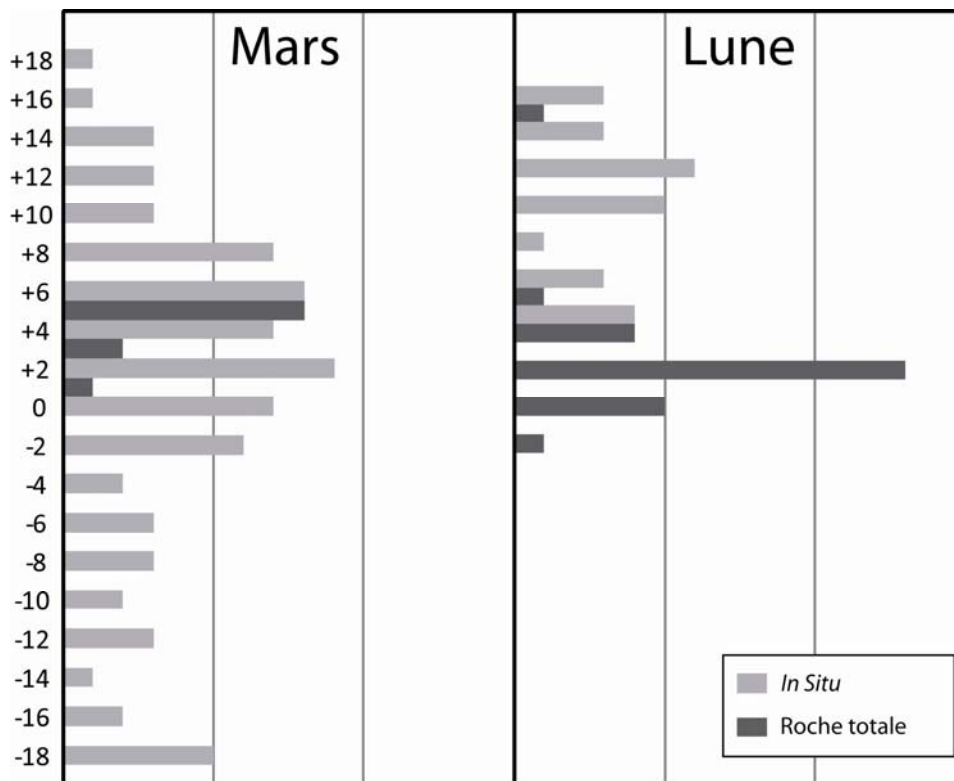
### 3.1.2 MISE EN EVIDENCE D'UN FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU LITHIUM LIE A LA DIFFUSION

Les hétérogénéités isotopiques du Li mesurées *in situ* sont systématiquement plus grandes que celles mesurées sur la roche totale des mêmes échantillons (Fig. 3.1). Au début de ma thèse, cette différence entre les mesures *in situ* et roche totale était interprétée comme le résultat d'un meilleur enregistrement des variations de composition isotopique à petite échelle dans les cristaux ou les inclusions (e.g. Gurenko et Schmincke, 2002 ; Kobayashi et al., 2004). Les données sur roche totale étaient alors considérées comme un mélange (purement analytique) de ces variations isotopiques très fines. Finalement, pendant le déroulement de cette thèse, il a été proposé qu'au moins une partie de la variabilité du  $\delta^7\text{Li}$  résulte d'un fractionnement isotopique au cours de la diffusion dans les cristaux (Barrat et al., 2005 ; Beck et al., 2006). C'est ce processus, basé sur les travaux précurseurs de Jambon (1980), qui va être détaillé dans ce chapitre.

Le lithium est depuis longtemps connu pour sa capacité à diffuser très rapidement au travers du magma et des minéraux (Jambon et Semet, 1978; Lowry et al., 1981; Giletti et Shanahan, 1997; Richter et al., 2003). Des expérimentations récentes ont démontré que la grande différence de masse qui existe entre ces deux isotopes induit une différence de diffusivité (Richter et al., 1999),  $^6\text{Li}$  diffusant plus rapidement que  $^7\text{Li}$ . Les isotopes du Li peuvent donc théoriquement être fractionnés de plusieurs dizaines de ‰ lors de leur diffusion au travers des liquides silicatés (Richter et al., 2003) ou bien au travers des interfaces liquide/solide (Lundstrom et al., 2005).

L'existence de fractionnement isotopique lors de la diffusion du Li dans des échantillons a été tout d'abord mise en évidence dans un basalte lunaire (Barrat et al. 2005). Les variations de la composition isotopique le long de profils dans cet échantillon sont

importantes ( $\sim 16\%$ ). Puisque les magmas lunaires sont pratiquement anhydres, ces variations ne peuvent s'expliquer par le processus de dégazage proposé par Beck et al. (2004). Barrat et al. (2005) ont donc proposé d'attribuer ces variations à des fractionnements isotopiques lors d'une redistribution du Li entre les différentes phases de l'échantillon.



**Figure 3.1 :** gammes de variations de  $\delta^7\text{Li}$  mesurées par méthodes *in situ* (gris clair) et sur roche totale (noir) pour les météorites lunaires et martiennes. Ces diagrammes illustrent bien les hétérogénéités isotopiques contenues dans les roches à l'échelle du cristal (données de Beck et al., 2004, 2006 ; Barrat et al., 2005 ; Magna et al., 2006 ; Seitz et al., 2006).

C'est ensuite dans des phénocristaux de météorites martiennes que l'importance des effets de la diffusion du Li a été documentée (Beck et al., 2006). En effet, la comparaison du profil d'abondance du Li à ceux des autres éléments légers lithophiles suggère que le lithium a subi une forte redistribution dans ces roches lors de leur refroidissement (Treiman et al., 2006). L'étude de la distribution des isotopes du Li dans les nakhlites a permis de réviser les premières interprétations des variations isotopiques observées dans les météorites martiennes (Beck et al., 2006). Récemment, ces mêmes effets ont été reconnus dans des échantillons terrestres, tout d'abord dans des péridotites (Jeffcoate et

al., 2007) puis dans des laves d'arc des îles Salomon (Parkinson et al., 2007). Dans tous ces échantillons, les variations isotopiques à l'échelle du micromètre sont produites par la redistribution du Li entre les phases cristallines et leur matrice lors du refroidissement. L'hypothèse d'un fractionnement des isotopes du lithium à petite échelle lors de l'infiltration d'un liquide au travers d'un solide a également été envisagée. C'est le cas lors de l'infiltration de liquides silicatés à travers le manteau (Lundstrom et al., 2005 ; Wagner et Deloule, 2008) ou bien de fluides hydrothermaux (Teng et al., 2006).

La redistribution du Li dans une roche magmatique au cours de son refroidissement ne peut se produire qu'au dessus de la température de fermeture des échanges en Li ( $\sim 700^\circ\text{C}$ , Coogan et al., 2005). Puisque l'importance des fractionnements isotopiques est étroitement anti-corrélée avec la température, les effets observés ici ont lieu dans une fenêtre de temps très courte, juste avant d'atteindre la température de clôture du système. La vitesse de refroidissement de la roche joue donc un rôle clef dans l'importance de ces fractionnements isotopiques. La diffusion se produit lorsque le rapport de concentration du Li entre le minéral et sa matrice est différent de celui prédit par le coefficient de distribution. Cela peut se produire dans un système ouvert lorsque le cristal se retrouve en déséquilibre avec le liquide. Un déséquilibre peut aussi apparaître lors du refroidissement d'une roche dont les cristaux sont pourtant à l'équilibre avec le liquide à haute température. En effet, dans le cas de la substitution classique du Li au sein des minéraux ferromagnésiens courants (olivines et pyroxènes), le coefficient de distribution élémentaire du Li entre le minéral et sa matrice silicatée augmente lors d'une baisse de température. En conséquence, la valeur de la concentration « d'équilibre » en lithium croit dans le cristal alors que la température diminue. Lors du refroidissement de la lave, les phénocristaux vont donc avoir tendance à incorporer du lithium provenant de la matrice. Ce phénomène se poursuit tant que la température de fermeture des échanges n'est pas franchie. Le fractionnement isotopique observé dans ces cristaux est dû à la différence de vitesse de diffusion entre les deux isotopes du Li, le  $^6\text{Li}$  « remplissant » plus rapidement le cristal que le  $^7\text{Li}$  (Jambon, 1980; Richter et al., 2003).



## 3.2 MODELISATION D'EFFET DE DIFFUSION SUR LES ISOTOPES DU LI LORS DU REFROIDISSEMENT D'UNE LAVE : LE CHOIX DE L'ECHANTILLON.

### 3.2.1 MODELISATION DU FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE LIE A LA DIFFUSION

Des modèles mathématiques peuvent être développés pour tenter de reproduire les perturbations isotopiques liées à la diffusion (Crank, 1967). Comme toujours lorsque l'on tente de modéliser des processus naturels, la principale difficulté est le grand nombre de paramètres qui interviennent lors de ce processus:

- La géométrie du cristal et l'anisotropie de ce processus
- L'importance du déséquilibre en Li entre le minéral et sa matrice
- Les conditions à l'interface solide/liquide
- L'histoire thermique (vitesse de refroidissement)
- Le coefficient de diffusion du Li (typique du milieu)
- La différence de vitesse de diffusion des deux isotopes (typique du milieu)

Le coefficient de diffusion du Li ( $D$ ) est caractéristique de la phase minérale étudiée. Il dépend directement de la température en suivant une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

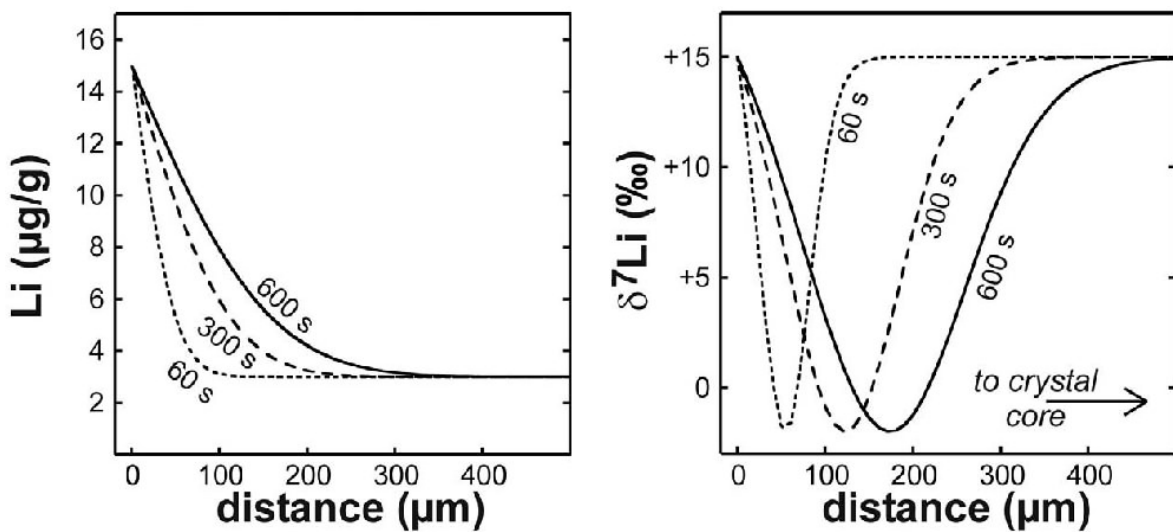
Dans cette équation:  $D_0$  est le coefficient de diffusion du Li dans le minéral considéré à une température infinie,  $E_a$  est l'énergie d'activation du processus et  $R$  est la constante des gaz parfaits. Cette expression met en évidence l'impact de l'évolution de la température ( $T$ ) au cours du refroidissement sur le coefficient de diffusion.

Un autre paramètre important dans la modélisation de ce processus est celui qui permet de décrire le fractionnement isotopique au cours de la diffusion. En effet, pour que le processus de diffusion ait un effet sur la composition isotopique du cristal, il faut que la vitesse de diffusion relative des isotopes soit fonction de leur masse (Jambon, 1980). Cette relation est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{D_7}{D_6} = \left(\frac{m_7}{m_6}\right)^\beta$$

$D_7/D_6$  étant le rapport de diffusivité des deux isotopes du Li et  $m_6/m_7$  leur rapport de masse. Le paramètre  $\beta$  permet de décrire la capacité du milieu à produire un fractionnement isotopique. Ce paramètre varie entre 0 et 0,5 : une valeur proche de 0 implique des diffusivités égales pour les deux isotopes alors qu'une valeur proche de 0,5 induit un fractionnement isotopique fort. La valeur de  $\beta$  est contrôlée par le mécanisme de diffusion.

La modélisation du fractionnement isotopique lors de la diffusion passe ensuite par le choix de l'équation de la diffusion qui va s'adapter au mieux à la géométrie du cristal et aux conditions que l'on souhaite appliquer à la limite cristal/matrice. Cette équation est appliquée simultanément pour chaque isotope ce qui permet de calculer l'évolution de la composition isotopique  $\delta^7\text{Li}$  mais aussi de la concentration ( ${}^7\text{Li} + {}^6\text{Li} = [\text{Li}]$ ). Un exemple de ce type de modèle est présenté en figure 3.2. Il a été réalisé à partir d'un modèle de cristal semi-infini limité de sa matrice par un plan. Sur ce modèle très simple, on voit nettement que le  ${}^6\text{Li}$  pénètre plus rapidement au travers du cristal et crée ainsi un « front » de composition isotopique très basse en  $\delta^7\text{Li}$ . Cette modification de la composition isotopique du cristal est accompagnée d'une légère augmentation de la concentration en Li à la bordure.



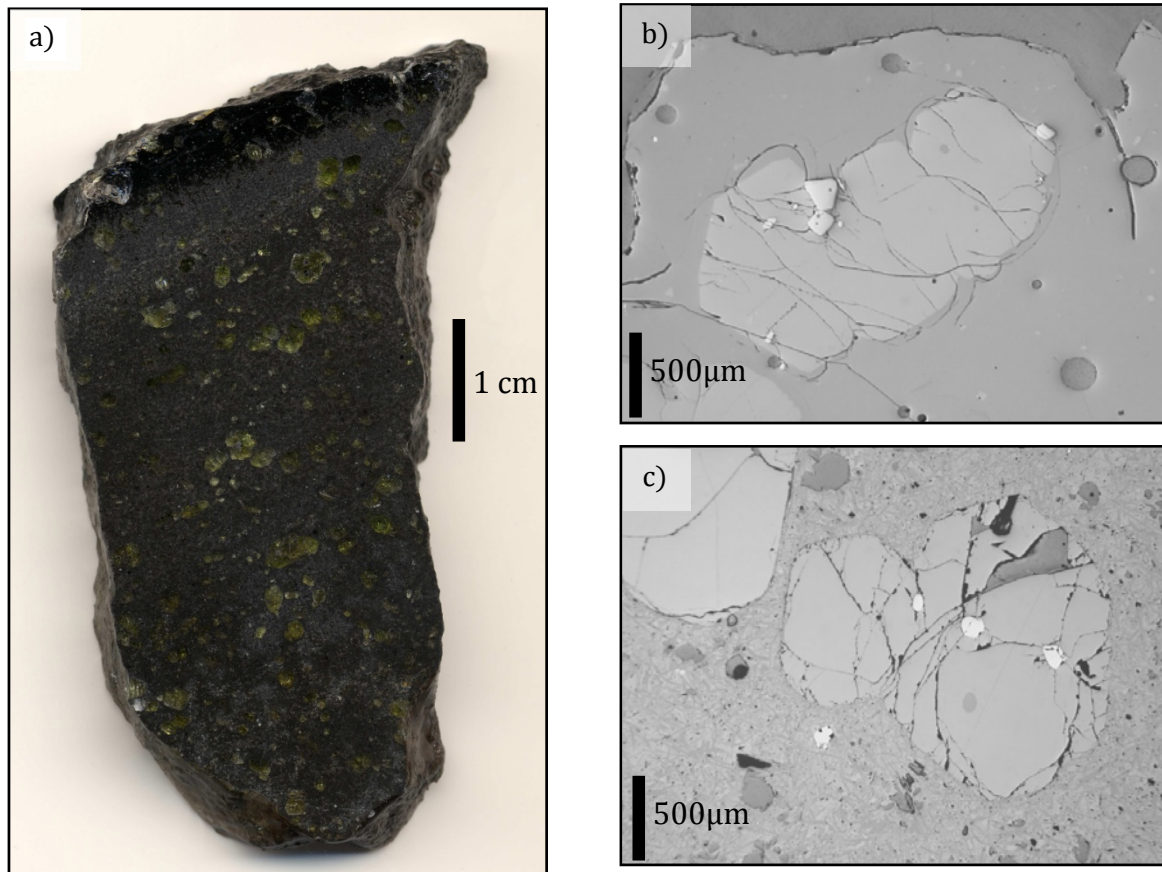
**Figure 3.2 :** Profils de diffusion théorique dans un phénocrystal au cours du temps (Barrat et al., 2005).

### 3.2.2 CHOIX DE L'ÉCHANTILLON POUR CETTE ÉTUDE.

Des calculs ont été réalisés pour tenter de modéliser ce processus mis en évidence en premier lieu sur les laves extraterrestres (Barrat et al., 2005 ; Beck et al., 2006). Cependant ces modélisations ont été confrontées à bien des problèmes liés en particulier à la méconnaissance de la géochimie de la source de ces laves, mais aussi, et surtout, à l'histoire complexe de ces échantillons (métamorphisme de choc lors de l'éjection du corps parent, exposition plus ou moins longue à l'altération de surface sur terre). Un autre problème lié à la nature de ces échantillons est l'absence de contrainte sur l'histoire thermique associée à la redistribution du Li. Pour pouvoir caractériser plus précisément la diffusion du Li dans les phénocristaux et le fractionnement isotopique associé à ce phénomène, il est nécessaire d'utiliser des échantillons dont l'histoire et la géochimie sont mieux contraintes.

L'échantillon choisi pour cette étude est ARP73-10-03 qui a été ramassé en 1974 le long de la dorsale médio-Atlantique. Ce basalte présente la particularité de contenir un grand nombre de phénocristaux d'olivine de très grande taille (jusqu'à 5mm). Il présente toutes les caractéristiques requises pour permettre une étude détaillée du comportement des isotopes du Li dans des cristaux au cours du refroidissement :

- Le premier avantage de cet échantillon est qu'il a été mis en place sous forme de pillow-lava, ce qui va nous permettre de comparer le comportement du Li dans des olivines dont l'histoire thermique est très différente. Dans cette étude nous avons choisi de focaliser nos mesures de  $\delta^7\text{Li}$  dans deux olivines : la première dans la bordure figée, la seconde plus proche du cœur du pillow lava. La forme de cet échantillon a aussi permis de calculer assez simplement l'histoire thermique des deux olivines en fonction de leur distance à la bordure.
- Les phénocristaux d'olivine sont de très grande taille. Même si la diffusion du Li est rapide, de tels cristaux mettent du temps pour s'équilibrer avec leur matrice. On note aussi que le rapport en volume entre les olivines et la matrice est suffisamment petit pour considérer la matrice comme un réservoir semi-infini de Li.



**Figure 3.3:** (a) Photo d'une section du pillow-lava de basalte picritique « ARP 73 10-03 » (b) Microphotographie en lumière réfléchie d'une olivine dans la bordure vitreuse (c) Microphotographie en lumière réfléchie d'une olivine dans la matrice microcristalline. On note la présence d'inclusion de chromite et d'une inclusion vitreuse.

- Il n'y a pas de signe d'altération par l'eau de mer et le verre de la bordure figée du pillow-lava ne présente aucun signe de dévitrification (Fig. 3.3b).
- Comme cela est mis en évidence dans le chapitre suivant, la géochimie des laves mises en place dans cette région de la dorsale atlantique a été particulièrement bien étudiée.
- Un tel échantillon de basalte picritique est rarement trouvé à l'axe d'une dorsale, ARP73-10-03 a donc déjà fait l'objet de plusieurs publications qui ont permis d'avoir une connaissance très détaillée de ses caractéristiques pétrologiques et géochimiques (Bougault and Hekinian, 1974; Bryan, 1979; Le Roex et al., 1981; Kamenetsky, 1996; Laubier et al., 2007).

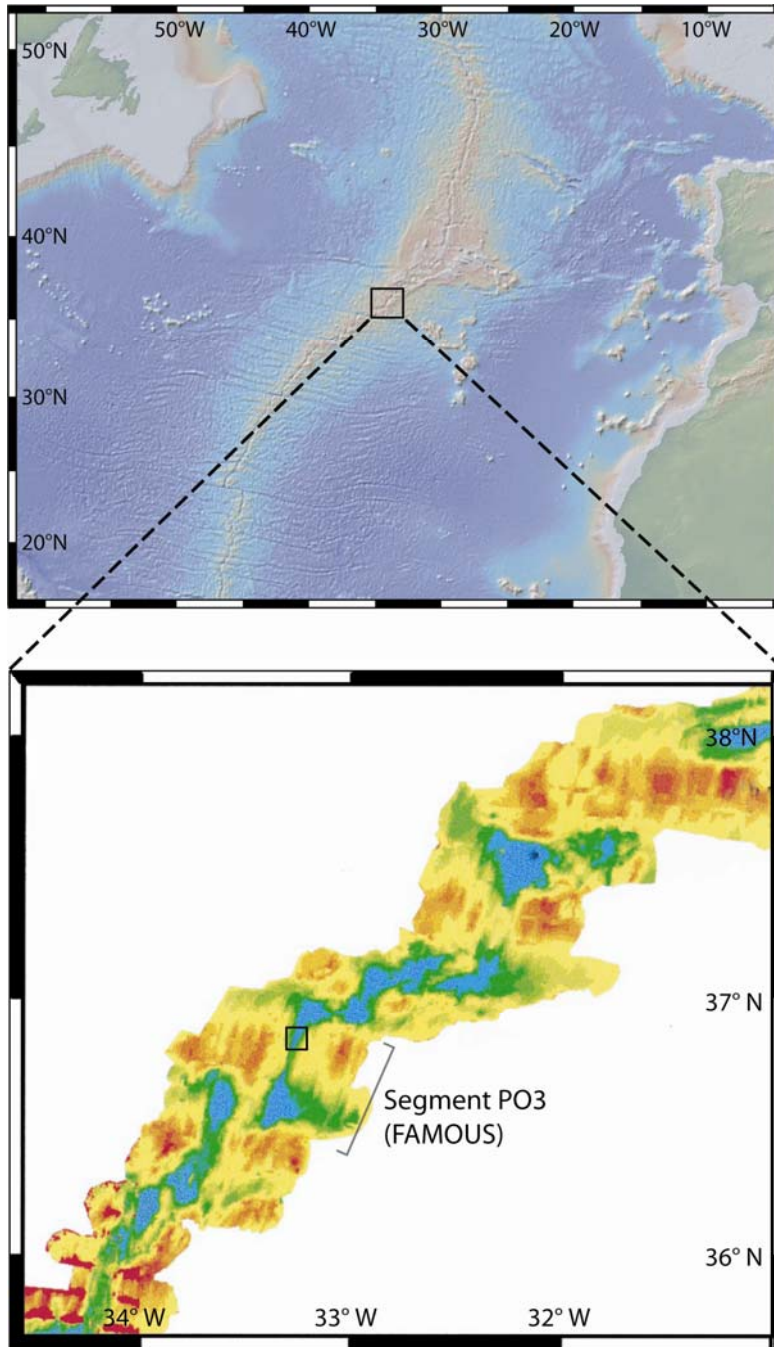
Toutes ces caractéristiques font de cet échantillon de pillow-lava picritique un objet d'étude très intéressant pour étudier les fractionnements isotopiques qui se développent à l'échelle du cristal lors du refroidissement d'une lave.

### **3.3 CONTEXTE GEOLOGIQUE ET DESCRIPTION PETROLOGIQUE-GEOCHIMIQUE DE L'ECHANTILLON ARP 73-10-03**

#### **3.3.1 CONTEXTE GEOLOGIQUE ET GEOCHIMIQUE DE LA ZONE FAMOUS**

L'échantillon qui nous intéresse a été prélevé sur le segment PO3 « FAMOUS » qui se trouve le long de la dorsale médio-atlantique, au sud du point chaud des Açores et au nord de la zone de fracture Oceanographer, à la latitude de 36°50'N. Il s'agit d'une dorsale lente dont le taux d'ouverture à cette latitude est de 2 cm/an. La morphologie de la ride est tout à fait typique des dorsales lentes avec une large vallée axiale très encaissée au centre du segment et beaucoup plus évasée à ces extrémités. La segmentation de 2<sup>ème</sup> ordre dont le segment FAMOUS fait partie, est très prononcée le long de l'axe (Fig. 3.4). Ce segment long de 55 km est bordé au nord par le segment Lucky Strike et au sud par le segment AMAR.

Au cours des étés 1973 et 1974, les premières plongées d'exploration d'une dorsale par submersible ont été menées dans cette zone par les équipes françaises et américaines. Ce projet qui portait le nom de FAMOUS (French American Mid-Ocean Undersea Study) a permis un échantillonnage intense du plancher et des murs de la vallée axiale. C'est donc grâce aux submersibles, l'Archimède et la Cyana pour la France, et l'Alvin pour les Etats Unis, que cette région d'à peine 15km<sup>2</sup> est si bien connue d'un point de vue structural et géochimique. L'échantillon ARP73-10-03, choisi pour cette étude, provient du Mont Vénus qui est un des volcans qui couvrent le plancher de la vallée axiale de la dorsale. Il s'agit d'un échantillon ramassé à 2500 mètres de profondeur sur le flanc est de ce mont sous-marin.



*Figure 3.4 : Localisation du segment PO3 et de la zone du projet FAMOUS. (réalisé avec GeoMapApp)*

### 3.3.2 DESCRIPTION PETRO-GEOCHIMIQUE DE L'ÉCHANTILLON ARP73 10-03

L'échantillon ARP 73 10-03 est un basalte picritique ramassé sous forme de pillow-lava. Les picrites étant des roches assez rares à l'axe des dorsales, on comprend pourquoi cet échantillon a souvent été décrit par le passé (Bougault and Hekinian, 1974; Bryan, 1979; Le

Roex et al., 1981; Kamenetsky, 1996; Laubier et al., 2007). On se contentera ici de faire un simple résumé des caractéristiques de cet échantillon.

Les phénocristaux d'olivine sont de grande taille (1-5 mm) et représentent plus de 20% du volume total de la roche (Fig. 3.3a). Les phénocristaux d'olivine d'ARP 73 10-03 sont le plus souvent automorphes, riches en Mg ( $Fo_{88-91}$ ) et sont particulièrement homogènes pour les éléments majeurs (Fig. 3.6). On note néanmoins que les olivines dans le cœur du pillow-lava sont entourées d'une fine bordure de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  riche en Fe ( $Fo_{70}$ ) qui résulte sans doute d'un rééquilibrage tardif avec la matrice. Ces olivines ont piégé au cours de leur croissance des bulles de liquide silicaté sous la forme d'inclusions dont la taille varie de  $10\mu\text{m}$  à  $350\mu\text{m}$ . Le contenu de ces inclusions est le plus souvent parfaitement vitreux, seules les plus grandes inclusions ( $>100\mu\text{m}$ ) contiennent parfois des bulles de rétraction thermique. Il est fréquent de trouver un cristal de chromite au cœur de ces inclusions et on peut penser que la cavité qui contient l'inclusion a souvent été générée par l'englobement d'un petit cristal de spinelle par les olivines. Ces inclusions sont le plus souvent sphériques mais on peut observer parfois le développement d'une forme en négatif du cristal hôte. Cette morphologie se développe après l'emprisonnement de la bulle de liquide par un jeu de dissolution/précipitation du minéral hôte.

Mis à part l'olivine, d'autres phases cristallines sont observées dans cet échantillon. Quelques rares xénocristaux de plagioclases (1-4 mm), de forme arrondie, sont disséminés dans la roche. Les spinelles chromifères automorphes ( $<0,6$  mm) sont placées parfois en inclusion dans les olivines ou en phase libre dans la mésostase (Kamenetsky, 1996). Ces spinelles sont des magnésiochromites ( $\text{MgO} = 16,7-17,3$  wt% and  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 41,6 - 43,6$  wt%) avec des concentrations basses en  $\text{TiO}_2$  ( $<0,36$  wt%). Elles présentent de nombreuses inclusions vitreuses qui ont été étudiées en détail (Kamenetsky, 1996).

Ces phénocristaux sont contenus dans une matrice qui évolue nettement du cœur à la bordure du pillow-lava. La grande majorité de cet échantillon est constitué d'une matrice microcristalline à microlites de plagioclases et d'olivines. A l'approche de la bordure du pillow, on constate le développement d'une texture hyalocristalline à sphérulites qui finit par disparaître pour laisser place à une texture parfaitement hyaline au niveau de la bordure figée par le choc thermique (Fig. 3.3).

### 3.4 REPARTITION DU LITHIUM DANS LES PHASES CONSTITUTIVES D'ARP73 10-03 : MODELE DE FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE COUPLE A LA DIFFUSION.

#### 3.4.1 RESUME DE L'ARTICLE

Afin de contraindre le comportement tardi-magmatique du lithium dans les cristaux durant le refroidissement de roches volcaniques, l'étude d'un pillow-lava frais contenant des larges phénocristaux d'olivine a été entreprise. Cet échantillon a été sélectionné parce qu'il contient des olivines en principe toutes identiques mais qui ont subi des temps de refroidissement différents en fonction de leur distance à la bordure vitreuse du pillow. Des sondes ioniques ont été utilisées pour mesurer les concentrations et les compositions isotopiques dans les phénocristaux d'olivine, leurs inclusions et dans la bordure figée du pillow-lava. Les profils de  $\delta^7\text{Li}$  réalisés au travers d'olivines montrent des formes très différentes qui sont corrélées avec la vitesse de refroidissement du pillow. Les olivines présentes dans la bordure du pillow ne montrent aucune variation de la concentration du Li ( $[\text{Li}] = 1,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), ni de la composition isotopique ( $\delta^7\text{Li} = +6,2 \pm 1,2 \text{ ‰}$ ,  $n = 29$ ). Au contraire, les olivines qui se trouvent dans la matrice microcristalline montrent une zonation isotopique très importante depuis les cœurs de cristaux ( $\delta^7\text{Li} = +6 \text{ ‰}$ ,  $[\text{Li}] = 1,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) jusqu'aux bordures ( $\delta^7\text{Li} = -11 \text{ ‰}$ ,  $[\text{Li}] = 1,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). Quelque soit la position du cristal dans le pillow, le cœur des gros phénocristaux d'olivines ont la même valeur de  $\delta^7\text{Li}$  que le verre de la bordure vitreuse ( $\delta^7\text{Li} = +6 \text{ ‰}$ ,  $[\text{Li}] = 3,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Un fractionnement des isotopes du lithium durant les dernières étapes de la diffusion chimique est le seul processus capable d'expliquer les différences de zonation isotopique dans un même pillow lava. Bien que les taux de diffusion du  $^6\text{Li}$  et du  $^7\text{Li}$  ne soient pas connus précisément pour les olivines, les données présentées ici permettent de mieux les contraindre. Ces résultats suggèrent que la valeur magmatique initiale de  $\delta^7\text{Li}$  peut être complètement effacée dans les petits phénocristaux, même dans le cas de laves refroidies rapidement. En conséquence, l'utilisation des isotopes du Li dans les cristaux pour traquer des hétérogénéités mantelliques doit être prise avec beaucoup de précaution. La même remarque est valable pour les inclusions vitreuses qui peuvent perdre une partie de leur Li initial par diffusion vers le minéral hôte et acquérir par ce processus une valeur plus haute de  $\delta^7\text{Li}$ . De plus, on note que les hétérogénéités isotopiques du Li produites par la diffusion



pendant le refroidissement peuvent induire une variation artificielle des analyses sur roche totale si la masse volume d'échantillon est trop petit.

### **3.4.2 ARTICLE (SOUMIS A GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA)**

Cet article est actuellement en révision. Les observations réalisées sur les deux olivines doivent être confirmées sur d'autres cristaux.

# Li isotopic variations in olivine: new insights from a FAMOUS picrite".

By

Cédric Hamelin<sup>1</sup>, Marc Chaussidon<sup>2</sup>, Jean-Alix Barrat<sup>1</sup>,  
Pierre Beck<sup>3</sup> and Marcel Bohn<sup>4</sup>

1 CNRS UMR 6538 (Domaines Océaniques), U.B.O.-I.U.E.M., place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané Cedex, France. E-Mail : [cedric.hamelin@sdt.univ-brest.fr](mailto:cedric.hamelin@sdt.univ-brest.fr)

2 CRPG-CNRS UPR 2300, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, France

3 Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Road NW, Washington DC 20015-1305

4 Ifremer-Centre de Brest, (CNRS-UMR 6538), BP 70, 29280 Plouzané Cedex, France

Submitted to *Geochimica et Cosmochimica Acta*

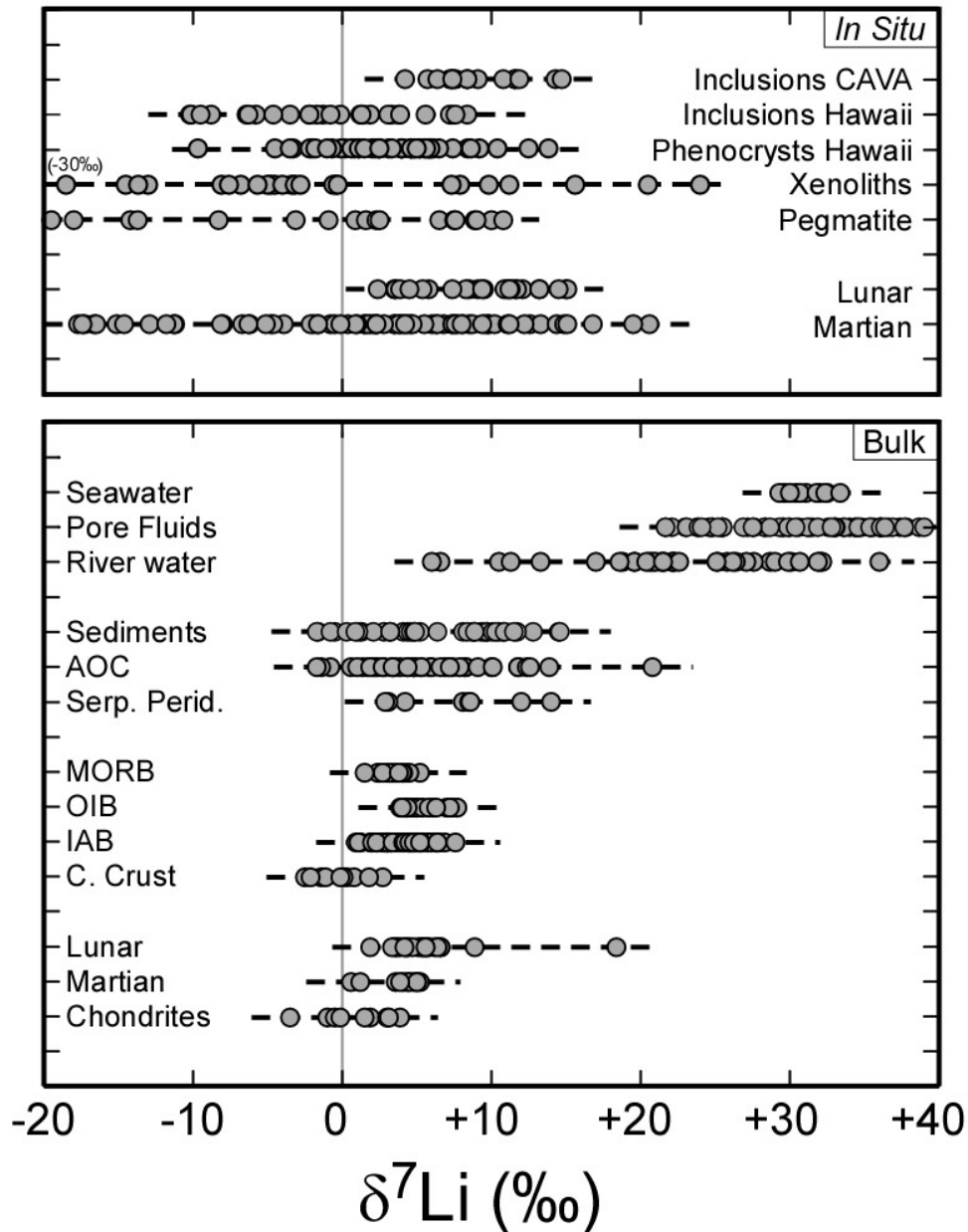
## Abstract

In order to constrain the post-magmatic behavior of lithium isotopes in crystals during the cooling of volcanics, the study of a visibly unaltered pillow-lava that contains large olivine crystal has been undertaken. This sample was chosen because it contains olivine crystals which are in principle identical, but which underwent different cooling histories depending on whether they are in the glassy rim or in the interior of the pillow. Ion microprobe was used to measure lithium abundances and isotopic compositions in olivine phenocrysts, in some of their melt inclusions and in the pillow rim glass. Profiles in  $\delta^7\text{Li}$  through olivines show very different patterns which are correlate with the expected cooling history of the pillow lobe. Olivines embedded in the pillow rim glass display no variation in Li concentration ( $[\text{Li}] = 1.2 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) and isotopic composition ( $\delta^7\text{Li} = +6.2 \pm 1.2 \text{‰}$ ,  $n = 29$ ). At variance, a huge Li isotopic zoning is found from crystals core ( $\delta^7\text{Li} = +6 \text{‰}$ ,  $[\text{Li}] = 1.1 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) to rim ( $\delta^7\text{Li} = -11 \text{‰}$ ,  $[\text{Li}] = 1.4 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) for olivines set in microcrystalline groundmass. The core of the large olivine phenocrysts, both in rim glass and microcrystallized matrix, have the same  $\delta^7\text{Li}$  value as those in the pillow rim glass ( $\delta^7\text{Li} = +6 \text{‰}$ ,  $[\text{Li}] = 3.4 \mu\text{g.g}^{-1}$ ).

A fractionation of lithium isotopes during late stage chemical diffusion is the only process able to explain the diverse zoning in olivines from the same pillow lava. Though the  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$  diffusion rates are not known precisely for olivines, the present data allow to better constrain them. These results suggest that the pristine magmatic  $\delta^7\text{Li}$  values can be completely erased in small phenocrysts, even in the case of fast cooled lavas. The use of Li isotopes in crystals for tracking mantle heterogeneities should be thus seen with extreme caution. The same is true for melt inclusions which might lose part of their original Li in the surrounding phenocrysts by diffusion and acquire by this process higher  $\delta^7\text{Li}$  values. The Li isotopic heterogeneity produced by diffusion upon cooling must result in artificial variations of bulk isotopic analyses if the mass analyzed is too small.

## 1. INTRODUCTION

The  $\approx 40\text{‰}$  range found for Li isotopic compositions in terrestrial samples (Fig. 3.5 and refs therein) makes the Li isotopic system a very promising tool to trace various geodynamical processes (see reviews by Elliot et al., 2004 and by Tomascak, 2004). Because of the large relative mass difference between the two Li isotopes ( ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$   $\sim 15\%$ ), significant isotopic fractionations, either equilibrium or kinetic, are anticipated for Li during natural physical and chemical processes. Though our understanding of the systematics of Li isotopic fractionations remains quite rudimentary in comparison with other "classical" stable isotopes such as O, one major isotopic fractionation of Li has been identified to take place during Li partitioning between clays and water, water being enriched in  ${}^7\text{Li}$  relative to clays (Chan et al., 1992; Seyfried et al., 1998; Huh et al., 2001; Pistiner and Henderson, 2003; Vigier et al., 2007). In the low temperature environment, minerals are generally depleted in  ${}^7\text{Li}$  relative to the aqueous fluid with which they experienced isotopic exchange. This isotopic fractionation is likely at the origin (i) of the high  $\delta^7\text{Li}$  of  $\approx +32\text{‰}$  of seawater, a situation quite similar to that of B isotopes (Schwarcz et al., 1969; Spivack and Edmond, 1987), and (ii) of the rather systematic  ${}^7\text{Li}$  enrichment of river waters relative to the original bed-rock and to the suspended load (Huh et al., 2001; Kisakurek et al., 2004). Li isotopes are thus not only a powerful tracer of weathering processes but they can also be used to study the interaction between deep and shallow level reservoirs in the Earth. This comes from the fact that, during the alteration of the oceanic crust, basalts and serpentinized peridotite are enriched in  ${}^7\text{Li}$  by interaction with seawater (Chan et al., 1992, 2002; Bouman et al., 2004; Decitre et al., 2002, 2004). During subduction, the down-going slab may enrich the overlying mantle in  ${}^7\text{Li}$  during dehydration processes and partial melting, while a fraction of Li contained in the oceanic crust may be isotopically fractionated and transferred at greater depths in the mantle (Zack et al., 2003). The addition of recycled material (oceanic crust or subduction-modified mantle) would therefore create significant Li isotopic heterogeneities in the mantle (Elliot et al., 2006).



**Figure 3.5** : Range of lithium isotopic compositions for terrestrials and extraterrestrials samples. Whole-rock data : Continental Crust (Teng et al., 2004), Arc lavas (Moriguti and Nakaruma, 1998; Chan et al., 2002; Moriguti et al., 2004; Magna et al., 2006), Ocean Island Basalts (Chan and Fey, 2003; Nishio et al., 2005), Mid-Oceanic Ridge Basalts (Chan et al., 1992; Moriguti and Nakaruma, 1998; Elliot et al., 2006; Nishio et al., 2007), river water (Huh et al., 1998, 2001), Seawater (Chan and Edmond, 1988; You et al., 1996; Moriguti and Nakamura, 1998; Tomascak et al., 1999; James and Palmer, 2000; Bryant et al., 2003; Pistiner and Henderson, 2003; Bouman et al., 2004; Jeffcoate et al., 2004), Pore Fluids (Zhang et al., 1998; Chan and Kastner, 2000), Sediments (Zhang et al., 1998; Chan et al., 1999; Bouman et al., 2004), Altered Oceanic Crust (Chan et al., 2002; Bouman et al., 2004), Serpentinized peridotites (Decitre et al., 2002), Chondrites (James and Palmer, 2000; Mc Donough et al., 2003; Magna et al., 2006), Martian (Seitz et al., 2006; Magna et al., 2006), lunar (Seitz et al., 2006; Magna et al., 2006). In Situ measurements : lunar (Barrat et al., 2005), martian (Beck et al., 2004, 2006), pegmatite (Teng et al., 2006), mantle derived xenolith (Jeffcoate et al., 2006), phenocrysts of holocrystalline Hawaiian Lavas (Jeffcoate et al., 2006), glassy inclusions hosted by Hawaiian phenocrysts (Kobayashi et al., 2004), inclusions hosted by phenocrysts in high-silica rhyolite from southern Dominica (Gurenko et al., 2005).

However, high mobility and large isotopic fractionations of Li, may also be viewed as severe potential limitations to the use of its isotopes as a reliable tracer in mantle petrology. One obvious indication of these limitations is the fact that, at the micrometer scale, the Li isotopic variations are often larger by at least one order of magnitude than they are in bulk for a given rock (Fig. 3.5). In the case of meteoritic components such as refractory inclusions and chondrules (not shown in Fig. 3.5), a great deal of complexity is added to the Li isotopic variations by the fact that early solar system irradiation processes or recent exposure to galactic cosmic rays may have produced (i) Li with a  ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$  ratio of  $\approx 2$  (instead of  $\approx 12.1$  for chondrites) and (ii) short-lived  ${}^7\text{Be}$  which decays to  ${}^7\text{Li}$  (Chaussidon and Robert, 1998; Chaussidon and Gounelle, 2006; Chaussidon et al., 2006). Despite these processes which cannot affect terrestrial rocks, theoretical considerations indicate that the fast diffusivity of Li in melts and minerals (Jambon and Semet, 1978; Lowry et al., 1981; Gilletti and Shanahan, 1997; Richter et al., 2003) may induce strong Li isotopic variations at the micrometer scale because  ${}^6\text{Li}$  is diffusing faster than  ${}^7\text{Li}$  (Jambon, 1980; Richter et al., 2003). These transient Li isotopic variations may be quenched in minerals at the micrometer scale in the case of specific cooling paths and may obscure isotopic variations resulting from earlier geological events.

The search for such isotopic effects in minerals was originally carried out in differentiated meteorites because it was anticipated that they would have favorable (i.e. fast) cooling histories and, in the case of lunar rocks, would not have been subjected to any secondary alteration by fluids. Large  $\delta^7\text{Li}$  variations ( $\approx 30\%$  over  $500\ \mu\text{m}$ ) were initially found in pyroxene grains from the shergottite NWA 480 and were first interpreted as resulting from Li isotopic fractionations taking place during the degassing of martian melts (Beck et al., 2004). However subsequent studies on the lunar meteorite NWA 479 showed similar Li isotopic variations which, because of the dry character of lunar melts, can only be due to a Li redistribution (and to the associated Li isotopic fractionation) by diffusion between Li-poor pyroxene phenocrysts and Li-rich matrix upon cooling after emplacement (Barrat et al., 2005). A detailed investigation of the Li isotopic composition of pyroxene and olivine phenocrysts in several nakhlites demonstrated that microscale variations of Li abundances and isotopic compositions in martian rocks were due to Li diffusion (Beck et al., 2006; Treiman et al., 2006). Similar effects were recently found in terrestrial minerals from a peridotite (Jeffcoate et al., 2006) and from primitive arc lavas from Solomon Islands

(Parkinson et al., 2007). In addition to these micrometer scale effects produced during cooling of magmatic rocks, large scale Li isotopic variations have been recently recognized to result likely from Li isotopic fractionation by diffusion during mantle melting and melt infiltration (Lundstrom et al., 2005) or during hydrothermal fluid infiltration (Teng et al., 2006). Thus, though the variations in Li concentrations and in  $\delta^7\text{Li}$  values produced by diffusion within the minerals of a cooling rock can be tentatively used to reconstruct the cooling history of this rock (Coogan et al., 2005; Beck et al., 2006), they are also a source of strong complexity in Li isotope geochemistry in comparison with other light stable isotopes such as B, C, O.

Several questions are raised by these recent studies, concerning namely (i) the spatial scale and the magnitude of Li isotopic variations due to diffusion in the case of common magmatic rocks, (ii) the petrologic significance of the Li isotopic variations observed in lavas, in their phenocrysts and their melt inclusions (Beck et al., 2004, 2006; Kobayashi et al., 2004; Barrat et al., 2005; Jeffcoate et al., 2006; Halama et al., 2007; Parkinson et al., 2007) and (iii) the implications of the Li isotopic variations in terms of cooling histories of magmatic rocks. In order to answer to these questions we have selected a N-MORB pillow lava collected in the FAMOUS (French American Mid-Ocean Undersea Study) area of the Mid-Atlantic Ridge. The sample consists of a "classic" fresh picrite that contains large olivine crystals (up to 5 mm in diameter). This picrite has been extensively studied for its mineralogy, petrology, geochemistry and for the melt inclusions present in the olivine phenocrysts (Bougault and Hekinian, 1974; Bryan, 1979; Le Roex et al., 1981; Kamenetsky, 1996; Laubier et al., 2007). We have conducted a systematic search for Li isotopic variations in the olivines by ion microprobe, trying to reconstruct the spatial distribution of the isotopic variations in order to be able to better understand their origin and in particular to test the effect of Li diffusion between phenocrysts and glass.

## 2. SAMPLES AND ANALYTICAL PROCEDURES

A fragment of pillow sample ARP73-10-03, a typical picrite collected in the FAMOUS area, was selected. Seven polished sections were cut at different depths through the pillow lava from the glassy surface to the core and two of them were selected for the isotopic

study: The first one is within the glassy quenched part of the pillow, and the second one is an internal fragment located 5 cm below the pillow natural surface (i.e., 5 cm below the interface sea water/lava). Three olivine crystals were chosen for the detailed chemical and isotopic study: in the first section, an euhedral crystal, 5 mm in size, located in the glassy rim of the pillow (crystal Ol4-11, see Fig. 3.7) and, in the second section, two joined olivine crystals embedded in the microcrystalline groundmass (3 mm in size for the larger one: crystal Ol5-20, see Fig. 3.8). Major elements, Li concentrations and Li isotopic compositions were measured by electron and ion microprobes. Electron microprobe analyses for major elements were carried out at Ifremer (Centre de Brest) with a Cameca SX50. The analyses were obtained at 15 kV accelerating voltage with a sample current of  $\approx 12$  nA using a set of oxide and silicate standards.

### 2.1. Li concentrations measurements

The lithium concentrations and isotopic compositions were measured by ion microprobe at CRPG-CNRS (Nancy) using the analytical procedures which were developed on the small radius (Cameca ims 3f) and the large radius (Cameca ims 1270) instruments, as previously described (Chaussidon and Robert, 1998; Beck et al., 2004, 2006; Barrat et al., 2005). On both instruments, carbon-coated polished samples were sputtered with an O<sup>-</sup> beam of approximately 25  $\mu\text{m}$  size. The secondary  $^6\text{Li}^+$  and  $^7\text{Li}^+$  ions were accelerated at 4.5 kV for the ims 3f and at 10kV for the ims 1270 and were counted in mono-collection mode on an electron multiplier using magnetic peak switching. The background on the two multipliers was monitored during the different sessions: it was below 0.05 cps (count per second) for the ims 3f and below 0.02 cps for the ims 1270. The count rates, which were in the range from  $\approx 50\,000$  cps to  $\approx 250\,000$  cps on  $^7\text{Li}^+$ , were corrected for a dead time of 44 ns.

The Li concentration were measured with the ims 3f (the greater transmission of the ims 1270 is not required in this case) by classical energy filtering ( $-60\text{V}\pm 10\text{V}$ ). The ion yield of Li relative to Si was determined on a silicate glass standard (UTR 2 having 63.4  $\mu\text{g/g}$  Li and 74.12 wt%  $\text{SiO}_2$ , courtesy of John Stix). Eight analyses of this standard gave an ion yield of Li ( $\text{yield}_{\text{Li}} = (\text{Li}^+/\text{Si}^+)/(\text{Li}/\text{Si})$ ) of  $1.48 \pm 0.03$ . The reproducibility of this yield on one of our olivine standards (Ol BZ 29) having a much lower content (3.1  $\mu\text{g/g}$ ) was of 4% relative. The Li concentrations are thus given in Table 3.2 with an error of  $\pm 5\%$



relative ( $1\sigma$ ). Because we never observed significant and systematic matrix effects on the Li ion yield at low Li contents ( $\mu\text{g/g}$  range), all the analytical spots (on olivine and glass) were corrected with the ion yield determined on the silicate glass standard. The variations introduced by matrix effects on the Li concentration measurement, if existing, are considered negligible compared to the variations observed in the present sample. For the two melt inclusions in olivine, the Li concentrations were calculated from the ratio of the count rate on  $^7\text{Li}$  (measured during the isotopic analysis) to the primary beam current relative to that of standards during the same analytical session.

## 2.2. Li isotopic composition measurements

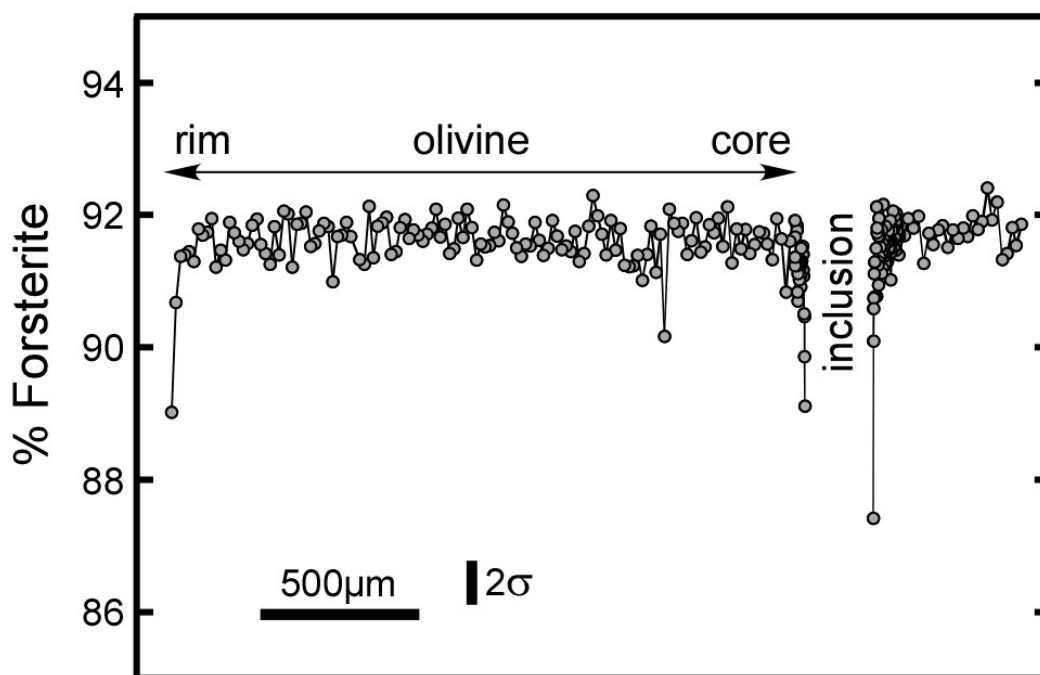
The Li isotopic compositions were measured with the two ion microprobes (ims 3f and ims1270) using a set of olivine and glass standards (Beck et al., 2004). The isotopic ratios are given in Table 3.2 in  $\delta$ -units using the  $\delta^7\text{Li}$  notation ( $\delta^7\text{Li} = 1000 ((^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{sample}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{LSVEC}} - 1)$ ) relative to the LSVEC international standard (Flesch et al., 1973). The two instruments were used to cross-check the large range of  $\delta^7\text{Li}$  observed. Because of the large radius of the magnet of the ims 1270, the Li isotopic ratio can be measured without cutting the cross-over of the secondary beam by the entrance slit, i.e. with a maximum transmission. This is at variance with the ims 3f for which the cross-over must be cut with the entrance slit by more than 50% to reach the mass resolution  $M/\Delta M$  of 1200 required to remove the interfering  $^6\text{LiH}^+$  at mass 7. Variations of instrumental mass fractionation in the secondary optic are thus less likely on the ims 1270 than on the ims 3f. The instrumental mass fractionation for Li ( $\alpha_{\text{instLi}} = (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{measured}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{true}}$ ) determined on our standards range from  $\sim 1.020$  to  $\sim 1.035$  during the different analytical sessions. The major reasons for the variation of  $\alpha_{\text{instLi}}$  between the different analytical sessions on the ims 3f and the ims 1270 are (i) variations in the efficiency of the electron multipliers, isotopic fractionation on the first dynode changing with ageing of the multiplier, and (ii) differences in the secondary settings. We also observed variations of  $\alpha_{\text{instLi}}$  during a given session before and after the cleaning of the duoplasmatron source: this is most probably due to a change in the shape or/and in the density of the primary beam. All these changes were monitored by running our standards and by duplicating some spots. Duplicates made at different times at the same spot in the present sample give reproducibilities ranging from 0.8 to 1.9‰. A similar reproducibility (given below at  $\pm 1\sigma$ ) was obtained for  $\alpha_{\text{instLi}}$  on our standards: for sessions with the ims 3f we obtained  $\pm 1.53\text{‰}$  ( $n = 5$ ) for olivine BZ29 and

$\pm 1.33\text{‰}$  ( $n = 4$ ) for NAZCA glass; and for sessions with the ims 1270 we obtained  $\pm 0.7\text{‰}$  ( $n = 6$ ) for olivine BZ29. In several cases, the range of  $\alpha_{\text{instLi}}$  is larger than the internal error of each measurement, suggesting that small isotopic heterogeneities at the level of  $1.5\text{‰}$  may be present among the different grains of the standards we use. This might be possible if the process of isotopic fractionation described in this article and in previous work (Barrat et al., 2005; Beck et al., 2006) occurs more generally in terrestrial rocks. Within this range of  $1\text{‰}$  to  $2\text{‰}$  we never observed significant variations of  $\alpha_{\text{instLi}}$  due to matrix effects within our set of standards (see Fig.1 in Beck et al., 2004). However strong matrix effects were recently observed for olivines having varying Mg/Fe ratios ( $\approx 1.3\text{‰}$  per Mg# unit, Channon et al., 2007). Because the olivines we studied in pillow sample ARP73-10-03 have constant Mg/Fe ratios (i.e. Mg# = 86, see Fig. 3.6), the issue of matrix effect was not a concern. The precision of the Li isotopic measurements, taking into account counting statistics, error on correction for the instrumental mass discrimination, and external reproducibility, range from  $\pm 0.6\text{‰}$  ( $1\sigma$ ) to  $\pm 3.5\text{‰}$  ( $1\sigma$ ) with an average of  $\pm 0.9\text{‰}$  ( $1\sigma$ ).

### 3. PETROGRAPHY AND MINERAL CHEMISTRY

A few picritic pillowed basalts were collected on the east flank of Venus Mount ( $36^{\circ}50.0'N$ ;  $33^{\circ}15.0'W$ ) in the FAMOUS area of the Mid-Atlantic Ridge. Picrites have rarely been documented along the ridge axis. Consequently these samples have been extensively studied (Bougault and Hekinian, 1974; Bryan, 1979; Le Roex et al., 1981; Kamenetsky, 1996; Laubier et al., 2007). Picrite ARP73-10-03 contains abundant euhedral to subhedral olivine phenocrysts ( $\sim 20$  vol% and up to 5 mm in size) set in a fine grained groundmass. Near the pillow surface, a 1 cm thick hyaline crust is present.

Olivine phenocrysts contain numerous glass inclusions randomly distributed in their host. The inclusions are sub-spherical to spheroidal in shape and vary in size from a few microns to 300  $\mu\text{m}$ . They are uniformly brown and perfectly vitreous without any quench crystals. Some shrinkage bubbles are present only in the largest inclusions ( $>200$   $\mu\text{m}$ ). Dark-brown euhedral chrome spinels up to 0.6 mm in size are found as isolated crystal in the matrix and as inclusions in olivine phenocrysts.



*Figure 3.6 : Core to rim profile across the olivine 5-20.*

The compositions of the phases in FAMOUS picrites were extensively analyzed (Bougault and Hekinian, 1974; Bryan, 1979; Kamenetsky, 1996; Laubier et al., 2007), and representative analyses obtained during the course of the present study are given in Table 3.1. Briefly, olivine phenocrysts are chemically homogeneous (Fig. 3.6) with high-Mg content ( $\text{Fo}_{88-91}$ ). Some crystals enclosed in the microcrystalline groundmass exhibit a Fe-rich rim ( $\text{Fo}_{82}$ ) restricted to the outer 10  $\mu\text{m}$  boundary. This rim was produced by a late re-equilibration with the matrix. The few spinels we have analyzed in ARP73 10-03 are identical in composition to those studied by Kamenetsky (1996). They are homogeneous magnesiochromite ( $\text{MgO} = 16.7-17.3 \text{ wt}\%$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 41.6-43.6 \text{ wt}\%$ ) with a low  $\text{TiO}_2$  concentration ( $<0.36 \text{ wt}\%$ ).

**Table 3.1:** Chemical composition for the major phases of our picrite ARP73-10-03.

	Pillow	Olivine 4-11			Olivine 5-20		
	Rim glass	core	rim	inclusion	core	rim	inclusion
n	18	-	-	2	-	-	4
SiO <sub>2</sub>	49,06	40,7	41,34	49,53	41,59	40,94	50,03
TiO <sub>2</sub>	0,68	n,d,	n,d,	0,69	n,d,	n,d,	0,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,22	n,d,	0,1	16	n,d,	0,11	16,27
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	n,d,	0,12	n,d,	n,d,	0,16	n,d,
FeO	8,12	10,24	10,43	7,9	8,34	9,79	7,11
MnO	0,1	0,27	0,15	0,19	0,1	0,14	0,19
MgO	9,79	48,72	48,75	9,04	50,26	49,61	8,01
CaO	13,43	0,39	0,32	14,19	0,29	0,35	14,98
Na <sub>2</sub> O	1,75	n,d,	n,d,	1,58	n,d,	n,d,	1,56
K <sub>2</sub> O	0,06	n,d,	n,d,	0,12	n,d,	n,d,	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	0,1
NiO	0,06	0,08	0,17	0,23	0,28	0,38	n,d,
Total	99,4	100,5	101,4	99,5	100,9	101,5	99
size (µm)	-	-	-	185	-	-	265
Fo	-	89,5	89,3	-	91,5	90	-

The temperature of melt-olivine equilibrium calculated for the pillow natural quenched glass is 1200°C (Jones, 2003) and the calculated composition of equilibrium olivine is Fo<sub>90,1</sub> for a Kd = 0.30 (Ford et al., 1983). This value is close to the average of olivines from this sample and suggests that crystals in this picrite are phenocrysts. This is also suggested by the chemistry of the melt trapped by the phenocrysts in the ARP73-10-03 picrite. Kamenetsky (1996) has shown that the compositions of the original melts trapped in olivine and chromite phenocrysts are very close to the composition of the quenched pillow rim glass. These observations indicate unambiguously that olivine phenocrysts were transported to the surface by their parental magma.

## 4. LI ABUNDANCE AND ISOTOPIC COMPOSITION IN ARP73-10-03 PHASES

### 4.1. Fine grained groundmass and glass

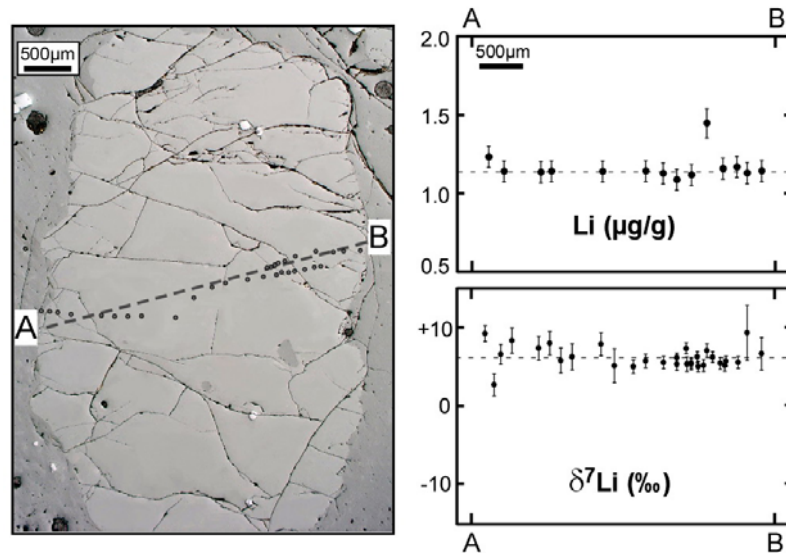
The microlitic groundmass has not been analyzed due to the large ion probe beam compared to the size of the glass patches in this part of the section. Thus the measurements reflect the proportions of each of the phases in the analyzed area. On the contrary, the glass

found in the pillow rim is perfect for in situ measurement with electron or ion microprobe. It appears homogeneous for major elements (Bougault and Hekinian, 1974; Kamenetsky, 1996 and this study, Table 3.1) and Li abundances are uniform ( $[Li] = 3.4 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ ,  $n = 10$ ). For  $\delta^7\text{Li}$ , two analyses of glass were performed and almost identical values were obtained:  $+6.4 \pm 1.0\text{‰}$  and  $+6.7 \pm 1.2\text{‰}$ . These  $\delta^7\text{Li}$  values are in the upper range of the oceanic basalts array (Chan and Frey, 2003; Elliott et al., 2006).

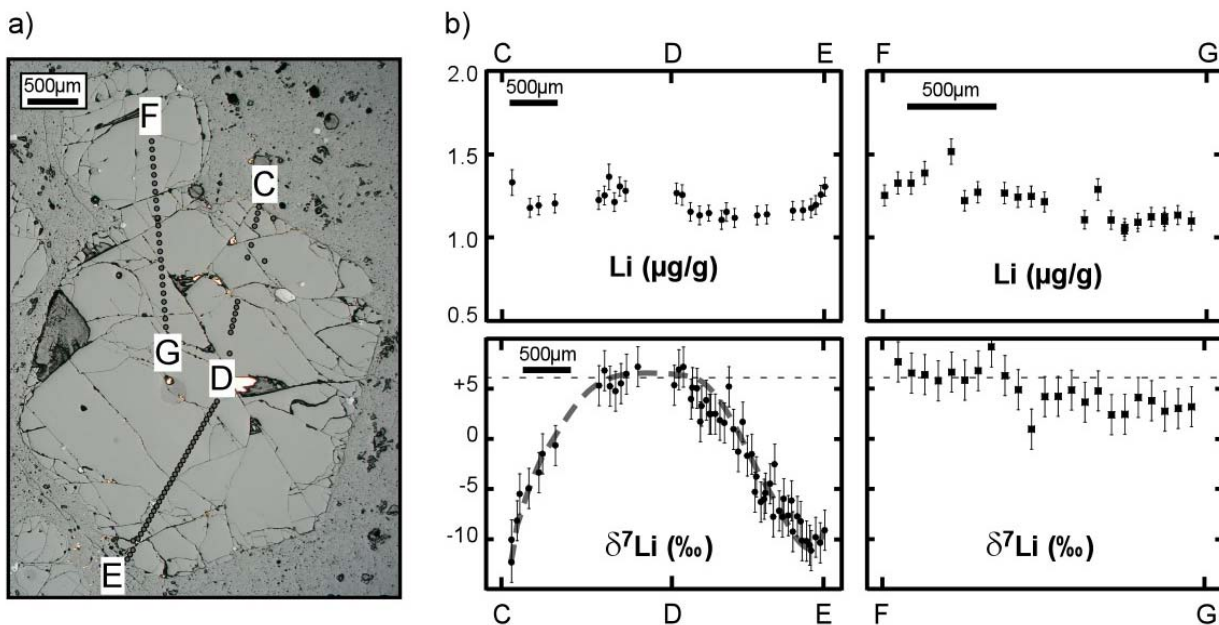
#### 4.2. Olivines and their melt inclusions

The Li abundances are rather constant in the three olivine crystals (Figs. 3.7 and 3.8) and range between 1.1 and 1.4  $\mu\text{g/g}$ . The apparent partition coefficient calculated between the olivine cores and the glass is close to 0.35, a value indistinguishable from the experimentally determined partition coefficients (Brenan et al., 1998; Herd et al., 2004; Zanetti et al., 2004 and references therein).

In contrast, the Li isotopic systematics of olivine vary from core to rim depending on whether they are in contact with (i) glass, (ii) fine-grained groundmass or (iii) olivine. Olivine in pillow rim (Fig. 3.7) has a uniform Li concentration ( $[Li] = 1.2 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ ,  $n = 8$ ) and Li isotopic composition ( $\delta^7\text{Li} = +6.2 \pm 1.2 \text{‰}$ ) at the exception of a point with a low  $\delta^7\text{Li}$  near the olivine/matrix interface ( $\delta^7\text{Li} = +2.6 \pm 1.4 \text{‰}$ ). Olivines in pillow interior (O15-20, Fig. 3.8) show either a strong isotopic zoning from core ( $\delta^7\text{Li} = +6 \text{‰}$ ) to rim ( $\delta^7\text{Li} = -11 \text{‰}$ ) when in contact with the fine-grained groundmass (profile C-D-E in Fig. 3.8), or a rather constant Li isotopic composition when in direct contact with another olivine crystal (profile F-G in Fig. 3.8). The two olivines in contact show however a slight difference in isotopic composition,  $\delta^7\text{Li} = +6 \text{‰}$  for the large one and  $\delta^7\text{Li} = +8.6 \text{‰}$  for the small one, but this difference is not significant taking into account analytical accuracy. No clear change in Li concentration is associated to the Li isotopic variations (Fig. 3.8).



**Figure 3.7 :** (a) Reflected-light microphotography showing the olivine phenocryst O14-11 within the pillow rim glass with locations of the ion probe spots. (b) Plots of Li concentrations and isotopic compositions along profile A-B through this phenocryst. No significant Li isotopic variation is present in this olivine situated within the rapidly quenched glassy rim of the pillow.



**Figure 3.8 :** (a) Reflected-light microphotography showing olivine O15-20 and a small joined olivine. These olivine phenocrysts are embedded in a micro-crystallized groundmass. (b) Plots of Li concentrations and isotopic compositions measured along the two profiles C-D-E and F-G through these olivines. Note the strong  $\delta^7\text{Li}$  zoning which is present when the olivine is in contact with the Li-rich matrix and absent when the olivine is in contact with olivine.

Two large olivine hosted inclusions were analyzed: they have a similar  $\delta^7\text{Li}$  value ( $+10.7 \pm 1.0$  ‰ and  $+10.6 \pm 1.1$  ‰) which is slightly but significantly higher than that of either the glass or the core of the olivines. Their Li concentration ( $[\text{Li}] = 3.2 \pm 0.8$  μg/g) is within errors the same than that of the glass.

**Table 3.2:** Li abundances and isotopic compositions measured in pillow rim glass, in inclusions hosted by olivine, and along three profiles conducted through olivines OI5-20 and OI4-11.

		Distance ( $\mu\text{m}$ )	[Li] ( $\mu\text{g/g}$ )	$\delta^7\text{Li}$ (‰)			Distance ( $\mu\text{m}$ )	[Li] ( $\mu\text{g/g}$ )	$\delta^7\text{Li}$ (‰)			Distance ( $\mu\text{m}$ )	[Li] ( $\mu\text{g/g}$ )	$\delta^7\text{Li}$ (‰)
	Glass	-	3,3	+6,4 $\pm$ 1,0	OI 5-20	C-D pt1	50	1,3	-12,3 $\pm$ 0,8	OI 5-20	D-E pt23	1150	-	-7,2 $\pm$ 1,2
	Glass	-	3,4	+6,7 $\pm$ 1,2		C-D pt2	50	-	-10,1 $\pm$ 0,7		D-E pt24	1200	-	-6,0 $\pm$ 1,0
OI 4-11	A-B pt1	0	1,2	+9,2 $\pm$ 1,0		C-D pt3	110	-	-8,2 $\pm$ 0,8		D-E pt25	1250	-	-7,7 $\pm$ 1,0
	A-B pt2	90	-	+2,6 $\pm$ 1,4		C-D pt4	140	1,7	-5,5 $\pm$ 1,1		D-E pt26	1300	-	-9,3 $\pm$ 0,7
	A-B pt3	160	1,1	+6,5 $\pm$ 1,2		C-D pt5	240	1,2	-5,0 $\pm$ 1,0		D-E pt27	1350	1,1	-7,8 $\pm$ 0,9
	A-B pt4	290	-	+8,3 $\pm$ 1,6		C-D pt6	350	1,2	-3,4 $\pm$ 0,9		D-E pt28	1400	-	-10,2 $\pm$ 1,1
	A-B pt5	540	1,1	+7,3 $\pm$ 1,5		C-D pt7	390	-	-1,5 $\pm$ 1,3		D-E pt29	1450	1,2	-10,2 $\pm$ 1,0
	A-B pt6	670	1,1	+7,9 $\pm$ 1,5		C-D pt8	530	1,2	-0,7 $\pm$ 1,0		D-E pt30	1500	1,2	-11,2 $\pm$ 1,1
	A-B pt7	800	-	+5,7 $\pm$ 1,6		C-D pt9	1010	1,2	+5,3 $\pm$ 0,6		D-E pt31	1550	1,2	-9,8 $\pm$ 2,2
	A-B pt8	920	-	+6,2 $\pm$ 1,6		C-D pt10	1070	1,2	+6,8 $\pm$ 0,6		D-E pt32	1600	1,2	-10,4 $\pm$ 1,3
	A-B pt9	1240	1,1	+7,8 $\pm$ 1,5		C-D pt11	1130	1,4	+5,3 $\pm$ 0,7		D-E pt33	1650	1,3	-9,1 $\pm$ 1,0
	A-B pt10	1390	-	+5,1 $\pm$ 2,1		C-D pt12	1190	1,2	+4,8 $\pm$ 0,7	OI 5-20	F-G pt1	0	1,3	-
	A-B pt11	1500	-	+5,0 $\pm$ 0,8		C-D pt13	1250	1,3	+5,5 $\pm$ 0,6		F-G pt2	75	1,3	-
	A-B pt12	1620	1,1	+5,7 $\pm$ 0,8		C-D pt14	1310	1,3	+6,5 $\pm$ 0,6		F-G pt3	150	1,3	+7,7 $\pm$ 0,8
	A-B pt13	1820	1,1	+5,5 $\pm$ 0,8		C-D pt15	1435	-	+7,2 $\pm$ 0,9		F-G pt4	225	1,4	+6,6 $\pm$ 0,9
	A-B pt14	1940	1,1	+5,3 $\pm$ 0,8		D-E pt1	0	-	+5,4 $\pm$ 1,0		F-G pt5	300	-	+6,4 $\pm$ 0,8
	A-B pt15	1980	-	+6,1 $\pm$ 0,6		D-E pt2	50	1,3	+6,9 $\pm$ 1,1		F-G pt6	375	1,5	+5,8 $\pm$ 0,7
	A-B pt16	2030	-	+7,3 $\pm$ 0,7		D-E pt3	100	1,2	+7,2 $\pm$ 0,9		F-G pt7	450	1,2	+6,7 $\pm$ 0,7
	A-B pt17	2060	-	+5,3 $\pm$ 0,5		D-E pt4	200	1,1	+5,1 $\pm$ 1,1		F-G pt8	525	1,3	+5,9 $\pm$ 0,8
	A-B pt18	2080	-	+5,4 $\pm$ 0,9		D-E pt5	250	-	+5,0 $\pm$ 1,0		F-G pt9	600	-	+6,8 $\pm$ 0,7
	A-B pt19	2100	1,1	+5,3 $\pm$ 0,6		D-E pt6	300	1,1	+3,3 $\pm$ 1,0		F-G pt10	675	1,3	+9,2 $\pm$ 0,9
	A-B pt20	2140	-	+5,2 $\pm$ 0,7		D-E pt7	350	-	+3,9 $\pm$ 0,9		F-G pt11	750	1,2	+6,3 $\pm$ 0,6
	A-B pt21	2150	-	+6,2 $\pm$ 0,6		D-E pt8	400	1,1	+2,5 $\pm$ 1,0		F-G pt12	825	1,2	+4,9 $\pm$ 0,7
	A-B pt22	2190	-	+5,1 $\pm$ 0,8		D-E pt9	450	-	+2,5 $\pm$ 1,0		F-G pt13	900	1,2	+1,0 $\pm$ 0,6
	A-B pt23	2240	-	+5,1 $\pm$ 0,8		D-E pt10	500	-	+2,5 $\pm$ 1,0		F-G pt14	975	-	+4,2 $\pm$ 0,7
	A-B pt24	2260	1,4	+7,0 $\pm$ 0,8		D-E pt11	550	1,1	+1,6 $\pm$ 0,9		F-G pt15	1050	-	+4,2 $\pm$ 0,6
	A-B pt25	2340	-	+6,2 $\pm$ 0,7		D-E pt12	600	1,1	+5,2 $\pm$ 1,1		F-G pt16	1125	1,1	+4,9 $\pm$ 0,7
	A-B pt26	2430	-	+5,4 $\pm$ 0,7		D-E pt13	650	-	+1,0 $\pm$ 1,0		F-G pt17	1200	1,3	+3,7 $\pm$ 0,7
	A-B pt27	2440	1,2	+5,1 $\pm$ 0,7		D-E pt14	700	1,1	-1,3 $\pm$ 1,0		F-G pt18	1275	1,0	+4,8 $\pm$ 0,7
	A-B pt28	2500	-	+5,7 $\pm$ 0,6		D-E pt15	750	-	+1,7 $\pm$ 1,0		F-G pt19	1350	1,0	+2,4 $\pm$ 0,7
	A-B pt29	2620	1,2	+5,5 $\pm$ 0,7		D-E pt16	800	-	-1,7 $\pm$ 1,0		F-G pt20	1425	1,1	+2,4 $\pm$ 0,7
	A-B pt30	2700	1,1	+9,3 $\pm$ 3,5		D-E pt17	850	-	-1,5 $\pm$ 0,9		F-G pt21	1500	1,1	+4,1 $\pm$ 0,6
	A-B pt31	2860	1,1	+6,6 $\pm$ 2,1		D-E pt18	900	-	-3,8 $\pm$ 0,9		F-G pt22	1575	1,1	+3,8 $\pm$ 0,6
OI 5-20	Inclusion	-	3,2	+10,6 $\pm$ 1,1		D-E pt19	950	1,1	-6,3 $\pm$ 1,4		F-G pt23	1650	1,1	+2,8 $\pm$ 0,6
	Inclusion	-	-	+10,8 $\pm$ 1,0		D-E pt20	1000	-	-5,4 $\pm$ 0,9		F-G pt24	1725	1,1	+3,0 $\pm$ 0,7
						D-E pt21	1050	1,1	-4,5 $\pm$ 0,9		F-G pt25	1800	-	+3,2 $\pm$ 0,6
						D-E pt22	1100	-	-2,5 $\pm$ 1,0					

## 5. DIFFUSIVE ORIGIN FOR THE $\Delta^7\text{Li}$ VARIATIONS IN OLIVINES

More traditionally proposed processes such as source effects, fractional crystallization coupled with assimilation, degassing or post-magmatic alteration, cannot satisfactorily account for (i) the range of  $\delta^7\text{Li}$  values observed in the present olivines and for (ii) the difference of isotopic profiles between two olivine phenocrysts from the same pillow.

Since picrite ARP73-10-03 is a pillow lava collected in seawater, the possibility of an alteration by seawater must be evaluated. During low temperature processes, oceanic basalts evolve towards enriched Li abundances and heavier isotopic composition ( $> +10$  ‰) (Chan et al., 2002; Decitre et al., 2004). These variations are the result of the uptake of seawater Li (+32‰, Chan and Edmond, 1988) into secondary phases such as alteration clays. Because no such phase was observed in the present sample and because all the  $\delta^7\text{Li}$  measured are lower than the average MORB value of  $\approx +6$  ‰ (i.e. they are opposite to seawater Li addition), seawater alteration can be ruled out as the cause of the  $\approx 15$  ‰ Li isotopic variations present in the olivine phenocrysts.

The observed Li isotopic variations also cannot result from magmatic processes. Crystal-liquid fractionation at magmatic temperatures is unable to generate Li isotopic fractionation by more than 1 ‰ (Tomascak et al., 1999). Furthermore, the homogeneity of the Mg#-values in the present olivine phenocrysts excludes significant fractional crystallization during the growth of the crystals. The potential presence in the mantle source of two distinct Li isotopic reservoirs, a MORB like reservoir ( $\delta^7\text{Li} = +6$  ‰) and a reservoir with a lower  $\delta^7\text{Li}$  ( $\delta^7\text{Li} = -11$  ‰) might be invoked though the  $\delta^7\text{Li}$  variability of melts produced from the mantle source of N-MORB in the mid-Atlantic ridge is expected to be small (Chan and Frey, 2003; Elliott et al., 2006). However, variations in the relative contributions of these two potential mantle sources cannot explain why two olivine phenocrysts (having the same Mg# and the same lithium concentrations) in the same rock have markedly different isotopic compositions. Finally, degassing seems also unable to cause the Li isotopic zoning of the olivines, although it has theoretically the potential to mobilize lithium. Because degassed Li is expected to be enriched in  $^6\text{Li}$  relative to the melt,



the  $\delta^7\text{Li}$  value of the melt will progressively increase implying that phenocrysts recording a degassing event should present an increase of  $\delta^7\text{Li}$  values from core to rim (Beck et al., 2004). This is exactly at the opposite of what is observed in the present samples.

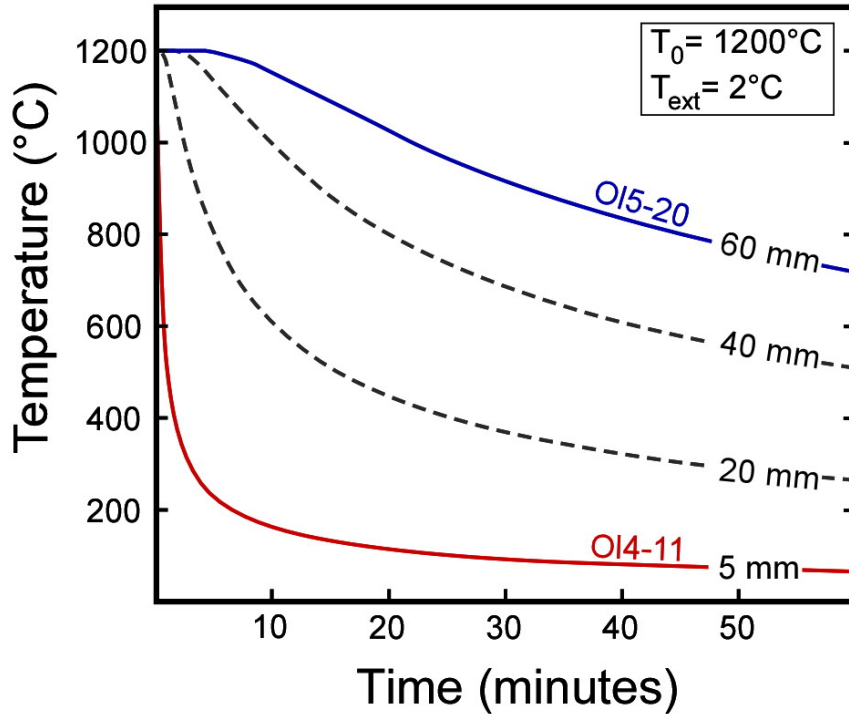
## 6. DIFFUSION INDUCED LI ISOTOPIC FRACTIONATION DURING PILLOW COOLING

### 6.1. The rationale for Li isotopic fractionation during chemical diffusion

Because Li is incompatible in olivine ( $D^{\text{Li}}_{\text{Ol-melt}} = 0.3$ , Zanetti et al., 2004) a large difference in lithium concentration exists in the present picrite between the Li-poor olivines ( $[\text{Li}] = 1.2 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ ,  $n = 38$ ) and the surrounding Li-rich glass or matrix ( $[\text{Li}] = 3.4 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ ,  $n = 10$ ). This gradient in Li concentration can induce chemical diffusion of lithium from the matrix toward the crystals at a late magmatic stage (Jambon and Semet, 1978; Lowry et al., 1981; Giletti and Shanahan, 1997; Richter et al., 2003; Barrat et al., 2005; Beck et al., 2006; Jeffcoate et al., 2006; Parkinson et al., 2007).

Because of their large relative mass difference,  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$  diffuse at different rates and can thus be fractionated by several tens of per mil during this process (Jambon, 1980; Richter et al., 1999, 2003). Recently, diffusion-induced Li isotopic fractionation has been invoked to explain the large isotopic zoning found in some Martian and lunar phenocrysts (Barrat et al., 2005; Beck et al., 2006). Rather few terrestrial samples have already been examined to constrain the behavior of lithium isotopes during diffusion processes (Lundstrom et al., 2005; Teng et al., 2006; Jeffcoate et al., 2006; Halama et al., 2007; Parkinson et al., 2007). From all these studies it is clear that the extent to which lithium isotopes will be fractionated during chemical diffusion will directly depend on the cooling rate of the sample : the volume of olivine which will acquire lower  $\delta^7\text{Li}$  values will increase with duration of diffusion. Thus, the strong difference in lithium isotopic profiles observed between Ol4-11 (near the pillow surface) and Ol5-20 (deeper in the pillow) can most likely be ascribed to different cooling paths. Finally, the fact that diffusion controls the Li isotopic profiles in the present olivines is demonstrated by the lack of isotopic zoning when no

concentration gradient is present : this is the case of profile F-G (Fig. 3.8) for which no mineral/matrix interface is present.



**Figure 3.9 :** Cooling rates, modeled using heat conduction model (see text), of olivine crystals located at different depths (from 5 to 60 mm) in the pillow lava.

## 6.2. Modeling Li isotopic fractionation during chemical diffusion

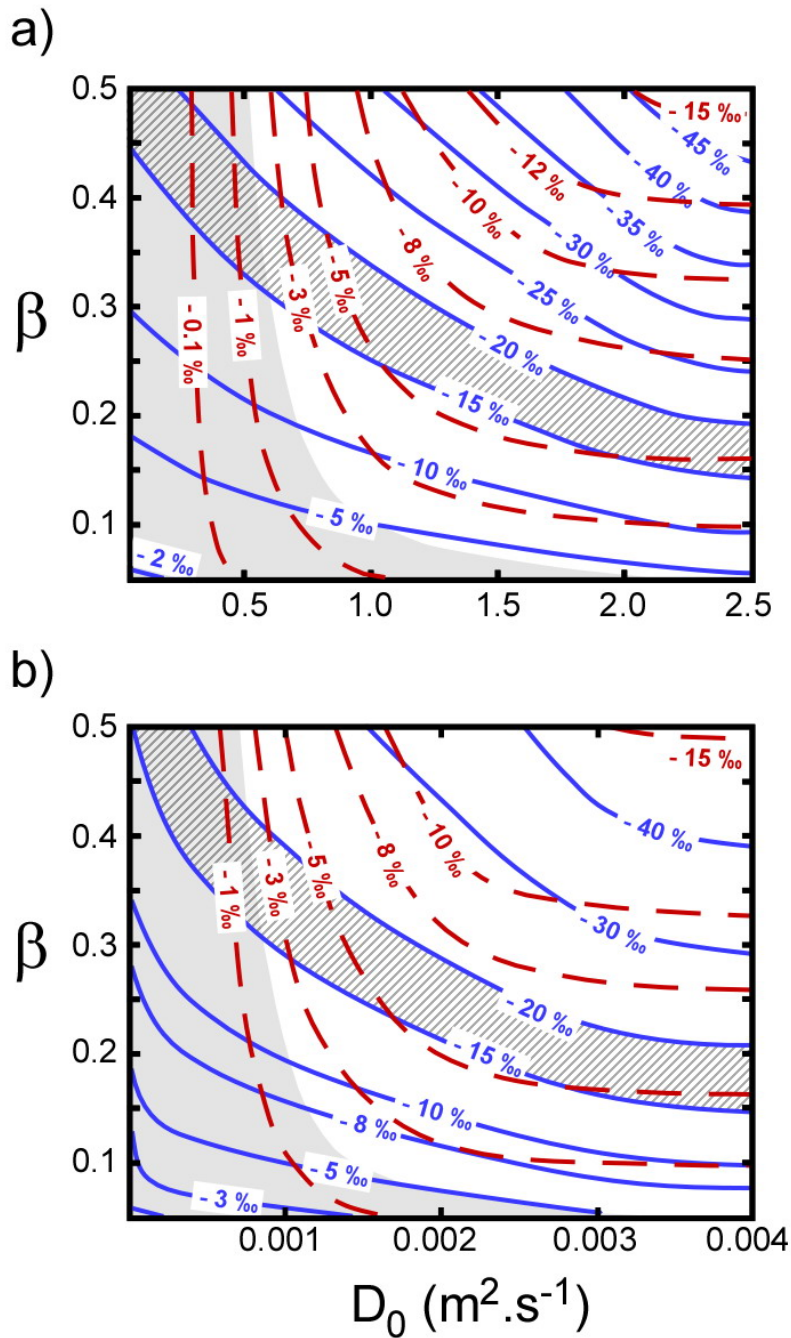
An equation of chemical diffusion (Crank, 1967) was used in a spherically symmetrical model to approximate the lithium diffusion into olivines. Despite the fact that this calculation does not take into account the anisotropy of the diffusion properties in the orthorhombic olivine crystal structure, it provides however a precise first orders estimate of the behavior of lithium isotopes in olivine crystals during cooling.

$$\frac{dC}{dt} = D(T) \left( \frac{dC^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} \right) \quad (1)$$

In equation (1)  $D$  is the diffusion coefficient ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C$  is the concentration ( $\mu\text{g/g}$ ),  $t$  is the time (s) and  $r$  is the distance to the center of the sphere (m).  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$  were calculated simultaneously to be able to obtain profiles for both  $[\text{Li}]$  and  $\delta^7\text{Li}$ . Two assumptions were made: (i) before diffusion takes place olivines are at equilibrium with the melt and are thus

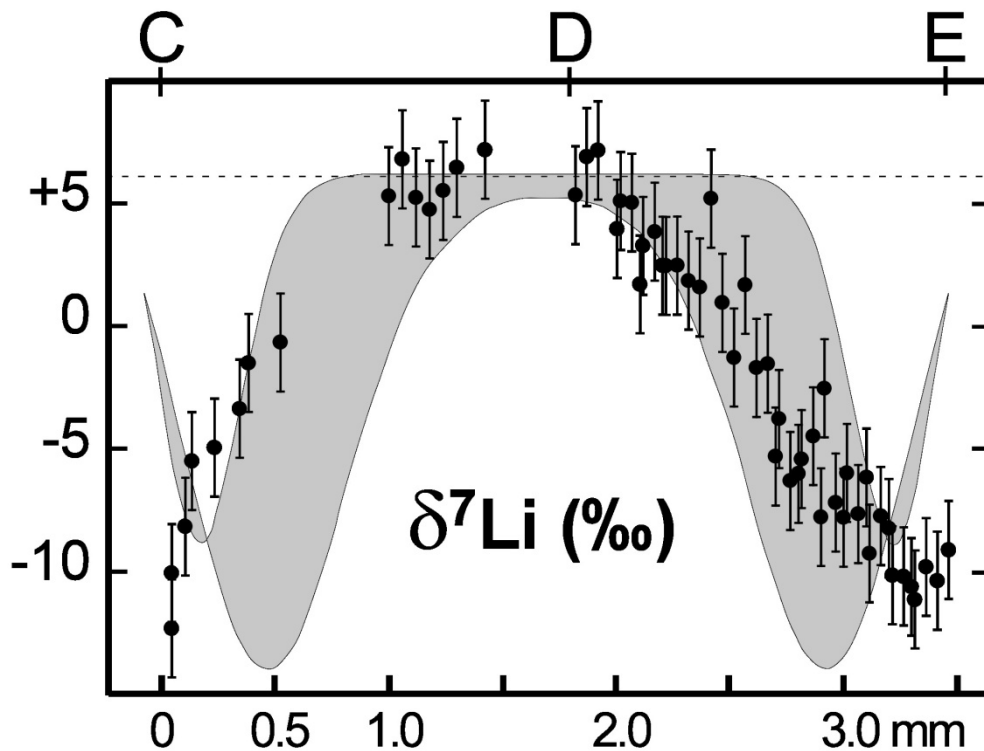
homogeneous for their Li concentrations and isotopic compositions and (ii) an infinite reservoir of lithium (in the glass or the matrix) is considered for diffusion. According to these two assumptions, the following initial Li concentrations and isotopic compositions were used for olivines ( $[Li] = 1.2 \mu\text{g/g}$ ,  $\delta^7\text{Li} = +6.4 \text{‰}$ ) and glass ( $[Li] = 3.4 \mu\text{g/g}$ ,  $\delta^7\text{Li} = +6.4 \text{‰}$ ). In order to solve correctly equation (1) in a temperature / time dimension, the cooling rate for each olivine must be known. This cooling rate was calculated as a function of the depth of the olivine in the pillow using a simple heat conduction model (Jaeger, 1961). The pillow surface temperature was kept at  $2^\circ\text{C}$  and the glass was considered to be initially at  $1200^\circ\text{C}$ , according to the relationship which exists between the liquidus temperature of basalts and their MgO contents (Jones, 2003). The thermal evolution of the two selected olivines during the cooling of the pillow lava is shown in Fig. 3.9.

Despite several parameters being well constrained, namely the shape of the olivine crystals, the initial compositions of olivine and glass and the thermal history of the pillow, solving equation (1) requires knowledge of the diffusion parameters for Li in olivine. These are (i) the diffusion coefficient  $D$  of Li in olivine, which depends directly on the temperature according to an Arrhenius law ( $D = D_0 \exp(-E_a / RT)$ ) where  $D_0$  is the diffusion coefficient at infinite temperature,  $T$  is the temperature,  $E_a$  is the activation energy and  $R$  is the ideal gas constant) and (ii) the ratio between the diffusion coefficients of  $^7\text{Li}$  and  $^6\text{Li}$ . This ratio is expressed as  $D_7/D_6 = (m_7/m_6)^\beta$ , where  $D_6$  and  $D_7$  are the diffusion coefficients,  $m_6$  and  $m_7$  are the atomic masses for  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$ , respectively.  $\beta$  ranges from 0 to 0.5 and characterizes the difference in the mass dependence of Li diffusivity (Richter et al. 2003). A high value of this parameter implies a faster diffusion for  $^6\text{Li}$  compared to  $^7\text{Li}$  and leads to a large isotopic fractionation. In previous studies (Barrat et al., 2005; Beck et al., 2006), the  $\beta$ -value has been approximated by the value obtained during experimental diffusion of lithium in silicate melt ( $\beta = 0.215$ , Richter, 2003). Unfortunately, the parameters  $D_0$ ,  $E_a$  and  $\beta$  have not yet been experimentally determined for olivine.



**Figure 3.10** : Maximum modification of the  $\delta^7\text{Li}$  in olivine rims during diffusion-induced isotopic fractionation. The calculations were made for various values of the parameters  $\beta$  and  $D_0$  for (a) an  $E_a$  equivalent to the pyroxene and (b) for an  $E_a$  30% lower. These calculations were realized for two olivines at different depths within the pillow, using the cooling paths shown in Fig. 3.9. The two fields correspond to the values of the diffusion parameters for which the calculations reproduce the  $\delta^7\text{Li}$  variations observed in O14-11 (grey field) and in O15-20 (hatched field). The intersection of the two fields constrains  $\beta$  in olivine to range from  $\approx 0.3$  to  $\approx 0.5$ .

The calculations show that there is in fact a range of values for these parameters ( $D_0$ ,  $E_a$  and  $\beta$ ) consistent with the Li systematic observed in the present olivines. For the two olivine crystals having different cooling histories, the diffusion equation (1) allows calculation of the minimal change in  $\delta^7\text{Li}$  which can be produced during diffusion for given values of  $D$  and  $\beta$ . Because  $D$  is a function of  $D_0$  and  $E_a$ , the calculations were made with two different activation energies ( $E_a$ ): either the value found for pyroxene ( $E_a = 258$  kJ, Coogan et al., 2005) or an activation energy 30 % lower ( $E_a = 180$  kJ). The ranges of  $D_0$  and  $\beta$  which allow to match the lowest  $\delta^7\text{Li}$  values observed in the two olivines, having different cooling rates, corresponds to the intersection of the two fields in figure 3.10. This range is rather limited for  $E_a = 258$  kJ (Fig. 3.10a) with  $\beta$  ranging from 0.3 to 0.5 and  $D_0 < 0.5$ . Taking a lower value for  $E_a$  ( $E_a = 180$  kJ) induces a reduction of  $D_0$  by a factor 1000 but the field of possible values for the  $\beta$  parameter is unchanged. Using these sets of values for  $E_a$ ,  $D_0$  and  $\beta$ , some Li isotopic profiles can be predicted for olivine 5-20 : the predicted Li isotopic zoning is in agreement with the observed profile C-D-E (Fig. 3.11). A more rigorous modeling of Li isotope effects due to diffusion would require the experimental determinations of the values of  $E_a$ ,  $D_0$  and  $\beta$  in olivine. However, it is clear that diffusion upon cooling of the pillow is responsible for the various Li isotopic profiles observed in the olivines at different depths in the lava flow.



**Figure 3.11 :** Li isotopic zoning of O15-20 compared to that predicted from the diffusion model. The values of the parameters for Li diffusion were taken as constrained in Fig. 3.10 :  $D_0$  varying from  $3.8 \times 10^{-4}$  to  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $\beta = 0.35$  and  $E_a = 180$  kJ.

## 7. IMPLICATIONS OF LI DIFFUSION ON LI ISOTOPIC STUDIES OF MAGMATIC ROCKS

### 7.1. Li systematic in melt inclusions

If Li diffusion is taking place between olivine crystals and their surrounding matrix, a similar effect is expected between melt inclusions and their olivine hosts. Previous studies have shown that large variations exist for  $\delta^7\text{Li}$  in glass inclusions. Gurenko and Schmincke (2002) reported significant variations in  $\delta^7\text{Li}$  for glass inclusions hosted by olivine or orthopyroxene crystals in pillow lavas from the Iblean volcanic province ( $\delta^7\text{Li} = -3.4$  to  $+1.2$  ‰). Kobayashi et al. (2004) found a huge range of isotopic compositions in melt inclusions hosted by olivines from Hawaii ( $\delta^7\text{Li} = -10.2$  to  $+8.4$  ‰) and Barrat et al. (2005) reported an extremely high  $\delta^7\text{Li}$  value for inclusions hosted in olivines from a lunar basalt ( $\delta^7\text{Li} = +11.2$  and  $+14.5$  ‰). The petrogenetic significance of  $\delta^7\text{Li}$  variations in glass inclusions was first questioned for inclusions hosted in plagioclase and orthopyroxene from the Plat Pays Volcanic Complex in southern Dominica (Gurenko et al., 2005) based on observations that (i) the large Li isotopic variations found in the inclusions ( $\delta^7\text{Li} = +4$  to  $+15$  ‰) do not correlate with B isotopes and with any other geochemical tracers and that (ii) the Li concentrations and the  $\delta^7\text{Li}$  values of the inclusions differ according to the host mineral (inclusions in plagioclase have higher  $\delta^7\text{Li}$  values and lower Li contents than inclusions in orthopyroxene). Gurenko et al. (2005) suggested that this could reflect a  $^7\text{Li}$ -enrichment of the inclusions during Li diffusion loss to the surrounding crystals, in agreement with the fact that Li diffusion in plagioclase is a priori faster than in orthopyroxene.

The present pillow lava sample contains numerous glassy inclusions which have been extensively studied by Kamenetsky (1996) who showed that the trapped melt had a composition similar to that of the parental magma of the olivine phenocrysts. Thus no difference in  $\delta^7\text{Li}$  values is anticipated between the melt inclusions and the olivine phenocrysts since Li isotopic fractionations during magmatic differentiation are less than one ‰ (Tomascak et al., 1999). At variance the two melt inclusions analyzed (Table 3.2) have significantly higher  $\delta^7\text{Li}$  values ( $+10.7 \pm 1.0$  ‰) than the pillow rim glass ( $+6.5$  ‰). Because of the large difference in Li concentration between the Li-rich glassy inclusions ( $[\text{Li}] = 3.2 \pm 0.8$   $\mu\text{g/g}$ ) and the surrounding Li-poor olivines ( $[\text{Li}] = 1.2 \pm 0.1$   $\mu\text{g/g}$ ,  $n = 38$ ),

the observed  $^7\text{Li}$  enrichment in the inclusions is fully consistent with the expectations of a faster diffusion loss from the inclusion of  $^6\text{Li}$  than of  $^7\text{Li}$ . It is thus rather clear that the use of Li isotopic composition in inclusions hosted by phenocrysts should be seen with extreme caution: their limited volumes imply fast diffusion-induced modifications of the pristine  $\delta^7\text{Li}$  values.

## 7.2. Effect of microscale diffusion-induced fractionation on bulk Li isotopic compositions

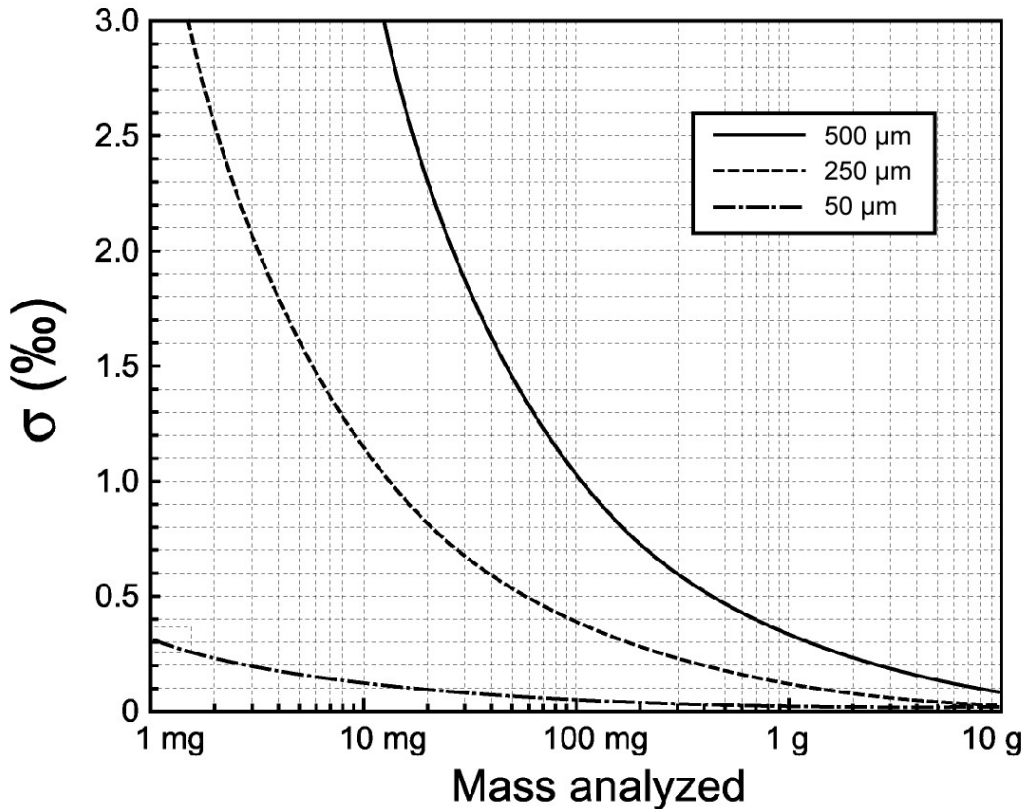
The modifications of the  $\delta^7\text{Li}$  values of crystals due to Li diffusion during the cooling of magmatic rocks tend to create strong Li isotopic variations at the micrometer scale. Depending on the amount of analyzed sample, whole-rock Li isotopic measurements could be affected by these small scale heterogeneities. In order to evaluate this effect, one can consider the case of a magmatic rock composed of two phases (named A and B) randomly distributed and which display a difference in  $\delta^7\text{Li}$  of 10‰. For a given volume of this rock, the probability for the measured  $\delta^7\text{Li}$  value to be  $X$  can be approximated by the binomial law:

$$P(\delta^7\text{Li} = X) = \frac{n!}{k!(n-k)!} (f_A)^k (1-f_A)^{1-k} \quad (2)$$

with:  $X = (\delta^7\text{Li}_A * k + (1-k) * \delta^7\text{Li}_B) / n$

and:  $n = (m / \rho) / d^3$

In equation (2),  $f_A$  is the fraction of the crystal A (for our calculation  $f_A = 0.5$ ),  $n$  is the number of crystals present in a given volume of this rock,  $m$  is the sample mass,  $d$  is the crystal size and  $\rho$  is their density. The isotopic variability induced by the sub-millimeter scale heterogeneity can be approximated by the variance of this binomial law of distribution. These theoretical estimates were calculated (Fig. 3.12) for different grain radii (50, 250 and 500  $\mu\text{m}$ ). This approach shows that for instance if Li isotopic heterogeneities are present at a scale of 250  $\mu\text{m}$ , then heterogeneity of  $\pm 1\text{‰}$  is expected when aliquots of 10 mg of rock are analyzed. This should be taken into account for bulk rock Li isotope measurements.



**Figure 3.12** : Calculated standard deviation of the Li isotopic composition of aliquots of samples in function of their mass. The three curves correspond to three characteristic sizes of the possible Li isotopic heterogeneities produced in a magmatic rock which was initially perfectly homogeneous in  $\delta^7\text{Li}$  and in which Li diffusion took place during cooling (see text).

## 8. CONCLUSIONS

Different Li isotopic profiles were found for olivine phenocrysts from different locations within the same lava pillow. Diffusion-induced lithium isotopic fractionation can perfectly explain (i) the low  $\delta^7\text{Li}$  edges shown by olivines that have experienced the slowest cooling rate, (ii) the lack of detectable  $\delta^7\text{Li}$  zoning in olivines embedded in the glassy rim of the pillow, and (iii) the heavier lithium isotopic composition found in melt inclusions hosted by olivines.

The quantification of the diffusion of Li in olivine is not straightforward to model. Experimental determinations of specific diffusion parameters for Li in olivine have still not yet been determined and this must be the next step. Our data suggest that the  $\beta$  parameter



might be significantly higher in the olivine phenocrysts ( $0.3 < \beta < 0.5$ ) than values reported for silicate melts ( $\beta = 0.215$ ) (Richter et al., 2003). Additional experimental data for  $\beta$ ,  $D_0$  and  $E_a$  are clearly needed to quantify the process, and to take into account the anisotropy of the orthorhombic crystal structure of olivine.

The crystals investigated during the course of this study are exceptionally large, and allowed a correct estimation of the size of the diffusion front. Hence, our results suggest that the pristine  $\delta^7\text{Li}$  values can be completely erased in the most common phenocrysts that are largely smaller, even in the case of fast cooled volcanics. The use of Li isotopes in crystals for tracking mantle heterogeneities should be seen with extreme caution. Furthermore, it could be proposed that the Li isotopic systematic in crystals can be used to evaluate the cooling rates of rocks, but unfortunately, the extremely fast diffusion of Li in crystals reduces considerably the interest of this tool for the solid Earth Geochemistry.

#### Acknowledgments:

*We thank X for the editorial handling and Xi to Xn for constructive reviews of this work. The valuable picrite collected during the FAMOUS expedition has been kindly provided by the Lithothèque of IFREMER. We gratefully acknowledge the Programme Dyeti and the Programme National de Planétologie (CNRS-INSU) for financial support. Denis Mangin, Michel Champenois and Claire Rollion-Bard are thanked for their help with SIMS analyses. This paper is dedicated to the memory of Daniel Bideau, for his friendship and discussions on the FAMOUS area.*

## REFERENCES

- Barrat J. A., Chaussidon M., Bohn M., Gillet P., Gopel C., and Lesourd M. (2005) Lithium behavior during cooling of a dry basalt: An ion-microprobe study of the lunar meteorite Northwest Africa 479 (NWA 479). *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5597-5609.
- Beck P., Barrat J. A., Chaussidon M., Gillet P., and Bohn M. (2004) Li isotopic variations in single pyroxenes from the Northwest Africa 480 shergottite (NWA 480): a record of degassing of Martian magmas? *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2925-2933.
- Beck P., Chaussidon M., Barrat J. A., Gillet P., and Bohn M. (2006) Diffusion induced Li isotopic fractionation during the cooling of magmatic rocks: The case of pyroxene phenocrysts from nakhlite meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4813-4825.
- Bougault H. and Hekinian R. (1974) Rift Valley in the Atlantic Ocean near 36°50'N: petrology and geochemistry of basaltic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **24**, 249-261.
- Bouman C., Elliott T., and Vroon P. Z. (2004) Lithium inputs to subduction zones. *Chem. Geol.* **212**, 59-79.
- Brenan J. M., Neroda E., Lundstrom C. C., Shaw H. F., Ryerson F. J., and Phinney D. L. (1998) Behaviour of boron, beryllium, and lithium during melting and crystallization: Constraints from mineral-melt partitioning experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2129-2141.
- Bryan, W. B. (1979) Regional Variation and Petrogenesis of Basalt Glasses from the FAMOUS Area, Mid-Atlantic Ridge. *J. Petrol.* **20**, 293-325.
- Bryant C. J., McCulloch M. T., and Bennett V. C. (2003) Impact of matrix effects on the accurate measurement of Li isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) under cold plasma conditions. *J. Anal. At. Spectrom.* **18**, 734-737.
- Chan L.-H. and Edmond J. M. (1988) Variation of lithium isotope composition in the marine environment: A preliminary report. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1711-1717.
- Chan L.-H., Edmond J. M., Thompson G., and Gillis K. (1992) Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* **108**, 151-160.
- Chan L.-H., Leeman W. P., and You C. F. (1999) Lithium isotopic composition of Central American Volcanic Arc lavas: implications for modification of subarc mantle by slab-derived fluids. *Chem. Geol.* **160**, 255-280.
- Chan L.-H. and Kastner M. (2000) Lithium isotopic compositions of pore fluids and sediments in the Costa Rica subduction zone: implications for fluid processes and sediment contribution to the arc volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **183**, 275-290.
- Chan L.-H., Alt J. C., and Teagle D. A. H. (2002) Lithium and lithium isotope profiles through the upper oceanic crust: a study of seawater-basalt exchange at ODP Sites 504B and 896A. *Earth Planet. Sci. Lett.* **201**, 187-201.
- Chan L.-H. and Frey F. A. (2003) Lithium isotope geochemistry of the Hawaiian plume: Results from the Hawaii Scientific Drilling Project and Koolau Volcano. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **4**, 8707.

- Channon M., Bell D.R., Hervig R.L., Buseck P.R. (2007) Isotopic composition of Li in the Allende meteorite. *Lunar Planet. Sci. Conf.* **38**, #1877.
- Chaussidon M., Robert F. (1998)  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  and  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  variations in chondrules from the Semarkona unequilibrated chondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, 577-589.
- Chaussidon M., Gounelle M. (2006) Irradiation processes in the early solar system. In: Lauretta D.S., McSween H.Y. (Eds), *Meteorites and the Early Solar System II*, University of Arizona Press, pp 323-339.
- Chaussidon M., Robert F., McKeegan K. D. (2006) Li and B isotopic variations in an Allende CAI: evidence for the in situ decay of short-lived  $^{10}\text{Be}$  and for the possible presence of the short-lived nuclide  $^7\text{Be}$  in the early solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 224-245.
- Coogan L. A., Kasemann S. A., and Chakraborty S. (2005) Rates of hydrothermal cooling of new oceanic upper crust derived from lithium-geospeedometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 415-424.
- Crank J. (1967) *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London, 414 pp.
- Decitre S., Deloule E., Reisberg L., James R., Agrinier P., and Mevel C. (2002) Behavior of Li and its isotopes during serpentinization of oceanic peridotites. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **3**.
- Decitre S., Buatier M., and James R. (2004) Li and Li isotopic composition of hydrothermally altered sediments at Middle Valley, Juan De Fuca. *Chem. Geol.* **211**, 363-373.
- Elliott T., Jeffcoate A., and Bouman C. (2004) The terrestrial Li isotope cycle: light-weight constraints on mantle convection. *Earth Planet. Sci. Lett.* **220**, 231-245.
- Elliott T., Thomas A., Jeffcoate A., and Niu Y. (2006) Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature* **443**, 565-568.
- Flesh G.D., Anderson A. R., and Svec H.J. (1973) A secondary isotopic standard for  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  determination. *Int. J. Mass Spectro. Ion Phys.* **12**, 265-272.
- Ford C. E., Russel D. G., Craven J. A., and Fisk M. R. (1983) Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe 2+, Ca and Mn. *J. Petrol.* **24**, 256-265.
- Giletti B. J. and Shanahan T. M. (1997) Alkali diffusion in plagioclase feldspar. *Chem. Geol.* **139**, 3-20.
- Gurenko A. A. and Schmincke H.-U. (2002) Orthopyroxene-bearing tholeiites of the Iblean Plateau (Sicily): constraints on magma origin and evolution from glass inclusions in olivine and orthopyroxene. *Chem. Geol.* **183**, 305-331.
- Gurenko A. A., Trumbull R. B., Thomas R., and Lindsay J. M. (2005) A Melt Inclusion Record of Volatiles, Trace Elements and Li-B Isotope Variations in a Single Magma System from the Plat Pays Volcanic Complex, Dominica, Lesser Antilles. *J. Petrol.* **46**, 2495-2526.
- Halama R., McDonough W. F., Rudnick R. L., Keller J., and Klaudius J. (2007) The Li isotopic composition of Oldoinyo Lengai: Nature of the mantle sources and lack of isotopic fractionation during carbonatite petrogenesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **254**, 77-89.

- Herd C. D. K., Treiman A. H., McKay G. A., and Shearer C. K. (2004) The behavior of Li and B during planetary basalt crystallization. *Am. Miner.* **89**, 832-840.
- Huh Y., Chan L.-H., Zhang L., and Edmond J. M. (1998) Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2039-2051.
- Huh Y., Chan L.-H., and Edmond J. M. (2001) Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Earth Planet. Sci. Lett.* **194**, 189-199.
- Jaeger J. C. (1961) The cooling of irregularly shaped igneous bodies. *Am. J. Sci.* **259**, 721-734.
- Jambon A. and Semet M. P. (1978) Lithium diffusion in silicate glasses of albite, orthoclase, and obsidian composition: An ion-microprobe determination. *Earth Planet. Sci. Lett.* **37**, 445-450.
- Jambon A. (1980) Isotopic fractionation: A kinetic model for crystals growing from magmatic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1373-1380.
- James R. H. and Palmer M. R. (2000) The lithium isotope composition of international rock standards. *Chem. Geol.* **166**, 319-326.
- Jeffcoate A. B., Elliott T., Thomas A., Bouman C. (2004) Precise, small sample size determination Li isotope of lithium isotopic compositions of geological reference materials and modern seawater by MC-ICP-MS. *Geostand. Geoanal. Res.* **28**, 161-172.
- Jeffcoate A. B., Elliott T., Kasemann S. A., Ionov D., Cooper K., and Brooker R. (2007) Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 202-218.
- Jones J. H. (2003) A Liquidus geothermometer for SNC, Lunar, and Eucritic magmas. *Lunar Planet. Sci.* **34**, #1130.
- Kamenetsky V. (1996) Methodology for the study of melt inclusions in Cr-spinel, and implications for parental melts of MORB from FAMOUS area. *Earth Planet. Sci. Lett.* **142**, 479-486.
- Kisakurek B., Widdowson M., and James R. H. (2004) Behavior of Li isotopes during continental weathering: the Bidar laterite profile, India. *Chem. Geol.* **212**, 27-44.
- Kobayashi K., Tanaka R., Moriguti T., Shimizu K., and Nakamura E. (2004) Lithium, boron, and lead isotope systematics of glass inclusions in olivines from Hawaiian lavas: evidence for recycled components in the Hawaiian plume. *Chem. Geol.* **212**, 143-161.
- Laubier M., Schiano P., Doucelance R., Ottolini L., and Laporte D. (2007) Olivine-hosted melt inclusions and melting processes beneath the FAMOUS zone (Mid-Atlantic Ridge). *Chem. Geol.* **240**, 129-150.
- Le Roex A. P., Erlank A. J., and Needham H. D. (1981) Geochemical and Mineralogical Evidence for the Occurrence of at Least Three Distinct Magma Types in the "Famous" Region. *Contrib. Mineral. Petrol.* **77**, 24-37.
- Lowry R. K., Reed S. J. B., Nolan J., Henderson P., and Long J. V. P. (1981) Lithium tracer-diffusion in an alkali-basaltic melt -- An ion-microprobe determination. *Earth Planet. Sci. Lett.* **53**, 36-40.
- Lundstrom C. C., Chaussidon M., Hsui A. T., Kelemen P., and Zimmerman M. (2005) Observations of Li isotopic variations in the Trinity Ophiolite: Evidence for isotopic

- fractionation by diffusion during mantle melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 735-751.
- Magna T., Wiechert U., and Halliday A. N. (2006) New constraints on the lithium isotope compositions of the Moon and terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **243**, 336-353.
- McDonough W. F., Teng F. Z., Tomascak P. B., Ash R. D., Grossman J. N., and Rudnick, R. L. (2003) Lithium isotopic composition of Chondritic meteorites. *Lunar Planet. Sci.* **34**, #1931.
- Moriguti T. and Nakamura E. (1998) High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples. *Chem. Geol.* **145**, 91-104.
- Moriguti T., Shibata T., and Nakamura E. (2004) Lithium, boron and lead isotope and trace element systematics of Quaternary basaltic volcanic rocks in northeastern Japan: mineralogical controls on slab-derived fluid composition. *Chem. Geol.* **212**, 81-100.
- Nishio Y., Nakai S., Kogiso T., Barszczus H.G. (2005) Lithium, strontium, and neodymium isotopic compositions of oceanic island basalts in the Polynesian region: constraints on a Polynesian HIMU origin. *Geochem. J.* **39**, 91-103.
- Nishio Y., Nakai S. I., Ishii T., and Sano Y. (2007) Isotope systematics of Li, Sr, Nd, and volatiles in Indian Ocean MORBs of the Rodrigues Triple Junction: Constraints on the origin of the DUPAL anomaly. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 745-759.
- Parkinson I. J., Hammond S. J., James R. H., and Rogers N. W. (2007) High-temperature lithium isotope fractionation: Insights from lithium isotope diffusion in magmatic systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* **257**, 609-621.
- Pistiner J. S. and Henderson G. M. (2003) Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 327-339.
- Richter F. M., Liang Y., and Davis A. M. (1999) Isotope fractionation by diffusion in molten oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2853-2861.
- Richter F. M., Davis A. M., DePaolo D. J., and Watson E. B. (2003) Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3905-3923.
- Seitz H.-M., Brey G. P., Weyer S., Durali S., Ott U., Munker C., and Mezger K. (2006) Lithium isotope compositions of Martian and lunar reservoirs. *Earth Planet. Sci. Lett.* **245**, 6-18.
- Seyfried W. E., Chen X., and Chan L.-H. (1998) Trace element mobility and lithium isotope exchange during hydrothermal alteration of seafloor weathered basalt: An experimental study at 350°C, 500 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 949-960.
- Schwarcz H.P., Agyei E.K., McMullen C.C. (1969) Boron isotopic fractionation during clay adsorption from seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **6**, 1-5.
- Spivack A.J., Edmond J.M. (1987) Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1033-1043.
- Teng F. Z., McDonough W. F., Rudnick R. L., Dalpe C., Tomascak P. B., Chappell B. W., and Gao S. (2004) Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4167-4178.

- Teng F.-Z., McDonough W. F., Rudnick R. L., and Walker R. J. (2006) Diffusion-driven extreme lithium isotopic fractionation in country rocks of the Tin Mountain pegmatite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **243**, 701-710.
- Tomascak P. B., Tera F., Helz R. T., and Walker R. J. (1999) The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: new measurements by multicollector sector ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 907-910.
- Tomascak P. B. (2004) Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the Earth and planetary sciences. In: Johnson CM, Beard BA, and Albarede F (eds) *Geochemistry of Non-Traditional Isotope Systems, Min Soc Amer Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **55**, 153-195.
- Treiman A. H., Musselwhite D. S., Herd C. D. K., and Shearer J. C. K. (2006) Light lithophile elements in pyroxenes of Northwest Africa (NWA) 817 and other Martian meteorites: Implications for water in Martian magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2919-2934.
- Vigier N., Decarreau A., Millot R., Carignan J., Petit S., France-Lanord C. (2006) Quantifying the isotopic fractionation of lithium during clay formation at various temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, A673 (abstract).
- You C. F., Castillo P. R., Gieskes J. M., Chan L.-H., and Spivack A. J. (1996) Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **140**, 41-52.
- Zack T., Tomascak P. B., Rudnick R. L., Dalpe C., and McDonough W. F. (2003) Extremely light Li in orogenic eclogites: The role of isotope fractionation during dehydration in subducted oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **208**, 279-290.
- Zanetti A., Tiepolo M., Oberti R., and Vannucci R. (2004) Trace element partitioning in olivine: modeling of a complete data set from a synthetic hydrous basanite melt. *Lithos* **75** 39-54.



# 4

## **4. Géochimie des MORB du Pacifique Sud.**





## 4. Géochimie des MORB du Pacifique Sud.

### 4.1 PRESENTATION DE LA CAMPAGNE PACANTARCTIC2.

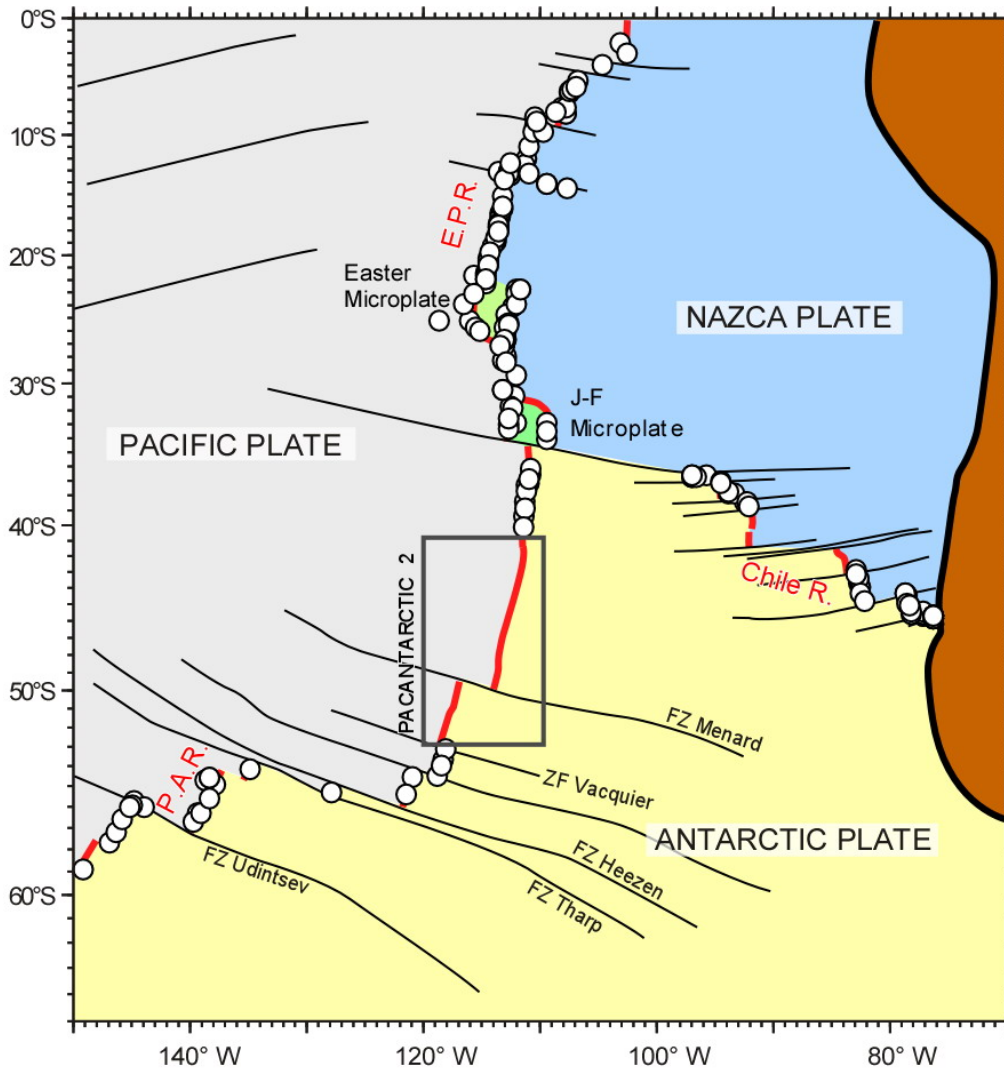
#### 4.1.1 OBJECTIFS ET THEMES SCIENTIFIQUES DE LA CAMPAGNE.

La campagne PACANTARCTIC 2 (PAC2) propose l'étude géochimique et géophysique de la dorsale Pacifique-Antarctique (Pacific-Antarctic Ridge : PAR) entre 53°S et 39°S. Cette section de dorsale rapide est l'une des dernières à n'avoir jamais été échantillonnée (Fig. 4.1). La zone d'étude couvre 1300 km de dorsale de part et d'autre de la zone de fracture Ménard. La zone PAC2 est comprise entre la section de dorsale échantillonnée lors de la campagne Westward en 1994 (Chef de mission : P. Castillo et P. Lonsdale) et celle étudiée lors de la campagne Sonne 100 en 1995 (Chef de mission C. Devey).

##### 4.1.1.1 Deux grands domaines géochimiques dans le Pacifique.

Les données de la campagne PACANTARCTIC (PAC1) (1996, chef de mission L. Géli, H. Bougault), complétées par les données de la littérature, ont permis de mettre en évidence l'existence d'une division géochimique et géophysique du manteau Pacifique à la latitude de la microplaque de l'île de Pâques (Vlastélic et al., 1999). Ces deux grandes provinces mantelliques ont été identifiées par leur signal isotopique Sr-Nd-Pb, ainsi que par le profil bathymétrique le long de la dorsale Pacifique. Les caractéristiques isotopiques distinctes de ces deux domaines géochimiques suggèrent qu'ils ont été séparés il y a longtemps et que chacun d'eux a eu sa propre histoire convective impliquant différentes quantités de résidu de fusion et de composants recyclés. Leur frontière, située à 25°S, se trouve dans la prolongation Est du superplume Pacifique. Cette grande zone de remontée de manteau profond pourrait être à l'origine de la séparation et de l'isolement des deux domaines mantelliques du Pacifique (Vlastélic et al., 1999). Toutefois, ces interprétations sont basées sur un échantillonnage incomplet de la dorsale Pacifique. L'un des objectifs de PAC2 a donc

été de compléter l'échantillonnage de la ride pour tester l'hypothèse proposée par Vlastélic et al. (1999).



**Figure 4.1 :** Localisation de la campagne PAC2. Les symboles ronds représentent les échantillons déjà récoltés le long des dorsales dans le Pacifique, avant la campagne PAC 2.

#### 4.1.1.2 Segmentation géochimique et géologique de la dorsale.

La zone d'étude de PAC2 est située loin de l'influence de tout point chaud. Il s'agit donc d'une région très favorable pour étudier la variabilité géochimique du manteau supérieur lorsqu'il n'est pas « pollué ». Au sud de notre zone d'étude, la campagne PACANTARCTIC 1 a permis de révéler l'étroite relation entre la segmentation de la dorsale et les variations géochimiques le long de l'axe (Vlastélic et al., 1998). Ces variations régulières définissent une longueur d'onde de 700 à 1000 km. L'extrémité des segments est caractérisée par une composition géochimique enrichie en éléments incompatibles avec un rapport  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$

plus grand et des rapports isotopiques du Sr plus élevés (Vlastélic et al., 1998) que dans la partie centrale des segments. Ces résultats suggèrent un effet de bord froid des zones de fractures (TFE – Transform Fault Effect) qui semble de plus en plus prononcé avec l'augmentation du taux d'ouverture de la dorsale vers le Nord. On peut donc légitimement se poser la question de la segmentation géochimique de la dorsale Pacifique-Antarctique dans la zone d'étude de la campagne PAC2.

#### 4.1.1.3 *Volcanisme intraplaque autour d'une zone de fracture : la naissance d'une microplaque ?*

Un autre objectif de la campagne PAC2 est de déterminer l'origine du volcanisme intraplaque qui est situé à proximité de la zone de fracture Ménard, ainsi qu'au Nord de la zone d'étude. Ces alignements de volcans repérés par la bathymétrie prédite ne sont pas tout à fait parallèles aux mouvements de la Plaque Pacifique et ne peuvent donc pas être le résultat d'un volcanisme de point chaud. Ces structures peuvent être comparées à la ride Hollister, étudiée lors de la campagne PACANTARCTIC 1 et dont la genèse résulte d'une réorganisation cinématique (Géli et al., 1998). Ces réorganisations sont capables d'engendrer des rides volcaniques en déformant la plaque. C'est lors de ces réajustements cinématiques que des microplaques tectoniques peuvent être formées au niveau de la dorsale et ainsi faire disparaître une zone de fracture. Les structures volcaniques intraplaques présentes autour de la zone de fracture Ménard pourraient donc être les manifestations de la naissance d'une microplaque. Les résultats de cette problématique ne seront pas abordés dans cette thèse.

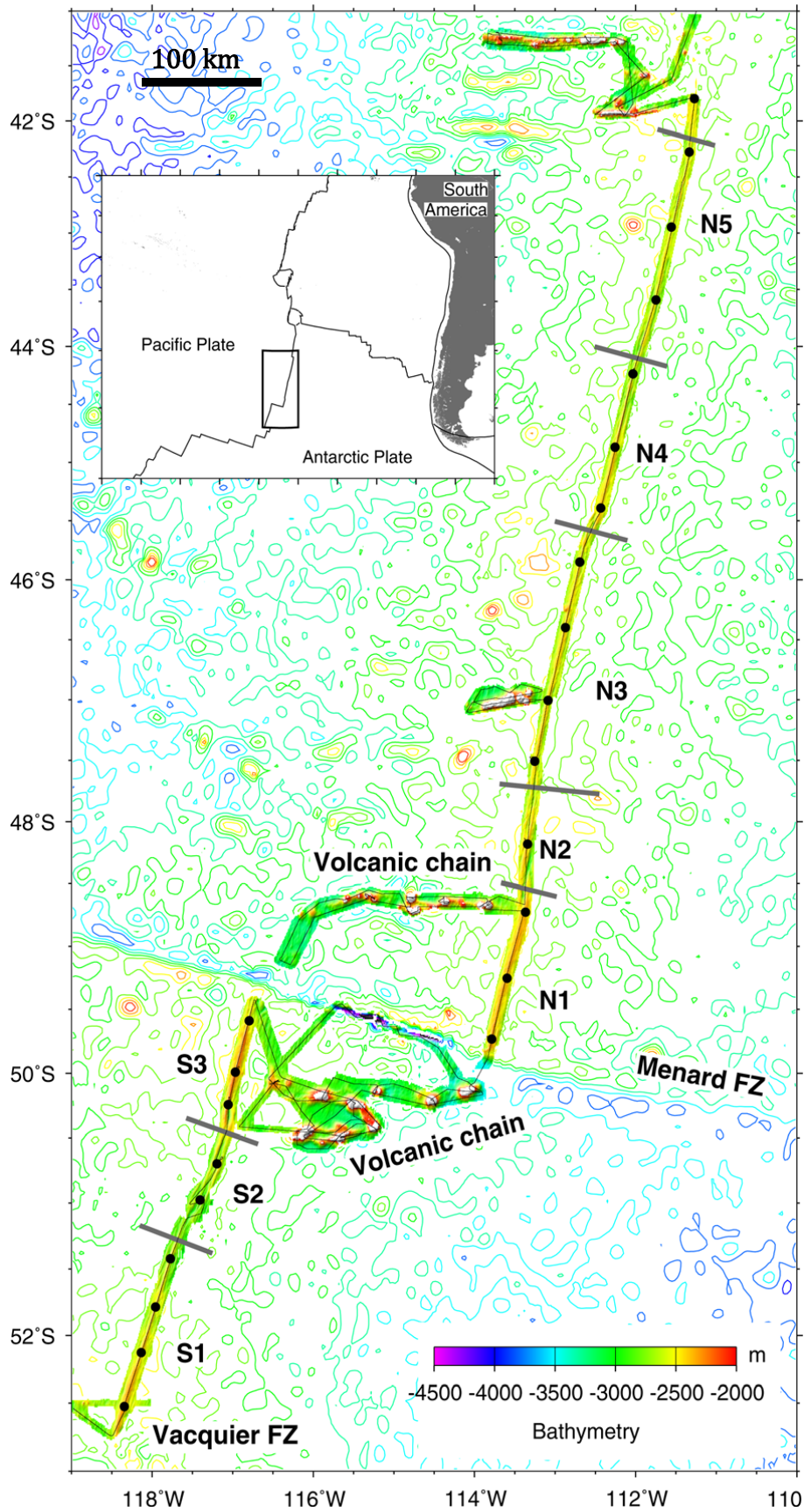
### 4.1.2 LES RESULTATS DE LA MISSION PACANTARCTIC 2.

La campagne PAC2 a été réalisée à bord du N/O L'Atalante, du 17/12/2004 (Talcahuano, Chili) au 17/01/2005 (Ile de Pâques, Chili). Pendant toute la durée de la campagne, la cartographie du plancher océanique a été levée grâce à l'utilisation d'un sondeur multifaisceaux SIMRAD EM12 (Fig. 4.2). La précision relative de ce système est de 0,5% ce qui correspond à  $\approx \pm 10$  m pour le sommet de la dorsale dans la zone d'étude. A cette profondeur, ce sondeur permet de couvrir une bande de 14 à 16 km de large. L'anomalie gravimétrique a été enregistrée pendant la campagne en utilisant un gravimètre Lockheed Martin BGM5 dont la sensibilité varie entre 0,4 et 1,6 mGal en

fonction de l'état de la mer. Un magnétomètre à proton SeaSPY complète la liste des instruments géophysiques qui ont été utilisés lors de la mission.

L'axe de la dorsale est segmenté par une discontinuité de 1<sup>er</sup> ordre localisée à 50°S, la faille transformante Ménard (FT Ménard), qui produit un décalage dextre de l'axe de la dorsale. La segmentation de 2<sup>ème</sup> ordre a été révélée par la cartographie réalisée pendant la campagne. Elle se manifeste par la présence de discontinuités non-transformantes de l'axe magmatique appelées OSC (Overlapping Spreading Center). Trois segments ont été étudiés au sud de la FT Ménard (nommés S1 à S3, du sud vers le nord) ainsi que 6 segments au nord (nommés N1 à N6, du sud vers le nord). Leur longueur varie de 100 à 260 km (Fig. 4.2). La morphologie de l'axe est typique des dorsales rapides et varie depuis une forme en crête de 2 km de large jusqu'à un dôme arrondi de 12 km de large (Fig. 2 de Klingelhöfer et al., 2006 en annexe). Au sein d'un segment de 2<sup>ème</sup> ordre, la dorsale est toujours plus large au centre qu'aux extrémités. La morphologie de la dorsale peut être quantifiée par un paramètre numérique : la surface de la section transverse (cross-sectional area). Ce paramètre correspond à la surface de la section transverse de la ride se trouvant au dessus de la profondeur de référence de la croûte océanique de 0,5 Ma (Mueller et al., 1997) (2750 m dans notre zone d'étude). Ce paramètre est un bon marqueur de l'intensité de l'apport magmatique au niveau de la dorsale (Sheirer et Macdonald, 1993).

Sur les 43 dragages tentés durant la campagne PAC2, seulement 2 se sont soldés par des échecs (DR10 remontée vide et DR40 perdue sur le fond). 24 de ces dragages ont été réalisés le long de l'axe de la dorsale et 19 sur les volcans hors-axe. Les dragages à l'axe ont été effectués le plus régulièrement possible pour que chaque segment soit échantillonné (jusqu'à 4 dragues par segment).



**Figure 4.2:** Carte bathymétrique réalisée lors de la campagne (Klingelhofer et al., 2006). La position des dragages le long de l'axe est indiquée par des points noirs.

Les échantillons récoltés correspondent le plus souvent à des basaltes aphyriques sous forme de pillow-lava qui ne présentent pas de traces d'altération. Une bordure vitreuse parfois très épaisse (jusqu'à 2 cm) est conservée sur la plupart des échantillons. Dans chaque drague, au moins un échantillon a été sélectionné pour être analysé (tableau 4.1).

**Tableau 4.1** : liste des différents types d'analyses réalisées sur les échantillons de la campagne PAC2

Type d'analyse	Technique	Instrument	Analyse réalisée par	Méthode utilisée
Eléments majeurs	ICP-AES	Jobin Yvon	Cédric Hamelin et Joseph Cotten	Cotten et al., 1995
Eléments en traces	ICP-MS	Thermo Element2	Cédric Hamelin et Jean-Alix Barrat	Barrat et al., 2007
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	TIMS	Finnigan MAT261*	Cédric Hamelin et Laure Dosso	Dosso et al., 1993
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	TIMS	Finnigan MAT261*	Cédric Hamelin et Laure Dosso	Dosso et al., 1993
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ...	TIMS	Finnigan MAT261*	Laure Dosso	Ishizuka et al., 2003
$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	MC-ICP-MS	Nu Plasma	Barry Hanan	Blichert-Toft et al., 1997
$^3\text{He}/^4\text{He}$	noble gas MS	ARESIBOII	Manuel Moreira	Moreira et al., 2008

\**mis à jour par spectromat*

## 4.2 INTEGRATION DES DONNEES DE PAC2 DANS LES VARIATIONS GEOCHIMIQUES A L'ECHELLE DU PACIFIQUE.

### 4.2.1 VARIABILITE DES MORB.

Pour les systèmes isotopiques radiogéniques classiques (Sr, Nd, Pb et Hf), la variabilité des MORB est largement supérieure à l'erreur analytique. Le processus de mélange mécanique lors de la convection du manteau supérieur n'est donc pas suffisant pour homogénéiser totalement ce réservoir. Deux types de variations géochimiques peuvent être reconnus le long des dorsales :

(1) Dans les zones d'interaction entre les dorsales et les points chauds, la composition isotopique des laves récoltées à l'axe de la ride est fortement perturbée. L'influence d'un point chaud sur la signature géochimique d'une dorsale peut s'étendre sur plusieurs centaines de kilomètres (Schilling, 1985 ; Schilling, 1991 ; Schilling et al., 2003).

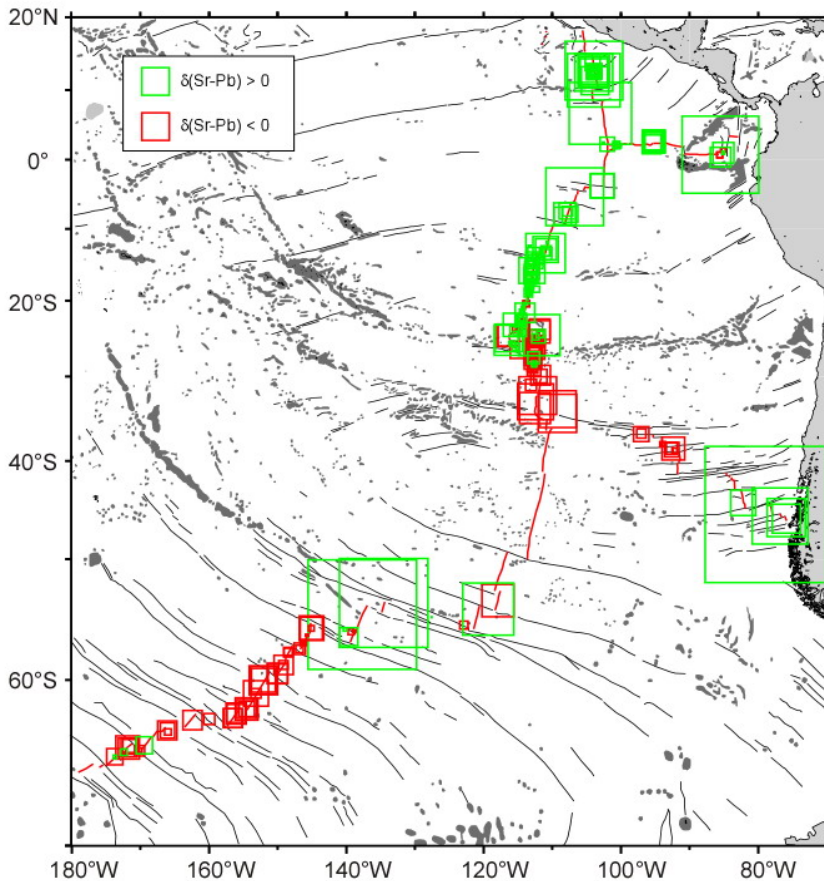
(2) Une partie des variations des caractéristiques géochimiques des MORB peut être attribuée à l'existence de grandes provinces mantelliques. Un des exemples les plus connus est « l'anomalie DUPAL » dans l'océan Indien (Dupré et Allègre, 1983 ; Hamelin et al., 1986, Meyzen et al., 2007). Les caractéristiques géochimiques distinctes de chacune de ces provinces mantelliques reflètent des histoires convectives séparées, chacune incluant des proportions différentes de résidus de fusion et de composants recyclés d'origines variées.

### 4.2.2 LES HETEROGENEITES GEOCHIMIQUES RECONNUES DANS LE PACIFIQUE SUD.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.1.1.1, les données géochimiques de PAC1 ont permis de révéler des signatures isotopiques légèrement différentes au Nord et au Sud de la latitude de l'île de Pâques (Vlastélic et al., 1999). Comparée à la région au nord de 25°S, la partie sud de la dorsale est caractérisée par des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  plus faibles et des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  plus élevés. Cela suggère une pollution des MORB par un composant HIMU pour le domaine sud Pacifique et EM (Enriched Mantle) pour le domaine nord (Vlastélic et al., 1999). Ces différences géochimiques sont particulièrement bien mises en évidence sur une carte grâce aux paramètres  $\delta(\text{Sr-Pb})$  (Fig. 4.3) et  $\delta(\text{Nd-Sr})$ . Ceux-ci représentent l'écart entre un point et les lignes de références du Pacifique dans les



diagrammes isotopiques Sr-Pb et Nd-Sr respectivement. Par exemple, un point en dessous de ces droites dans les diagrammes Sr-Pb et Nd-Sr sera d'affinité HIMU et aura donc des  $\delta(\text{Sr-Pb})$  et  $\delta(\text{Nd-Sr})$  négatifs. L'existence de ces deux provinces mantelliques dans le Pacifique est confirmée par l'observation d'un changement dans la profondeur moyenne de la ride de chaque côté de cette frontière.



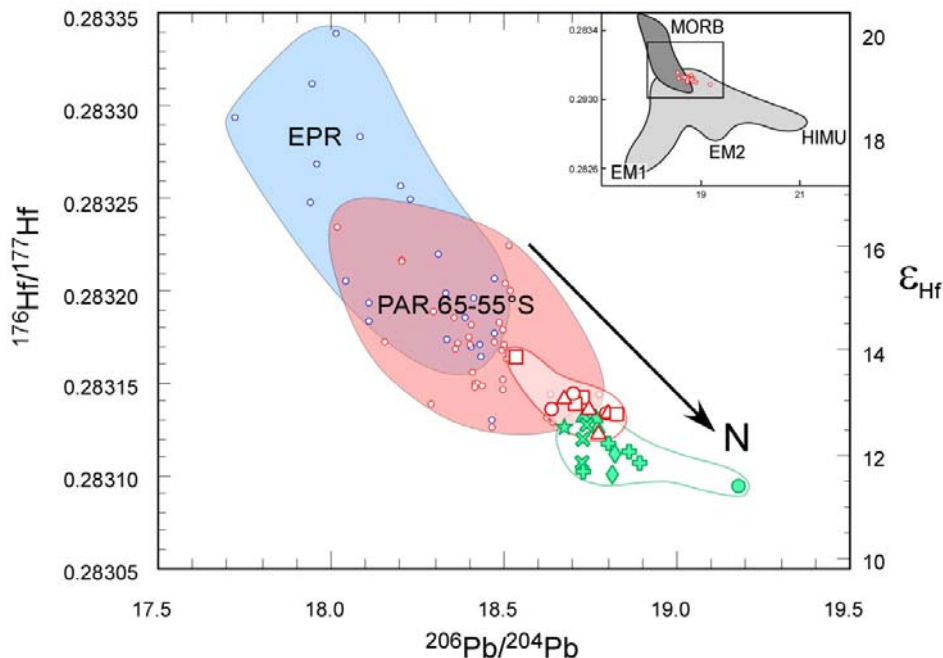
**Figure 4.3:** Extension des deux domaines mantelliques du Pacifique Sud illustré par le  $\delta(\text{Sr-Pb})$  (modifiée d'après Vlastélic et al., 1999).

En complément de cette variation géochimique à grande échelle, quelques hétérogénéités dues à des zones d'interactions entre points chauds et dorsales ont été reconnues dans le Pacifique Sud. Les échantillons de la ride de Hollister ont permis de mettre en évidence un début d'interaction entre la dorsale Pacifique-Antarctique et le point chaud de Louisville (Vlastélic et Dosso, 2005). A son extrémité nord, cette même dorsale est recoupée par le point chaud de Fondation (Maia et al., 2000). Le long de la dorsale Pacifique-Nazca, deux points chauds ont été reconnus : celui de l'île de Pâques (Bonatti et al., 1977) et celui de 17°S (Kurz et al., 2005).

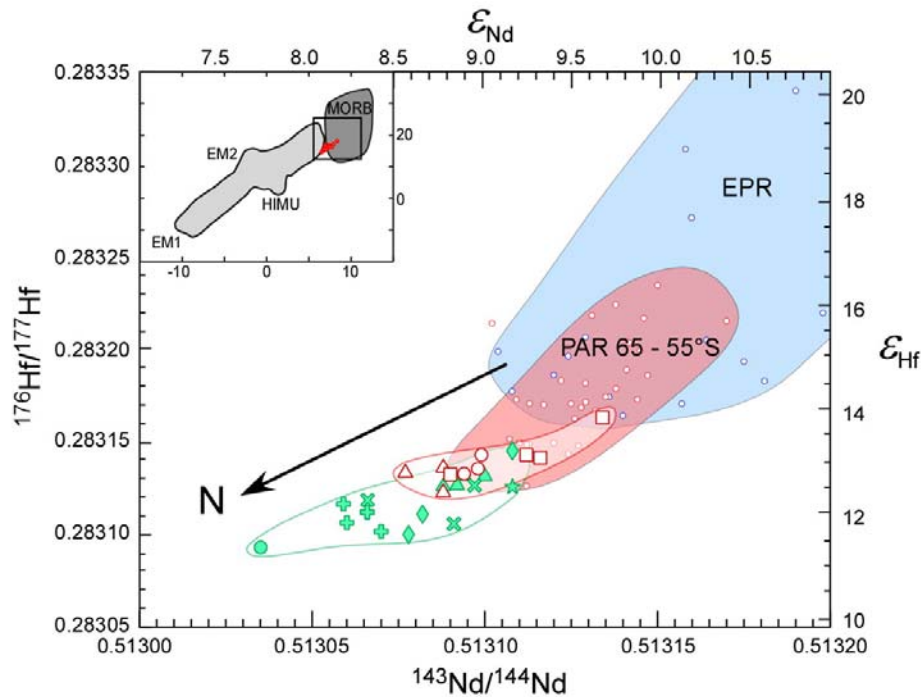
### 4.2.3 LE PROFIL GEOCHIMIQUE AU TRAVERS DU MANTEAU DU PACIFIQUE SUD.

Les échantillons collectés lors de la campagne PAC2 viennent compléter la base de données des MORB du Pacifique. Grâce à ces nouvelles données, on peut réaliser pour la première fois un profil géochimique continu le long des dorsales Pacifique-Antarctique et Pacifique-Nazca depuis 70°S jusqu'à 10°S (Fig. 4.1).

Dans un diagramme isotopique Nd-Sr, les nouvelles données se placent bien dans le domaine sud Pacifique en dessous de la ligne de référence (Fig. 4.14). Les diagrammes isotopiques binaires (Fig. 4.14, 4.4 et 4.5) permettent de constater que les échantillons de PAC2 étendent le champ de la PAR 66-53°S vers des valeurs plus radiogéniques en Sr (0,70264), en Pb (19,2) et moins radiogéniques en Nd (0,51306), en Hf (0,28309). Le long de la dorsale Pacifique-Antarctique, il y a donc une variation géochimique progressive du sud vers le nord, vers des compositions isotopiques dites plus « enrichies » (fractionnement élémentaire père/fils avec enrichissement de l'élément le plus incompatible). Sur ces diagrammes binaires, les MORB de l'EPR qui se trouvent encore plus au nord ne prolongent pas cette tendance.



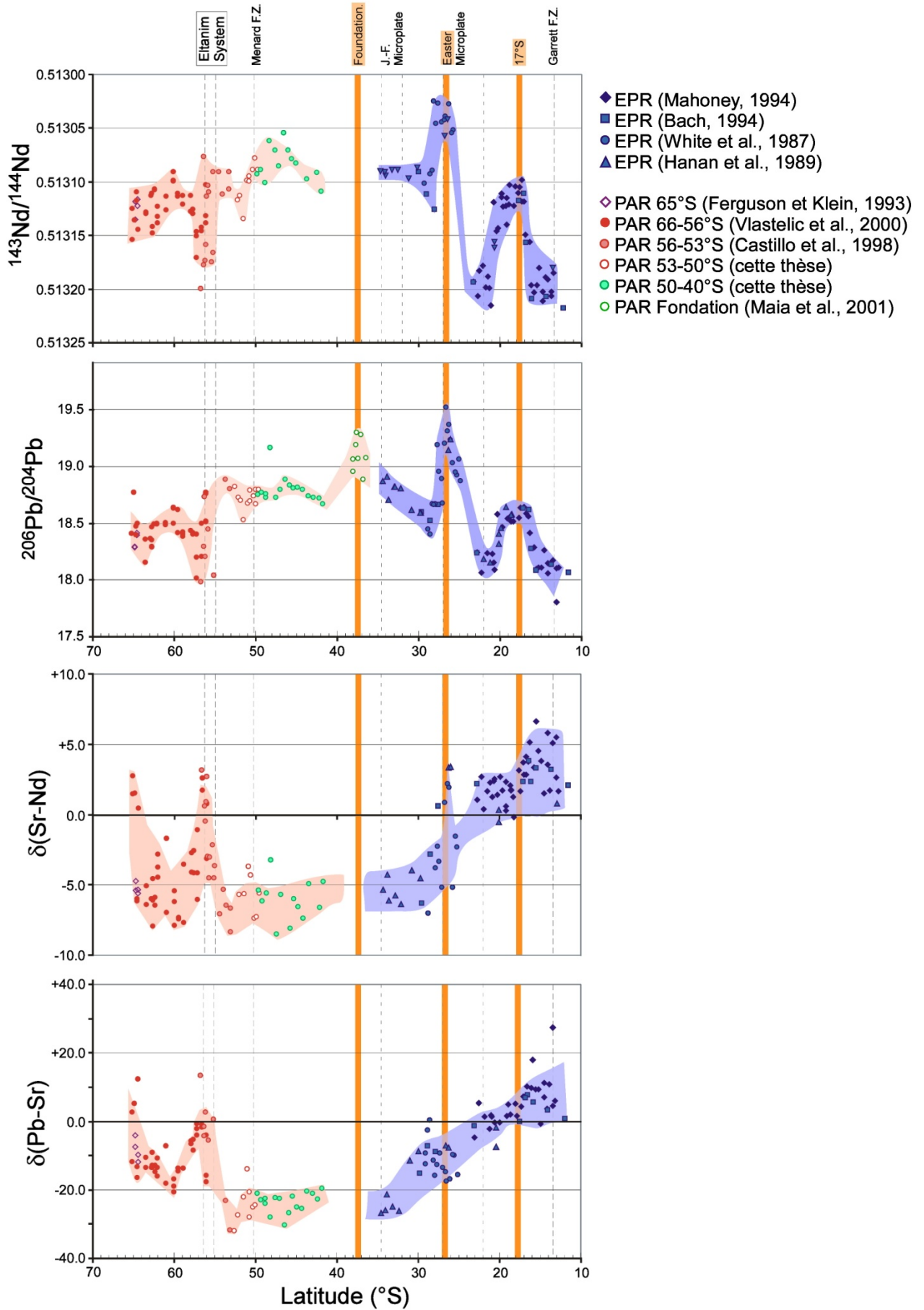
**Figure 4.4:** Diagramme Hf-Pb pour les données du Pacifique Sud, les symboles pour les échantillons de PAC2 sont les mêmes que pour les figures de l'article §4.2.1.



**Figure 4.5:** Diagramme Hf-Nd pour les données du Pacifique Sud, les symboles pour les échantillons de PAC2 sont les mêmes que pour les figures de l'article §4.2.1.

Les dorsales Pacifique étant grossièrement orientées N-S, une représentation des variations isotopiques en fonction de la latitude va nous permettre d'obtenir un profil géochimique du Pacifique Sud (Fig. 4.6).

Les variations de composition isotopique du Pb et du Nd dans les laves le long du profil permettent de bien mettre en évidence les interactions entre les différents points chauds et la dorsale Pacifique. En effet aux latitudes de Fondation, de l'île de Pâques et de 17°S, on peut observer de grandes variations isotopiques (Fig. 4.6). Il est intéressant de noter que l'interaction naissante entre le point chaud de Louisville et la dorsale PAR ne semble pas avoir d'influence significative sur la composition isotopique des laves récoltées à l'axe. L'influence géochimique des trois autres points chauds est caractérisée par des valeurs systématiquement plus élevées en  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et plus basses en  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  que les MORB environnants. Les perturbations liées aux points chauds ont une extension géographique de 300 à 450 km de large.



**Figure 4.6:** Profil géochimique du manteau Pacifique Sud tel qu'échantillonné par les basaltes de la dorsale PAR (en rose) et EPR (en bleu). (L'axe du  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  a été inversé)

Superposé aux variations dues aux points chauds, l'ensemble des profils isotopiques (Fig. 4.6) montre une variation en forme de cloche à l'échelle du Pacifique Sud. Les variations des rapports isotopiques du Sr, Hf et He qui ne sont pas illustrées ici, confirment cette observation. Cette hétérogénéité à grande échelle présente une amplitude comparable aux perturbations initiées par les points chauds mais avec une longueur d'onde bien plus grande. L'extremum d'amplitude de cette variation se trouve aux environs de la latitude de la microplaque Juan-Fernandez et du point chaud de Fondation (35-38°S). Cet extremum est caractérisé par une composition isotopique « enrichie » (plus radiogénique en Sr et Pb, moins radiogénique en Nd et Hf). Si l'on s'intéresse aux variations de  $\delta(\text{Sr-Pb})$  et  $\delta(\text{Nd-Sr})$  le long de l'axe, on constate que la variation de grande longueur d'onde est conservée par ces paramètres. Ce profil géochimique le long des dorsales PAR et EPR remet en cause l'idée de deux domaines Pacifique séparés par une limite abrupte à la latitude de l'île de Pâques.

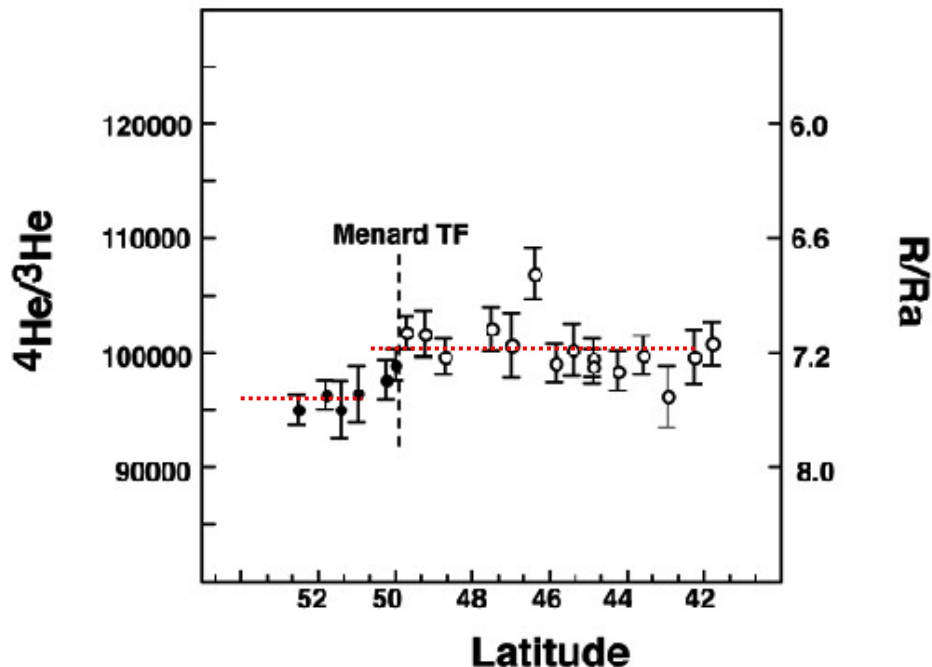
### **4.3 ECHELLES IMBRIQUEES DE SEGMENTATION GEOCHIMIQUE LE LONG DE LA ZONE D'ETUDE.**

Les éléments majeurs et en trace, ainsi que les rapports isotopiques du Sr et du Nd dans les basaltes collectés lors de la mission PAC2, révèlent de faibles mais cohérentes variations géochimiques. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.1.2, cette partie de la dorsale peut être divisée en 2 sections de 1<sup>er</sup> ordre qui sont limitées par la FT Ménard. Ces 2 sections pouvant elles-mêmes être divisées en segments de 2<sup>ème</sup> ordre, limités par des OSC. Les variations géochimiques sont intimement liées aux différentes discontinuités de l'axe de la dorsale Pacifique-Antarctique comme décrit ci-dessous.

#### **4.3.1 SEGMENTATION DE 1<sup>ER</sup> ORDRE.**

La FT Ménard est un des traits géologiques les plus marquants de la zone d'étude. On peut alors se demander quelle est son incidence sur la géochimie. Dans le diagramme Nd-Sr (Fig. 4.14), les données PAC2 définissent un champ allongé, sub-parallèle au champ de l'EPR et à la droite de référence établie par Vlastélic et al. (1999). Dans ce type de représentation, les échantillons provenant du sud de la FT Ménard ont des rapports moins radiogéniques en Sr (et plus radiogéniques en Nd) par rapport à ceux observés sur les

échantillons situés au nord de la FT. On peut alors représenter les échantillons sous forme de deux champs différents qui se recouvrent partiellement. On peut également souligner la différence géochimique entre le sud et le nord de la FT Ménard sur un graphique de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en fonction du rapport  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ . Les échantillons situés de chaque côté de la FT Ménard définissent alors des droites subparallèles (Fig. 4.15). Des régressions linéaires au travers de chacune de ces corrélations donnent d'excellents coefficients de régression  $r$ : 0,96 pour la partie sud de la ride et 0,84 pour le nord. Pour une valeur donnée de  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ , les échantillons prélevés au nord de la FT Ménard présentent systématiquement des valeurs isotopiques de Sr plus radiogéniques. Il faut donc envisager l'existence de deux réservoirs mantelliques légèrement différents de chaque côté de la faille transformante. Cette hypothèse est corroborée par les compositions isotopiques de l'He, légèrement différentes de chaque côté de la faille transformante (Fig. 4.7, Moreira et al., 2008). Les calculs basés sur cette différence suggèrent une histoire distincte, pour ces deux manteaux, depuis au moins 500 Ma (Moreira et al., 2008). Cet âge est supérieur au temps de fonctionnement de la FT Ménard. La transformante permet donc de mettre en relation deux réservoirs mantelliques distincts.



**Figure 4.7 :** Variation de la composition isotopique de l'He le long de l'axe de la dorsale (Moreira et al., 2008).

### 4.3.2 SEGMENTATION DE 2<sup>ÈME</sup> ORDRE.

A l'exception des deux segments anormaux S2 et N2 qui se trouvent à l'intersection de l'axe de la dorsale et des alignements volcaniques hors-axe, les segments de 2<sup>ème</sup> ordre ont tous une longueur très comparable (~200km). Les variations géochimiques intra-segment sont limitées mais sont cohérentes entre les rapports d'éléments en traces (La/Sm)<sub>N</sub> et les différents rapports isotopiques (Fig. 4.12 et 4.15). Cette observation suggère que ces variations géochimiques sont réelles et liées à des hétérogénéités dans la source des basaltes. Les systèmes isotopiques du Pb et de l'Hf, qui ne sont pas présentés dans l'article (§ 4.3.3), ont un comportement en accord avec ces observations. Les échantillons les plus appauvris en éléments en trace, les moins radiogéniques en Sr et les plus radiogéniques en Nd, se trouvent systématiquement à l'extrémité des segments, à proximité des OSC (Fig. 4.12). Les variations intra-segment sont corrélées avec l'évolution morphologique de la dorsale le long de l'axe, comme cela est exprimé par la relation entre l'aire de la section transverse de dorsale et l'enrichissement des laves en éléments incompatibles (Fig. 4.13). Ces résultats suggèrent que les magmas les plus enrichis sont mis en place préférentiellement au centre des segments, là où l'apport de magma est le plus fort. Des observations similaires ont déjà été rapportées par Batiza (1996) mais les variations des paramètres géophysiques le long de l'axe (profondeur, cross-sectional area...) n'étaient pas aussi bien corrélées avec les rapports d'éléments en traces. De plus, ce type de covariation n'était pas validé par des variations isotopiques cohérentes (Prinzhofer et al., 1989; Karsten et al., 1990 ; Michael et al., 1994).

### 4.3.3 ARTICLE SOUMIS A G3.

# Scales of geochemical segmentation along the Pacific-Antarctic Ridge between 41 and 53°S

Cédric Hamelin <sup>a</sup>, Laure Dosso <sup>b</sup>, Barry Hanan<sup>c</sup>, Jean-Alix Barrat <sup>a</sup>,  
Frauke Klingelhöfer<sup>c</sup>, Hélène Ondréas<sup>d</sup>

<sup>a</sup> I.U.E.M., U.B.O., Place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané, France,

[cedric.hamelin@sdt.univ-brest.fr](mailto:cedric.hamelin@sdt.univ-brest.fr), [barrat@univ-brest.fr](mailto:barrat@univ-brest.fr)

<sup>b</sup> Centre National de la Recherche Scientifique, UMR 6538, IFREMER, BP70, 29280 Plouzané, France,

[laure.dosso@univ-brest.fr](mailto:laure.dosso@univ-brest.fr)

<sup>c</sup> Department of Geological Sciences, S.D.S.U., 5500 Campanile Drive, San Diego, CA 92182-1020, U.S.A.,

[bhanan@mail.sdsu.edu](mailto:bhanan@mail.sdsu.edu)

<sup>d</sup> Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer, BP70, 29280 Plouzané, France,

[helene.ondreas@ifremer.fr](mailto:helene.ondreas@ifremer.fr)

Submitted to G3



## ABSTRACT

Major, trace element and Nd-Sr isotope data in basalts collected along the Pacific Antarctic ridge axis between 53 and 41°S, far from any hotspot influence, reveal tight coherent geochemical variations within the depleted mantle. All samples are located within the global MORB field and below the Pacific reference line defining the two mantle domains limited by the Easter microplate (*Vlastélic et al., Nature 399, 1999, 345-350*). The data extend the PAR 66-53°S data field towards more radiogenic Sr (0.70264) and less radiogenic Nd (0.51306) values. Anomalous geochemical features along this ridge section are linked to the atypical morphology of two segments. Excluding these two segments, the along ridge geochemical variability illustrates the mantle heterogeneity at different scales. It is closely related to the morphological segmentation of the ridge. Two contrasting types of ridge discontinuities are superimposed: (i) the first scale, defined by the Menard transform fault and (ii) the second-order segmentation, limited by overlapping spreading centers. The geochemical data are interpreted in terms of mantle heterogeneities related to the rigid or non-rigid character of the ridge discontinuities.

*Keywords: Pacific Antarctic ridge segmentation, Sr-Nd isotopes, mantle heterogeneity.*

---

## 1. INTRODUCTION

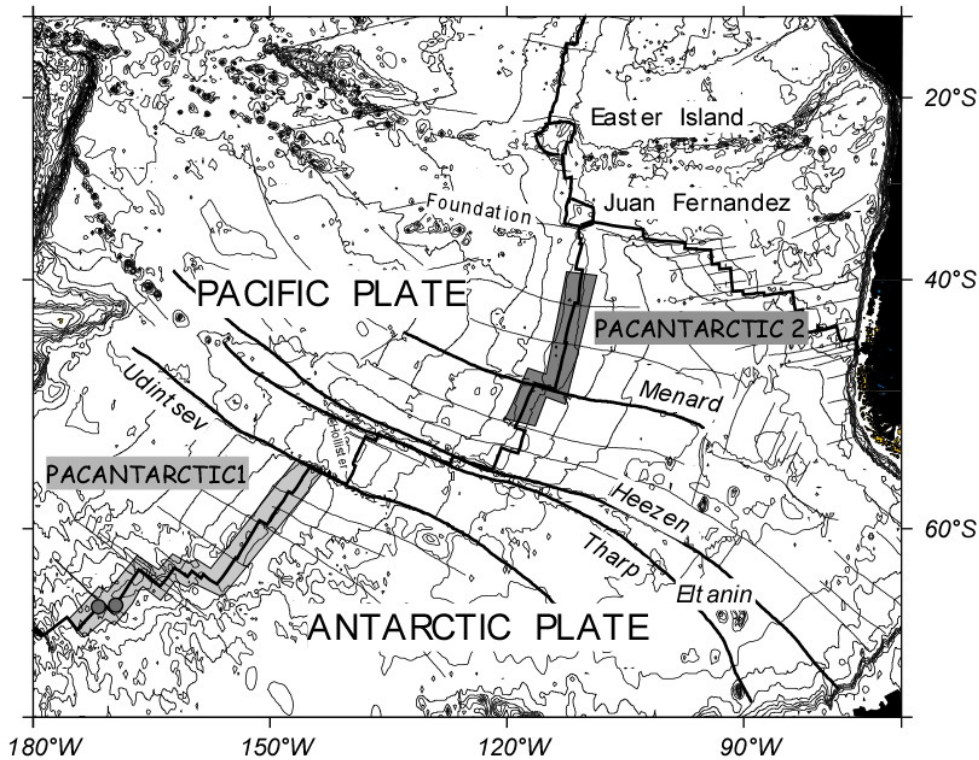
The geochemical morphology of a ridge is the description of its geochemical features in relation with its physical parameters given by geophysical, morphological, structural and more generally, geological studies. The geochemical features are described using major and trace element concentrations together with isotopic measurements as tools (cf pioneering work of Schilling, 1973). Given that basalts erupted at ridges (Mid-Ocean Ridge Basalts, MORB) are thought to derive from the depleted mantle, such a description allows discussing depleted mantle structure and processes (cf review paper by Hofmann, 1997). However in many cases, studied ridge sections are influenced by nearby hot spots (see for example studies of Barling et al., 1994; Agranier et al., 2005; Dosso et al., 1999; Mahoney et al., 1994; Schilling, 1986; Fontignie and Schilling, 1991; Hanan and Schilling, 1989), complicating the interpretation of the observed along ridge geochemical variability. In contrast, the studied ridge section is devoid of plume influence and therefore it allows describing the different scales of heterogeneity present in the south sub-Pacific mantle.

In 1999, a large scale geochemical division of the Pacific mantle was proposed based on available Mid-Ocean Ridge Basalt data from the Pacific ridge together with data from samples collected during the PACANTARCTIC1 cruise between 53 and 66°S (Vlastélic et al., 1999). The boundary was located at the latitude of the Easter Island microplate. Yet there was still a large sampling gap along the ridge axis between 53 and 41°S. Therefore this became one of the main objectives of the PACANTARCTIC2 cruise, which took place during the austral summer 2004-05 (Dosso et al., 2005; Klingelhöfer et al., 2006). This paper first describes the geological context of the studied ridge section, then presents the geochemical results of the cruise with major element data, trace element and Sr-Nd isotopic data from samples collected south of the Menard transform fault to north of it. Finally, these results are discussed in the context of the hierarchy of tectonic segmentation scales (Macdonald et al., 1988).

## 2. GEOLOGICAL SETTING

The Pacific-Antarctic Ridge (PAR), south of the Chile Triple Junction (Juan Fernandez microplate) at 35°S/110°W separates the Pacific plate from the Antarctic plate (figure 4.8). The full spreading rate of the ridge increases from 54 mm/yr at 65°S to 74 mm/yr near

Udintsev Transform Fault (TF) at 55°S, and to 100 mm/yr at 35°S (DeMets et al., 1994). In conjunction, the ridge axis morphology changes from a valley at 65°S to a dome north of 60°S, (Ondréas et al., 2001). A large portion of this plate boundary, including major fracture zones, has been previously surveyed (Cande et al., 1995; Lonsdale, 1986; Lonsdale, 1994a; Lonsdale, 1994b) but only the southern section has been systematically sampled (Castillo et al., 1998; Géli et al., 1997).



**Figure 4.8:** Location map of the PAC2 cruise with respect to the Pacific-Antarctic ridge axis and the main fracture zones Udintsev, Tharp and Heezen (Eltanin) and Menard. Location of the PACANTARCTIC1 cruise is also shown. Two sampling sites from (Ferguson and Klein, 1993) are shown with shaded circle symbols. Map created from <http://www.aquarius.geomar.de/omc>.

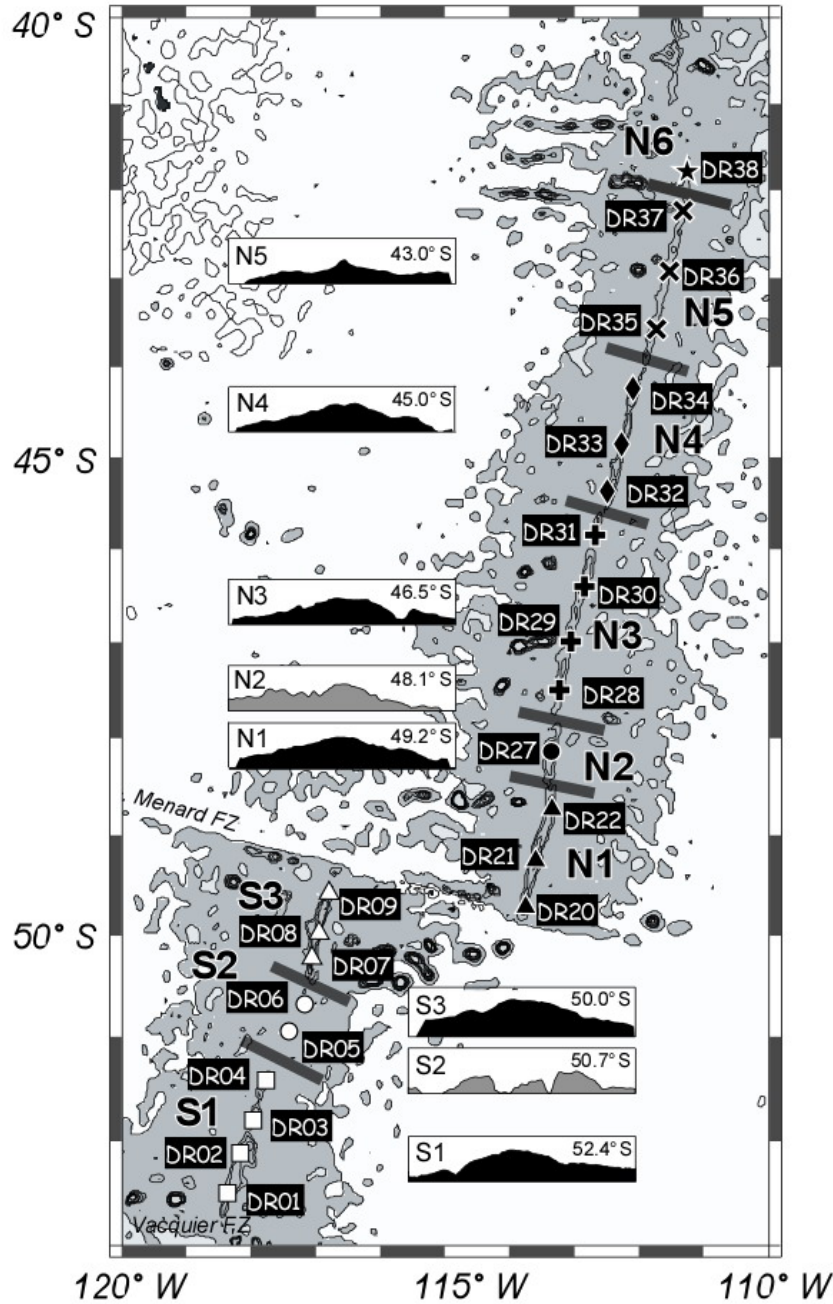
The PAR can be divided into three main sections that define from south to north three domains (figure 4.8):

- South of Udintsev TF, a domain bounded by passive margins. This domain is characterized by a number of right-lateral transform faults, which offset the ridge axis by a few kms. A radical change in morphology is observed along this ridge section, from an axial valley to an axial dome from the south to the north respectively. This ridge section is described in Vlastélic et al. (2000).

- A transitional domain limited by the two major shear zones of the south Pacific, the transform faults Udintsev and Eltanin (Heezen and Tharp TF). Within this domain, the spreading axis is divided in 4 right-stepping transforms and includes an oblique intraplate structure (Hollister Ridge). Ridge morphology is quite variable changing from dome to valley as often seen in intermediate rate spreading centers. This ridge section is described in Castillo et al. (1998).

- North of Eltanin system up to Juan Fernandez microplate, a domain delimited by subduction zones. North of the Menard fracture zone, the ridge is bounded by ocean-ocean subduction on the west and by ocean-continent subduction on the east, south of the Menard the ridge is delimited by ocean-ocean subduction on both sides. The ridge is not much offset by the few transform faults in this domain. It presents monotonous dome type morphology. This is the domain that includes north of Vacquier, our study zone.

The PACANTARCTIC2 cruise was a joint geophysical survey and geochemical sampling of the Pacific-Antarctic Ridge between  $41^{\circ}15'S$  and  $52^{\circ}45'S$  (figure 4.9). This 1300 km-long ridge section is characterized by a dome shape axial morphology. It is segmented by the Menard TF near  $50^{\circ}S$  and by small non-transform offsets such as Overlapping Spreading Centers (OSC). The cruise imaged three segments south of the Menard TF, S1 to S3 and six segments north of it, N1 to N6. Segment morphology varies from a robust 12 km-wide dome to a narrower rise, 2 km in width as illustrated by ridge axis cross-sections in figure 2. In two cases, the segments are rather poorly defined, and are seen as transitional ridge segments S2 and N2. The half spreading rate varies between 46 mm/yr at  $52^{\circ}S$  to 50 mm/yr at  $42^{\circ}S$  (Lonsdale, 1994a) while the ridge bathymetry decreases from 2300 to 2500 m. The gravity grids derived from satellite altimetry measurements show gravity highs, either isolated or aligned in ridges, between  $40^{\circ}S$  and  $55^{\circ}S$ , interpreted to be numerous off-axis volcanoes and volcanic ridges. The largest of these structures are observed on each side of the Menard TF, forming  $N75^{\circ}$  E-trending volcanic ridges, and a series of 3 ridges oriented E-W near  $42^{\circ}S$  (Klingelhöfer et al., 2006).



**Figure 4.9:** Sample location map. Three segments are identified south of Menard TF, S1-S3, and six segments to the north, N1-N6. Segments are limited by overlapping spreading centers (OSC) marked by grey thick line segments. For each ridge segment, an insert illustrates the typical cross section of the ridge (Klingelhöfer et al., 2006) at the latitude indicated. Segments S2 and N2 are atypical in their structure and their cross section is shown in grey. Symbols are open south of Menard TF, closed north of it. Triangle symbols are used for segments S3 and N1 on both sides of Menard TF. Circle symbols are used for both atypical segments S2 and N2. All symbols are specific to each segment and are kept the same in all figures.

### 3. ANALYTICAL TECHNIQUES

24 dredges were collected along axis at regular intervals and 19 dredges were collected off-axis. This paper reports only on results from axial samples. The study of off-axis samples will be reported in a separate paper. All dredges brought back aphyric samples except DR20, which is a plagioclase-phyric rock. Major, trace element and isotope (Sr, Nd) data are presented in Table 4.2. Aboard the ship, all samples were crushed to centimeter size fragments. Pieces of glass or chips from the inner part of lava flows or pillow lavas were handpicked to avoid, when present, altered surfaces which could be a potential source of Sr seawater contamination. All samples (either glasses or rock chips) are washed in an ultrasonic bath of 2M HCl, followed by double distilled water before further crushing in an agate mortar for major and trace element analysis.

Major element analyses were performed by ICP-AES at Brest following the method described in Cotten et al. (1995). The relative standard deviations are less than 2%. Trace element analyses were performed by ICP-MS at Brest using Finnigan Element2 and the method described in Barrat et al. (1996). Based on standard measurements and sample duplicates trace element concentrations reproducibility is generally better than 5% (Barrat et al., 2007).

The powder was further leached to remove seawater alteration with 0.1 M HCl for a few minutes in an ultrasonic bath and rinsed in deionized water. The Sr-Nd separations were done according to the procedure described in Dosso et al. (1993). Sr and Nd were measured in dynamic mode with a Finnigan MAT263 multicollector instrument upgraded by Spectromat and were corrected for mass fractionation to a value of 8.375209 for  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and 0.721903 for  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . Standards NBS987 and JNdi-1 analyzed during the sample measurement period gave values of  $0.710251 \pm 16$  (1SD, n=20) and  $0.512104 \pm 4$  (1SD, n=20). All Sr and Nd analyses were performed with an internal 2 standard error on the mean of less than 0.000010. External errors based on external reproducibility of the standards were estimated to be better than  $\pm 0.000020$  for Sr and  $\pm 0.000015$  for Nd. Blanks were about 0.05 ng for Sr and 0.5 ng for Nd and therefore negligible.

**Tableau 4.2:** Sample location with depth, ridge cross section together with major, trace element concentrations and Sr-Nd isotopic compositions.

\* indicates analyses performed with the Nu 1700 at SDSU. \*\* indicates XRF analyses (Etoubleau et al., 1999).

Sample	DR1-1	DR2	DR3-3	DR4-2	DR5-2g	DR6-1	DR6-6	DR7-4	DR8-1	DR9-1	DR20-1	DR21-2	DR22-1	DR22-3
Segment	S1				S2			S3			N1			
Lat Dec °S	-52,5	-52,1	-51,8	-51,4	-51,0	-50,7	-50,7	-50,2	-50,0	-49,6	-49,7	-49,3	-48,7	-48,7
Long Dec °W	118,4	118,1	118,0	117,8	117,4	117,2	117,2	117,1	117,0	116,8	113,8	113,6	113,4	113,4
X section (km <sup>2</sup> )	4010	3057	2483	296	-600	1202	1202	3338	5715	3329	3637	4199	3085	3085
Depth (m)	2323	2405	2397	2409	2784	2610	2610	2229	2221	2380	2441	2339	2413	2413
SiO <sub>2</sub>	50,2	50,3	50,2	50,4	49,9	49,9	51,3	50,2	49,4	53,8	51,1	50,3	49,9	
TiO <sub>2</sub>	1,58	2,05	2,01	1,79	2,13	1,94	2,88	2,03	1,66	1,91	2,40	2,00	1,87	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,60	13,70	13,75	14,28	13,65	14,08	12,56	13,90	14,40	13,35	13,90	13,88	14,60	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,75	12,80	13,00	11,70	13,45	12,2	15,7	12,95	12,65	12,40	14,20	12,50	11,70	
MnO	0,18	0,22	0,22	0,20	0,22	0,21	0,26	0,21	0,20	0,21	0,24	0,21	0,20	
MgO	7,30	6,38	6,45	7,08	6,52	6,60	4,34	6,38	7,05	4,27	4,60	6,73	7,25	
CaO	11,90	10,85	10,60	11,20	10,40	11,10	8,66	11,10	11,70	8,35	9,35	11,10	11,60	
Na <sub>2</sub> O	2,82	2,90	3,04	2,83	2,74	2,76	3,46	3,00	2,87	3,90	3,34	2,79	2,78	
K <sub>2</sub> O	0,20	0,20	0,21	0,12	0,18	0,32	0,31	0,21	0,20	0,59	0,25	0,15	0,17	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17	0,21	0,19	0,18	0,24	0,21	0,48	0,20	0,17	0,33	0,42	0,18	0,18	
LOI	-0,21	-0,31	-0,29	-0,29	-0,21	0,33	-0,70	-0,24	-0,13	0,58	-0,17	-0,11	-0,30	
Total	99,49	99,35	99,43	99,49	99,22	99,65	99,25	99,94	100,17	99,69	99,68	99,73	99,95	
Sr	144	124	134	116	115	139	126	140	142	129	137	123	122	125
Y	39	46	46	43	50	45	95	45	36	90	89	44	43	31
Zr**	112	145	140	120	153	136	321	144	116	383	305	139	128	85
Nb**	3,74	4,79	4,40	3,13	6,83	7,70	14,80	6,86	6,03	15,12	10,70	4,92	4,28	2,61
Ba	16,8	14,7	13,4	8,8	27,9	33,1	47,1	26,6	25,1	54,4	26,0	14,5	12,5	8,9
La	4,94	5,24	4,98	3,98	6,37	6,87	13,75	6,22	5,57	16,07	11,92	4,64	4,81	3,17
Ce	14,40	15,62	14,79	12,79	17,63	18,28	38,96	17,67	15,80	44,32	34,18	13,96	14,63	9,76
Pr	2,22	2,54	2,47	2,14	2,82	2,86	6,19	2,76	2,41	6,54	5,69	2,32	2,41	1,62
Nd	12,32	13,63	13,28	11,94	15,10	14,70	30,34	14,30	12,29	31,93	28,95	12,61	12,94	9,21
Sm	3,94	4,58	4,60	4,13	4,89	4,69	10,01	4,57	3,87	9,34	9,29	4,41	4,42	3,18
Eu	1,56	1,61	1,63	1,54	1,74	1,67	2,88	1,67	1,38	2,49	2,78	1,60	1,55	1,19
Gd	5,00	6,11	5,95	5,63	6,57	6,13	12,17	6,09	5,01	11,82	11,64	5,73	5,64	4,07
Tb	0,93	1,10	1,10	1,03	1,20	1,10	2,27	1,10	0,90	2,10	2,11	1,04	1,02	0,79
Dy	6,22	7,34	7,34	6,89	8,03	7,34	14,92	7,28	5,96	14,09	14,10	7,13	6,81	4,98
Ho	1,32	1,61	1,59	1,51	1,76	1,60	3,13	1,60	1,30	3,08	3,08	1,57	1,50	1,04
Er	3,71	4,62	4,57	4,33	5,07	4,61	9,82	4,54	3,69	8,81	8,82	4,50	4,29	3,06
Yb	3,72	4,35	4,34	4,10	4,78	4,32	8,83	4,23	3,49	8,55	8,26	4,22	3,98	2,93
Lu	0,50	0,63	0,64	0,60	0,69	0,63	1,30	0,63	0,50	1,26	1,24	0,63	0,60	0,45
Ta	0,32	0,37	0,36	0,29	0,52	0,63	0,81	0,56	0,62	1,16	0,88	0,41	0,36	0,19
Pb	6,51	0,56	0,60	0,46	1,35	0,68	1,18	0,69	0,63	1,44	1,04	0,60	0,51	0,41
Th	0,27	0,30	0,27	0,20	0,43	0,53	0,95	0,44	0,38	1,44	0,69	0,29	0,26	0,16
(La/Sm) <sub>N</sub>	0,74	0,68	0,64	0,57	0,77	0,87	0,82	0,81	0,86	1,02	0,76	0,63	0,65	0,59
(Nb/Zr) <sub>N</sub> **	0,37	0,36	0,35	0,29	0,49	0,62	0,51	0,53	0,57	0,44	0,39	0,39	0,37	0,34
<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	0,702422	0,702417	0,702382	0,702367	0,702524	0,702518	0,702396	0,702449	0,702483	0,702499	0,702493	0,702483	0,702465	0,702468
<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	0,513090*	0,513116	0,513112	0,513134	0,513098	0,513094	0,513099	0,513088	0,513077	0,513088	0,513092	0,513088	0,513100	0,513094

**Tableau 4.2 (continued)**

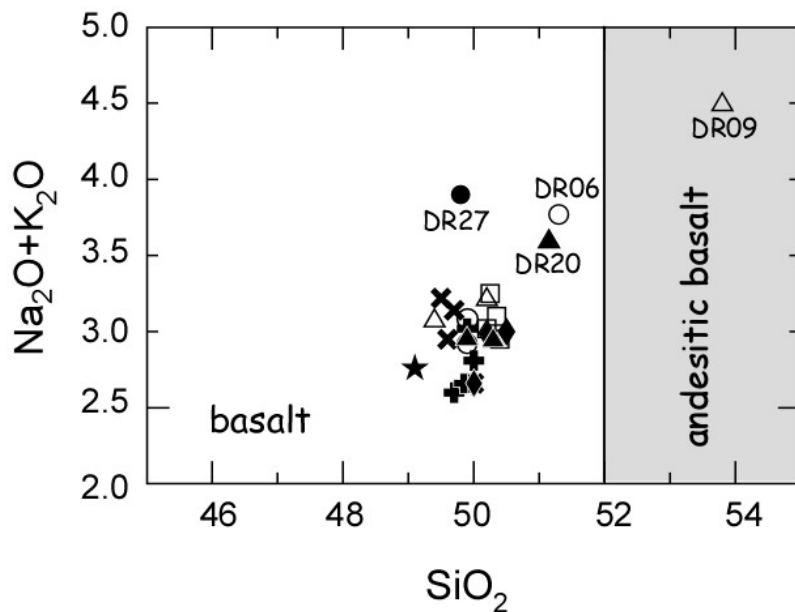
Sample	DR27-1	DR28-2	DR29-1	DR30-1	DR31-3	DR32-1	DR33-1	DR34-1	DR35-2	DR36-1	DR37-1	DR38-1
Segment	N2	N3				N4			N5			N6
Lat Dec °S	-48,2	-47,5	-47,0	-46,4	-45,9	-45,4	-44,9	-44,2	-43,6	-42,9	-42,3	-41,8
Long Dec °W	113,3	113,3	113,1	112,9	112,7	112,4	112,3	112,0	111,8	111,6	111,3	111,3
X section (km <sup>2</sup> )	2754	2513	2277	2869	2573	3930	2558	1409	1699	2127	2524	
Depth (m)	2359	2489	2407	2345	2414	2384	2374	2467	2463	2503	2475	2524
SiO <sub>2</sub>	49,8	49,7	49,9	50,0	49,8	50,5	50,2	50,0	49,7	49,6	50,0	49,1
TiO <sub>2</sub>	3,07	1,39	2,31	1,94	1,74	2,02	2,10	1,30	2,78	2,09	1,45	1,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,90	15,00	13,37	14,05	14,70	14,00	13,90	15,10	13,05	14,25	14,60	15,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,70	11,15	13,80	12,45	11,70	12,60	12,80	10,44	14,85	12,50	11,05	10,80
MnO	0,26	0,19	0,23	0,21	0,19	0,21	0,21	0,18	0,23	0,20	0,18	0,18
MgO	4,52	7,85	6,16	7,00	7,55	6,80	6,63	8,00	5,97	7,07	7,75	8,35
CaO	8,80	12,10	10,75	11,70	11,45	11,10	10,95	12,08	10,24	11,30	12,10	11,70
Na <sub>2</sub> O	3,37	2,52	2,83	2,64	2,56	2,84	2,84	2,60	2,97	2,80	2,55	2,67
K <sub>2</sub> O	0,53	0,08	0,19	0,17	0,09	0,16	0,15	0,06	0,17	0,15	0,11	0,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,46	0,12	0,23	0,20	0,18	0,21	0,22	0,12	0,29	0,21	0,14	0,14
LOI	-0,15	-0,37	-0,25	-0,27	-0,41	-0,28	-0,42	-0,22	-0,33	-0,33	-0,21	-0,43
Total	99,26	99,73	99,52	100,09	99,605	100,16	99,58	99,66	99,92	99,84	99,72	99,715
Sr	164	103	117	119	102	138	130	93	109	124	110	131
Y	72	32	51	45	41	45	47	32	67	49	34	33
Zr**	279	83	161	133	117	138	145	77	208	149	88	91
Nb**	22,42	2,36	5,12	4,40	3,15	4,61	4,79	1,17	5,79	4,23	2,19	2,32
Ba	86,0	6,3	14,4	13,8	8,8	15,3	13,4	2,5	12,2	9,9	5,4	7,4
La	16,13	2,77	5,61	4,79	3,91	5,26	5,44	2,27	7,25	5,15	2,90	3,14
Ce	40,31	8,64	17,06	14,90	12,65	16,16	16,20	8,07	22,57	16,15	9,86	10,16
Pr	5,87	1,50	2,79	2,43	2,09	2,68	2,70	1,43	3,83	2,75	1,68	1,74
Nd	28,60	8,40	14,87	13,16	11,46	14,33	14,32	8,24	20,59	14,80	9,39	9,64
Sm	8,49	3,02	5,14	4,51	4,00	4,77	4,83	3,03	6,84	4,99	3,33	3,34
Eu	2,65	1,19	1,78	1,60	1,42	1,70	1,70	1,19	2,27	1,74	1,27	1,29
Gd	10,50	3,97	6,83	6,16	5,38	6,19	6,21	4,12	9,02	6,58	4,40	4,41
Tb	1,82	0,77	1,26	1,11	0,99	1,13	1,13	0,78	1,66	1,21	0,84	0,82
Dy	11,81	5,40	8,26	7,31	6,65	7,52	7,59	5,21	10,89	7,97	5,50	5,41
Ho	2,54	1,13	1,78	1,60	1,43	1,59	1,64	1,14	2,34	1,71	1,19	1,17
Er	7,23	3,30	5,21	4,62	4,20	4,58	4,85	3,28	6,73	4,87	3,46	3,37
Yb	6,80	3,18	4,85	4,47	3,97	4,29	4,48	3,17	6,46	4,71	3,32	3,24
Lu	0,99	0,48	0,72	0,65	0,57	0,63	0,64	0,45	0,92	0,67	0,47	0,46
Ta	1,35	0,15	0,44	0,34	0,27	0,35	0,48	0,10	0,42	0,31	0,16	0,19
Pb	1,31	0,34	0,59	0,47	0,44	0,62	0,53	0,42	0,67	0,49	0,44	0,61
Th	1,41	0,12	0,29	0,26	0,19	0,28	0,27	0,06	0,31	0,22	0,11	0,13
(La/Sm) <sub>N</sub>	1,13	0,54	0,65	0,63	0,58	0,65	0,67	0,44	0,63	0,61	0,52	0,56
(Nb/Zr) <sub>N**</sub>	0,89	0,31	0,35	0,36	0,30	0,37	0,36	0,17	0,31	0,31	0,27	0,28
<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	0,702643	0,702468	0,702504	0,702472	0,702479	0,702516	0,702488	0,702392	0,702492	0,702479	0,702462	0,702465
<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	0,513035*	0,513070	0,513059*	0,513060*	0,513066*	0,513078	0,513082	0,513108	0,513097	0,513066*	0,513091	0,513108



## 4. RESULTS

### 4.1 MAJOR ELEMENTS

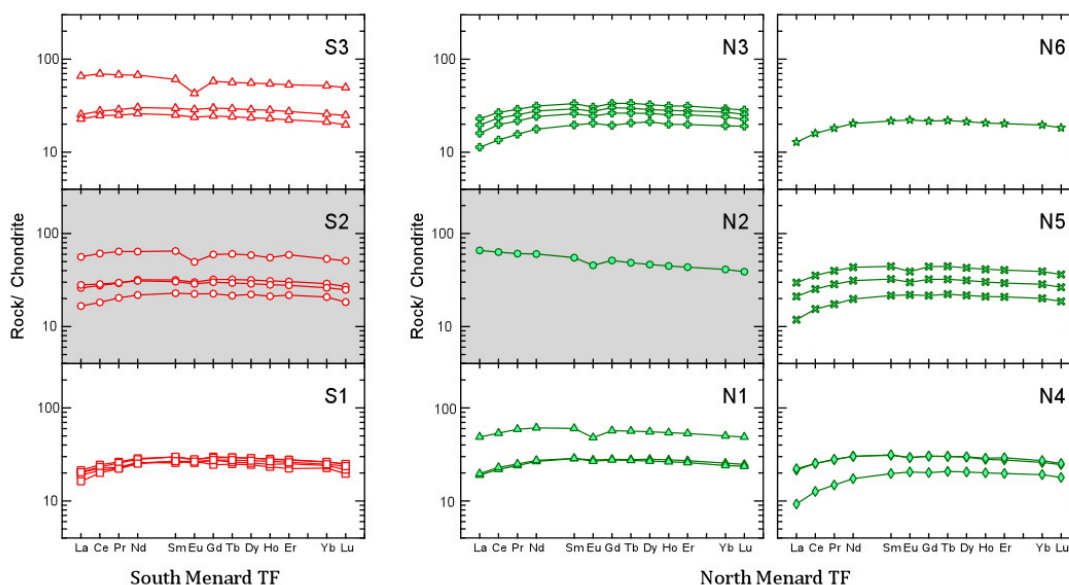
All but two dredges (namely DR06-1 and DR09-1) have negative loss of ignition reflecting the lack of alteration and the pristine nature of the samples. Nearly all samples are typical basalts and form a homogeneous group in the total alkalis versus silica diagram (figure 4.10). Only the samples collected close to the Menard TF (DR09, DR20) or in the transitional ridge segments S2 and N2 (DR06, DR27) are slightly different and present higher alkali contents. DR09-1 is andesitic. Major elements plot along similar differentiation trends for all segments. This underlines the first-order major element homogeneity of the mantle source and the similarities in the mineral assemblage involved in the crystallization process. It also suggests similarities in the physical conditions of the magmatic plumbing system of the studied ridge section. At a smaller scale, it is noticeable that samples from segment ends have slightly higher MgO, K<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> and lower K<sub>2</sub>O concentrations as compared to segment centers (figure 4.12).



**Figure 4.10:** Alkalis versus SiO<sub>2</sub> diagram. The great majority of samples is basaltic. The only exception is DR09, which is an andesitic basalt and is located immediately south of Menard TF. DR20, located immediately to the north of Menard TF, is also slightly more evolved than the majority of samples. The other two samples that are slightly more differentiated than the majority are DR06 and DR27.

## 4.2 TRACE ELEMENTS AND SR-ND ISOTOPES

The data are presented in rare earth diagrams (figure 4.11) using normalization values from chondrite (Evensen et al., 1978), as a function of latitude in figure 4.12 and in a Nd versus Sr isotopic composition plot in figure 4.14. The great majority of samples is geochemically homogeneous and present typical MORB patterns with a clear depletion in most light rare earth elements and in most cases a slight negative anomaly in Eu due to plagioclase fractionation. All samples from the PACANTARCTIC2 cruise, named PAC2 and shown in figure 4.14, are located in the global MORB field and below the Pacific Reference Line (PRL) defining the two sub-Pacific mantle domains limited by the Easter microplate (Vlastélic et al., 1999). PAC2 data extend the PAR 66-53°S data field towards more radiogenic Sr (0.70264) and less radiogenic Nd (0.51306) values.



**Figure 4.11:** Chondrite-normalized rare earth element patterns of samples from each segment. Atypical segments S2 and N2 show atypical patterns with higher concentrations and europium anomalies. Other atypical patterns as compared to typical N-MORB light rare earth depleted patterns are seen in segments S3 and N1 on both sides of Menard TF.

The description below reveals characteristics specific to individual segments. For each segment, the variations are within analytical error but the coherence in the variation of the different geochemical parameters suggests that these variations are real and that the analytical errors are most likely over evaluated. The Menard transform fault (figures 4.9, 4.8) is a major geological feature, a first order discontinuity cutting across our study area. Thus, it is natural to present the data from each side successively.

#### 4.2.1 South Menard TF

The rare earth element (REE) patterns for all 3 segments vary from depleted with  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}} = 0.57$  to almost flat with  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}} = 1.0$ . The Sr-Nd isotopic range is rather large, with Sr compositions varying from 0.70235 to 0.70252.

- Samples from segment S1 present the most depleted REE patterns of all 3 segments with 4 dredge samples exhibiting very uniform compositions (figure 4.11). Looking further, there is a trend of increasing depletion in  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ ,  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  from south to north (figure 4.12). The most depleted sample, DR4-2, is located at the northern end of the segment.

- Segment S2 includes 2 dredges, namely DR5 and DR6. Three types of basalt can be distinguished petrographically and geochemically. Dredge 6 contains two rock types. One sample is depleted  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}} = 0.69$ , REE concentrations 20 fold chondritic,  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7024$  and the other is slightly more enriched  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}} = 0.91$ , REE concentrations 70 fold chondritic,  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7025$ . The most enriched sample displays a negative Eu anomaly characteristic of plagioclase fractionation.

- S3 presents two groups of patterns with different REE concentrations of 25 to 70 times the chondrites. Again, the most enriched samples display a negative Eu anomaly characteristic of plagioclase fractionation. They are from the dredge closest to Menard TF and have the least radiogenic Nd isotopic ratio.

#### 4.2.2 North Menard TF

The great majority of samples from all 6 segments shows a very narrow range of rare earth element patterns, comparatively to the south of Menard TF, with a mean  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}} = 0.62 \pm 0.05$  ( $n=17$ ). Two samples are outside this range (1) DR27 which is the only enriched sample of the studied ridge axis section with  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}} = 1.12$  (2) DR34 which is the most depleted sample of the ridge section with  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}} = 0.44$ . This homogeneity with one exception concerning DR27 is also observed for Sr isotopic ratios, which average  $0.702480 \pm 15$  ( $n=16$ ). It is worthwhile noting that this range is smaller than the estimated external reproducibility and suggests that this estimate is rather pessimistic.

- N1 presents sub-parallel REE patterns with concentrations ranging from 20 to 50 times the chondrites. The most enriched sample, which is also the closest to Menard TF, displays a negative Eu anomaly characteristic of plagioclase fractionation.

- N2 is represented by a single sample, DR27, the most enriched of the studied ridge section with a small negative Eu anomaly. It has the most radiogenic Sr isotopic ratio (0.702643) of the studied ridge section associated with the most unradiogenic Nd isotopic ratio (0.513061).

- 4 dredges, DR28-31, have sampled N3. Three samples have sub-parallel REE patterns. The lowest in concentration and the most depleted patterns belong to the samples from the segment ends, namely DR28 and DR31 respectively. All 4 samples have similar Sr and Nd isotopic compositions, within error.

- N4 is represented by 3 samples, 2 of which have identical REE patterns. The third one, DR34, is the most depleted of the studied ridge section. It is located at the northern segment end. This sample has also the most radiogenic Nd isotopic composition north of Menard TF, 0.513108.

- N5 has been sampled by 3 dredges that have sub-parallel depleted REE patterns, with a slight negative Eu anomaly for samples with La concentration above 4.7 ppm. Sr isotopic compositions show a trend of depletion with the most unradiogenic value associated with the most radiogenic Nd towards the northern segment end.

- N6 has been sampled by only one dredge represented by one sample, DR38. It has a depleted REE pattern and Sr-Nd isotopic compositions within the calculated averages of the ridge section to the north of Menard TF.

## 5. DISCUSSION

It is well known that the physical and chemical properties of the mantle are the controlling factors of the segmentation styles, influencing mantle upwelling and melting (Batiza, 1996). The hierarchy of magmatic and tectonic ridge segmentation has been well described (see review in Macdonald et al., 1988). First-order segmentation is defined by transform faults, which are rigid axial discontinuities whereas second-order segmentation is defined by non-rigid discontinuities such as OSC. Such a segmentation hierarchy can be disturbed by local phenomena like the presence of nearby seamounts, as seen in S2 and N2. Therefore, after discussing the geochemical signatures specific to S2 and N2, the link between the tectonic segmentation, the magmatic processes and mantle upwelling will be explored.

### 5.1. ORIGIN OF ATYPICAL SEGMENTS

Segments S2 and N2 are the two shortest segments of the studied area (Klingelhöfer et al., 2006). They have atypical morphology as seen from their cross section shown in grey in figure 4.2. Examination of the bathymetric map reveals that S2 cross section is the result of the two rise crests which are the extensions of the ridges forming adjacent segments S1 and S3. Similarly, N2 cross section reflects the extensions of two rise crests from N1 and N3. These observations explain why the definition of the two segments S2 and N2 could be questioned. In fact, Lonsdale (1994a) has not identified them as such in the description of the Pacific-Antarctic ridge. Because these two zones offset slightly the ridge, we chose to identify them as segments, keeping in mind their atypical features.

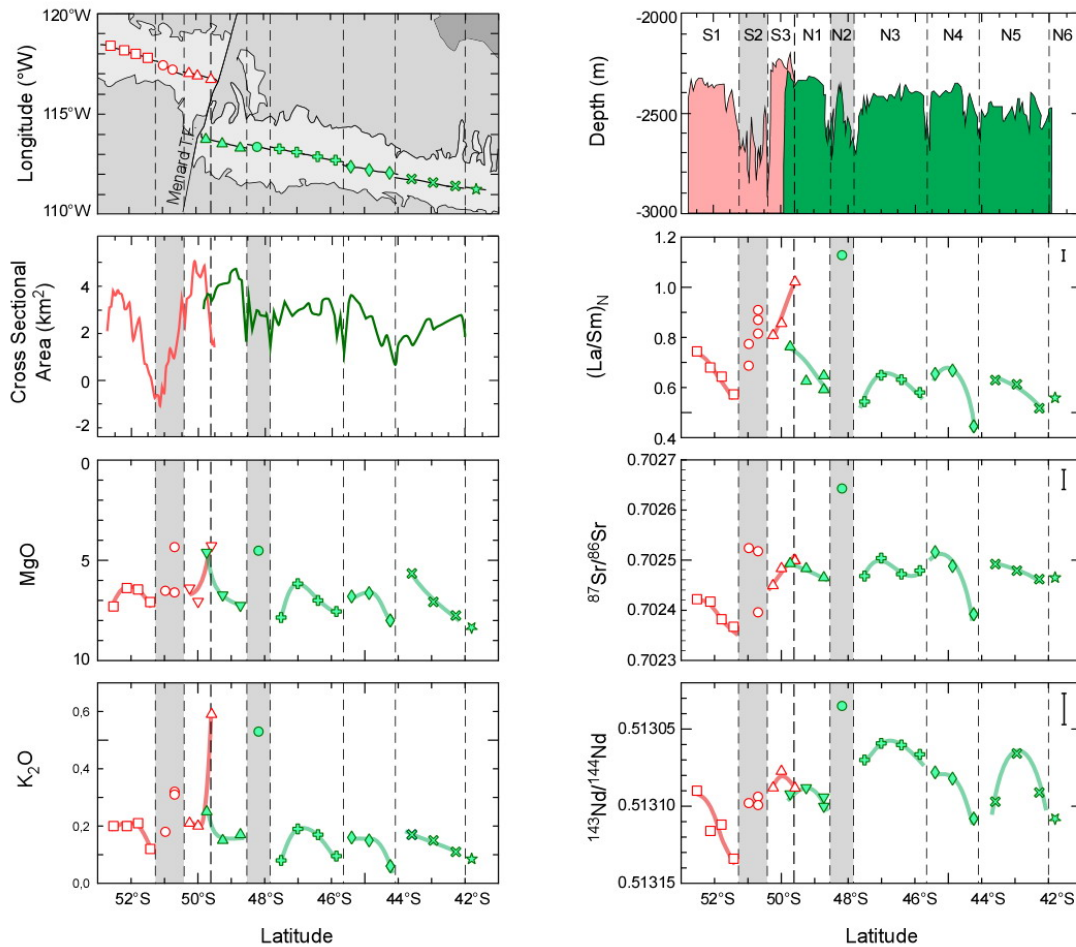
On each side of the Menard TF, two N75° E-trending seamount alignments intersect the ridge axis. Segments S2 and N2 are located immediately south and north of the two ridge seamount lines intersections (figure 4.9). S2 and N2 are less robust than segments S3 and N1 as seen in the bathymetric profile of figure 5. S3 and N1 have directions that are perpendicular to the Menard TF but are at an angle with the general ridge direction. S2 and N2 accommodate this change. They can therefore be seen as atypical segments and transitional zones between a Menard related zone and the rest of the ridge, i.e. S1 on one side and N3-N6 on the other. This most likely reflects the resistance of the Menard transform fault to the latest kinematic movements (Sahabi et al., 1996; Tebbens and Cande, 1997).

As described above, S2 and N2 are characterized by unusual geochemical features, i.e. variable  $(La/Sm)_N$  and the most radiogenic Sr values of the whole studied ridge section. The geochemistry of S2 and N2 atypical segments is related to the evolution of the two off axis volcanic ridges and the Menard-related zone. It will be the object of a separate paper.

### 5.2. INTRA-SEGMENT VARIABILITY AND OSC

The following discussion concerns only the 2<sup>nd</sup> order discontinuities, the normal segments of the ridge, excluding S2 and N2. Typical segments along this ridge section are all about the same length, 200 kms (Klingelhöfer et al., 2006). These segments have the advantage of presenting normal tectonics features and being devoid of any plume

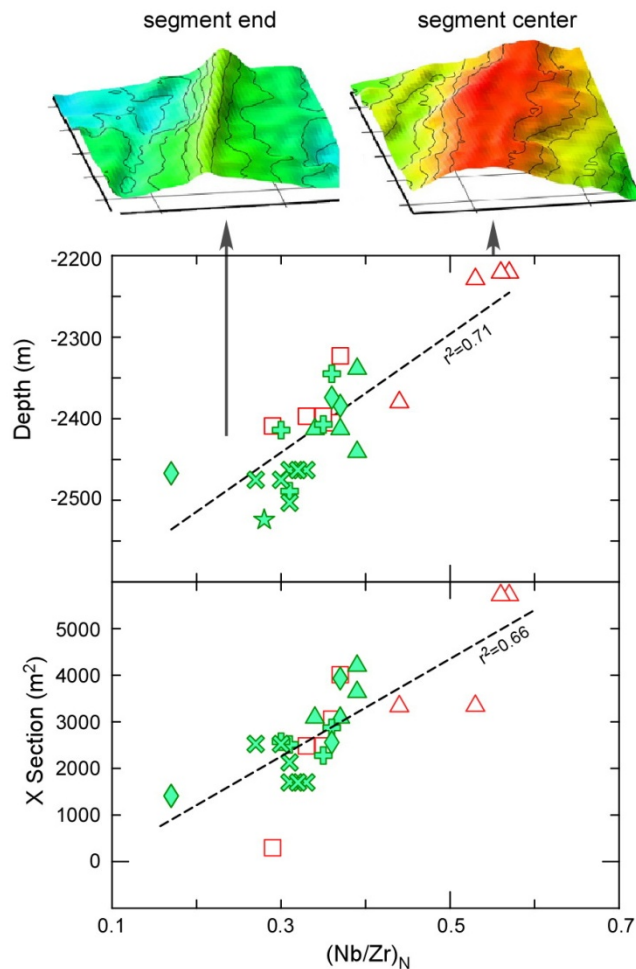
interaction. They are therefore a good choice to study processes that take place along a fast-spreading ridge. In this context, 3 to 4 regularly spaced dredges were collected in each segment.



**Figure 4.12:** Along-axis variations of the ridge physical (cross sectional area, depth) and chemical (MgO, K<sub>2</sub>O, (La/Sm)<sub>N</sub>, Sr-Nd isotopic compositions) parameters. Note the generally good coherence in the variations of all parameters. Dashed lines indicate the location of the overlapping spreading centers with a grey shade used for atypical segments S2 and N2. For further description, see text §4.

A first order observation is that intra-segment geochemical variations are very limited. For example, within segment S1, (La/Sm)<sub>N</sub> varies from 0.743 to 0.643 from south to north. These values are theoretically all within error, as given by the external reproducibility of this ratio,  $\pm 2\%$ . In the same way, for the same segment S1, Sr isotopic compositions vary from  $0.702422 \pm 9$  to  $0.702367 \pm 9$ . The two extreme values are significantly different. The existence of coherent variations between trace element (La/Sm)<sub>N</sub> and isotope ratios (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr) suggests further that the small geochemical variations with latitude are real and related to source heterogeneity. Another clear example of trace element-isotope co-variation within narrow ranges of Sr isotope compositions, is found in the segment N5,

where Sr isotopic values vary from 0.702492 to 0.702462 with a coherent variation of  $(\text{La}/\text{Sm})_N$  from 0.63 to 0.52. This discussion holds true when considering Nd isotopic ratios shown in figure 4.12 where external error bars are indicated. The existence of these co-variations suggests (1) that the conventional statistics for external reproducibility may not be applicable for small sub-populations such as these (2) that it is very probable likely that the described geochemical variations would be similar with a smaller sampling interval.



**Figure 4.13:** Correlation of depth (m) and cross-section (km<sup>2</sup>) with  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$  together with illustrations of segment center and segment end morphologies (from Klingelhöfer et al., 2006). The regression line is shown as a dotted line with corresponding correlation coefficients.

These variations being recognized, it is important to note that the most depleted samples (in trace element ratios or isotopic composition) are found at segment ends, i.e. DR4, DR34 (figure 4.12). These intra-segments geochemical variations are correlated with the evolution of the ridge morphology along axis as expressed by the variation of the cross-

sectional area (figure 4.13). In several cases the segment ends show a more depleted character associated with lower cross-sectional area, and with a deeper bathymetry than the segment center. These observations suggest that less depleted basalts erupt preferentially in the segment center where the magma supply is more substantial than at segment ends. Other similar observations are reported in Batiza (1996) but trace element ratios are often poorly correlated with axial depth and very rarely with isotope ratios (Michael et al., 1994; Prinzhofer et al., 1989; Karsten et al., 1990). As expressed by Detrick (2000), two different models are proposed for the melt supply beneath segments along a fast spreading ridge. In the first model, mantle upwelling is “sheet-like” and the melt is fed into crustal magma chambers along the entire length of each spreading segment (Parmentier and Phipps Morgan, 1990). In the second model, mantle upwelling is “plume-like” and the melt is focused at the segment center and then undergo a lateral transport toward segments ends (Macdonald et al., 1988; Wang and Cochran, 1993). Because of the regular along segment isotopic variations, none of these two models is consistent with the intra-segment variability reported here.

Alternative models have to take into account the isotopic heterogeneity of the mantle source. If the source were heterogeneous at the segment scale, a depletion gradient from the segment center towards each extremity would lead to the observed trace element and isotopic variations. But the origin of such a gradient would be dicey. If the source were homogeneous at the segment scale but heterogeneous at a small scale, a low degree of melting would preferentially sample the enriched component at the segment center. This is inconsistent with the higher cross section at the segment center (figure 4.13), which is generally interpreted as indicative of a higher magma supply at segment centers compared to their extremities (Sheirer and Macdonald, 1993). Rather, a model where the mantle source is heterogeneous due to the melting processes can be invoked. Melting is initiated and enhanced beneath the segment center. Then, horizontal, along axis, mantle flow allows transport of residual mantle from segment center towards their ends. This interpretation can explain that samples collected at segment ends are more depleted than those found in the center. Lower MgO contents in basalts from the segment center (figure 4.12) are consistent with the model if the residence time of the liquids is longer where the crust is thicker. It also fits the interpretations of geophysical observations that indicate a more substantial magma supply at segment center and anomalously thin crust at segment ends



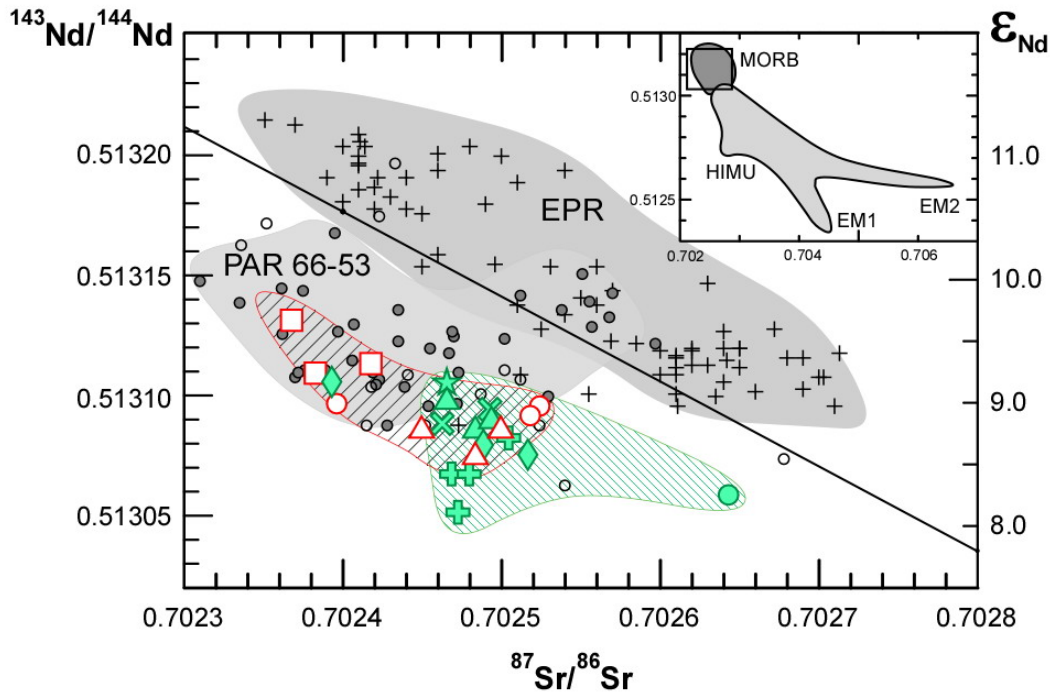
(high mantle Bouguer anomalies at the ridge axis discontinuities, figure 3 in Klingelhöfer et al., 2006). The model can also account for the non-rigid character of the ridge discontinuity marked by overlapping spreading centers at segment ends. OSC are mobile limits between two segments where along-strike ridge segment migration takes place at a rate of the same order of magnitude as horizontal mantle flows (Macdonald et al., 1988).

### 5.3. MENARD TRANSFORM FAULT AND RIDGE SEGMENTATION

The Menard transform fault, first order discontinuity, is the most prominent geological feature of the area. But does it also play a major geochemical role? Are there differences in the geochemical characteristics of samples on each side of the transform fault?

The first difference is the narrower range of geochemical variations along the ridge north of Menard TF (excluding N2) comparatively to the southern area. This could be attributed to the spreading rate increase towards the north. A faster spreading rate indicates faster mantle movements favorable to homogenization processes (Allègre, 1981).

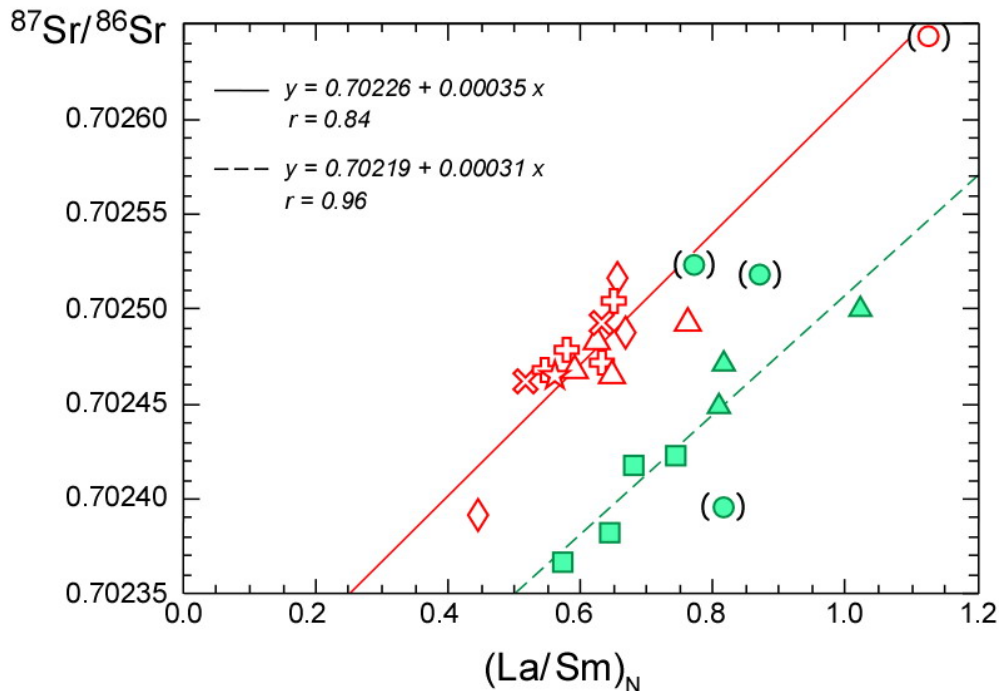
The second difference lies in the degree of depletion on each side of the transform fault. In the Nd-Sr plot (figure 4.14), the PAC2 data define an elongated field sub-parallel to the EPR field from 0.70235 to 0.70265. In this representation, the least radiogenic Sr (and most radiogenic Nd) samples are found to the south of Menard TF whereas the most radiogenic ones are from the north. Each side of the Menard TF can be represented as individual data fields, which partially overlap each other around 0.70250 and 0.51308. Although the average Sr isotopic composition of the north of Menard TF samples is slightly higher than the one from the samples from the southern part of the ridge, the two fields are not isotopically distinct. DR34, the most depleted sample of the whole ridge section and located north of the TF is within the data field of samples located south of Menard TF. As discussed in the previous paragraph, this sample, located at a segment extremity, might represent a mantle residue, which would account for its extreme depletion characteristics.



**Figure 4.14:** Nd-Sr isotopic plot of PAC2 data as compared to data from the EPR (Bach et al., 1994; Hanan and Schilling, 1989; Mahoney et al., 1994; White et al., 1987) shown as crosses and the PAR from 66 to 53°S shown as small open circles (Castillo et al., 1998) and small closed circles (Vlastélic et al., 2000). Two hatched fields define the PAC2 data for samples located north and south of Menard TF. The dashed line is the Pacific Reference Line (PRL) as defined in (Vlastélic et al., 1999). Note that PAC2 data extends the PAR 66-53 data field below the PRL.

A plot of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  versus  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$  reveals two separate and sub-parallel linear trends (figure 4.15). Each linear array includes samples from each side of the Menard TF. A regression calculation through each one of these 2 trends, excluding samples from S2 and N2 segments, gives rather good regression coefficients  $r$  of 0.96 and 0.84 for the south and north part of the ridge respectively. For a given  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ , the northern trend presents systematically more radiogenic Sr isotopic values than the southern trend. Their difference in  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  is significant, about 0.0001 at a constant  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ . Each side of the Menard TF is clearly individualized and therefore it suggests the existence of chemically distinct mantle sources on each side of the TF. The distinct jump to higher and more radiogenic  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  may be related to the influence of processes related to plate bounding ocean-continent subduction that occur to the north but not to the south of the TF boundary. Both observations of similar ranges in  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$  ratios and similar slopes for the two groups of samples north and south of Menard TF, suggest that the melting processes on each side of the TF are similar. The variability along each of these two trends is the result of the intra-

segment variations discussed in the previous paragraph 5.2. Each trend reflects individual mantle domains each with their own history, on each side of Menard TF.



**Figure 4.15:** Sr isotopic composition versus  $(La/Sm)_N$ . Regression lines are calculated through the two groups of samples located south (dashed line) and north (solid line) of Menard TF.

As seen in figure 4.12, the change in the depletion character of the samples is not gradual along the studied ridge section. Four segments from S2 to N2 across Menard TF, show data that is scattered and this has to be attributed to the effect of this rigid discontinuity and the presence of off-axis volcanic alignments. Looking into more detail at the samples from the dredges closest to the Menard TF, namely DR09 and DR20, their major element contents indicate evolved characteristics (figure 4.10). This is coherent with their higher rare earth concentrations, with patterns that display europium anomalies indicative of plagioclase fractionation. Their  $(La/Sm)_N$  is also higher than further away from the TF without a significant change in their isotopic ratios. These chemical features are likely to be caused by crystal fractionation close to the transform fault. Lower upwelling rates and mantle temperatures near the rigid boundary create perturbations in melt production, which explain the evolved character of the erupted magmas (Morgan and Forsyth, 1988). Similar chemical features associated to the Transform Fault Effect (Langmuir and Bender, 1984) are described along the southern part of the PAR and shown in figure 3 of Vlastélic et al. (2000). This is in contrast with the effects observed at second order non-rigid boundaries such as the OSC separating the different ridge segments and

which have been discussed in the previous paragraph 5.2. This distinction between chemical signatures seen in rigid versus non-rigid boundaries is the result of the difference between a cold edge versus a mantle flow effect across a ridge boundary.

## 6. SUMMARY AND CONCLUSION

The data presented above, from a ridge section devoid of hotspot influence, emphasize the commonly recognized depleted and first-order homogeneous character of MORB. In spite of this regional homogeneity, the data reveal tight geochemical variations at the local segment scale. This is interpreted as indicative of small-scale heterogeneity present in the mantle and sampled by different melting processes. The data also illustrates the close relationship between the structural and the chemical features of the ridge. Anomalous geochemical features as seen in S2 and N2 segments are linked to the atypical morphology of these two transitional segments. The small-scale heterogeneity is displayed within each segment, limited by non-rigid boundaries (OSC) where segment ends have distinct signatures from segment centers. Interpretations invoke increasing mantle depletion as a function of distance from the magmatic segment centers. The regional scale is illustrated within each mantle domain, on each side of the Menard Transform Fault, a long-lived rigid discontinuity. The thermal edge effect along the Menard TF creates an effect similar to the well-described TFE (Langmuir and Bender, 1984). To summarize, the new data obtained from a ridge section sampling the southern sub-Pacific mantle domain, far from any hotspot influence, shows clearly the different scales of mantle heterogeneity within the southern Pacific mantle.

## ACKNOWLEDGMENTS

*This work was funded by CNRS/INSU and IFREMER. We wish to thank the Captain, Michel Houmard, and the Crew of R/V L'Atalante for their efforts and expertise during the PACANTARCTIC2 cruise. We also want to thank Jo Cotten (ICP-AES) and Joël Etoubleau (XRF) for their careful analytical work.*

## REFERENCES

- Agranier, A., Blichert Toft, J., Graham, D., Debaille, V., Schiano, P. and Albarède, F., 2005. The spectra of isotopic heterogeneities along the mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 238(1-2): 96-109.
- Allègre, C.J., 1981. Chemical geodynamics. *Tectonophysics*, 81: 109-132.
- Bach, W., Hegner, E., Erzinger, J. and Satir, M., 1994. Chemical and isotopic variations along the superfast spreading East Pacific Rise from 6 degrees S to 30 degrees S. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 116(4): 365-380.
- Barling, J., Goldstein, S.L. and Nicholls, I.A., 1994. Geochemistry of Heard-Island (Southern Indian Ocean) - Characterization of an Enriched Mantle Component and Implications for Enrichment of the Sub-Indian Ocean Mantle. *Journal of Petrology*, 35(4): 1017-1053.
- Barrat, J.-A., Keller, F., Amossé, J., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W. and Hirata, T., 1996. Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostandards Newsletter*, 20(1): 133-139.
- Barrat, J.-A., Yamauchi, A., Greenwood, R.C., Bohn, M., Cotten, J., Benoit, M. and Franchi, I.A., 2007. The Stannern trend eucrites: Contamination of main group eucritic by crustal partial melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 4108-4124.
- Batiza, R., 1996. Magmatic segmentation of mid-ocean ridges: a review, Geological Society. special publications, London, pp. 103-130.
- Cande, S.C., Raymond, C.A., Stock, J. and Haxby, W.F., 1995. Geophysics of the Pitman fracture zone and Pacific-Antarctic plate motions during the Cenozoic. *Science*, 270: 947-953.
- Castillo, P.R., Natland, J., Niu, Y. and Lonsdale, P.F., 1998. Sr, Nd and Pb isotopic variation along the Pacific-Antarctic rise crest, 53-57°S: implications for the composition and dynamics of the South Pacific upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 154: 109-125.
- Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M. and Brousse, R., 1995. Origin of anomalous rare earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: evidence from French Polynesia. *Chemical Geology*, 119: 115-138.
- DeMets, C., Gordon, R.G., Argus, D.F. and Stein, S., 1994. Effect of recent revision to the geomagnetic reversal time scale on estimates of current plate motions. *Geophysical Research Letters* 21: 2191-2194.
- Detrick, R.S., 2000. Portrait of a magma chamber. *Nature*, 406: 578-579.
- Dosso, L., Bougault, H. and Joron, J.L., 1993. Geochemical morphology of the North Mid-Atlantic Ridge, 10°-24°N: Trace element-isotopes complementarity. *Earth and Planetary Science Letters*, 120: 443-462.

- Dosso, L., Bougault, H., Langmuir, C., Bollinger, C., Bonnier, O. and Etoubleau, J., 1999. The age and distribution of mantle heterogeneity along the Mid-Atlantic Ridge (31-41°N). *Earth and Planetary Science Letters*, 170(3): 269-286.
- Dosso, L., Ondréas, H., Briaies, A., Fernagu, P., Floch, G., Hamelin, C., Hanan, B.B., Klingelhöfer, F., Moreira, M. and Normand, A., 2005. The Pacific-Antarctic Ridge between 41°15'S and 52°45'S: survey and sampling during the PACANTARCTIC2 cruise. *InterRidge News*, 14: 1-4.
- Etoubleau, J., Cambon, P., Bougault, H. and Joron, J.-L., 1999. Precise quantitative determination of niobium at low level concentrations in geological samples by WD-XRF. *Geostandards Newsletter*, 23(2): 187-195.
- Evensen, N.M., Hamilton, P.J. and O'Nions, R.K., 1978. Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 1199-1212.
- Ferguson, E.M. and Klein, E.M., 1993. Fresh Basalts from the Pacific Antarctic Ridge Extend the Pacific Geochemical Province. *Nature*, 366(6453): 330-333.
- Fontignie, D. and Schilling, J.-G., 1991. 87Sr/86Sr and REE variations along the Easter Microplate boundaries (south Pacific): Application of multivariate statistical analyses to ridge segmentation. *Chemical Geology*, 89: 209-241.
- Géli, L., Bougault, H., Aslanian, D., Briaies, A., Dosso, L., Etoubleau, J., Le Formal, J.P., Maia, M., Ondréas, H., Olivet, J.L., Richardson, C., Sayanagi, K., Seama, N., Shah, A., Vlastélic, I. and Yamamoto, M., 1997. Evolution of the Pacific-Antarctic Ridge south of the Udintsev fracture zone. *Science*, 278: 1281-1284.
- Hanan, B.B. and Schilling, J.-G., 1989. Easter microplate evolution: Pb isotope evidence. *Journal of Geophysical Research*, 94: 7432-7448.
- Hofmann, A.W., 1997. Mantle geochemistry: The message from oceanic volcanism. *Nature*, 385: 219-229.
- Karsten, J.L., Delaney, J.R., Rhodes, J.M. and Liias, R.S., 1990. Spatial and temporal evolution of magmatic systems beneath the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge : Tectonic and petrological constraints on models. *Journal of Geophysical Research*, 99: 19235-19256.
- Klingelhöfer, F., Ondréas, H., Briaies, A., Hamelin, C. and Dosso, L., 2006. New structural and geochemical observations from the Pacific-Antarctic Ridge between 52°45'S and 41°15'S. *Geophysical Research Letters*, 33(L21312): 1-5.
- Langmuir, C.H. and Bender, J.F., 1984. The geochemistry of oceanic basalts in the vicinity of transform faults: observations and implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 69: 107-127.
- Lonsdale, P., 1986. Tectonic and magmatic ridges in the Eltanin fault system, south Pacific. *Marine Geophysical Research*, 8: 203-242.

- Lonsdale, P., 1994a. Geomorphology and structural segmentation of the crest of the southern (Pacific-Antarctic) East Pacific Rise. *Journal Geophysical Research*, 99(B3): 4683-4702.
- Lonsdale, P., 1994b. Structural geomorphology of the Eltanin fault system and adjacent transform faults of the Pacific-Antarctic plate boundary. *Marine Geophysical Research*, 16: 105-143.
- Macdonald, K.C., Fox, P.J., Perram, L.J., Eisen, M.F., Haymon, R.M., Miller, S.P., Carbotte, S.M., Cormier, M.H. and Shor, A.N., 1988. A new view of the mid-ocean ridge from the behaviour of ridge-axis discontinuities. *Nature*, 335: 217-225.
- Mahoney, J.J., Sinton, J.M., Kurz, M.D., Macdougall, J.D., Spencer, K.J. and Lugmair, G.W., 1994. Isotope and trace element characteristics of a super-fast spreading ridge: East Pacific rise, 13-23°S. *Earth and Planetary Science Letters*, 121: 173-193.
- Michael, P.J., Forsyth, D.W., Blackman, D.K., Fox, P.J., Hanan, B.B., Harding, A.J., Macdonald, K.C., Neumann, G.A., Orcutt, J.A., Tolstoy, M. and Weiland, C.M., 1994. Mantle Control of a Dynamically Evolving Spreading Center - Mid-Atlantic Ridge 31-34 degrees S. *Earth and Planetary Science Letters*, 121(3-4): 451-468.
- Morgan, J.P. and Forsyth, D.W., 1988. Three-dimensional flow and temperature perturbations due to a transform offset: Effects on oceanic crustal and upper mantle structure. *Journal of Geophysical Research*, 93(B4): 2955-2966.
- Ondréas, H., Aslanian, D., Géli, L., Olivet, J.-L. and Briaies, A., 2001. Variations in axial morphology, segmentation, and seafloor roughness along the Pacific-Antarctic Ridge between 56°S and 66°S. *Journal of Geophysical Research*, 106(B5): 8521-8546.
- Parmentier, M. and Phipps Morgan, J., 1990. Spreading rate dependence of three-dimensional structure of oceanic spreading centres. *Nature*, 348: 325-328.
- Prinzhofer, A., Lewin, E. and Allègre, C.J., 1989. Stochastic melting of the marble cake mantle: evidence from local study of the East Pacific Rise at 12°50'N. *Earth and Planetary Science Letters*, 92: 189-206.
- Sahabi, M., Géli, L., Olivet, J.L., Gilgcapar, L., Roullet, G., Ondréas, H., Beuzart, P. and Aslanian, D., 1996. Morphological reorganization within the Pacific-Antarctic discordance. *Earth and Planetary Science Letters*, 137(1-4): 157-173.
- Schilling, J.G., 1973. Iceland mantle plumes: geochemical evidence along the Reykjanes Ridge. *Nature*, 242: 565-571.
- Schilling, J.G., 1986. Geochemical and isotopic variation along the Mid-Atlantic Ridge axis from 79°N to 0°N. In: B.E. Vogt, P.R. and Tucholke (Editor), *The western north Atlantic region*, M. The Geological Society of America, pp. 137-156.
- Sheirer, D.S. and Macdonald, K.C., 1993. Variation in cross-sectional area of the axial ridge along the East Pacific Rise; evidence for the magmatic budget of a fast spreading center. *Journal Geophysical Research*, 98: 7871-7885.

- Tebbens, S.F. and Cande, S.C., 1997. Southeast Pacific tectonic evolution from early Oligocene to Present. *Journal of Geophysical Research*, 102(B6): 12061-12084.
- Vlastélic, I., Aslanian, D., Dosso, L., Bougault, H., Olivet, J.L. and Géli, L., 1999. Large-scale chemical and thermal division of the Pacific mantle. *Nature*, 399(6734): 345-350.
- Vlastélic, I., Dosso, L., Bougault, H., Aslanian, D., Géli, L., Etoubleau, J., Bohn, M., Joron, J.L. and Bollinger, C., 2000. Chemical systematics of an intermediate spreading ridge: The Pacific-Antarctic Ridge between 56 degrees S and 66 degrees S. *Journal Geophysical Research*, 105(B2): 2915-2936.
- Wang, X. and Cochran, J., 1993. Gravity anomalies, isostasy and mantle flow at the East Pacific Rise crest. *Journal Geophysical Research*, 98: 19505-19531.
- White, W.M., Hofmann, A.W. and Puchelt, H., 1987. Isotope geochemistry of Pacific Mid-Ocean Ridge Basalt. *Journal of Geophysical Research*, 92(B6): 4881-4893.
- Zindler, A. and Hart, S., 1986. Chemical geodynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14: 493-571.





# 5

## **5. Conclusions et perspectives**



## 5. Conclusions et perspectives

### COMPOSITION ISOTOPIQUE DU LI DANS LE MANTEAU ET LA CROÛTE INFÉRIEURE SOUS LE MASSIF CENTRAL FRANÇAIS.

La géochimie de la série volcanique de la Chaîne des Puys permet de contraindre la composition isotopique du Li de deux réservoirs profonds : le manteau d'affinité HIMU et la croûte continentale inférieure. Cette étude met en évidence l'intérêt de l'analyse des isotopes du Li dans des laves intraplaques continentales.

Concernant le manteau sous le Massif Central, les analyses des laves les plus basiques de la Chaîne des Puys présentent des valeurs hautes de  $\delta^7\text{Li}$  (jusqu'à +8‰) qui sont comparables avec les analyses d'autres échantillons d'affinités HIMU (Ryan and Kyle, 2004; Nishio et al., 2005; Aulbach et al., 2008). Ces résultats relancent clairement le débat de la survie d'anomalie de composition isotopique du Li dans le manteau. Les calculs de la vitesse d'homogénéisation de cet élément par diffusion suggèrent qu'une hétérogénéité en Li dans le manteau ne pourrait pas persister plus de quelques millions d'années (Halama et al., 2008). Pourtant, nos données, en complément des autres analyses de lave à affinité HIMU ont clairement des valeurs de  $\delta^7\text{Li}$  au dessus du champ défini par le manteau supérieur (+3 à +5‰).

L'évolution de la composition isotopique du Sr, Nd, Pb et Li dans les laves de la Chaîne des Puys est le résultat d'une assimilation couplée à la cristallisation fractionnée. Le comportement des isotopes du Pb suggère que le contaminant crustal le plus probable est la partie méta-sédimentaire de la croûte inférieure. L'évolution de la composition isotopique du Li tout au long de la série volcanique implique qu'au moins une portion de la croûte continentale inférieure serait caractérisée par une composition isotopique du Li très légère ( $\delta^7\text{Li} < -9‰$ ) avec une concentration élevée (Li  $\sim 30\mu\text{g/g}$ ). En comparaison de l'étude très récente de Teng et al. (in press), l'approche présentée ici permet de s'affranchir des problèmes liés à la nature des échantillons de la croûte inférieure. Il faut toutefois noter qu'il est difficile de généraliser ces résultats à la croûte continentale inférieure dans

son ensemble. En effet, comme nous l'avons vu, ce réservoir est particulièrement hétérogène d'un point de vue lithologique.

## **FRACTIONNEMENT DES ISOTOPES DU LI A L'ECHELLE D'UN CRISTAL LORS DE LA DIFFUSION.**

Un échantillon de basalte picritique ramassé sous forme de pillow-lava le long de la dorsale atlantique nous a permis de mettre en évidence l'importance des fractionnements isotopiques du lithium à l'échelle des cristaux. Les profils de  $\delta^7\text{Li}$  réalisés dans des phénocristaux d'olivines sont différents si les cristaux se trouvent dans le cœur ou la bordure du pillow. En effet, l'olivine présente dans le contour vitreux de l'échantillon possède une composition isotopique du Li homogène alors que l'olivine dans la partie interne du pillow montre une zonation isotopique très importante, caractérisée par des bordures avec un  $\delta^7\text{Li}$  très bas (jusqu'à  $-11\text{‰}$ ). De telles disparités dans les profils isotopiques au travers d'olivines d'un même pillow-lava peuvent s'expliquer par la différence de leurs histoires thermiques. Le temps de refroidissement légèrement plus lent dans le cœur du pillow est donc suffisant pour permettre une redistribution partielle du Li entre les phénocristaux et leur matrice. Ce processus diffusif s'accompagne d'un fractionnement entre les deux isotopes du Li. Il n'est pas simple de quantifier et de modéliser ce phénomène car on manque de données expérimentales sur les principaux paramètres caractéristiques de la diffusion du Li dans les olivines ( $\beta$ ,  $D_0$  et  $E_a$  - voir équations dans le chapitre 3.2.1). Néanmoins, le fait d'avoir accès à des olivines équivalentes aillant subies des taux de refroidissement différents permet de placer quelques nouvelles contraintes sur le  $\beta$  qui semble plus élevé ( $0,3 < \beta < 0,5$ ) que la valeur reportée pour les liquides silicatés ( $\beta = 0,215$ ) (Richter et al., 2003). De nouvelles données expérimentales seront toutefois nécessaires pour améliorer les modèles et pour pouvoir (par exemple) prendre en compte l'anisotropie de diffusion due à la structure orthorhombique de l'olivine. Ces résultats suggèrent une grande prudence dans l'interprétation des mesures *in situ* de la composition isotopique en Li. A la lumière de ces résultats, il apparait clairement qu'il était inutile de chercher à mesurer la composition isotopique du Li dans les xénolites granulitiques de la Chaîne des Puys. En effet, le  $\delta^7\text{Li}$  initial de ces petits objets a sans doute été totalement altéré par la redistribution du Li avec la lave hôte.

## HETEROGENEITES MANTELLIQUES DANS LES MORB DE LA CAMPAGNE PACANTARCTIC 2

La campagne PACANTARCTIC 2 a permis d'échantillonner l'axe de la dorsale Pacifique-Antarctique entre 53 et 39°S. L'intérêt de ces échantillons qui ont été ramassés loin de toute perturbation géochimique due aux points chauds est de pouvoir étudier la variabilité géochimique du manteau sous la dorsale. La publication récente d'une étude de la systématique du  $\delta^7\text{Li}$  dans les échantillons de MORB a permis de démontrer l'intérêt limité de ce système isotopique dans ce genre de contexte (résultats synthétisés dans Tomascak et al., 2008). Par contre, l'analyse des rapports d'isotopes radiogéniques du Sr, Nd, Pb et Hf a permis de mettre en évidence différentes échelles d'hétérogénéités dans la source de ces MORB. Les variations isotopiques le long de l'axe correspondent aux différents types de segmentation de la dorsale. La segmentation de 2<sup>de</sup> ordre, définie par les OSC, correspond à de fines variations géochimiques qui peuvent être attribuées à un flux horizontal dans le manteau le long de l'axe. La segmentation de 1<sup>er</sup> ordre, définie par la faille transformante Ménard, délimite deux domaines mantelliques qui ont des caractéristiques géochimiques très légèrement différentes.

### PERSPECTIVES : QUEL INTERET POUR LES ISOTOPES DU LI EN GEOLOGIE ?

La diffusion du Li accompagnée par un fractionnement de ces isotopes mis en évidence *in situ* dans les phénocristaux des météorites lunaires et martiennes (Barrat et al., 2005 ; Beck et al., 2006), puis dans quelques échantillons terrestres (Jeffcoate et al., 2006 ; Parkinson et al., 2007) et enfin dans les olivines de la picrite de FAMOUS, réduit considérablement l'intérêt de cet élément dans l'étude *in situ* des hétérogénéités dans les laves. Malgré un taux de refroidissement très rapide ( $\sim 500^\circ\text{C}/\text{h}$ ), le  $\delta^7\text{Li}$  dans l'olivine 5-20 est partiellement modifié par la redistribution du Li. On imagine alors aisément que les roches magmatiques qui n'ont pas été parfaitement trempées ont vu le  $\delta^7\text{Li}$  initial de leurs minéraux complètement effacé par la redistribution tardive du Li. L'utilisation de cet élément dans des petits objets comme les inclusions magmatiques pour rechercher des hétérogénéités magmatiques apparaît alors illusoire. Plusieurs études mériteraient d'être réinterprétées pour prendre en compte l'effet isotopique de la diffusion. C'est le cas par

exemple des inclusions dans les olivines d'Hawaii dont la mesure de  $\delta^7\text{Li}$  a été précédé par un long chauffage (Kobayashi et al., 2004).

Ce même processus de redistribution tardive limite la capacité des cristaux à enregistrer des dégazages du magma par l'intermédiaire des isotopes du Li. En effet, les fortes zonations des premiers profils de  $\delta^7\text{Li}$  au travers de cristaux d'une météorite martienne ont été tout d'abord interprétés comme le résultat d'un dégazage du magma, avant d'être attribué à l'effet de la diffusion (Beck et al., 2004). Si effectivement un magma peut perdre du Li par dégazage, et si ce processus peut générer des zonations isotopiques du Li dans les phénocristaux, il est probable que la redistribution tardive de cet élément lors du refroidissement efface totalement la zonation isotopique initiale (Beck et al., 2006).

L'un des principaux intérêts des isotopes du Li en Science de la Terre semblait être leur potentiel à tracer l'empreinte de processus de surface dans du matériel recyclé au travers du manteau. De nos jours, la systématique de la composition isotopique du Li dans les laves qui sont issues du manteau est plutôt décevante. Si l'on exclut les laves d'affinités HIMU, les basaltes d'île océaniques ont une gamme de  $\delta^7\text{Li}$  confondue avec celle des MORB et montrent globalement peu de variations isotopiques (voir Fig. 1.4 et 1.6). Les données de  $\delta^7\text{Li}$  acquises sur différentes carbonatites datées de l'Archéen à l'actuel sont presque identiques à la gamme observée dans le manteau supérieur actuel. Ces résultats suggèrent que la présence de fractionnements isotopiques dans les enveloppes supérieures de notre planète (croûte terrestre et hydrosphère) n'a apparemment pas eu d'impact au travers de la subduction sur la composition isotopique du Li dans le manteau terrestre. Deux hypothèses peuvent expliquer cette absence d'hétérogénéités de  $\delta^7\text{Li}$  au sein du manteau : (1) le Li recyclé dans le manteau est efficacement homogénéisé (Halama et al., 2008), et (2) le  $\delta^7\text{Li}$  moyen du composant recyclé (sédiments  $\approx 0\text{‰}$  + croûte océanique altérée  $\approx +8\text{‰}$ ) dans les subductions est similaire à celui du manteau ( $+3,4\text{‰}$ ) (Marschall et al., 2007). Les valeurs élevées de  $\delta^7\text{Li}$  dans les laves d'affinités HIMU (qui serait la signature d'une croûte océanique recyclée sans sédiment) vient appuyer cette deuxième hypothèse.

L'utilisation des isotopes du Li en géochimie est toujours d'actualité dans certains domaines des Sciences de la Terre comme par exemple en géospeedométrie où la vitesse de diffusion du Li va permettre d'étudier des échantillons avec des taux de refroidissement

très rapides. Les fractionnements qui ont été mis en évidence à la surface de la terre font de ce système isotopique un outil intéressant pour les Sciences de l'environnement.





# **Bibliographie**



---

**A**

---

- Agranier, A., Blichert Toft, J., Graham, D., Debaille, V., Schiano, P. and Albarède, F., (2005). The spectra of isotopic heterogeneities along the mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* **238**, 96-109.
- Allègre, C. J., (1981). Chemical geodynamics. *Tectonophysics* **81**, 109-132.
- Aulbach, S., Rudnick, R. L. and McDonough, W. F., (2008). Li-Sr-Nd isotope signatures of the plume and cratonic lithospheric mantle beneath the margin of the rifted Tanzanian craton (Labait). *Contribution to Mineralogy and Petrology* **155**, 79-92.

---

**B**

---

- Bach, W., Hegner, E., Erzinger, J. and Satir, M., (1994). Chemical and isotopic variations along the superfast spreading East Pacific Rise from 6 degrees S to 30 degrees S. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **116**, 365-380.
- Barling, J., Goldstein, S. L. and Nicholls, I. A., (1994). Geochemistry of Heard-Island (Southern Indian Ocean) - Characterization of an Enriched Mantle Component and Implications for Enrichment of the Sub-Indian Ocean Mantle. *Journal of Petrology* **35**, 1017-1053.
- Barrat, J.-A., Keller, F., Amossé, J., Taylor, R. N., Nesbitt, R. W. and Hirata, T., (1996). Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostandards Newsletter* **20**, 133-139.
- Barrat, J.-A., Chaussidon, M., Bohn, M., Gillet, P., Gopel, C., and Lesourd, M., (2005). Lithium behavior during cooling of a dry basalt: An ion-microprobe study of the lunar meteorite Northwest Africa 479 (NWA 479). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 5597-5609.
- Barrat, J.-A., Yamauchi, A., Greenwood, R. C., Bohn, M., Cotten, J., Benoit, M. and Franchi, I. A., (2007). The Stannern trend eucrites: Contamination of main group eucritic by crustal partial melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 4108-4124.
- Barruol, G. and Granet, M., (2002). A Tertiary asthenospheric flow beneath the southern French Massif Central indicated by upper mantle seismic anisotropy and related to the west Mediterranean extension. *Earth and Planetary Science Letters* **202**, 31-47.
- Barruol, G., Deschamps, A. and Coutant, O., (2004). Mapping upper mantle anisotropy beneath SE France by SKS splitting indicates Neogene asthenospheric flow induced by Apenninic slab roll-back and deflected by the deep Alpine roots. *Tectonophysics* **394**, 125-138.
- Batiza, R., (1996). Magmatic segmentation of mid-ocean ridges: a review, *Geological Society. special publications*, London.
- Beck, P., Barrat, J. A., Chaussidon, M., Gillet, P., and Bohn, M., (2004). Li isotopic variations in single pyroxenes from the Northwest Africa 480 shergottite (NWA 480): a record of degassing of Martian magmas? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2925-2933.
- Beck, P., Chaussidon, M., Barrat, J. A., Gillet, P., and Bohn, M., (2006). Diffusion induced Li isotopic fractionation during the cooling of magmatic rocks: The case of pyroxene phenocrysts from nakhlite meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 4813-4825.
- Berger, G., Schott, J. and Guy, C., (1988). Behavior of Li, Rb and Cs during basalt glass and olivine dissolution and chlorite, smectite and zeolite precipitation from seawater – Experimental investigations and modelization between 50°C and 300°C. *Chemical Geology* **71**, 297-312.

- Blichert-Toft, J., Chauvel, C. and Albarede, 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.
- Boivin, P. and Camus, G., (1981). Igneous scapolite-bearing associations in the Chaîne des Puys, Massif Central (France) and Atakor, Hoggar (Algeria). *Contribution to Mineralogy and Petrology* **77**, 365-375.
- Boivin, P., Besson, J.-L., Briot, D., Gourgaud, A., Labazuy, P., de Larouzière, F.D., Livet, M., Mergoïl, J., Miallier, D., Morel, J.-M., Vernet, G. and Vincent, P., (2004). Volcanologie de la Chaîne des Puys, 4ème édition. Parc Naturel Régional des Volcans d'Auvergne, Aydat, 179 p.
- Bonatti, E., Harrision, C.G.A., Fisher, D.E., Honnorez, J., Schilling, J.G., Stipp, J.J. and Zentilli, M., (1977). Easter volcanic chain (southeast Pacific): a mantle hot line. *Journal of Geophysical Research* **82**, 2457-2478.
- Bougault, H. and Hekinian, R., (1974). Rift Valley in the Atlantic Ocean near 36°50'N: petrology and geochemistry of basaltic rocks. *Earth and Planetary Science Letters* **24**, 249-261.
- Bouman, C., Elliott, T. and Vroon, P. Z., (2004). Lithium inputs to subduction zones. *Chemical Geology* **212**, 59-79.
- Brenan, J. M., Ryerson, F. J. and Shaw, H. F., (1998). The role of aqueous fluids in the slab-to-mantle transfer of boron, beryllium and lithium during subduction: Experiments and models. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 3337-3347.
- Bryan, W. B., (1979). Regional Variation and Petrogenesis of Basalt Glasses from the FAMOUS Area, Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Petrology* **20**, 293-325.
- Bryant, C. J., McCulloch, M. T. and Bennett, V. C., (2003). Impact of matrix effects on the accurate measurement of Li isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) under cold plasma conditions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 734-737.

## C

---

- Cande, S. C., Raymond, C. A., Stock, J. and Haxby, W. F., (1995). Geophysics of the Pitman fracture zone and Pacific-Antarctic plate motions during the Cenozoic. *Science* **270**, 947-953.
- Castillo, P. R., Natland, J., Niu, Y. and Lonsdale, P. F., (1998). Sr, Nd and Pb isotopic variation along the Pacific-Antarctic rise crest, 53-57°S: implications for the composition and dynamics of the South Pacific upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **154**, 109-125.
- Chan, L.-H. and Edmond, J. M., (1988). Variation of lithium isotope composition in the marine environment: A preliminary report. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1711-1717.
- Chan, L. H., Edmond, J. M., Thompson, G. and Gillis, K., (1992). Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans. *Earth and Planetary Science Letters* **108**, 151-160.
- Chan, L. H., Edmond, J. M. and Thompson, G., (1993). A lithium isotopes study of hot-springs and metabasalts from midocean ridge hydrothermal systems. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* **98**, 9653-9659.
- Chan, L.-H., Gieskes, J. M., Chen-Feng, Y. and Edmond, J. M., (1994). Lithium isotope geochemistry of sediments and hydrothermal fluids of the Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4443-4454.
- Chan, L. H., Leeman, W. P. and You, C. F., (1999). Lithium isotopic composition of Central American Volcanic Arc lavas: implications for modification of subarc mantle by slab-derived fluids. *Chemical Geology* **160**, 255-280.
- Chan, L.-H. and Kastner, M., (2000). Lithium isotopic compositions of pore fluids and sediments in the Costa Rica subduction zone: implications for fluid processes and sediment contribution to the arc volcanoes. *Earth and Planetary Science Letters* **183**, 275-290.

- Chan, L. H., Leeman, W. P. and You, C. F., (2002). Lithium isotopic composition of Central American volcanic arc lavas: implications for modification of subarc mantle by slab-derived fluids: correction. *Chemical Geology* **182**, 293-300.
- Chan, L.-H., Alt, J. C. and Teagle, D. A. H., (2002). Lithium and lithium isotope profiles through the upper oceanic crust: a study of seawater-basalt exchange at ODP Sites 504B and 896A. *Earth and Planetary Science Letters* **201**, 187-201.
- Chan, L. H. and Frey, F. A., (2003). Lithium isotope geochemistry of the Hawaiian plume: Results from the Hawaii Scientific Drilling Project and Koolau Volcano. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **4**. doi:10.1029/2002GC000365
- Channon, M., Bell, D. R., Hervig, R. L. and Buseck, P. R., (2007). Isotopic composition of Li in the Allende meteorite. *Lunar Planet. Sci. Conf.* **38**, 1877.
- Chaussidon M. and Robert F., (1995). Nucleosynthesis of  $^{11}\text{B}$ -rich boron in the pre-solar cloud recorded in meteoritic chondrules, *Nature* **374**, 337-339.
- Chaussidon, M. and Robert, F., (1998).  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  and  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  variations in chondrules from the Semarkona unequilibrated chondrite. *Earth and Planetary Science Letters* **164**, 577-589.
- Chaussidon, M. and Robert, F. (1999). Lithium nucleosynthesis in the Sun inferred from the solar-wind  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  ratio. *Nature* **402**, 270-273.
- Chaussidon, M., Gounelle, M., (2006). Irradiation processes in the early solar system. In: Lauretta D.S., McSween H.Y. (Eds), *Meteorites and the Early Solar System II*, University of Arizona Press, pp 323-339.
- Chaussidon, M., Robert, F., McKeegan, K. D., (2006). Li and B isotopic variations in an Allende CAI: evidence for the in situ decay of short-lived  $^{10}\text{Be}$  and for the possible presence of the short-lived nuclide  $^7\text{Be}$  in the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 224-245.
- Chauvel, C. and Jahn, B. M., (1984). Nd-Sr isotope and REE geochemistry of alkali basalts from the Massif Central, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 93-110.
- Christensen, N. I. and Mooney, W. D., (1995). Seismic velocity structure and composition of the continental crust: a global view. *Journal of Geophysical Research* **100**, 9761-9788.
- Condomines, M., Morand, P., Camus, G. and Duthou, L., (1982). Chronological and geochemical study of lavas from the Chaîne des Puys, Massif Central, France: evidence for crustal contamination. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **81**.
- Coogan, L.A., Kasemann, S.A., Chakraborty, S., (2005). Rates of hydrothermal cooling of new oceanic upper crust derived from lithium-geospeedometry. *Earth and Planetary Science Letters* **240**, 415-424.
- Coplen, T. B., (1996). Atomic weights of the elements 1995. *Pure and Applied Chemistry* **68**, 2339-2359.
- Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M. and Brousse, R., (1995). Origin of anomalous rare earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: evidence from French Polynesia. *Chemical Geology* **119**, 115-138.
- Crank, J., (1967). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, London, 414 pp.

---

## D

---

- Decitre, S., Deloule, E., Reisberg, L., James, R., Agrinier, P. and Mevel, C., (2002). Behavior of Li and its isotopes during serpentinization of oceanic peridotites. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **3**.
- Decitre, S., Buatier, M. and James, R., (2004). Li and Li isotopic composition of hydrothermally altered sediments at Middle Valley, Juan De Fuca. *Chemical Geology* **211**, 363-373.
- Defant, M. J. and Nielsen, R. L., (1990). Interpretation of open system petrogenetic processes: Phase equilibria constraints on magma evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 87-102.
- DeMets, C., Gordon, R. G., Argus, D. F. and Stein, S., (1994). Effect of recent revision to the geomagnetic reversal time scale on estimates of current plate motions. *Geophysical Research Letters* **21**, 2191-2194.

- DePaolo, D. J., (1981). Trace-element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallisation. *Earth and Planetary Science Letters* **53**, 189-202.
- Detrick, R. S., (2000). Portrait of a magma chamber. *Nature* **406**, 578-579.
- Dèzes, P., Schmid, S.M. & Ziegler, P.A., (2004). Evolution of the European Cenozoic Rift System: interaction of the Alpine and Pyrenean orogens with their foreland lithosphere. *Tectonophysics* **389**, 1-33.
- Dosso, L., Bougault, H. and Joron, J. L., (1993). Geochemical morphology of the North Mid-Atlantic Ridge, 10°-24°N: Trace element-isotopes complementarity. *Earth and Planetary Science Letters* **120**, 443-462.
- Dosso, L., Bougault, H., Langmuir, C. H., Bollinger, C., Bonnier, O., Etoubleau, J., (1999). The age and distribution of mantle heterogeneity along the Mid-Atlantic Ridge (31-41°N), *Earth Planet. Sci. Lett.* **170**, 269-286.
- Dosso, L., Ondréas, H., Briaies, A., Fernagu, P., Floch, G., Hamelin, C., Hanan, B. B., Klingelhoefer, F., Moreira, M. and Normand, A., (2005). The Pacific-Antarctic Ridge between 41°15'S and 52°45'S: survey and sampling during the PACANTARCTIC2 cruise. *InterRidge News* **14**, 1-4.
- Dosso, L., Hamelin, C., Hanan, B., Moreira, M. and Barrat, J. A., (2007). Geochemical segmentation of the Pacific Antarctic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, A233-A233.
- Downes, H., (1984). Sr and Nd isotope geochemistry of coexisting alkaline series, Cantal, Massif Central, France. *Earth Planet. Sci. Lett.* **69**, 321-334.
- Downes, H. and Leyreloup, A. F., (1986). Granulitic xenoliths from the French Massif Central petrology, Sr and Nd isotope systematics and model age estimates. In: Dawon, J. B., Hall, J., Carswell, D. A. and Wedepohl, K. H. Eds.), *The Nature of the Lower Continental Crust*. Geol. Soc. London Spec. Publ.
- Downes, H. and Dupuy, C., (1987). Textural, isotopic and REE variations in spinel peridotite xenoliths, Massif Central, France. *Earth and Planetary Science Letters* **82**, 121-135.
- Downes, H., Dupuy, C. and Leyreloup, A. F., (1990). Crustal evolution of the Hercynian belt of Western Europe: Evidence from lower-crustal granulitic xenoliths (French Massif Central). *Chemical Geology* **83**, 209-231.
- Downes, H., Kempton, P. D., Briot, D., Harmon, R. S. and Leyreloup, A. F., (1991). Pb and O isotope systematics in granulite facies xenoliths, French Massif Central: implications for crustal processes. *Earth and Planetary Science Letters* **102**, 342-357.
- Downes, H., (1993). The nature of the lower continental crust of Europe: petrological and geochemical evidence from xenoliths. *Physics of The Earth and Planetary Interiors* **79**, 195-218.
- Downes, H., Shaw, A., Williamson, B. J. and Thirlwall, M. F., (1997). Hercynian granodiorites and monzogranites, Massif Central, France. *Chemical Geology* **136**, 99-122.
- Downes, H., (2001). Formation and modification of the shallow sub-continental lithospheric mantle: a review of geochemical evidence from ultramafic xenolith suites and tectonically emplaced ultramafic massifs of Western and Central Europe. *Journal of Petrology* **42**, 233-250.
- Dupré, B., Allègre, C. J., (1980). Pb-Sr-Nd isotopic correlation and the chemistry of the North Atlantic mantle, *Nature* **286**, 17-22
- Dupré, B., Lambret, B., Rousseau, D., Allègre, C. J., (1981). Limitations on the scale of mantle heterogeneities under oceanic ridges, *Nature* **294**, 552-554
- Dupré, B. and Allègre, C. J., (1983). Pb-Sr isotope variation in Indian Ocean basalts and mixing phenomena. *Nature* **303**, 142-146.

---

## E

---

- Eiler, J. M., Schiano, P., Kitchen, N. and Stolper, E. M., (2000). Oxygen-isotope evidence for recycled crust in the sources of mid-ocean-ridge basalts. *Nature* **403**, 530-534.
- Elliott, T., Jeffcoate, A. and Bouman, C., (2004). The terrestrial Li isotope cycle: light-weight constraints on mantle convection. *Earth and Planetary Science Letters* **220**, 231-245.

- Elliott, T., Thomas, A., Jeffcoate, A. and Niu, Y., (2006). Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature* **443**, 565-568.
- Etoubleau, J., Cambon, P., Bougault, H. and Joron, J.-L., (1999). Precise quantitative determination of niobium at low level concentrations in geological samples by WD-XRF. *Geostandards Newsletter* **23**, 187-195.
- Evensen, N. M., Hamilton, P. J. and O'Nions, R. K., (1978). Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 1199-1212.

---

## F

---

- Ferguson, E. M. and Klein, E. M., (1993). Fresh Basalts from the Pacific Antarctic Ridge Extend the Pacific Geochemical Province. *Nature* **366**, 330-333.
- Flesh, G. D., Anderson, A. R. and Svec, H. J., (1973). A secondary isotopic standard for  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  determination. *International Journal of Mass Spectrometry* **12**, 265-272.
- Fontignie, D. and Schilling, J.-G., (1991).  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and REE variations along the Easter Microplate boundaries (south Pacific): Application of multivariate statistical analyses to ridge segmentation. *Chemical Geology* **89**, 209-241.
- Ford, C. E., Russel, D. G., Craven, J. A. and Fisk, M. R., (1983). Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe  $^{2+}$ , Ca and Mn. *Journal of Petrology* **24**, 256-265.
- Foustoukos, D. I., James, R. H., Berndt, M. E. and Seyfried, J. W. E., (2004). Lithium isotopic systematics of hydrothermal vent fluids at the Main Endeavour Field, Northern Juan de Fuca Ridge. *Chemical Geology* **212**, 17-26.
- Frey, F. A., Walker, N., Stakes, D., Hart, S. R., Nielsen, R., (1993). Geochemical characteristics of basaltic glasses from the AMAR and FAMOUS axial valleys, Mid-Atlantic Ridge (36-37°N): Petrogenetic implications, *Earth Planet. Sci. Lett.* **115**, 117-136

---

## G

---

- Gao, S., Luo, T.-C., Zhang, B.-R., Zhang, H.-F., Han, Y.-W., Hu, Y.-K. and Zhao, Z.-D., (1998). Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in east China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 1959-1975.
- Géli, L., Bougault, H., Aslanian, D., Briaies, A., Dosso, L., Etoubleau, J., Le Formal, J. P., Maia, M., Ondréas, H., Olivet, J. L., Richardson, C., Sayanagi, K., Seama, N., Shah, A., Vlastélic, I. and Yamamoto, M., (1997). Evolution of the Pacific-Antarctic Ridge south of the Udintsev fracture zone. *Science* **278**, 1281-1284.
- Géli, L., Aslanian, D., Olivet, J. L., Vlastelic, I., Dosso, L., Guillou, H. and Bougault, H., (1998). Location of Louisville Hotspot and origin of Hollister Ridge: geophysical constraints. *Earth and Planetary Science Letters* **164**, 31-40.
- Giletti, B. J. and Shanahan, T. M. (1997). Alkali diffusion in plagioclase feldspar. *Chemical Geology* **139**, 3-20.
- Gurenko, A. A., Chaussidon, M., (1995). Enriched and depleted primitive melts in olivine from Icelandic tholeiites: Origin by continuous melting of a single mantle column, *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2905-2917
- Gurenko, A. A. and Schmincke, H.-U., (2002). Orthopyroxene-bearing tholeiites of the Iblean Plateau (Sicily): constraints on magma origin and evolution from glass inclusions in olivine and orthopyroxene. *Chemical Geology* **183**, 305-331.
- Gurenko, A. A., Trumbull, R. B., Thomas, R. and Lindsay, J. M., (2005). A Melt Inclusion Record of Volatiles, Trace Elements and Li-B Isotope Variations in a Single Magma System from the Plat Pays Volcanic Complex, Dominica, Lesser Antilles. *Journal of Petrology* **46**, 2495-2526.



- Gounelle M., Shu F.H., Shang H., Glassgold A.E., Rehm E.K., Lee T., (2004). The origin of short-lived radionuclides and early Solar System irradiation (abstract). *Lunar Planet. Sci.* **35**, 1829.
- Gourgaud, A. and Camus, G., (1984). Magma mixing at La Nugère (Chaîne des Puys, Massif Central, France). Role in trachyandesite genesis. *Bull. Volcanol.* **47**, 781-805.
- Granet M., Wilson M., and Achauer U., (1995). Imaging a mantle plume beneath the French Massif Central. *Earth and Planetary Science Letters* **136**, 281-296.
- Granet, M., Judenherc, S. and Souriau, A., (2000). Des images du système lithosphère-asthénosphère sous la France et leurs implications géodynamiques : l'apport de la tomographie télésismique et de l'anisotropie sismique. *Bull. Soc. Geol. France* **171**, 149-167.
- Guettard, J.-E., (1752). Mémoire sur quelques montagnes de la France qui ont été des volcans. *Mém. Acad. Roy. Sci.*, Paris.

## H

---

- Halama, R., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., Keller, J. and Klaudius, J., (2007). The Li isotopic composition of Oldoinyo Lengai: Nature of the mantle sources and lack of isotopic fractionation during carbonatite petrogenesis. *Earth and Planetary Science Letters* **254**, 77-89.
- Halama, R., McDonough, W. F., Rudnick, R. L. and Bell, K., (2008). Tracking the lithium isotopic evolution of the mantle using carbonatites. *Earth and Planetary Science Letters* **265**, 726-742.
- Hamelin, B., Dupré, B. and Allègre, C. J., (1986). Pb-Sr-Nd isotopic data of Indian Ocean ridges: new evidence of large-scale mapping of mantle heterogeneities. *Earth and Planetary Science Letters* **76**, 288-298.
- Hamelin, C., Chaussidon, M., Barrat, J.-A., Beck, P. and Bohn, M., (2007). Li diffusion and isotopic fractionation in olivines crystals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, A373-A373.
- Hanan, B. B. and Schilling, J.-G., (1989). Easter microplate evolution: Pb isotope evidence. *Journal of Geophysical Research* **94**, 7432-7448.
- Herd, C. D. K., Treiman, A. H., McKay, G. A. and Shearer, C. K., (2004). The behavior of Li and B during planetary basalt crystallization. *American Mineralogist* **89**, 832-840.
- Hoernle, K., Zhang, Y.-S. and Graham, D., (1995). Seismic and geochemical evidence for large-scale mantle upwelling beneath the eastern Atlantic and western and central Europe. *Nature* **374**, 34-39.
- Hofmann, A. and Hart, S., (1978). An assessment of local and regional isotopic equilibrium in the mantle. *Earth and Planetary Sciences Letter* **38**, 44-62.
- Hofmann, A. W., (1997). Mantle geochemistry: The message from oceanic volcanism. *Nature* **385**, 219-229.
- Huh, Y., Chan, L.-H., Zhang, L. and Edmond, J. M., (1998). Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 2039-2051.
- Huh Y., Chan L.-H., and Edmond J. M., (2001). Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Earth and Planetary Science Letters* **194**, 189-199.

## I

---

- Ionov, D. A. and Seitz, H.-M., (2008). Lithium abundances and isotopic compositions in mantle xenoliths from subduction and intra-plate settings: Mantle sources vs. eruption histories. *Earth and Planetary Science Letters* **266**, 77-89.
- Ishizuka, O., Taylor, R. N., Milton, J. A. and Nesbitt, R. W., (2003). Fluid-mantle interaction in an intra-oceanic arc: constraints from high-precision Pb isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* **211**, 221-236.

## J

- Jaeger, J. C., (1961). The cooling of irregularly shaped igneous bodies. *American Journal of Sciences* **259**, 721-734.
- Jambon, A. and Semet, M. P., (1978). Lithium diffusion in silicate glasses of albite, orthoclase, and obsidian composition: An ion-microprobe determination. *Earth and Planetary Science Letters* **37**, 445-450.
- Jambon, A., (1980) Isotopic fractionation: A kinetic model for crystals growing from magmatic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1373-1380.
- James, R. H. and Palmer, M. R., (2000). The lithium isotope composition of international rock standards. *Chemical Geology* **166**, 319-326.
- Jannot, S., Schiano, P. and Boivin, P., (2005). Melt inclusions in scoria and associated mantle xenoliths of Puy Beaunit Volcano, Chaîne des Puys, Massif Central, France. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **149**, 600-612.
- Jeffcoate, A., Elliott, T. and Ionov, D. A., (2002). Li isotope fractionation in the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, A364.
- Jeffcoate, A. B., Elliott, T., Thomas, A. and Bouman, C., (2004). Precise, small sample size determination Li isotope of lithium isotopic compositions of geological reference materials and modern seawater by MC-ICP-MS. *Geostand. Geoanal. Res.* **28**, 161-172.
- Jeffcoate, A. B., Elliott, T., Kasemann, S. A., Ionov, D., Cooper, K. and Brooker, R., (2007). Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 202-218.
- Jones, J. H., (2003). A Liquidus geothermometer for SNC, Lunar, and Eucritic magmas. *Lunar and Planetary Science* **34**.

## K

- Kamenetsky, V., (1996). Methodology for the study of melt inclusions in Cr-spinel, and implications for parental melts of MORB from FAMOUS area. *Earth and Planetary Science Letters* **142**, 479-486.
- Karlsson H. R., Clayton R. N., Gobson E. K., Mayeda T. K., (1992). Water in SNC meteorites – Evidences for a Martian hydrosphere, *Science* **255**, 1409-1411.
- Karsten, J. L., Delaney, J. R., Rhodes, J. M. and Liias, R. S., (1990). Spatial and temporal evolution of magmatic systems beneath the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge : Tectonic and petrological constraints on models. *Journal of Geophysical Research* **99**, 19235-19256.
- Kent, A. J. R. and Rossman, G. R., (2002). Hydrogen, Lithium, and Boron in mantle derived olivine: The role of coupled substitutions. *American Mineralogist* **87**, 1432-1436.
- Kisakurek B., Widdowson M., and James R. H., (2004). Behaviour of Li isotopes during continental weathering: the Bidar laterite profile, India. *Chemical Geology* **212**, 27-44.
- Klingelhöfer, F., Ondréas, H., Briaies, A., Hamelin, C. and Dosso, L., (2006). New structural and geochemical observations from the Pacific-Antarctic Ridge between 52°45'S and 41°15'S. *Geophysical Research Letters* **33**, 1-5.
- Kobayashi, K., Tanaka, R., Moriguti, T., Shimizu, K. and Nakamura, E., (2004). Lithium, boron, and lead isotope systematics of glass inclusions in olivines from Hawaiian lavas: evidence for recycled components in the Hawaiian plume. *Chemical Geology* **212**, 143-161.
- Kurz, M. D., Moreira, M., Curtice, J., Lott Iii, D. E., Mahoney, J. J. and Sinton, J. M., (2005). Correlated helium, neon, and melt production on the super-fast spreading East Pacific Rise near 17°S. *Earth and Planetary Science Letters* **232**, 125-142.

## L

---

- Langmuir, C. H., Bender, J. F., Bence, A. E., Hanson, G. N., Taylor, S. R., (1977) Petrogenesis of basalts from the FAMOUS area: Mid-Atlantic Ridge, *Earth Planet. Sci. Lett.* **36**, 133-156.
- Langmuir, C. H. and Bender, J. F., (1984). The geochemistry of oceanic basalts in the vicinity of transform faults: observations and implications. *Earth and Planetary Science Letters* **69**, 107-127.
- Laubier, M., Schiano, P., Doucelance, R., Ottolini, L. and Laporte, D., (2007). Olivine-hosted melt inclusions and melting processes beneath the FAMOUS zone (Mid-Atlantic Ridge). *Chemical Geology* **240**, 129-150.
- Lentz, R. C. F., McSween, H. Y. J., Ryan, J. and Riciputi, L. R., (2001). Water in Martian magmas: clues from light lithophile elements in shergottite and nakhlite pyroxenes. . *Geochemica et Cosmochimica Acta* **65**, 4551-4565.
- Le Roex, A. P., Erlank, A. J., and Needham, H. D. (1981) Geochemical and Mineralogical Evidence for the Occurrence of at Least Three Distinct Magma Types in the "Famous" Region. *Contrib. to Mineral. and Petrol.* **77**, 24-37.
- Le Roex, A.P., Frey, F.A, Richardson S.H., (1996) Petrogenesis of lavas from the AMAR Valley and Narrowgate region of the FAMOUS Valley, 36°-37°N on the Mid-Atlantic Ridge, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **124**, 167-184.
- Leyreloup, A., Dupuy, C. and Andriambololona, R., (1977). Catazonal xenoliths in French Neogene volcanic rocks: constitution of the lower crust. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **62**, 283-300.
- Lonsdale, P., (1986). Tectonic and magmatic ridges in the Eltanin fault system, south Pacific. *Marine Geophysical Research* **8**, 203-242.
- Lonsdale, P., (1994). Geomorphology and structural segmentation of the crest of the southern (Pacific-Antarctic) East Pacific Rise. *Journal Geophysical Research* **99**, 4683-4702.
- Lonsdale, P., (1994). Structural geomorphology of the Eltanin fault system and adjacent transform faults of the Pacific-Antarctic plate boundary. *Marine Geophysical Research* **16**, 105-143.
- Lowry, R. K., Reed, S. J. B., Nolan, J., Henderson, P., and Long, J. V. P. (1981) Lithium tracer-diffusion in an alkali-basaltic melt -- An ion-microprobe determination. *Earth and Planetary Science Letters* **53**, 36-40.
- Lucazeau, F., Vasseur, G. and Bayer, R. (1984) Interpretation of heat flow data in the french Massif Central. *Tectonophysics* **103**, 99-119.
- Lundstrom, C. C., Chaussidon, M., Hsui, A. T., Kelemen, P., and Zimmerman, M. (2005). Observations of Li isotopic variations in the Trinity Ophiolite: Evidence for isotopic fractionation by diffusion during mantle melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 735-751.

## M

---

- Macdonald, K. C., Fox, P. J., Perram, L. J., Eisen, M. F., Haymon, R. M., Miller, S. P., Carbotte, S. M., Cormier, M. H. and Shor, A. N., (1988). A new view of the mid-ocean ridge from the behaviour of ridge-axis discontinuities. *Nature* **335**, 217-225.
- Magna, T., Wiechert, U., Grove, T. L. and Halliday, A. N., (2006). Lithium isotope fractionation in the southern Cascadia subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters* **250**, 428-443.
- Mahoney, J. J., Sinton, J. M., Kurz, M. D., Macdougall, J. D., Spencer, K. J. and Lugmair, G. W., (1994). Isotope and trace element characteristics of a super-fast spreading ridge: East Pacific rise, 13-23°S. *Earth and Planetary Science Letters* **121**, 173-193.
- Maia, M., Ackermann, D., Dehghani, G. A., Gente, P., Hekinian, R., Naar, D., O'Connor, J., Perrot, K., Phipps Morgan, J. and Ramillien, G., (2000). The Pacific-Antarctic Ridge-Foundation hotspot interaction: a case study of a ridge approaching a hotspot. *Marine Geology* **167**, 61-84.

- Marschall, H. R., Pogge von Strandmann, P. A. E., Seitz, H.-M., Elliott, T. and Niu, Y., (2007). The lithium isotopic composition of orogenic eclogites and deep subducted slabs. *Earth and Planetary Science Letters* **262**, 563-580.
- Maury, R. C. and Bizouard, H., (1974). Melting of acid xenoliths into a basanite: an approach to the possible mechanisms of crustal contamination. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **48**, 275-286.
- Maury, R. C., Brousse, R., Villemant, B., Joron, J.-L., Jaffrezic, H. and Treuil, M., (1980). Cristallisation fractionnée d'un magma basaltique alcalin: la série de la Chaîne des Puys (Massif Central, France). *Bulletin de Minéralogie* **103**, 250-266.
- Merle, O., and Michon, R., (2001). The formation of the West European Rift: a new model as exemplified by the Massif Central area. *Bull. Soc. géol. France*, **172**, 213-221.
- Meyzen, C. M., Blichert-Toft, J., Ludden, J. N., Humler, E., Mevel, C. and Albarede, F., (2007). Isotopic portrayal of the Earth's upper mantle flow field. *Nature* **447**, 1069-1074.
- McDonough, W. F., Teng, F. Z., Tomascak, P. B., Ash, R. D., Grossman, J. N., and Rudnick, R. L., (2003). Lithium isotopic composition of Chondritic meteorites. *Lunar and Planetary Science* **34**.
- Michael, P. J., Forsyth, D. W., Blackman, D. K., Fox, P. J., Hanan, B. B., Harding, A. J., Macdonald, K. C., Neumann, G. A., Orcutt, J. A., Tolstoy, M. and Weiland, C. M., (1994). Mantle Control of a Dynamically Evolving Spreading Center - Mid-Atlantic Ridge 31-34 degrees S. *Earth and Planetary Science Letters* **121**, 451-468.
- Millot, R., Negrel, P. and Petelet-Giraud, E., (2007). Multi-isotopic (Li, B, Sr, Nd) approach for geothermal reservoir characterization in the Limagne Basin (Massif Central, France). *Applied Geochemistry* **22**, 2307-2325.
- Moreira, M. A., Dosso, L. and Ondréas, H., (2008). Helium isotopes on the Pacific-Antarctic ridge (52.5°-41.5°S). *Geophysical Research Letters* **35**. L10306, doi:10.1029/2008GL033286.
- Morgan, J. P. and Forsyth, D. W., (1988). Three-dimensional flow and temperature perturbations due to a transform offset: Effects on oceanic crustal and upper mantle structure. *Journal of Geophysical Research* **93**, 2955-2966.
- Moriguti, T. and Nakamura, E., (1998). High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples. *Chemical Geology* **145**, 91-104.
- Moriguti, T., Shibata, T. and Nakamura, E., (2004). Lithium, boron and lead isotope and trace element systematics of Quaternary basaltic volcanic rocks in northeastern Japan: mineralogical controls on slab-derived fluid composition. *Chemical Geology* **212**, 81-100.
- Mueller, R. D., Roest W. R., Royer J.-Y., Gahagan L. M., and Sclater J. G. (1997), Digital isochrons of the world's ocean floor, *J. Geophys. Res.* **102**(B2), 3211 – 3214.

---

## N

---

- Nishio, Y., Nakai, S., Yamamoto, J., Sumino, H., Matsumoto, T., Prikhod'ko, V. S., Arai, S., (2004). Lithium isotopic systematics of the mantle-derived ultramafic xenoliths: implications for EM1 origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* **217**, 245-261.
- Nishio, Y., Nakai, S. i., Kogiso, T. and Barszczus, H. G., (2005). Lithium, strontium, and neodymium isotopic compositions of oceanic island basalts in the Polynesian region: constraints on a Polynesian HIMU origin. *Geochemical Journal* **39**, 91-103.
- Nishio, Y., Nakai, S. i., Ishii, T. and Sano, Y., (2007). Isotope systematics of Li, Sr, Nd, and volatiles in Indian Ocean MORBs of the Rodrigues Triple Junction: Constraints on the origin of the DUPAL anomaly. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 745-759.

## O

---

- Oi, T., Nomura, M., Musashi, M., Ossaka, T., Okamoto, M. and Kakihana, H., (1989). Boron isotopic composition of some boron minerals. *Geochemica et Cosmochimica Acta* **53**, 3189-3195.
- Oi, T., Kawada, K., Hosoe, M. and Kakihana, H., (1991). Fractionation of lithium isotopes in cation-exchange chromatography. *Sep. Sci. Tech.* **26**, 1353-1375.
- Ondréas, H., Aslanian, D., Géli, L., Olivet, J.-L. and Briais, A., (2001). Variations in axial morphology, segmentation, and seafloor roughness along the Pacific-Antarctic Ridge between 56°S and 66°S. *Journal of Geophysical Research* **106**, 8521-8546.

## P

---

- Parkinson, I. J., Hammond, S. J., James, R. H. and Rogers, N. W., (2007). High-temperature lithium isotope fractionation: Insights from lithium isotope diffusion in magmatic systems. *Earth and Planetary Science Letters* **257**, 609-621.
- Parmentier, M. and Phipps Morgan, J., (1990). Spreading rate dependence of three-dimensional structure of oceanic spreading centres. *Nature* **348**, 325-328.
- Perrier, G. and Ruegg, J. C. (1973). Structure profonde du Massif Central français. *Annales de Géophysique* **29**, 435-502.
- Pistiner, J. S. and Henderson, G. M., (2003). Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters* **214**, 327-339.
- Prinzhofer, A., Lewin, E. and Allègre, C. J., (1989). Stochastic melting of the marble cake mantle: evidence from local study of the East Pacific Rise at 12°50'N. *Earth and Planetary Science Letters* **92**, 189-206.

## R

---

- Reeves, H., (1994). On the origin of the light elements ( $Z < 6$ ). *Rev. Mod. Phys.* **66**, 193-216.
- Richter, F. M., Liang, Y., and Davis, A. M. (1999). Isotope fractionation by diffusion in molten oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2853-2861.
- Richter, F. M., Davis, A. M., DePaolo, D. J., and Watson, E. B. (2003). Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 3905-3923.
- Ritter, J. R. R., Jordan, M., Christensen, U.R. & Achauer, U.R. (2001). A mantle plume beneath the Eifel volcanic fields, Germany. *Earth & Planetary Science Letters* **186**, 7-14.
- Rudnick, R. L. and Presper, T., (1990). Geochemistry of intermediate to high-pressure granulites. In: P., V. D. a. V. (Ed.), *Granulites and Crustal Evolution*. Kluwer Amsterdam., 523-550.
- Rudnick, R. L. and Fountain, D. M., (1995). Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective. *Rev. Geophys.* **33**, 267-309.
- Rudnick, R. L., Gao, S., Heinrich, D. H. and Karl, K. T., (2003). *Composition of the Continental Crust*, Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford.
- Rudnick, R. L., Tomascak, P. B., Njo, H. B. and Gardner, L. R., (2004). Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in sapprolites from South Carolina. *Chemical Geology* **212**, 45-57.
- Rudnick, R., Ionov, D. A., (2007). Lithium elemental and isotopic disequilibrium in minerals from peridotite xenoliths from far-east Russia: product of recent melt/fluid-rock reaction. *Earth Planet. Sci. Lett.* **256**, 278-293.
- Ryan, J. G. and Langmuir, C. H., (1987). The systematics of lithium abundances in young volcanic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1727-1741.

Ryan, J. G. and Kyle, P. R., (2004). Lithium abundance and lithium isotope variations in mantle sources: insights from intraplate volcanic rocks from Ross Island and Marie Byrd Land (Antarctica) and other oceanic islands. *Chemical Geology* **212**, 125-142.

## S

- Saal, A. E., Hart, S. R., Shimizu, N., Hauri, E. H., Layne, G. D., (1998). Pb isotopic variability in melt inclusions from oceanic island basalts, Polynesia, *Science* **282**, 1481-1484.
- Saal, A. E., Hart, S. R., Shimizu, N., Hauri, E. H., Layne, G. D., Eiler, J. M., (2005). Pb isotopic variability in melt inclusions from the EMI-EMII-HIMU mantle end-members and the role of the oceanic lithosphere, *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 605-620.
- Sahabi, M., Géli, L., Olivet, J. L., Gilgcapar, L., Roult, G., Ondréas, H., Beuzart, P. and Aslanian, D., (1996). Morphological reorganization within the Pacific-Antarctic discordance. *Earth and Planetary Science Letters* **137**, 157-173.
- Schilling, J. G., (1973). Iceland mantle plumes: geochemical evidence along the Reykjanes Ridge. *Nature* **242**, 565-571.
- Schilling, J. G., (1985). Upper mantle heterogeneities and dynamics. *Nature* **314**, 62-67.
- Schilling, J. G., (1986). Geochemical and isotopic variation along the Mid-Atlantic Ridge axis from 79°N to 0°N. In: Vogt, P.R. and Tucholke, B. E. (Ed.), The western north Atlantic region, M. *The Geological Society of America*, pp. 137-156.
- Schilling, J. G., (1991). Fluxes and Excess Temperatures of Mantle Plumes Inferred from Their Interaction with Migrating Mid-Ocean Ridges. *Nature* **352**, 397-403.
- Schilling, J. G., Fontignie, D., Blichert Toft, J., Kingsley, R. and Tomza, U., (2003). Pb-Hf-Nd-Sr isotope variations along the Galapagos Spreading Center (101 degrees-83 degrees W): Constraints on the dispersal of the Galapagos mantle plume - art. no. 8512. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **4**, NIL\_1-NIL\_40.
- Schwarcz, H. P., Agyei, E. K. and McMullen, C. C., (1969). Boron isotopic fractionation during clay adsorption from seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **6**, 1-5.
- Seitz, H. M., Brey, G. P., Lahaye, Y., Durali, S., Weyer, S., (2004). Lithium isotopic signatures of peridotite xenoliths and isotopic fractionation at high temperature between olivine and pyroxenes. *Chem. Geol.* **212**, 163-177.
- Seitz, H.-M., Brey, G. P., Weyer, S., Durali, S., Ott, U., Munker, C. and Mezger, K., (2006). Lithium isotope compositions of Martian and lunar reservoirs. *Earth and Planetary Science Letters* **245**, 6-18.
- Seyfried Jr, W. E., Chen, X. and Chan, L.-H., (1998). Trace element mobility and lithium isotope exchange during hydrothermal alteration of seafloor weathered basalt: An experimental study at 350[deg]C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 949-960.
- Shaw, D. M., Dickin, A. P., Li, H., McNutt, R. H., Schwarcz, H. P. and Truscott, M. G., (1994). Crustal geochemistry in the Wawa-Foley region, Ontario. *Can. J. Earth Sci.* **31**, 1104-1121.
- Sheirer, D.S. and Macdonald, K.C., (1993). Variation in cross-sectional area of the axial ridge along the East Pacific Rise; evidence for the magmatic budget of a fast spreading center, *Journal Geophysical Research* **98**, 7871-7885.
- Shimizu, N., (1998). The geochemistry of olivine-hosted melt inclusions in a FAMOUS basalt ALV519-4-1, *Phys. Earth Planet. Int.* **107**, 183-201
- Sobolev, A. V., (1996). Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information, *Petrology* **4**, 209-220.
- Sobolev, S. V., Zeyen, H., M., G., Achauer, U., Werling, F., Altherr, R. and Fuchs, Y., (1997). Upper mantle temperatures and lithosphere-asthenosphere system beneath the French Massif Central constrained by seismic, gravity, petrologic and thermal observations. *Tectonophysics* **275**, 143-164.
- Spivack, A. J. and Edmond, J. M., (1987). Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1033-1043.

Stakes, D. S., Shervais, J. W. and Hopson, C. A., (1984). The volcanic-tectonic cycle of the FAMOUS and AMAR valleys, Mid-Atlantic Ridge (36°47'N): evidence from basalt glass and phenocryst compositional variations for a steady state magma chamber beneath the valley midsections, AMAR 3. *Journal of Geophysical Research* **89**, 6995-7028.

---

## T

---

Taylor, T. I. and Urey, H. C., (1938). Fractionation of the lithium and the potassium isotopes by chemical exchange with zeolites. *J. Chem. Phys.* **6**, 429-438.

Taylor, S. R. and McLennan, S. M., (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford.

Tebbens, S. F. and Cande, S. C., (1997). Southeast Pacific tectonic evolution from early Oligocene to Present. *Journal of Geophysical Research* **102**, 12061-12084.

Teng, F. Z., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., Dalpe, C., Tomascak, P. B., Chappell, B. W. and Gao, S., (2004). Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 4167-4178.

Teng F.-Z., McDonough W. F., Rudnick R.L., Walker R.J., (2006). Diffusion-driven extreme lithium isotopic fractionation in country rocks of the Tin Mountain pegmatite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **243**, 701-710.

Teng, F.-Z., Rudnick, R. L., McDonough, W. F., Gao, S., Tomascak, P. B. and Liu, Y., Lithium isotopic composition and concentration of the deep continental crust. *Chemical Geology* **In Press, Accepted Manuscript**.

Tomascak, P. B., Carlson, R. W. and Shirey, S. B., (1999). Accurate and precise determination of Li isotopic compositions by multi-collector sector ICP-MS. *Chemical Geology* **158**, 145-154.

Tomascak, P. B., Tera, F., Helz, R. T., and Walker, R. J. (1999). The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: new measurements by multicollector sector ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 907-910.

Tomascak, P. B., (2004). Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the Earth and Planetary Sciences. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **55**, 153-195.

Tomascak, P. B., Langmuir, C. H., le Roux, P. J. and Shirey, S. B., (2008). Lithium isotopes in global mid-ocean ridge basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 1626-1637.

Treiman, A. H., Musselwhite, D. S., Herd, C. D. K., and Shearer, J. C. K. (2006). Light lithophile elements in pyroxenes of Northwest Africa (NWA) 817 and other Martian meteorites: Implications for water in Martian magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 2919-2934.

---

## V

---

Vigier, N., Decarreau, A., Millot, R., Carignan, J., Petit, S. and France-Lanord, C., (2008). Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 780-792.

Villemant, B., (1979). Etude géochimique des éléments en traces dans les séries volcaniques du Massif Central. Thèse 3<sup>e</sup> cycle. Jussieu. 223p

Villemant, B., Joron, J.-L., Jaffrezic, H., Treuil, M., Maury, R. C. and Brousse, R., (1980). Cristallisation fractionnée d'un magma basaltique alcalin: la série de la Chaîne des Puys (Massif Central, France). *Bulletin de Minéralogie* **103**, 267-286.

Villemant, B., Jaffrezic, H., Joron, J.-L. and Treuil, M., (1981). Distribution coefficients of major and trace elements; fractional crystallization in the alkali basalt series of Chaîne des Puys (Massif Central, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 1997-2016.

- Vlastélic, I., Dosso, L., Guillou, H., Bougault, H., Geli, L., Etoubleau, J. and Joron, J. L., (1998). Geochemistry of the Hollister Ridge: Relation with the Louisville hotspot and the Pacific-Antarctic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* **160**, 777-793.
- Vlastelic, I., Aslanian, D., Dosso, L., Bougault, H., Olivet, J. L. and Geli, L., (1999). Large-scale chemical and thermal division of the Pacific mantle. *Nature* **399**, 345-350.
- Vlastélic, I., Dosso, L., Bougault, H., Aslanian, D., Géli, L., Etoubleau, J., Bohn, M., Joron, J. L. and Bollinger, C., (2000). Chemical systematics of an intermediate spreading ridge: The Pacific-Antarctic Ridge between 56 degrees S and 66 degrees S. *Journal Geophysical Research* **105**, 2915-2936.
- Vlastelic, I. and Dosso, L., (2005). Initiation of a plume-ridge interaction in the South Pacific recorded by high-precision Pb isotopes along Hollister Ridge. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **6**.

---

## W

---

- Wagner, C. and Deloule, E., (2007). Behaviour of Li and its isotopes during metasomatism of French Massif Central lherzolites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 4279-4296.
- Wang, X. and Cochran, J., (1993). Gravity anomalies, isostasy and mantle flow at the East Pacific Rise crest. *Journal Geophysical Research* **98**, 19 505-19 531.
- Wedepohl, K. H. and Baumann, A., (1999). Central European Cenozoic plume volcanism with OIB characteristics and indications of a lower mantle source. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **136**, 225-239.
- Wenger, M. and Armbruster, T., (1991). Crystal chemistry of lithium; oxygen coordination and bonding. *European Journal of Mineralogy* **3**, 387-399.
- White, W. M., Bryan, W. B., (1977). Sr-isotope, K, Rb, Cs, Sr, Ba, and rare-earth geochemistry of basalts from the FAMOUS area, *Geol. Soc. Am. Bull.* **88**, 571-576.
- White, W. M., Hofmann, A. W. and Puchelt, H., (1987). Isotope geochemistry of Pacific Mid-Ocean Ridge Basalt. *Journal of Geophysical Research* **92**, 4881-4893.
- Wilson, M. and Downes, H., (1991). Tertiary-Quaternary Extension-Related Alkaline Magmatism in Western and Central Europe. *Journal of Petrology* **32**, 811-849.
- Wilson, M. and Downes, H., (1992). Mafic alkaline magmatism associated with the European Cenozoic Rift system. *Tectonophysics* **208**, 173-182.
- Wilson, M., Downes, H. and Cebria, J.-M., (1995). Contrasting fractionation trends in coexisting continental alkaline magma series; Cantal, Massif Central, France. *Journal of Petrology* **36**, 1729-1753.
- Wilson, M. & Patterson, R., (2001). Intra-plate magmatism related to hot fingers in the upper mantle: Evidence from the Tertiary-Quaternary volcanic province of western and central Europe. In: R. Ernst & K. Buchan (Editors) *Mantle Plumes: Their identification through time. Geological Society of America Special Paper* **352**, 37-58
- Wilson, M. and Downes, H., (2006). Tertiary-Quaternary intra-plate magmatism in Europe and its relationship to mantle dynamics. In: Gee\* D.G. and Stephenson R. (eds), *European lithosphere dynamics. Geol. Soc. London Memoir* **32**, 167-190.
- Wittig, N., Baker, J. A., and Downes, H., (2007). U-Th-Pb and Lu-Hf isotopic constraints on the evolution of sub-continental lithospheric mantle, French Massif Central. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1290-1311.
- Wunder, B., Meixner, A., Romer, R. L. and Heinrich, W., (2006). Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **151**, 112-120.
- Wunder, B., Meixner, A., Romer, R. L., Feenstra, A., Schettler, G. and Heinrich, W., (2007). Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite, Li-mica and aqueous fluids: An experimental study. *Chemical Geology* **238**, 277-290.



## Y

---

- You, C. F. and Chan, L. H., (1996). Precise determination of lithium isotopic composition in low concentration natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 909-915.
- Yurimoto, H., Kogiso, T., Abe, K., Barszczus, H. G., Utsunomiya, A., Maruyama, S., (2004). Lead isotopic compositions in olivine-hosted melt inclusions from HIMU basalts and possible link to sulphide components, *Phys. Earth Planet. Int.* **146**, 231-242

## Z

---

- Zack, T., Tomascak, P. B., Rudnick, R. L., Dalpe, C. and McDonough, W. F., (2003). Extremely light Li in orogenic eclogites: The role of isotope fractionation during dehydration in subducted oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* **208**, 279-290.
- Zanetti, A., Tiepolo, M., Oberti, R. and Vannucci, R., (2004). Trace element partitioning in olivine: modeling of a complete data set from a synthetic hydrous basanite melt. *Lithos* **75**, 39-54.
- Zeyen, H., Novak, O., Landes, M., Prodhel, C., Driad, L. and Hirn, A., (1997). Refraction-seismic investigations of the northern Massif Central (France). *Tectonophysics* **275**, 99-117.
- Ziegler, P.A., (1992). European Cenozoic rift system. In: P.A. Ziegler (Editor), Geodynamics of Rifting, Volume I. Case History Studies on Rifts: Europe and Asia. *Tectonophysics* **208**, 91-111
- Zindler, A. and Hart, S., (1986). Chemical geodynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **14**, 493-571.

# Annexe 1

Klingelhöfer, F., Ondréas, H., Briais, A., Hamelin, C. and  
Dosso, L., (2006).

New structural and geochemical observations from the  
Pacific-Antarctic Ridge between 52°45'S and 41°15'S.  
*Geophysical Research Letters* **33**, 1-5.





## New structural and geochemical observations from the Pacific-Antarctic Ridge between 52°45'S and 41°15'S

F. Klingelhoefer,<sup>1</sup> H. Ondréas, A. Briais,<sup>2</sup> C. Hamelin,<sup>3</sup> and L. Dosso<sup>4</sup>

Received 26 June 2006; revised 11 September 2006; accepted 19 September 2006; published 8 November 2006.

[1] We investigated the morphology and structure of the Pacific-Antarctic Ridge between 52°45'S and 41°15'S during the Pacantarctic2 cruise using multibeam echosounder together with gravity measurements and dredges. Analysis of the bathymetric, gravity and geochemical data reveal three ridge segments separated by overlapping spreading centers south of the Menard transform fault (MTF) and five segments north of it. Calculation of the cross-sectional area allows quantification of the variation in size of the axial bathymetric high. Together with the calculation of the mantle Bouguer anomaly, these data provide information about variations in the temperature of the underlying mantle or in crustal thickness. Areas with hotter mantle are found north and south of the MTF. Geochemical analyses of samples dredged during the survey show a correlation of high cross-sectional area values and negative mantle Bouguer anomalies in the middle of segments with relatively less depleted basalts. **Citation:** Klingelhoefer, F., H. Ondréas, A. Briais, C. Hamelin, and L. Dosso (2006), New structural and geochemical observations from the Pacific-Antarctic Ridge between 52°45'S and 41°15'S, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L21312, doi:10.1029/2006GL027335.

### 1. Introduction

[2] The medium-fast spreading Pacific-Antarctic Ridge in the southern Pacific has been much less explored than the fast-spreading East Pacific Rise or the slow-spreading Mid-Atlantic Ridge, mainly because of its remoteness. First seafloor bathymetric data revealed the absence of the predicted axial rift [Menard, 1990] and together with magnetic traverses allowed imaging of the geometry of spreading segments and transform faults [Molnar *et al.*, 1975; Weissel *et al.*, 1977]. The first full sonar coverage of this part of the ridge crest between 57°S and 34°S was achieved in 1991 [Lonsdale, 1994]. The southernmost parts of the Pacific-Antarctic Ridge were surveyed by Cande *et al.* [1995] and Géli *et al.* [1997]. Along this ridge, geochemical sampling was carried out south of 52°S [Géli *et al.*, 1997; Natland *et al.*, 1992; Castillo *et al.*,

1998] and north of 42°S only [Stoffers *et al.*, 2001; Haase *et al.*, 2005].

[3] The morphology of a spreading axis depends strongly on the spreading rate. Slow-spreading ridges, with half spreading rates less than 12 mm/yr, are generally characterized by a prominent axial valley, while fast-spreading ridges, with rates faster than 80 mm/yr, exhibit a smooth triangular morphology with an axial high [Macdonald, 1986]. In the study area, half spreading rates vary from 46 mm/yr in the south to 50 mm/yr in the north [DeMets *et al.*, 1990] and most of the ridge in this region shows an unrifted crest typical of fast-spreading ridges [Lonsdale, 1994]. From bathymetric and side-scan sonar data, Lonsdale [1994] proposed that the segmentation pattern of this section of the Pacific-Antarctic Ridge results from its kinematic history rather than from 3-D mantle upwelling.

### 2. Data Acquisition

[4] During the Pacantarctic 2 cruise (Figure 1), gravimetric data were acquired using a BGM5 gravimeter, which offers a precision between 0.4 and 1.6 mGal depending on the state of the sea, and an instrument drift less than 2 mGal per month. The data were corrected for the instrument drift and the Eötvös correction was applied to allow the calculation of the free-air anomaly. A SIMRAD EM12 multibeam system was used to collect bathymetry and backscatter data along 14 to 16 km-wide swaths. The relative precision of the bathymetric data is 0.5% which corresponds to 10 meters in 2000 m water depth.

### 3. Bathymetry and Cross-Sectional Area

[5] The ridge axis generally deepens from south to north in the whole study area (Figures 2, 3a, and 3b). We confirm the existing interpretation of the plate boundary geometry [Lonsdale, 1994] and identify three ridge segments south of the Menard Transform Fault (MTF) and five segments north of it, separated by overlapping spreading centers [Ondréas *et al.*, 2005] (Figure 1). The morphology of the ridge axis changes from a pronounced dome (Figure 2a) in segment S1, to a rifted axial high in S2 (Figure 2b), and back to a very robust dome morphology in S3 (Figure 2c). North of the MTF, the ridge axis changes from pronounced to less robust dome morphology from segments N1 to N3 (Figures 2d–2f). Segment N4 is characterized by a small summital graben (Figure 2g). The ridge axis deepens and narrows along segment N5 (Figure 2h) [Ondréas *et al.*, 2005; Dosso *et al.*, 2005].

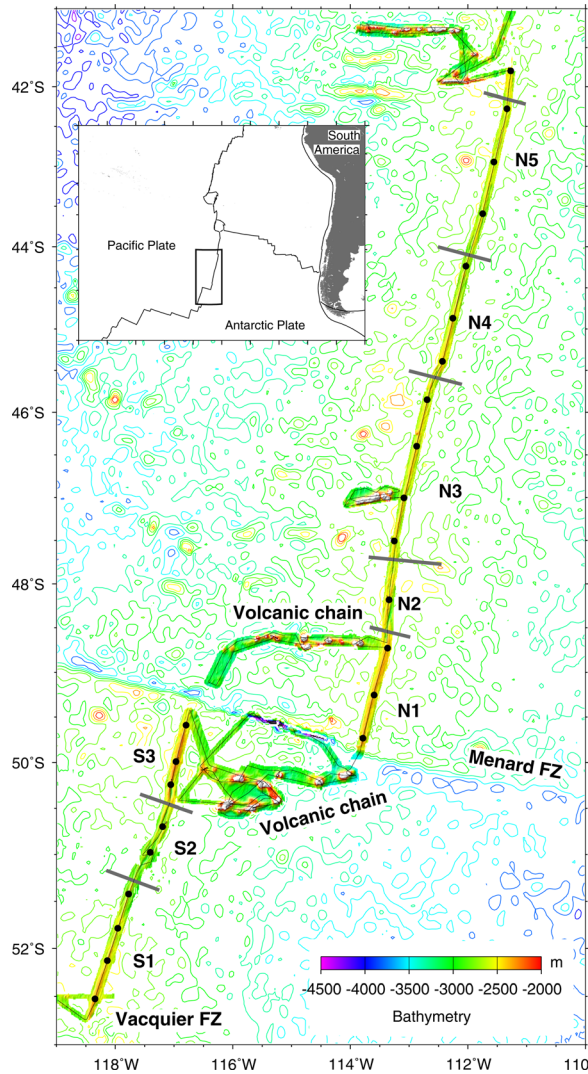
[6] Estimates of the cross-sectional area allow a quantification of the variation in size of the axial bathymetric

<sup>1</sup>Department of Marine Geosciences, IFREMER, Plouzané, France.

<sup>2</sup>Centre National de la Recherche Scientifique, UMR 5562, OMP, Toulouse, France.

<sup>3</sup>Institut Universitaire Européen de la Mer, Université de Bretagne Occidentale, Plouzané, France.

<sup>4</sup>Centre National de la Recherche Scientifique, UMR 6538, Domaines Océaniques, Plouzané, France.



**Figure 1.** Seafloor bathymetry of the study region. Grid represents the shipboard data and contours predicted bathymetry from satellite altimetry [Smith and Sandwell, 1997]. Ship navigation is marked by a black line and dredge locations by black dots. Inset shows location of the study area. Black lines are plate boundaries.

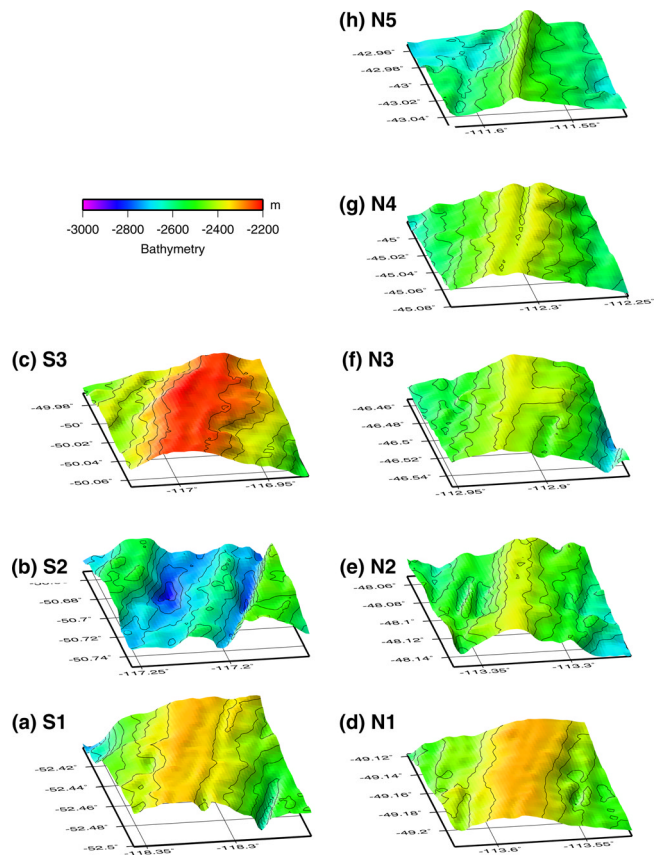
high along the ridge axis [Scheirer and MacDonald, 1993; Pardee et al., 1998]. The larger swath width used in our study compared to older studies [Lonsdale, 1994] allows for the first time the calculation of the cross-sectional area along the complete ridge axis in the study region. It provides information about the inflation of the ridge and therefore its magmatic-tectonic state. The bathymetric data from this study have been compiled onto a 200 m grid, from which the cross-sectional area was calculated automatically along the digitized ridge axis. The cross-sections are calculated at 1 km intervals, along profiles perpendicular to the axis, with a half width of 8 km (Figures 3c and 3d). The cross-sectional area is then defined to be the area of the ridge above a reference depth given by the average depth of 0.5 m.y.-old oceanic crust [Mueller et al., 1997] in the region, 2750 m in

our study area. Areas in the direct vicinity of the MTF were excluded.

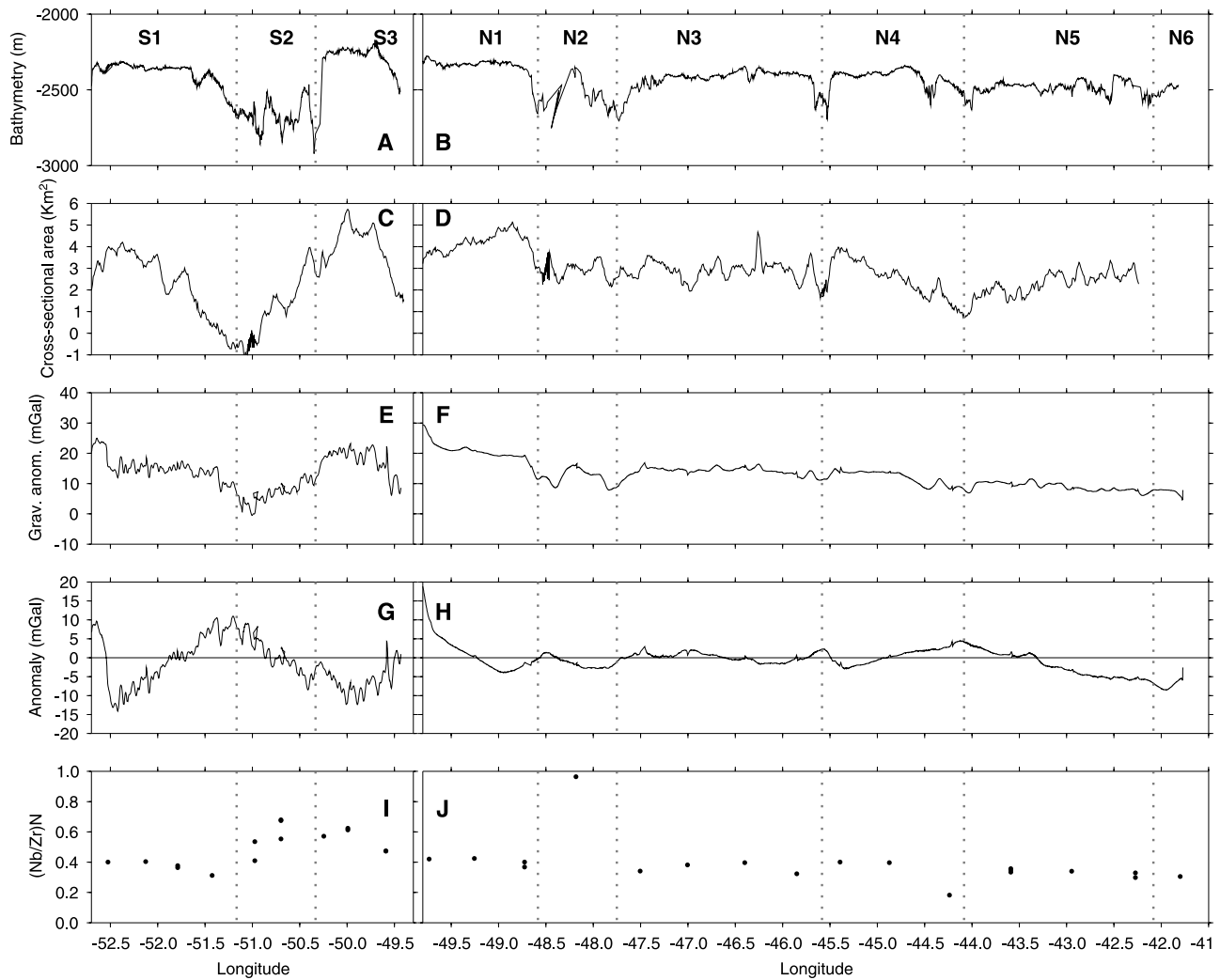
#### 4. Gravity and Mantle Bouguer Anomaly

[7] The free-air gravity anomaly along the ridge axis (Figures 3e and 3f) is characterized by pronounced highs of up to 28 mGal over segments S1 and S3, with a low over the less robust segment S2. In the northern area the free-air anomaly generally decreases from 25 mGal at N1 to 12 mGal at N5. Discontinuities between individual segments are marked by relative gravity lows of 5 to 10 mGal.

[8] The mantle Bouguer anomaly (MBA) was calculated by subtracting from the measured free-air gravity anomaly the gravity anomaly predicted using the method of Parker [1972] from a model comprised of the water-seafloor interface and a Moho interface assuming a constant density and thickness crustal model. The MBA is then interpreted to reflect anomalous crust or mantle temperatures or crustal thickness. To calculate the MBA, the bathymetric data were projected onto a Cartesian grid of  $512 \times 512$  cells of  $1.3 \times 2.5$  km size. Where no shipboard data were available, the bathymetry predicted from satellite altimetry [Smith and Sandwell, 1997] was used to avoid large side effects. The resulting grid was folded in x and y direction to minimize the artificial edge effect resulting from the Fast Fourier Transform (FFT) which assumes periodicity of the data. The crustal thickness was defined to be a constant



**Figure 2.** Multibeam bathymetry from multibeam data for representative parts of all ridge segments in the study area.



**Figure 3.** (a) Axial depth south of Menard TZ from multibeam bathymetry data. (b) Axial depth north of Menard TZ. (c) Cross-sectional area along the ridge axis south of Menard TZ. (d) Cross-sectional area along the ridge axis north of Menard TZ. (e) Free-air gravity anomaly from shipboard measurements along the ridge axis south of Menard TZ. (f) Free-air gravity anomaly from shipboard measurements along the ridge axis north of Menard TZ. (g) Mantle Bouguer anomaly from 3D calculations along the ridge axis south of Menard TZ. (h) Mantle Bouguer anomaly along the ridge axis north of Menard TZ. (i)  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$  ratio from dredges south of Menard TZ. (j)  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$  ratio from dredges located north of Menard TZ.

7 kilometers and the density of the crust and mantle were taken to be  $2700 \text{ kg/m}^3$  and  $3300 \text{ kg/m}^3$ , respectively. As the gravity anomaly derived from satellite measurements does not provide sufficiently precise data along the axis, the mantle Bouguer anomaly was calculated from the three-dimensional predicted gravity anomaly subtracted from the shipboard measurements on the shiptracks along the mid-ocean ridge only (Figures 3g and 3h).

## 5. Geochemistry

[9] Twenty-four dredges were collected along axis at regular intervals (Figure 1). They returned fresh basalts which in many cases present a few cm thick glass rims. Only one dredge immediately south of MTF brought back andesitic basalts. The great majority of samples are depleted as shown by their  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$  ratios of less than 0.5 (Figures 3i and 3j). The least depleted samples are

found in ridge segments S2 and N2, as well as in segment S3, which appears to be influenced by the nearby seamount activity. Within each segment, the most depleted sample is found at the northern end, where the ridge dome becomes narrower. At the ridge section scale, the ridge becomes deeper towards the north. This northward deepening of the ridge axis is accompanied by a general decrease of  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$  (Figures 3i and 3j).

## 6. Results and Discussion

[10] The bathymetric, gravimetric and geochemical data in this study area reveal a general trend from a robust ridge with a large axial dome in the south to a less robust ridge characterized by a narrower axis with an axial graben in the north. First and second-order discontinuities cause bathymetric lows marked by low cross-sectional area values. Higher mantle Bouguer anomaly values at the

discontinuities are interpreted to reflect anomalously thin crust or low mantle temperatures, in good agreement with low  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$  values observed in the vicinity of the discontinuities. Although the axial depth remains nearly constant along most of the segments, the cross-sectional area is larger in most segment centers, due to a broader axial dome in the middle of the segment. We infer that these variations reflect the presence of a hotter underlying mantle in the middle of the segments compared to their ends. The cross-sectional area estimates provide useful additional information to the axial depth as analyzed in previous studies [Lonsdale, 1994]. The mantle Bouguer anomaly often shows a negative low in the segment center, and appears to be associated to relative mantle enrichment, with higher  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$  values in the segment centers. These two observations also confirm, that the middle of most segments is magmatically more active than the segment ends as proposed for the East Pacific Rise [Macdonald *et al.*, 1988]. Supposing that the small offsets of plate age at overlapping spreading centers bounding the segments do not allow for sufficient cooling to substantially decrease the mantle temperature, the fact that the middle of the segments are magmatically more robust confirms the theory that the magmatic and thermal budget must be controlled by processes at depth beneath each segment [Macdonald *et al.*, 1988], rather than by its kinematic history.

[11] The segments neighbouring the Menard TF, N1 in the north and S3 to the south, show all characteristics of magmatically highly robust segments. The shallowest axial depth values of only 2250 m measured during the survey were found on segment S3, while segment N1 displays a slightly shallower axial depth of 2350 m. The cross-sectional area displays maximum values of 5.9 km<sup>2</sup> in the middle of S3 and 5 km<sup>2</sup> in the middle of N1. These bathymetric features are accompanied by negative mantle Bouguer anomaly values of  $-7$  mGal on S3 and  $-5$  mGal on N1. The maxima of the cross-sectional area correlate with the minima of the mantle Bouguer anomaly. All these observations indicate an abundant magma supply beneath S3 and N1 segments, suggestive of a hot underlying mantle, located north and south of MTF. This symmetry of magmatic robust segments north and south of a transform fault is not common on the East Pacific Rise, where most fracture zones are bounded by magma starved segments or different type segments, as for example Clipperton Fracture Zone [Macdonald *et al.*, 1988].

[12] Neighbouring these robust segments, two anomalously deep segments were observed: N2 to the north and S2 to the south. The S2 segment is characterized by a small axial high and the deepest axial depth of 2650 m found during the survey. It is also the shortest segment in this region with a 100 km length. It shows an increasing cross-sectional area from 0 to 2.5 km<sup>2</sup> from south to north at constant axial depth. A corresponding increase is also observed in the  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$  values of dredge samples in this segment, which indicates a decreasingly depleted mantle source towards the north. In good agreement with this, the mantle Bouguer anomaly shows decreasing values towards the north. The segment N2 is only 110 km long. It is characterized by a small axial dome, large axial depth of 2550 m and cross-sectional area

values smaller than on N1. The mantle Bouguer anomaly shows negative values comparable to those on N1. These observations indicate that the S2 and N2 segments are magmatically less robust than S3 and N1. However, the geochemical analysis of samples from the dredge located in segment N2 and to a lower degree on S2 show elevated  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$ . Along-axis observations alone cannot explain the  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$  contents of the dredge samples on this segment. Possible causes may be related to the two volcanic seamount chains which intersect the ridge axis near S2 and N2. Both chains obliquely join the Menard Fracture Zone (Figure 1). The influence of the off-axis volcanism might also explain the decrease in MBA along N1.

[13] South of S2 and north of N2, the anomalous segments, two magmatically robust segments S1 and N3 are observed (Figure 3). S1 is characterized by an axial depth around 2400 m and a broad axial dome, leading to high cross-sectional area values up to 4 km<sup>2</sup>. The cross-sectional area is largest in the middle of the segment while the seafloor depth remains nearly constant along most of the segment. The mantle Bouguer anomaly shows a minimum in the segment center and geochemical sampling indicates a more depleted mantle than in the anomalous segments S2 and N2 and highest values in the segment center. Segment N3 shows a slightly larger axial depth (2500 m) and higher mantle Bouguer anomaly than S3. Again the least depleted geochemical samples are found in the segment centers. These observations thus confirm the description of two robust segments with hotter underlying mantle material in their centers.

[14] Segments N4 and N5 show a gradual increase in axial depth, however the cross-sectional area decreases 1 km<sup>2</sup> along N4 and increases again along N5, indicating that the thermal state of the underlying mantle changes along these segments, with a hotter mantle in the northern half of the segment N5 (Figure 3). This is confirmed by the MBA which shows an increase along N4 and decreases along N5 possibly caused by hot underlying mantle. Geochemical analyses of samples along these segments however do not reflect these changes but show a constant decrease of the  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$  ratio following the axial depth values. Samples from an off-axis volcanic ridge near segment N5 show  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$  ratios comparable to basalts dredged on N5.

## 7. Conclusions

[15] The Pacific-Antarctic ridge between 52°45'S and 41°15'S is characterized by a gradual increase of axial ridge depth and a decrease of the cross-sectional area. The morphology of the central high changes from a broad dome to a narrow high with a small summittal graben. Most segments show cross-sectional area maxima, mantle Bouguer minima and least depleted geochemical characteristics in their middle, supporting the theory that the axial magmatic and thermal budget depends on processes at depth beneath each segment [Macdonald *et al.*, 1988]. Both segments immediately south and north of MTF (S3 and N1) are characterized by less depleted basalt chemistry than other segments in this region, shallow axial depth, high cross-sectional area values and negative MBA

values, an observation which is uncommon in the vicinity of fracture zones. The neighboring segments (S2 and N2) are anomalously deep and show elevated  $(\text{Nb}/\text{Zr})_{\text{N}}$  values. These observations may be related to the presence of two off-axis volcanic seamount chains intersecting the ridge axis between these robust and anomalous segments and obliquely joining the fracture zone. Bordering these anomalous segments are again magmatically robust segments (S3 and N3). The northernmost segment N5 has a deep axial valley, but low MBA values which could indicate hot underlying mantle or large crustal thickness.

[16] **Acknowledgments.** We thank the captain and the crew of the N/O Atalante for their help in the data acquisition. We also thank L. Matias for help in mantle Bouguer calculations. The GMT [Wessel and Smith, 1995] software was used for several figures. We would also like to thank Prof. S. Cande and one anonymous reviewer for valuable comments on the original manuscript.

## References

- Cande, S. C., C. A. Raymond, J. Stock, and W. F. Haxby (1995), Geophysics in the Pitman Fracture Zone and Pacific Antarctic Plate motions during the Cenozoic, *Science*, *270*, 947–953.
- Castillo, P. R., J. Natland, Y. Niu, and P. F. Lonsdale (1998), Sr, Nd and Pb isotopic variation along the Pacific-Antarctic rise crest, 53–57°S: Implications for the composition and dynamics of the South Pacific upper mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *154*, 109–125.
- DeMets, C., R. G. Gordon, D. F. Argus, and S. Stein (1990), Current plate motions, *Geophys. J. Int.*, *101*, 425–478.
- Dosso, L., H. Ondréas, and the Pacantarctic 2 Shipboard Scientific Party (2005), Geophysical survey and geochemical sampling of the Pacific-Antarctic Ridge between 41°15s and 52°45s: Initial results of the Pacantarctic 2 cruise, *Interridge*, *14*, 1–4.
- Géli, L., et al. (1997), Evolution of the Pacific-Antarctic Ridge south of the Udintsev Fracture Zone, *Science*, *278*, 1281–1284.
- Haase, K. M., N. A. Stronck, R. Hékinian, and P. Stoffers (2005), Nb-depleted andesites from the Pacific-Antarctic Rise as analogues for early continental crust, *Eos Trans. AGU*, *86*(52), Fall Meet. Suppl., Abstract V41C-1460.
- Lonsdale, P. (1994), Geomorphology and structural segmentation of the crest of the southern (Pacific-Antarctic) East Pacific Rise, *J. Geophys. Res.*, *99*(B3), 4683–4702.
- Macdonald, K. C. (1986), The crest of the Mid Atlantic Ridge: Models for crustal generation and tectonics, in *The Western North Atlantic Region*, *Geol. N. Am.*, vol. M, edited by P. R. Vogt, pp. 51–68, Geol. Soc. of Am., Boulder, Colo.
- Macdonald, K. C., P. J. Fox, L. J. Perram, M. F. Eisen, R. M. Haymon, S. P. Miller, S. M. Carbotte, M.-H. Cormier, and A. N. Shor (1988), A new view of the mid-ocean ridge from the behaviour of ridge-axis discontinuities, *Nature*, *335*, 217–224.
- Menard, H. W. (1990), Development of median elevations in ocean basins, *Bull. Geol. Soc. Am.*, *69*, 1179–1186.
- Molnar, P. T., T. Atwater, J. Mammerickx, and S. Smith (1975), Magnetic anomalies, bathymetry, and the tectonic evolution of the South Pacific since the Late Cretaceous, *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, *40*, 383–420.
- Mueller, R. D., W. R. Roest, J.-Y. Royer, L. M. Gahagan, and J. G. Sclater (1997), Digital isochrons of the world's ocean floor, *J. Geophys. Res.*, *102*(B2), 3211–3214.
- Natland, J. H., Y. Niu, P. R. Castillo, R. F. Lonsdale, and S. H. Bloomer (1992), Petrologic exploration of the Pacific-Antarctic East Pacific Rise in the vicinity of the Udintsev and Eltanin transform faults, *Eos Trans. AGU*, *75*(44), Fall Meet. Suppl., 742.
- Ondréas, H., F. Klingelhoef, A. Briais, C. Hamelin, and L. Dosso (2005), The Pacific-Antarctic Ridge between 41°S: Hot underlying mantle evidenced by bathymetry and gravity studies coupled to geochemical results, *Eos Trans. AGU*, *86*, 52.
- Pardee, D. R., R. N. Hey, and F. Martinez (1998), Cross-sectional areas of mid-ocean ridge axes bounding the Easter and Juan Fernandez microplates, *Mar. Geophys. Res.*, *20*, 517–531.
- Parker, R. L. (1972), The rapid calculation of potential anomalies, *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, *31*, 447–455.
- Scheirer, D. S., and K. C. MacDonald (1993), Variation in cross-sectional area of the axial ridge along the East Pacific Rise: Evidence for the magmatic budget of a fast spreading center, *J. Geophys. Res.*, *98*(B5), 7871–7885.
- Smith, W., and D. Sandwell (1997), Global seafloor topography from satellite altimetry and ship depth soundings, *Science*, *277*, 1956–1962.
- Stoffers, P., T. Worthington, R. Hkinian, S. Petersen, M. Hannington, and M. Trkay (2001), Silicic volcanism and hydrothermal activity documented at Pacific-Antarctic ridge, *Eos Trans. AGU*, *83*(28), 301–304.
- Weissel, J. K., D. E. Hayes, and E. M. Herron (1977), Plate tectonic synthesis: The displacements between Australia, New Zealand and Antarctica since the Late Cretaceous, *Mar. Geol.*, *25*, 231–277.
- Wessel, P., and W. H. F. Smith (1995), A new version of the Generic Mapping Tool (GMT), *Eos Trans. AGU*, *76*, 329.
- A. Briais, Centre National de la Recherche Scientifique, UMR 5562, OMP, 14, Ave. E. Belin, F-31400 Toulouse, France.
- L. Dosso, Centre National de la Recherche Scientifique, UMR 6538, Domaines Océaniques, BP 70, F-29280 Plouzané, France.
- C. Hamelin, Institut Universitaire Européen de la Mer, Université de Bretagne Occidentale, Place Copernic, F-29280 Plouzané, France.
- F. Klingelhoef and H. Ondréas, Department of Marine Geosciences, IFREMER, BP70, F-29280 Plouzané, France. (fklingel@ifremer.fr)





# Annexe 2

Dosso, L., Ondréas, H., Briais, A., Fernagu, P., Floch, G., Hamelin, C., Hanan, B. B., Klingelhoefer, F., Moreira, M. and Normand, A., (2005).

The Pacific-Antarctic Ridge between 41°15'S and 52°45'S: survey and sampling during the PACANTARCTIC2 cruise.

*InterRidge News* 14, 1-4.



# INTERRIDGE NEWS



Promoting international cooperation in ridge-crest studies

---

---

**Principal Members**


- France
- Germany
- Japan
- United Kingdom
- United States

**Associate Members**


- Canada
- China
- India
- Korea
- Norway
- Portugal
- Spain

**Corresponding Members**

- Australia
- Austria
- Brazil
- Denmark
- Iceland
- Italy
- Mauritius
- Mexico
- Morocco
- New Zealand
- Philippines
- Russia
- SOPAC
- South Africa
- Sweden
- Switzerland



**2005**  
**InterRidge's first**  
**EDUCATION OUTREACH PROGRAM**  
**launched!**



## The Pacific-Antarctic Ridge between 41°15'S and 52°45'S: Survey and sampling during the PACANTARCTIC 2 cruise.

L. Dosso<sup>1</sup>, H. Ondréas<sup>2</sup> and the PACANTARCTIC 2 Shipboard Scientific Party:  
A. Briais<sup>3</sup>, P. Fernagu<sup>2</sup>, G. Floch<sup>2</sup>, C. Hamelin<sup>4</sup>, B. Hanan<sup>5</sup>, F. Klingelhoefer<sup>2</sup>, M. Moreira<sup>6</sup>, A. Normand<sup>2</sup>

### Introduction and scientific objectives

The Pacific plate is separated from the Antarctic plate by a 5000 km long spreading ridge south of the Chile Triple Junction at 35°S/110°W (Figure 1). A large portion of this plate boundary, the Pacific Antarctic Ridge, which includes major fracture zones, was surveyed by Lonsdale (1986, 1994a, 1994b), Cande et al. (1995) and Géli et al. (1997), but only the southern section has been systematically sampled (Géli et al., 1997, Castillo et al., 1998).

The Pacific-Antarctic Ridge can be divided into three main sections which define three domains from south to north (Figure 1):

- South of the Udintsev Transform Fault (TF), a domain bounded by passive margins,
- between the Udintsev and Eltanin TF, a transitional domain composed of the Eltanin TF system (Heezen and Tharp TF) and an oblique intraplate structure (Hollister Ridge).
- North of the Eltanin system, a domain delimited by subduction zones, with numerous transform faults south of the Menard TF and a domain without transform faults north of the Menard TF.

The ridge spreading rate increases from 54 mm/y at 65°S to 74 mm/y near the Udintsev TF at 55°S, and finally to 100

mm/y at 35°S (De Mets et al., 1994).

After the southernmost portion of the ridge axis was first dredged by Cande et al. in 1992 (two dredge sites at 64°S and 171°W, see Figure 1), Ferguson and Klein (1993) described the Pacific Ocean as "one of the largest chemically coherent mantle domains on the Earth". However a later cruise (PACANTARCTIC 1) which sampled the ridge between 56°S to 65°30'S (Géli et al., 1997) brought a new perspective on the properties of the South Pacific mantle as reported by Vlastélic et al. in 1999. Together with geochemical data from samples collected along the axis between 53° and 57°S (Castillo et al., 1998), the new data showed evidence of a large-scale chemical and thermal division of the Pacific mantle. The boundary was identified at the latitude of the Easter Island microplate. However those conclusions were drawn from an incomplete data set as the ridge section between 41°S and 53°S had not yet been sampled. This, therefore, became the main objective of the PACANTARCTIC 2 cruise described in this report. More samples have also been collected along the ridge near the Foundation line (Maia et al., 2000), and between 37°S and 41°30'S (Stoffers et al. 2002).

The gravity grids derived from satellite altimetry measurements show gravity highs, either isolated or aligned in ridges, between 40°S and 55°S. These are interpreted to be numerous off-axis volcanoes and volcanic ridges. The largest of these structures are located on each side of the Menard TF, forming N75° E-trending volcanic ridges, and a series of 3 ridges oriented E-W near 42°S. Another objective of the PACANTARCTIC 2 cruise was to map and dredge these off-axis structures to understand how they relate to axial magmatism, dynamics and kinematics.

### Preliminary results

PACANTARCTIC 2 was a joint geophysical survey and geochemical sampling cruise to the Pacific-Antarctic Ridge between 41°15'S and 52°45'S (Figure 2). From December 17, 2004 (Talcahuano – Chile) to January 17, 2005 (Easter Island – Chile) the French research vessel *L'Atalante* surveyed 1300 kilometers of the Pacific-Antarctic Ridge axis and made 3200 km of off-axis profiles to describe the structures located on either side of the Menard transform fault and west of the axis at 42°S (Figure 2).

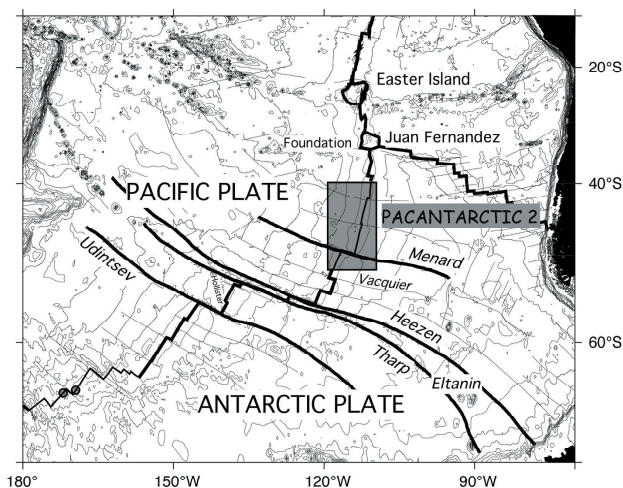


Figure 1  
Location map for the PACANTARCTIC 2 cruise. The main fracture zones of the South Pacific are indicated and the two dredge sites reported in Ferguson and Klein (1993) are shown with circle symbols.

<sup>1</sup>CNRS, UMR6538, Domaines Océaniques, IFREMER, B.P.70, 29280 Plouzané, France; <sup>2</sup>IFREMER, B.P.70, 29280 Plouzané, France; <sup>3</sup>CNRS, UMR5562, 14, Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France; <sup>4</sup>I.U.E.M., Place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané, France; <sup>5</sup>Department of Geological Sciences, San Diego State University, 5500 Campanile Drive, San Diego, CA 92182-1020, U.S.A.; <sup>6</sup>Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, I.P.G. Paris, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France.

Bathymetry and imagery data were collected with a SIMRAD EM-12 dual multibeam echosounder system. A proton magnetometer SeaSPY (Marine Magnetics Corporation) was used to acquire magnetic data. Gravimetric measurements were made with a Lockheed Martin BGM 5 Gravimeter.

The studied ridge section is segmented by large non-transform offsets such as overlapping spreading centres (OSC) and by a major transform fault, the Menard TF located near 50°S. South of the Menard TF, the PACANTARCTIC 2 cruise imaged three 100 to 220 km long segments. North of the Menard TF, five 110 to 260 km long segments were mapped. Segment morphology varies from a robust 12 km-wide dome to a narrower 2 km wide rise. In two cases the segments are rather poorly defined, and are interpreted as transitional ridge segments. The average depth of the axis is 2400 m. The spreading rate varies between 46 mm/y at 52°S to 50mm/y at 42°S (Lonsdale 1994b).

A total of 43 dredges were carried out, 24 of these along axis and 19 off-axis. 41 were successful.

#### Along axis

24 dredge samples were collected at regular intervals (Figure 2). Our survey confirms Lonsdale et al. (1994) description of the ridge morphology, segment lengths and discontinuities.

From 52°45'S to 41°15'S, the axis is characterised by a dome shape typical of the East Pacific Rise. The dome, in its most robust part, reaches 8-12 km in width and 400 to 600 m in height, locally showing a small summit graben (45°S).

Basalts dredged at the axis are most often very fresh, aphyric, rarely vesicular and in many cases have a glass rim which can be a few centimetres thick. Pillow basalts are common as are tabular basalts. Ropy lavas are found occasionally.

The axis from 52°30'S to south of the Menard TF can be divided into three segments (S1 to S3), which are 220, 100 and 120 km long from south to north, respectively. They are bounded by four discontinuities: (1) the Vacquier TF, not mapped during this cruise, (2) a right-stepping discontinuity between 51°10'S and 50°50'S, which shows an overlap of 40 km and an offset of 6 km, (3) a left-stepping discontinuity at 50°20'S, which shows an overlap of 25 km and an offset of 6 km, and (4) the Menard TF near 49°20'S. The southern and northernmost segments show a dome varying from 2 km to 10 km in width. The central segment may represent a transition zone between S1 and S3 as seen in cross section (Figure 2).

The axis from the north of the Menard TF to 41°15'S can be divided into five segments (N1 to N5) which deepen toward the north. The southernmost segment N1 is 160

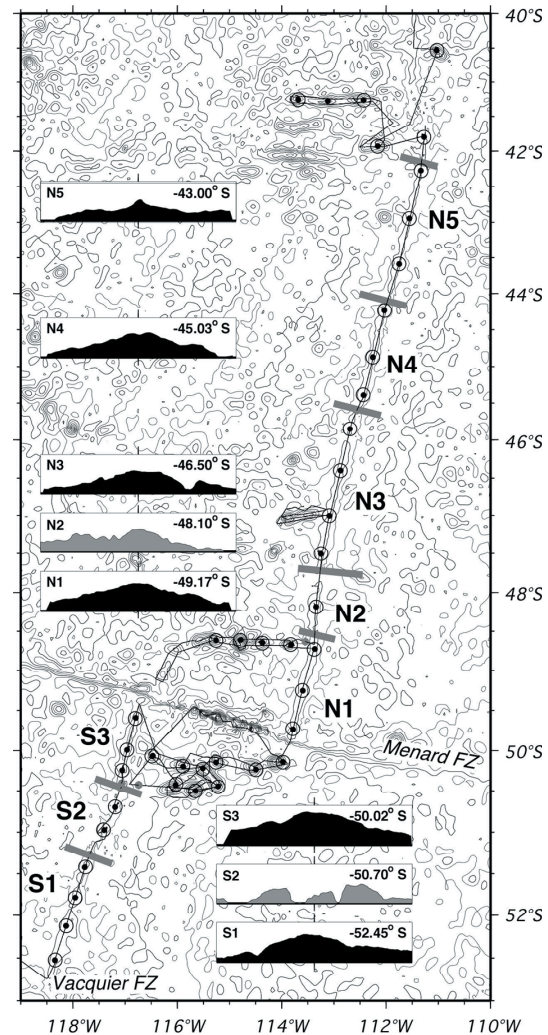


Figure 2

Path of the geophysical survey and dredge locations superimposed on seafloor predicted bathymetry. A cross section of the ridge axis is shown for each segment. It is shown in grey for transitional segments S2 and N2.

km long, and shows a 12 km-wide axial dome which lies 2300 m deep. This N15°-trending segment is separated at 48°35'S from the N2 segment by a left-stepping OSC (30 km large overlap with 8 km offset). The northern Menard volcanic ridge oriented N90° and mapped during this cruise meets the axis at this point. The 110 km long N2 segment is less robust than segments N1 or N3. A major, 20 km long discontinuity, shaped like an OSC with an 8 km-wide central basin and reaching a depth of 2650 m, is located at 47°45'S between segments N2 and N3. The longest segment, N3, is oriented N15°, and has a length of about 260 km. Along this segment, the dome is 6 km wide. The next discontinuity, located at 45°35'S, is a right-stepping OSC creating 14 km overlap and 6 km offset between segments N3 and N4. A 600 to 800 m wide and 50 m deep summit graben is found at the axis of the N15°-trending, 160 km-long N4 segment. Northward, the dome gets narrower, becoming only 2 km wide at 44°40'S. The 44°05'S discontinuity shifts the axis by 2 km to the east and forms the boundary to the 230 km

long N5 segment. The discontinuity is a small left-stepping OSC with 8 km overlap and 2 km offset.

Preliminary geochemical analyses of ridge axis samples (Figure 3) indicate, as was expected, that a majority of samples are depleted as shown by their (Nb/Zr)N ratios of less than 0.5. It is worth noting that the more enriched samples are found in ridge segments that are not clearly defined by the ridge morphology (such as S2 and N2) and within segment S3, which is clearly influenced by the proximal seamount activity. The most depleted sample with (Nb/Zr)N < 0.2 is located at the northern end of the N4 segment. Within each segment, the most depleted sample is found at the northern end of the segment where the ridge dome becomes narrower.

At the ridge section scale, a decrease in bathymetry is observed toward the north. It is accompanied by an increase in the depleted character of the samples as shown here by the general decrease of (Nb/Zr)N toward the north.

#### Off-axis

The major off-axis volcanic structures were mapped and dredged during this cruise: 9 dredges sampled the ridge south of the Menard TF, 4 dredges sampled the ridge north of it, and 4 dredges sampled the 42°S ridges.

Preliminary analysis of the structure of the volcanoes is based on multibeam bathymetry maps. The backscatter images also help determine the relative ages of the volcanoes. A more complete analysis of the off-axis volcanic structures will be performed using the gravity data combined with the geochemistry of the samples and their absolute ages.

#### The volcanic ridges south and north of the Menard TF

##### South of the Menard TF

Nine large (average diameter is 12 km) off-axis volcanic structures were surveyed near the major 51°S discontinuity (Figure 4).

Two types of structures coexist:

- (I) typical volcanoes, exhibiting conical shapes with a summit caldera. These structures are not associated with strong backscattering in the EM12 imagery, probably due to the presence of sediments. They are located on older lithosphere and are elongated in a N90° direction. Dredge samples taken near the top recovered altered and porphyric basalts, as well as coarse-grained rocks.
- (II) highly structured and deformed volcanoes. They are elongated in a N90° or N70° direction and are associated with narrow, N90°-trending volcanic ridges, some of them show strong backscattering in the EM12 imagery. Plagioclase-bearing pillows as well as aphyric fresh and altered pillows were dredged near their tops.

##### North of the Menard TF

The volcanic ridge is located along the latitude of the large 48°40'S OSC. The ridge was surveyed up to 220 km off axis. The volcanoes are smaller than those described south of the Menard TF, with an average diameter of only 6 km. They are structured and connected by N100° to N90°-trending narrow ridges.

The volcano 'line' can be divided into two groups: a first group of six volcanoes near the axis, and a second group of four volcanoes, starting 130 km off-axis. All volcanoes show single or double calderas opened towards the east. The westernmost part of the survey covered two small structures, 8 km in diameter, and deeper than the other parts of the ridge. Toward the south western end of the map, the N15° to N20° fabric of the abyssal hills reappears, and is aligned parallel to the axis.

The volcanoes closest to the axis show the strongest EM12 backscattering. Four dredge samples were taken on these volcanoes. These brought back altered basalts, various pillows and some signs of life (corals, galatheas, mussels) closer to the ridge axis.

#### The 42°S volcanic ridges

Two N90°-trending ridges located near 42°S were surveyed:

a) Near 41°55'S, between 111°40'W and 112°30'W

This area appears to be highly structured, linear, and narrow (7 km wide). It does not seem to have been formed

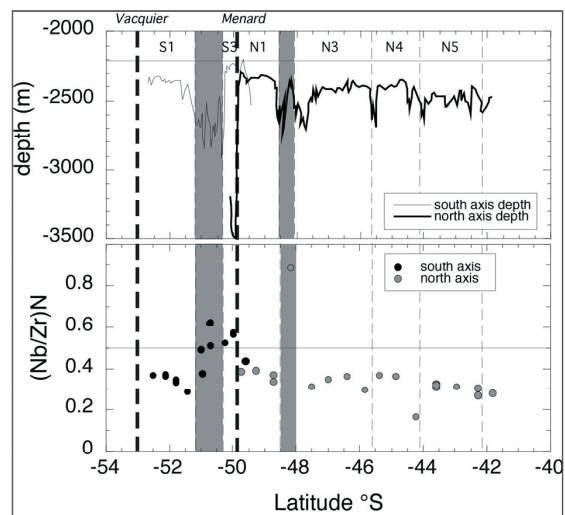


Figure 3

Bathymetry of the ridge axis with indication of the identified segments South and North of the Menard TF and (Nb/Zr)N variation along the axis (J. Etoubleau, IFREMER, analyst). Note the increasing depth of the ridge toward the north and at the same time the increasing depleted character of samples as shown by the general decrease of (Nb/Zr)N toward the north. Note also the geochemical segmentation along the ridge with a more depleted sample toward the north end of a segment. Transitional segments S2 and N2 present more enriched characteristics in relation with the proximity of the seamounts on each side of the Menard TF.

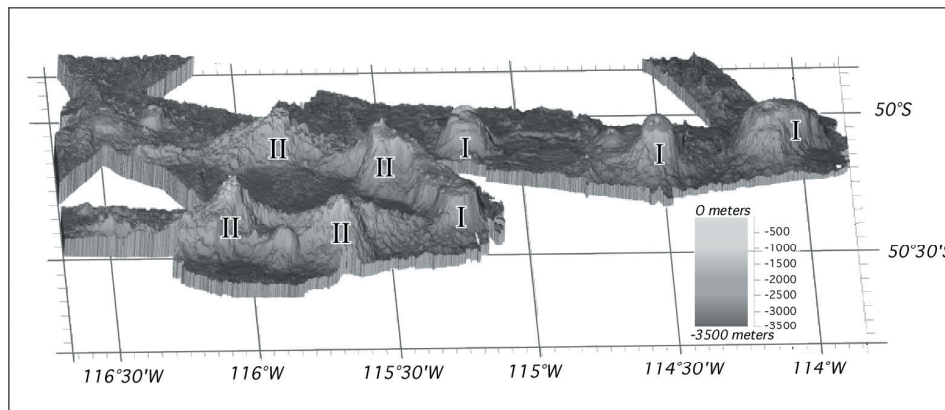


Figure 4  
3-D bathymetric image of the South Menard volcanic structure with caldera-type I and younger-type II volcanoes.

by the coalescence of individual volcanoes. Fresh pillows with basaltic glass were dredged .

b) Near 41°15'S, between 112°10'W and 113°55'W

Two successful dredges sampled altered pillows from the western and vesicular basalts from the eastern part of the ridge.

Further work will test 1) the existence of two sub-Pacific mantle domains south and north of the Easter microplate (Vlastelic et al., 1999); 2) the relationship between the geochemical and morphological variations described along the ridge and the thermal structure of the underlying mantle (Vlastelic et al., 2000, Ondréas et al., 2001) and 3) the relationship between off-axis and ridge volcanism and kinematics.

### Acknowledgments

We would like to thank Captain M. Houmard and the crew of the N/O *L'Atalante* for their kindness and their very efficient work at sea in the well-named roaring forties and fifties!

### References

- Cande, S.C., C.A. Raymond, J. Stock, and W.F. Haxby, 1995. Geophysics of the Pitman Fracture Zone and Pacific-Antarctic Plate Motions During the Cenozoic, *Science*, 270, 947-953.
- Castillo, P.R., J. Natland, Y. Niu, and P.F. Lonsdale, 1998. Sr, Nd and Pb isotopic variation along the Pacific-antarctic rise crest, 53-57°S: implications for the composition and dynamics of the South Pacific upper mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, 154, 109-125.
- DeMets, C., R.G. Gordon, D.F. Argus, and S. Stein, 1994. Effect of recent revision to the geomagnetic reversal time scale on estimates of current plate motions, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2191-2194.
- Devey, C.W., R. Hékinian, D. Ackermann, N. Binard, B. Francke, C. Hémond, V. Kapsimalis, S. Lorenc, M. Maia, H. Möller, K. Perrot, J. Pracht, T. Rogers, K. Stattegger, S. Steinke, and P. Victor, 1997. The Foundation Seamount Chain: a first survey and sampling, *Marine Geology*, 137, 191-200.
- Ferguson, E.M., and E.M. Klein, 1993. Fresh Basalts from the Pacific Antarctic Ridge Extend the Pacific Geochemical

Province, *Nature*, 366 (6453), 330-333.

Géli, L., H. Bougault, D. Aslanian, A. Briais, L. Dosso, J. Etoubleau, J.P. LeFormal, M. Maia, H. Ondréas, J.L. Olivet, C. Richardson, K. Sayanagi, N. Seama, A. Shah, I. Vlastelic, and M. Yamamoto, 1997. Evolution of the Pacific-Antarctic Ridge south of the Udintsev fracture zone, *Science*, 278, 1281-1284.

Lonsdale, P., 1986. Tectonic and Magmatic Ridges In the Eltanin Fault System, South Pacific, *Marine Geophysical Research*, 8, 203-242.

Lonsdale, P., 1994a. Structural Geomorphology of the Eltanin Fault System and Adjacent Transform Faults of the Pacific-Antarctic Plate Boundary, *Marine Geophysical Research*, 16, 105-143.

Lonsdale, P., 1994b. Geomorphology and structural segmentation of the crest of the southern (Pacific-Antarctic) East Pacific Rise, *Journal of Geophysical Research*, 99, B3, 4683-4702.

Maia, M., R. Hékinian, D. Ackermann, G.A. Dehghani, P. Gente, D. Naar, J. O'Connor, K. Perrot, J. Phipps Morgan, R.G. S. Révillon, A. Sabetian, D. Sandwell, and S.P. (3), 2000. The Pacific Antarctic Ridge-Foundation hotspot interaction zone: a key study of a ridge approaching a hotspot, *Marine Geology*, 167, 61-84.

Ondréas, H., D. Aslanian, L. Géli, J.-L. Olivet, A. Briais, 2001. Variations in axial morphology, segmentation and seafloor roughness along the Pacific-Antarctic Ridge between 56°S and 66°S, *Journal of Geophysical Research*, 106, B5, 8521-8546.

Stoffers P., T. Worthington, R. Hékinian, S. Petersen, M. Hannington, M. Türkay, and the SO 157 Shipboard Scientific Party, 2002. Silicic Volcanism and Hydrothermal Activity Documented at Pacific-Antarctic Ridge, *EOS Trans., AGU*, 83, 245.

Vlastelic, I., D. Aslanian, L. Dosso, H. Bougault, J.L. Olivet, and L. Géli, 1999. Large-scale chemical and thermal division of the Pacific mantle, *Nature*, 399 (6734), 345-350.

Vlastelic, I., L. Dosso, H. Bougault, D. Aslanian, L. Géli, J. Etoubleau, M. Bohn, J.-L. Joron, and C. Bollinger, 2000. Chemical systematics of an intermediate spreading ridge: the Pacific-Antarctic Ridge between 56 and 66°S, *Journal of Geophysical Research*, 105 (B2), 2915-2936.





# Annexe 3

Participation à des congrès internationaux



## AGU Fall meeting 2005 : poster

### **V41-C1460 The Pacific-Antarctic Ridge Axis Between 41 and 51°S : First Sampling and Geochemical Data**

Cédric Hamelin, Laure Dosso, Barry Hanan, Manuel Moreira, Frauke Klingelhoefer, Jean-Alix Barrat, Hélène Ondréas

(Université de Bretagne Occidentale, IUEM, UMR 6538, Place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané, France)

In 1998, following 2 cruises which sampled the Pacific Antarctic Ridge between 53 and 66°S, geochemical data showed evidence of a large-scale chemical and thermal division of the Pacific mantle. The boundary was identified at the latitude of the Easter island microplate. However those conclusions were drawn from an incomplete data set as the ridge section between 51 and 41°S had not yet been sampled. This, therefore became the main objective of the PACANTARCTIC 2 cruise which took place during the austral summer 2004-05.

This 1300 km-long ridge section is characterized by a dome shape axis. It is segmented by the Menard major transform fault near 50°S and by small non-transform offsets such as overlapping spreading centers.

24 dredges were collected along axis at regular intervals. Preliminary geochemical data show that the great majority of samples are depleted with  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N < 0.5$ . Within each segment, the most depleted sample is found at its northern end where the ridge becomes less robust. At the studied section scale, a general decrease in  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$  ratios towards the north is observed. It is accompanied by a decrease in bathymetry from 2500 to 2300 m.

South of Easter Island, considering available data from 66°S to 41°S, all geochemical parameters including He and Hf isotopes indicate a mantle source more enriched to the north of the Eltanin fracture zone system than to the south. The variability of the data is less north of Eltanin FZ than south of it.

At the South Pacific ocean scale, the new Sr-Nd data confirms the evidence of two mantle domains limited by the Easter microplate.

**Goldschmidt 2007:  
présentation orale**

**Geochemical Segmentation of the Pacific  
Antarctic Ridge**

LAURE DOSSO<sup>1</sup>, CÉDRIC HAMELIN<sup>2</sup>, BARRY HANAN<sup>3</sup>, MANUEL MOREIRA<sup>4</sup>, JEAN-ALIX BARRAT<sup>2</sup>

<sup>1</sup> CNRS UMR 6538, IFREMER, BP70, 29280 Plouzané, France  
[laure.dosso@univ-brest.fr]

<sup>2</sup> CNRS UMR 6538, U.B.O.-I.U.E.M., place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané Cedex, France [cedric.hamelin@sdt.univ-brest.fr],[barrat@univ-brest.fr]

<sup>3</sup> Department of Geological Sciences, San Diego State University, 5500 Campanile Drive, San Diego, CA 92182, U.S.A.  
[bhanan@mail.sdsu.edu]

<sup>4</sup> Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe de Paris, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France  
[moreira@ipgg.jussieu.fr]

Samples collected during the PACANTARCTIC 2 (PAC2) cruise fill a sampling gap from 53° to 41° S of the Pacific Antarctic Ridge (PAR). Therefore it becomes possible to have a picture of the geochemical variations along the entire PAR from the Australian Antarctic Discordance (AAD) to the Juan Fernandez microplate.

PAC 2 data together with a compilation of published Sr, Nd, Pb, Hf and He isotopic analyses show geochemical variations related to first order tectonic discontinuities. One example occurs at the Eltanin fracture zone. Another example is within the PAC2 study area at 50°S. A major transform fault, Menard TF, marks there the boundary between two geochemical domains. To the south of Menard TF, trace element and isotope ratios are depleted and more variable than to the north where the variations are more subdued and the geochemical parameters indicate a more enriched source.

These geochemical limits illustrate large-scale chemical and morphological divisions of the Pacific mantle.

At a smaller scale, the regular sampling of the different segments limited by overlapping spreading centers along the 53-41°S ridge section shows regular variations in geochemical parameters. Most of the 100-260 km long segments are depleted with  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N < 1$ . The centers of the segments have higher  $(\text{Nb}/\text{Zr})_N$  and more radiogenic Sr isotope ratios than the segment ends where the ridge becomes less robust. This small-scale geochemical segmentation together with observed variations of geophysical parameters suggests small-scale mantle flow below the ridge.

However this regular small scale variation is locally affected by the presence of nearby off-axis volcanoes which define a pseudo-microplate. The consequences at the ridge axis are both morphological and geochemical. They are revealed by a slight change in the ridge axis direction associated with geochemical atypical signatures of the ridge basalts. Kinematic reorganization of the Pacific Antarctic plate boundary is likely responsible for these features.

**Goldschmidt 2007:  
poster**

**Li diffusion and isotopic fractionation in  
olivines crystals**

CÉDRIC HAMELIN<sup>1</sup>, MARC CHAUSSIDON<sup>2</sup>, JEAN-ALIX BARRAT<sup>1</sup>, PIERRE BECK<sup>3</sup> AND MARCEL BOHN<sup>4</sup>

<sup>1</sup> CNRS UMR 6538, U.B.O.-I.U.E.M., place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané Cedex, France [cedric.hamelin@sdt.univ-brest.fr],[barrat@univ-brest.fr]

<sup>2</sup> CRPG-CNRS UPR 2300, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, France [chocho@crpg.cnrs-nancy.fr]

<sup>3</sup> Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Road NW, DC 20015-1305 Washington, USA  
[pbeck@ciw.edu]

<sup>4</sup> CNRS UMR 6538, IFREMER, BP70, 29280 Plouzané, France  
[bohn@ifremer.fr]

In order to constrain the behavior of lithium isotopes in crystals during magma cooling, the study of a fresh pillow-lava with large olivine crystals has been undertaken. An ion-microprobe was used to measure lithium abundances and isotopic compositions both in olivine phenocrysts and in the pillow rim glass. Profiles in  $\delta^7\text{Li}$  conducted through olivines show very different patterns correlated with their cooling history. Olivines embedded in the pillow rim glass display no variation in Li abundance ( $[\text{Li}] = 1.2 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) and isotopic composition ( $\delta^7\text{Li} = +6 \text{‰}$ ). However, a large Li isotopic zoning is found from crystal cores ( $\delta^7\text{Li} = +6 \text{‰}$ ,  $[\text{Li}] = 1.1 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) to rims ( $\delta^7\text{Li} = -11 \text{‰}$ ,  $[\text{Li}] = 1.4 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) for olivines set in microcrystalline groundmass. The cores of large olivine phenocrysts are equilibrated with the pillow rim glass ( $\delta^7\text{Li} = +6 \text{‰}$ ,  $[\text{Li}] = 3.4 \mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Recently, detailed investigation of the Li isotopic composition of large phenocrysts in various magmatic environments demonstrated that microscale  $\delta^7\text{Li}$  variations were due to fractionation of lithium isotopes during late stage chemical diffusion (Barrat et al., 2005; Beck et al., 2006; Jeffcoate et al., 2006). In our case, the diffusion-induced Li isotopes fractionation is the only process able to explain such diverse zoning in olivines from one single pillow lava. Our study brings new constraints on the Li fractionation during the diffusion process and suggests that the pristine  $\delta^7\text{Li}$  values can be completely erased in small phenocrysts, even in the case of rapidly cooled volcanics. The use of Li isotopes in crystals for tracking mantle heterogeneities should be taken with extreme caution.



# Résumé

Ce travail est constitué de deux volets indépendants qui s'intéressent respectivement à la géochimie isotopique du lithium et à la variabilité géochimique des MORB du Pacifique sud. L'utilisation des isotopes du lithium en Sciences de la Terre est abordée dans un premier temps au travers de l'étude des laves de la Chaîne des Puys. Les échantillons de cette série volcanique intraplaque permettent d'apporter des contraintes sur les valeurs de la composition isotopique du Li dans la croûte continentale inférieure et dans le manteau d'affinité HIMU sous le Massif Central. La deuxième étude s'intéresse au comportement du Li lors du refroidissement d'une lave. Pour cela, des analyses *in situ* de la composition isotopique du Li ont été réalisées au travers de phénocristaux d'olivine d'un échantillon de picrite. Ces mesures ont permis de mettre en évidence un processus de fractionnement isotopique dû à la diffusion du Li dans les cristaux. Le deuxième volet de ce travail présente les résultats de la campagne océanographique PACANTARCTIC2. L'analyse des rapports d'éléments en traces et de la composition isotopique des isotopes radiogéniques (Sr, Nd, Pb et Hf) dans les basaltes collectés entre 53°S et 39°S le long de la dorsale Pacifique-Antarctique, permet d'étudier la variabilité des basaltes de dorsale loin de tout point-chaud. Cette étude met en évidence différentes échelles d'hétérogénéités géochimiques dans la source de ces MORB. Ces variations le long de l'axe correspondent aux différents types de segmentation de la dorsale.

# Abstract

This work is divided in two independent parts which concerns respectively: the geochemistry of lithium isotopes and the geochemical variability in South Pacific MORB. The use of lithium isotopes in the Earth sciences is firstly addressed through the study of lavas from the Chaîne des Puys. Samples from this intraplate volcanic suite can provide constraints on the values of Li isotopic composition in the lower continental crust and in the HIMU mantle beneath the Massif Central. The second study examines the behavior of Li isotopes during the cooling of lavas. *In situ* analysis of the isotopic composition of Li has been performed through olivine phenocrysts in a picrite sample. These analyses, conducted by ion probe, have highlighted an isotopic fractionation induced by chemical diffusion of Li into the crystals during the cooling time. The second part of this work presents the results of the PACANTARCTIC2 cruise. Major, trace element and Sr-Nd-Pb-Hf isotope data in basalts collected along the Pacific Antarctic ridge axis between 53 and 41°S, far from any hotspot influence, reveal tight coherent geochemical variations within the depleted mantle. This along ridge geochemical variability illustrates the mantle heterogeneity at different scales. These variations are closely related to the morphological segmentation of the ridge.