



HAL
open science

Géochimie de l'île de la Martinique aux Petites Antilles

Shasa Labanieh

► **To cite this version:**

Shasa Labanieh. Géochimie de l'île de la Martinique aux Petites Antilles. Géochimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT: . tel-00467762

HAL Id: tel-00467762

<https://theses.hal.science/tel-00467762>

Submitted on 28 Mar 2010

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

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

**Ecole doctorale Terre Univers Environnement
Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines
THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER**

Géochimie de l'île de la Martinique aux Petites Antilles



SHASA LABANIEH

Soutenue le 10 Juillet 2009 devant le jury composé de :

**Georges Ceuleneer
Christophe Hémond
Anne-Marie Boullier
Bernard Bourdon
Michel Pichavant
Catherine Chauvel**

**Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Examineur
Directrice de thèse**

Remerciements

Voilà la partie la plus importante de ma thèse! Déjà parce que ce sera probablement la seule à être lue par plus de 10 personnes mais surtout parce que si je suis arrivée au bout de ma thèse c'est grâce à pas mal de gens très chouettes qui m'ont aidé et supporté!

Mes premiers remerciements sont naturellement pour Catherine. Merci de m'avoir guidé tout au long de ces travaux. Ton regard critique sur les données et tes capacités de mise en perspectives des résultats ont été des phares tout au long de ma thèse. J'espère avoir appris cela de toi, en tout cas tu m'as donné toutes les cartes pour que j'y arrive. Je te remercie aussi pour ta bienveillance et ta patience face à mon enthousiasme (trop) débordant.

Un grand merci à mes rapporteurs Georges Ceuleneer et Christophe Hémond et mes examinateurs Anne-Marie Boullier, Bernard Bourdon et Michel Pichavant pour avoir accepté de lire et de juger mon travail de thèse. Merci surtout pour la discussion, les remarques et les questions lors de la soutenance! Mention spéciale pour toi, Anne-Marie, pour ta gentillesse et ton soutien envers nous autres doctorants de l'ED.

Aurélié, ça m'as fait drôlement plaisir de collaborer avec toi tout au long de cette thèse, d'un point de vue professionnel autant que d'un point de vue humain! Ton efficacité et ta capacité d'organisation sont en grandes parties responsables du succès des missions de terrain et ta bonne humeur leur a donné un air de vacances! J'espère que cette collaboration n'en est qu'à ces débuts.

Xavier, merci de m'avoir appris à m'acharner sur un affleurement tant que l'échantillon n'est pas parfait! Je crois sincèrement qu'une grande partie de mes conclusions n'auraient jamais vu le jour sans un échantillonnage aussi rigoureux, je t'en remercie. Pierre et Sylvain, merci pour votre aide sur le terrain.

Adeline, Chrystelle, Marie-Caroline, Sarah et Sylvain, merci pour votre précieuse aide en salle blanche! Vous avez tous vu différentes étapes de mon apprentissage de la chimie (impatience du débutant, panique lors des sessions « où est passé mon Hf? », stress de la chimie de troisième année qui as intérêt à marcher, et enfin joie et félicité finale devant de bonnes données) mais je ne doute pas que chacune de ces étapes ont impliqué pour vous frayeurs et travail supplémentaire! Merci pour les données et merci pour la bonne humeur. Un grand merci à Claire Bassoulet et Philippe Nonotte pour votre aide devant le Triton. Merci aussi à Philippe Telouk pour m'avoir permis d'utiliser le Nu pendant de longues journées et d'encore plus longues nuits. Francis, merci de m'avoir accueillie dans ton labo de broyage pendant mes séances « coups de masse ». Daniel Arnaud, merci pour la rapidité avec laquelle vous avez réalisé mes lames minces.

Un immense merci à tout le monde au LGCA, d'abord pour m'avoir accueillie puis pour ne pas m'avoir jeté dehors quand vous vous êtes rendu compte que je fais quand même beaucoup de bruit quand je rigole. Claudine et Claudie, merci de faire tenir le labo debout! Vous rendez les démarches administratives, en théorie allergisantes, faciles et accessibles même pour nous autres impotents du formulaire. Sylvianne Flammier et Christine Bigot, merci pour votre

gestion efficace et sereine de l'ED! Sylvianne merci aussi pour tout tes gâteaux et pour ta bienveillance illimitée. Roro, merci d'avoir sereinement géré toutes mes crises de panique devant cet ordinateur qui, étonnamment, ne comprend jamais rien à ce que je veux qu'il fasse (c'est pourtant clair dans ma tête). Pascale, merci d'avoir trouvé tous ces papiers impossibles à dénicher!

Marion, j'ai beaucoup appris grâce à toi et je crois bien que si j'ai compris des choses sur les Petites Antilles et sur la géochimie c'est énormément grâce aux discussions avec toi. Merci pour ça et pour le reste aussi! Merci à René Maury pour les discussions lors des workshops et de l'accueil à Brest et un immense merci à Nick Arndt pour les corrections de mon papier qui est maintenant écrit en vrai anglais.

Merci aux organisateurs des écoles d'été Eurispet et International School of Isotope Geology d'avoir bien voulu de moi dans ces formations de folie (dans des endroits de folie!). Merci à tous les participants d'avoir posé les questions que je n'osais pas poser et d'être de vrais géologues pour qui l'apéro est le moment le plus important de la journée.

Un gros gros gros merci au LGCA Brass Band (Magalie, merci d'être revenus dans les murs du labo pour moi!) qui était en plus infiltré par le LGIT Brass Band (merci Eli et Lucille!) pour votre représentation en direct live le 10 Juillet! Vous étiez splendides! Merci aussi à tout ceux présents ce jour là pour avoir transformé cette journée tant redoutée en une belle journée pleine de joie.

On en arrive aux personnes qui m'ont aidé lors de ma thèse en m'empêchant de travailler! Etudiants du labo (et non-étudiants d'ailleurs), merci! Merci pour les RVs, les cafés, les batailles d'élastiques, les bières, les sourires, les bouffes, les débats sur la suprématie (indéniable) de la femme sur l'homme, les jeux débiles, les discussions, etc. Donc un énorme merci à Abir, Carcaillou, Chacha, Chichi, Clément, Clément, Christoph, El Munoz, Eric, Etienne, Fabien, François, François, James, Jean-Phi, Jérémie, Jérémie, Jérôme, La Gnogna, Manu, Marie, Marion, Marion, Matthias, Matthieu, Mauricio, Neunoeil, Romain, Romain, Sebinou, Thibault, Thomas, Tom-Tom, Totoro, TSL, Violaine, Vinçou, Xavier, ... ouh la la, j'espère que j'en oublie pas trop...

Bon... Quelques remises de prix quand même :

Mes colloc de bureau, vous méritez des médailles pour votre patience! Vinçou, j'ai été drôlement chanceuse d'être dans le même bureau que toi. Sebinou, merci pour ton invariable flegme face à notre condition de thésard! Samuel, ne te fais pas manger par un ours. Mark, merci d'avoir été compréhensif face à mes oscillations entre panique et concentration fiévreuse dans les derniers mois de ma thèse (oui, seulement les derniers mois, le reste du temps j'ai été un ange!). Marion, merci d'avoir écouté mes problèmes métaphysiques quant à la rédaction de ma thèse lors des pauses clopes (tes clopes!).

Mes compagnons de thèse, vous êtes maintenant parti du labo (dis donc, c'est vrai que je m'accroche aux murs) mais merci d'avoir été là. Jérémie, je te souhaite plein de bonheur, merci d'être un ami sur qui je pourrai toujours compter. Benoît, mer... Euh non rien en fait,

j'allais dire quelque chose mais je sais plus quoi... (hin hin hin! ça t'apprendra à m'avoir mis en dernier et à venir à Grenoble rien que pour Chichi!)... .. Bon d'accord! Je craque! J'ai bien trop peur que tu ne me parles plus jamais! Donc merci Benoît! Gros merci même.

Et encore quelques mercis...

Merci aux Rainbow Swingers! Ce devait être une activité temporaire le temps de récupérer mon genou mais je suis maintenant complètement accro non seulement aux chants mais aussi à vous tous! Merci aussi à tout ceux qui ont supporté mon poids sur leurs pieds pour que j'apprenne à danser (Raphaël, merci de ne pas t'enfuir quand je vais à un bal!). Matthieu, merci de t'être occupé de la famille pendant de nombreuses années. Joanne, merci pour les thé, les soupes et les chouettes discussions! Emilie, tu me manques, rentre à Grenoble! Chloé, je t'adore, vivement notre soirée pouf! Merci à Magis02 et assimilés pour les vacances, we, apéros, ... Stéph, merci d'être trop chouette! Merci à la baleine d'être passée sous le bateau et au poisson lune qui est quand même vraiment un poisson rigolo. Merci à mon tendon rotulien de remplacer mon ligament croisé et par la même occasion, merci au gentil chirurgien qui a fait l'échange et au gentil kiné qui m'a fait trotter dans une piscine jusqu'à ce que mon genou coopère de nouveau. Merci au rhum JM pour les Ti-punch des missions. Merci au super chauffeur de bus de n'avoir pas eu peur de démonter le moteur en plein milieu du désert et merci aux trois types de nous avoir prêté leur chevaux pour qu'on ne rate pas l'avion. Merci au pilote d'hélico d'être venu me chercher et à l'équipage d'avoir bien géré la situation! Merci à tous ceux qui s'occupent de la LaiTUE, actuels et anciens pour tous les apéros, we d'intégration et les chouettes journées de Tribulations Savantes. Bref, merci à tous ceux qui ont contribué à rendre ces années belles, drôles et intéressantes. En fait, vous êtes bien trop nombreux pour vous citer tous mais vous êtes tous dans mon cœur (la surpopulation est un fléau ubiquiste).

Enfin, merci à tous ceux qui m'accompagnent au jour le jour...

Lucille! T'es peut être bien la personne qui a le plus de mérite dans toute cette histoire: habiter avec moi alors que t'y était même pas obligée, c'est quand même fou. Merci de me faire comprendre plein de trucs sur la vie et surtout merci de me faire marrer autant.

Romain, ma période de rédaction de thèse a été bien moins difficile que ce qu'elle aurait été sans toi. Merci d'avoir été là. Merci d'être encore là. Merci d'avance d'être toujours là.

Joumano habibi, je ne serais pas arrivée à rédiger ma thèse sans toi. En fait je ne serais pas arrivée à grand-chose dans la vie sans toi. Merci. (T'as vu je ne t'ai pas appelée Crapo!)

Papa, merci de tenir le coup pour nous. Merci de me transmettre tes émotions à travers tes yeux.

Maman, tu me manques. J'ai la prétention de croire que tu serais fière de moi. En tout cas, je fais tout pour.

Table des Matières

Introduction	1
Chapitre I : Contexte géologique	9
I. La plaque plongeante	12
I.1. La croûte océanique Atlantique	12
I.2. Les rides asismiques	13
I.3. Les sédiments	14
II. La plaque chevauchante	17
II.1. Le plateau océanique Caraïbe	17
II.2. Evolution de la limite orientale du plateau Caraïbe	18
II.3. Le coin mantellique	20
III. L'arc des Petites Antilles	21
III.1. Généralités	21
III.2. Activité volcanique de l'arc	22
III.3. Pétrologie des laves de l'arc	24
III.4. Géochimie des laves de l'arc	24
IV. La Martinique	30
IV.1. Généralités	30
IV.2. Activité volcanique en Martinique	32
IV.3. Pétrologie des laves de la Martinique	37
IV.4. Géochimie des laves de la Martinique	38
Chapitre II : Techniques analytiques	43
I. Le terrain et les échantillons	45
II. Préparations préliminaires au travail de chimie	46
III. Les éléments majeurs	47
IV. Les éléments traces	47
IV.1. Dissolution et dilution des échantillons	47
IV.2. Mesure des concentrations sur ICP-MS	48
IV.3. Validation des données	51
V. Les rapports isotopiques	53
V.1. Séparation des éléments purs	53
V.2. Rendements	55
V.3. Blancs de chimie	56

V.4. Mesures sur MC-ICP-MS	57
V.5. Mesures sur TIMS	62
V.6. Vérification des données	63
Chapitre III : Résultats	67
I. Echantillonnage et étude pétrologique	71
I.1. L'arc ancien	74
I.2. L'arc intermédiaire	76
I.3. L'arc récent	80
II. Eléments majeurs	87
III. Eléments traces	91
IV. Compositions isotopiques	95
Chapitre IV : Variabilité à grande échelle	99
I. What do mixing hyperbolas tell us about the source of the Lesser Antilles arc system? (article en préparation)	101
I.1. Introduction en français	101
I.2. L'article en préparation	102
II. Mélange à la source ou assimilation intra-crustale?	139
II.1. Description des modèles de mélange à la source et d'assimilation intra-crustale	139
II.2. Effets du mélange à la source et de l'assimilation intra-crustale sur les isotopes radiogéniques	142
II.3. Effets du mélange à la source et de l'assimilation intra-crustale sur les indices de fractionnement et les isotopes radiogéniques	147
II.4. Effets du mélange à la source et de l'assimilation intra-crustale sur les isotopes de l'oxygène	150
II.5. Comparaison entre les compositions des laves et les compositions des contaminants potentiels	155
II.6. Considérations géodynamiques	157
II.7. Synthèse et conclusions sur le processus expliquant les rapports isotopiques des laves martiniquaises	155
III. Conclusions du chapitre « Variabilité à grande échelle »	160
Chapitre V : Variabilité à petite échelle	163
I. Contrôle du rapport La/Yb des laves par la proportion de sédiments à la source	165
II. Contrôle géographique de la proportion de sédiments à la source	169

III. Processus de différenciation des laves	180
III.1. L'arc ancien (24.8 à 20.8 Ma)	181
III.2. L'arc intermédiaire (16.1 à 7.1 Ma)	187
III.3. L'arc récent (5.1 à l'actuel)	198
IV. Les HFSE, source ou processus ?	208
V. Conclusions du chapitre « Variabilité à petite échelle »	213
Conclusions et perspectives	217
Références bibliographiques	225
Annexe 1 : Sigles et abréviations	241
Annexe 2 : Dupliqués, Répliqués et Rerun	245
Annexe 3 : Tableaux de données	253
Annexe 4 : Coefficients de partage	273
Annexe 5 : Datation de l'arc ancien et limite Oligocène – Miocène	279

Résumé

L'île de la Martinique a connu l'histoire volcanique la plus complète de l'arc des Petites Antilles, de 25 Ma à l'actuel. L'hétérogénéité chimique et isotopique des laves de l'île est très importante non seulement par rapport aux autres îles de l'arc mais aussi par rapport aux autres arcs intra-océaniques. L'objectif de ces travaux est d'expliquer la variabilité géochimique des laves de la Martinique et de caractériser les processus de genèse des produits volcaniques émis sur l'île. Pour cela, nous avons effectué une étude géochimique approfondie (éléments majeurs, éléments traces, rapports isotopiques du Pb, Sr, Nd et Hf) sur des échantillons de laves représentatifs de toute l'histoire volcanique de la Martinique. Grâce à une collaboration avec Aurélie Germa et Xavier Quidelleur de l'université Orsay - Paris XI, l'étude géochimique a été couplée à une datation des laves par méthode K-Ar.

Les laves martiniquaises forment des droites et hyperboles de mélanges entre pôles appauvris mantelliques et pôle enrichis crustaux. Il apparaît que deux mélanges distincts sont visibles, un premier mélange est formé par les laves « anciennes » (entre 25 et 7 Ma) et un deuxième mélange est formé par les laves « récentes » (entre 5 Ma et l'actuel). Les pôles mantelliques et les pôles crustaux impliqués dans les sources des magmas ne sont pas les mêmes avant et après 6 Ma. Ce changement de source est probablement lié au passage de la ride asismique qui a décalé la moitié nord de l'arc des Petites Antilles. L'origine de la signature crustale des laves martiniquaises est testée en comparant un modèle de mélange à la source entre des sédiments de la plaque plongeante et le coin mantellique et un modèle d'assimilation de la croûte de l'arc par les magmas mantelliques ascendants. Le modèle d'assimilation intra-crustale ne peut pas reproduire les tendances décrites par les laves alors que le modèle de mélange à la source le fait parfaitement. La comparaison entre les pôles crustaux impliqués dans les mélanges et les sédiments entrants dans la subduction indique qu'il n'y a pas de fractionnement entre le Pb, le Sr, le Nd et l'Hf ce qui implique que les sédiments sont probablement ajoutés à la source par fusion partielle et non par déshydratation.

Le rapport La/Yb des laves martiniquaises apparaît comme un proxy de la proportion de sédiments dans la source des magmas et non du taux de fusion partielle ou de la nature de la phase alumineuse du manteau bien que la fusion, de l'ordre de 10%, ait lieu dans la zone de stabilité du grenat. Le gradient géographique du rapport La/Yb au sein de l'île traduit donc un gradient géographique de la proportion de sédiments, et montre que la proportion de sédiments dans la source augmente avec l'éloignement à la fosse.

Abstract

Martinique Island has recorded the most complete history of the Lesser Antilles arc, from 25 Ma to present. The chemical and isotopic heterogeneity of the lavas is very large compared to other islands from the same arc and compared to other intra-oceanic arcs. The aim of this study is to explain the chemical and isotopic variability of Martinique lavas and to constrain the processes that took place during the genesis of volcanic products. We did a detailed geochemical study (major elements, minor elements and Pb, Sr, Nd and Hf isotopic ratios) of samples collected all over Martinique Island. Our geochemical study was coupled to precise dating of the same lavas by the K-Ar method through a collaboration with Aurélie Germa and Xavier Quidelleur from the University of Orsay-Paris XI.

Martinique lavas define mixing trends between depleted and enriched end-members. Two significantly different trends can be distinguished, one defined by “old” lavas (between 25 and 7 Ma) and one defined by “recent” lavas (between 5 Ma and present). Both depleted and enriched end-members involved in the source of magmas differ before and after 6 Ma. The change of source most probably occurred when the subduction of an aseismic ridge shifted to the West the northern part of the arc. We evaluate the origin of the crustal signature of Martinique lavas through (a) a mixing model between slab sediments and mantle wedge and (b) a crustal assimilation model in which mantle-derived magmas are contaminated by the arc crust. The crustal-contamination model does not reproduce the trends defined by the Martinique lavas whereas the mixing model succeeds. A comparison between crustal end-members as constrained by the mixing trends, and local subducted sediments indicates that there is no decoupling between Pb, Sr, Nd and Hf implying that sediments are added to the mantle wedge through fusion and not dehydration.

The La/Yb ratio is a proxy of the proportion of sediments involved in the genesis of the lavas. It is not governed by the melting degree or the nature of the residual aluminous phase in the mantle, even though lavas are generated by approximately 10% partial melting of a garnet-bearing mantle source. We show that La/Yb defines a spatial gradient in the island, suggesting a geographical gradient of the proportion of sediments.

INTRODUCTION

Les zones de subduction : au cœur de la dynamique terrestre

Les zones de subduction font partie des grandes entités géodynamiques qui fondent la tectonique globale. Elles permettent de compenser l'accrétion océanique et sont des lieux d'interactions uniques entre les différents réservoirs terrestres que sont les enveloppes fluides (océan et atmosphère), la croûte continentale, le manteau supérieur et le manteau inférieur (Plank et Langmuir, 1998).

La croûte océanique est créée au niveau des dorsales médio-océaniques. Au fur et à mesure qu'une nouvelle portion de croûte océanique s'éloigne de sa dorsale d'origine, elle interagit avec l'océan au travers de son hydratation et en se recouvrant d'une pile de sédiments pélagiques et détritiques. C'est vers des zones de subduction que se dirigent une grande partie de ces croûtes océaniques et leur couverture sédimentaire. La subduction de matériel océanique induit deux effets majeurs : la formation d'un arc volcanique sur la plaque chevauchante et le recyclage de matériel crustal dans le manteau. L'arc volcanique est créé par la fusion du coin mantellique métasomaté par les fluides aqueux ou silicatés issus de la plaque plongeante. Ce processus implique de nombreuses interactions : le magmatisme d'arc est une source importante de gaz tel que le CO₂ et joue un rôle non négligeable dans le bilan atmosphérique (Marty et Tolstikhin, 1998; Kerrick et Connelly, 2001) ; les arcs volcaniques permettent la différenciation des roches et sont peut-être à l'origine de la croûte continentale (Taylor et McLennan, 1981; Taylor et McLennan, 1995); le volcanisme d'arc, souvent explosif et dangereux, implique des risques importants pour les êtres vivants. De plus, la subduction de la plaque plongeante dans les profondeurs du manteau inférieur est peut-être à l'origine des panaches mantelliques et de certaines caractéristiques des laves de points chauds (Hofmann et White, 1982).

Caractéristiques du volcanisme d'arc

Lors de la subduction de la plaque plongeante, la croûte océanique ainsi que les sédiments portés par celle-ci se déshydratent et peuvent même atteindre leurs températures de fusion. Les fluides aqueux ou silicatés libérés par le slab entraînent le métasomatisme du coin mantellique. Les péridotites sont ainsi hydratées et leur température de fusion s'en trouve abaissée : les magmas d'arcs sont formés. Ces magmas possèdent des signatures chimiques particulières, bien distinctes des signatures de basaltes d'îles océaniques (OIB pour Oceanic Island Basalts) ou des basaltes de rides océaniques (MORB pour Mid-Ocean Ridge Basalts) (Figure 1).

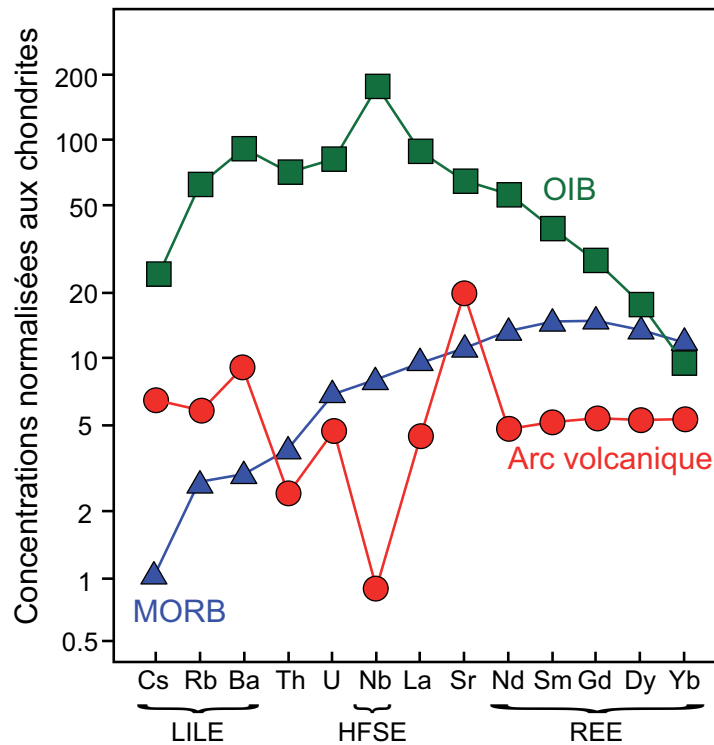


Figure 1: Spectres d'éléments traces moyens des laves d'OIB (îles océaniques), de MORB (rides océaniques) et d'arcs volcaniques normalisés aux chondrites (Taylor et McLennan, 1981) d'après Arculus et Powell (1986).

Les concentrations élevées en éléments volatils (H, He, N, ...) dans les magmas d'arc confèrent aux volcans associés un caractère explosif (Gill, 1981). Les magmas d'arc sont aussi caractérisés par un enrichissement en éléments à fort rayon ionique (LILE pour Large Ion Lithophile Elements : K, Cs, Rb, Ba, Sr) par rapport aux éléments de même incompatibilité lors de la fusion du manteau (Perfit et al., 1980). Cet enrichissement est généralement attribué à la grande solubilité des LILE qui se concentrent dans les fluides issus du slab et enrichissent la source des magmas d'arcs (Tatsumi et al., 1986). Un déficit en HFSE (High Field Strength Elements), éléments à faible rayon ionique et forte valence (Nb, Ta, Zr et Hf), est aussi une des particularités du volcanisme d'arc (Tatsumi et al., 1986). L'origine de ce déficit est alternativement attribuée à des processus de fusion dans le coin mantellique, à l'ascension des magmas vers la surface, à la présence d'un réservoir mantellique déjà appauvri en HFSE ou encore à la mobilité réduite des HFSE vis-à-vis des phases fluides aqueuses du slab (Thirlwall et al., 1994). Enfin, de nombreux auteurs ont démontré que les laves d'arcs possèdent une signature isotopique crustale plus ou moins marquée (White et al., 1985; Sigmarsson et al., 1990; Turner et Foden, 2001; Marini, 2005). Cette signature crustale atteste de la participation des sédiments du slab lors de la formation des magmas d'arc. En résumé, les laves d'arcs sont caractérisées par des rapports LILE/HFSE et LILE/REE élevés (Figure 1, les REE étant les Rare Earth Elements, ou terres rares, des éléments incompatibles du groupe des lanthanides) et des rapports isotopiques plus ou moins radiogéniques.

L'arc des Petites Antilles

L'arc des Petites Antilles est lié à la subduction de la lithosphère atlantique sous le plateau océanique caraïbe. Cet arc exhibe de nombreuses singularités. Sa localisation en est une première. Les Petites Antilles se situent au nord du continent sud-américain. L'apport dans la zone avant-arc de matériel détritique provenant notamment du craton guyanais est très important, particulièrement dans le sud de la zone avant-arc (Carpentier et al., 2008). En conséquence, le prisme d'accrétion à l'avant de l'arc antillais est l'un des plus importants au monde et la pile sédimentaire entrant dans la subduction des Petites Antilles contient une composante crustale importante. De plus, la vitesse de subduction de la plaque atlantique sous le plateau océanique caraïbe est faible par rapport aux autres zones de subduction du monde (Jordan, 1975; Minster et Jordan, 1978). Cela pourrait impliquer que les sédiments entrants dans la subduction peuvent atteindre l'équilibre thermique et ainsi leur température de fusion (Macdonald et al., 2000). D'autre part, les laves de l'arc antillais sont connues pour leur grande variabilité chimique. L'affinité magmatique des roches volcaniques varie le long de l'arc : au nord des Petites Antilles, les roches sont principalement tholéïtiques, alors qu'au centre de l'arc les roches sont essentiellement de nature calco-alcalines et que des roches d'affinité alcalines sont présentes au sud des Petites Antilles (Brown et al., 1977). La composition en éléments majeurs et en éléments traces des laves antillaises couvrent des gammes de variations importantes reflétant les nombreux processus impliqués dans la genèse des magmas antillais. La composition isotopique des laves antillaises se caractérise par une variation géographique (White et al., 1985; Carpentier et al., 2008). En effet, les laves antillaises montrent une variabilité isotopique plus large que les autres arcs intra-océanique de la Terre, mais cette variabilité n'est due qu'aux laves des îles du Sud des Petites Antilles. De même, les laves antillaises sont les laves d'arcs intra-océaniques les plus radiogéniques en Pb, Sr et Nd, mais cette caractéristique ne concerne que les laves du sud de l'arc. Deux différences principales existent entre le nord et le sud de l'arc. La première différence est liée aux sédiments à l'avant de l'arc, qui comme nous l'avons dit, sont attachés à la proximité du continent sud-américain (White et al., 1985; Carpentier et al., 2008). La seconde différence est liée à la période d'activité volcanique. Le nord de l'arc est divisé en deux branches, la branche Est, active à l'oligocène (avant 23Ma) et éteinte actuellement, et la branche Ouest, où l'activité volcanique n'a débuté qu'au début du Miocène (à partir de 23 Ma) (Nagle et al., 1976; Briden et al., 1979). A contrario, l'activité volcanique du sud de l'arc n'a pas subi de changement de localisation depuis l'Oligocène (Nagle et al., 1976; Briden et al., 1979). Ainsi, l'arc volcanique des Petites Antilles présente une variabilité chimique et isotopique unique au monde et les rapports isotopiques très radiogéniques témoignent d'une composante crustale très importante.

Notre étude

L'île de la Martinique est située au centre de l'arc des Petites Antilles. C'est à partir de cette île et en allant vers le Sud que les laves présentent une variabilité chimique et isotopique importante ainsi que des rapports isotopiques très radiogéniques. De par sa localisation l'île a enregistré l'histoire volcanique la plus complète de l'arc des Petites Antilles, l'activité volcanique est presque continue depuis 25 Ma jusqu'à l'actuel (Nagle et al., 1976; Briden et al., 1979; Germa, 2008). Les études chimiques publiées dans la littérature sur la Martinique sont relativement nombreuses mais sont principalement concentrées sur la caractérisation de la Montagne Pelée, l'édifice volcanique actuellement actif. Les études isotopiques publiées sont, elles aussi, relativement nombreuses mais aucune de ces études ne présente un jeu de données en éléments majeurs, éléments traces et rapports isotopiques sur des échantillons finement datés et représentatifs de toutes les phases volcaniques de la Martinique.

L'objectif de notre étude est de caractériser l'activité volcanique martiniquaise grâce à une étude chimique et isotopique des laves couplée à une caractérisation temporelle précise. Une étroite collaboration avec Aurélie Germa et Xavier Quidelleur de l'université Orsay – Paris XI a permis de mener de front la caractérisation temporelle et la caractérisation chimique et isotopique d'échantillons prélevés en Martinique. L'échantillonnage rigoureux, les nouvelles techniques analytiques permettant l'acquisition de données de bonne qualité ainsi que le couplage de données en éléments majeurs, éléments traces, rapports isotopiques et datation nous ont permis d'aboutir à de nouvelles observations et de nouvelles interprétations concernant la formation et l'évolution des magmas martiniquais.

Ce manuscrit vise à exposer notre étude sur l'île de la Martinique. Ces travaux sont basés sur des outils géochimiques : les compositions en éléments majeurs et en éléments traces des laves martiniquaises ainsi que leurs compositions isotopiques en Pb, Sr, Nd et Hf. Les compositions en éléments majeurs aident à déterminer la nature de la roche, ses affinités magmatiques ainsi que certains processus subit par le magma tels que la cristallisation fractionnée. Les éléments traces sont plus sensibles que les éléments majeurs aux petites fluctuations des processus subit par les magmas. La variabilité de leurs réactions face aux différents processus permet d'expliquer de nombreuses caractéristiques du volcanisme d'arc. Enfin, l'intérêt des traceurs isotopiques est qu'ils sont insensibles aux phénomènes de fractionnement créés lors de la fusion et de la cristallisation des magmas. Ils renseignent donc directement sur les caractéristiques de la source (Dupré et al., 1985). La collaboration avec Aurélie Germa et Xavier Quidelleur a permis de coupler notre caractérisation chimique et isotopique des laves de la Martinique à la datation de ces laves par la méthode K-Ar.

Je présente dans une première partie le contexte géodynamique dans lequel s'inscrit l'activité volcanique des Petites Antilles et de la Martinique. Les techniques analytiques utilisées pour l'acquisition de données en éléments majeurs, éléments traces et rapports isotopiques sont ensuite exposées. Dans le chapitre « Résultat », je présente la caractérisation pétrologique des échantillons collectés lors de nos missions de terrain ainsi que les données géochimiques acquises. Deux chapitres, « Variabilité à grande échelle » et « Variabilité à petite échelle » tentent de répondre aux questions suivantes :

- Les changements de composition chimique et isotopique de laves martiniquaises sont-ils liés à une logique temporelle ?
- La signature radiogénique des laves martiniquaises peut-elle être expliquée par la participation des sédiments subduits lors de la formation des magmas ?
- La contamination intra-crustale peut-elle expliquer les laves de la Martinique ?
- Y'a-t-il fusion ou déshydratation des sédiments de la plaque plongeante ?
- Y'a-t-il une logique géographique dans la distribution des caractéristiques chimiques des laves martiniquaises ?
- Y'a-t-il un gradient spatial de la proportion de sédiments de la plaque plongeante dans les sources magmatiques ?
- Quels sont les processus intervenant dans la formation des magmas de la Martinique ?

Enfin, je ferai une synthèse des observations et interprétations effectuées lors de cette étude.

Ce travail a donc été mené dans la perspective d'enrichir nos connaissances sur le volcanisme martiniquais en particulier et sur les processus participant à la genèse des arcs volcaniques en général.

Chapitre I :

CONTEXTE GEOLOGIQUE

L'arc des Petites Antilles se trouve à l'Est de l'Amérique centrale entre 12° et 18° de latitude Nord et à environ 62° de longitude Ouest. Cet arc volcanique est lié à la subduction de la lithosphère océanique atlantique sous le plateau océanique caraïbe. Les différents acteurs qui entreront en scène au cours de ce manuscrit sont présentés dans ce chapitre (Figure I.1). Nous décrivons la **croûte océanique atlantique** qui est produite au niveau de la **dorsale médio-atlantique** par fusion partielle du manteau appauvri et qui entre dans la subduction des Petites Antilles. Les sédiments accumulés sur le plancher basaltique atlantique sont aussi présentés puisqu'une partie de ces sédiments forme le **prisme d'accrétion de la Barbade** alors que l'autre partie est entraînée dans la zone de subduction. Nous exposons les différentes théories sur l'origine du **plateau océanique Caraïbe**, du **bassin de Grenade** et de la **ride d'Avès**. Enfin, nous présentons les grandes caractéristiques de l'**arc des Petites Antilles** avant de nous focaliser sur l'**île de la Martinique**.

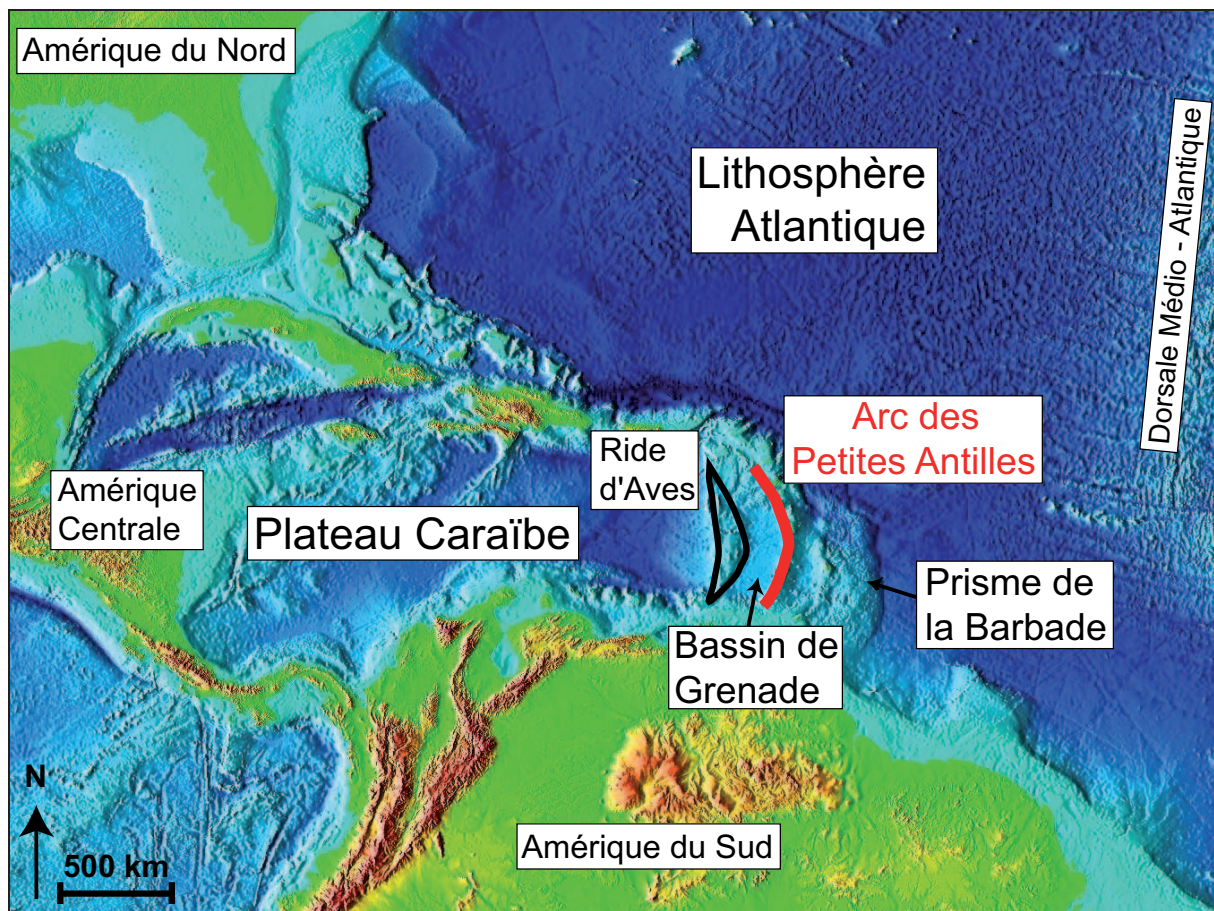


Figure I.1: Situation générale de la région Caraïbe. Carte bathymétrique et topographique tirée du site <http://www.ngdc.noaa.gov/> en septembre 2008.

I. La plaque plongeante

I.1. La croûte océanique Atlantique

La croûte océanique subduite joue un rôle important dans la production magmatique d'un arc. La déshydratation conjointe de cette croûte océanique et des sédiments portés par celle-ci (le slab) entraîne le métasomatisme du coin mantellique, la diminution de la température du solidus et par conséquent la fusion partielle du manteau et la production de magma (Arculus, 1994). La croûte océanique entrant dans la subduction des Petites Antilles est produite au niveau de la ride médio-atlantique par fusion du manteau sous-jacent. La vitesse d'expansion de la ride médio-atlantique est faible : 2.8 cm/an à l'actuel d'après Pitman et Talwani (1972). Au niveau de l'arc des Petites Antilles, l'âge de la croûte océanique augmente du nord au sud (Figure I.2). L'anomalie magnétique 34 marque la fin de la longue période de polarité normale du Crétacé, ce qui rend son identification aisée (Westbrook et al., 1984). Grâce à cette anomalie et au taux d'expansion de la dorsale médio-atlantique, Carpentier et al. (2008) font une estimation de l'âge de la croûte océanique entrant actuellement en subduction sous le plateau Caraïbe. La croûte atlantique aurait 83 Ma à la latitude de Saba et 105 Ma à la latitude de St Vincent.

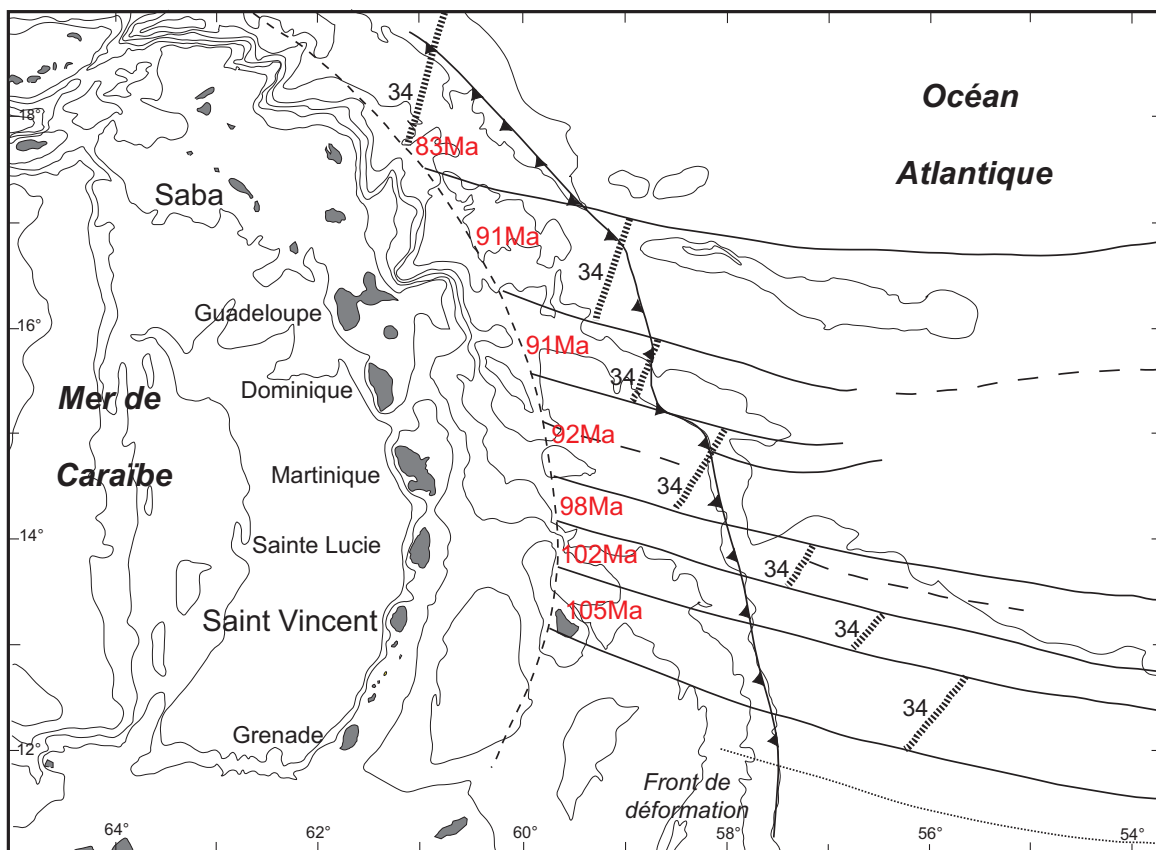


Figure I.2: Age de la croûte océanique atlantique à l'avant de la subduction des Petites Antilles (Carpentier et al., 2008)

White et al. (1985) ont mesuré les rapports isotopiques du Pb, du Sr et du Nd de trois basaltes issus d'un forage de la croûte océanique Atlantique, à l'avant de la zone de subduction des Petites Antilles et ont utilisé les données de Bougault et al. (1984) et de Jahn et al. (1980) pour montrer que les basaltes à l'avant du front de subduction, bien qu'ayant subi une légère contamination par l'eau de mer et par les sédiments, sont des basaltes de rides océaniques « normaux ». Par ailleurs, Hofmann (2003) note que les régions équatoriales de la ride médio-atlantique, entre 30°S et 30°N, présentent des rapports isotopiques du Sr et du Nd respectivement plus faibles et plus élevés que les rapports isotopiques mesurés dans les segments de rides de haute latitude. Ces variations peuvent être liées à l'absence de points chauds entre 30°S et 30°N contrairement aux autres zones affectées par les points chauds d'Islande, des Açores, ou de Bouvet (Hofmann, 2003). Ainsi, la section de croûte océanique subduite dans l'arc des Petites Antilles n'est *a priori* pas affectée par une composante de point chaud. Nous utiliserons donc dans cette étude les données acquises sur les MORB de la croûte océanique Atlantique entre 30°S et 30°N.

I.2. Les rides asismiques

Les fonds océaniques sont densément peuplés de « rides asismiques » (Martinod et al., 2005). Ce sont des reliefs sous-marins linéaires dû à un épaississement de la croûte océanique. Elles se distinguent des dorsales médio-océaniques par l'absence de sismicité et ne sont donc pas considérées comme des limites de plaques. Elles peuvent avoir différentes origines : dorsales médio-océaniques devenues inactives, microcontinents séparés d'un ensemble plus vaste, alignements de volcans sous-marins causés par un point chaud, etc.. Ces rides sont moins denses qu'une lithosphère océanique normale et forment, du fait de leur flottabilité, un relief sous-marin (Vogt, 1973). De nombreux auteurs ont étudié l'effet de la subduction d'une ride asismique sur la cinématique ou la géométrie de la subduction (Vogt, 1973; McCann et Sykes, 1984; Martinod et al., 2005). Ces auteurs s'accordent à dire que les effets de la subduction d'une ride asismique sur la géométrie de la subduction, la production magmatique ou la sismicité de la zone peuvent être importants voir même majeurs.

Deux rides asismiques, celles de Barracuda et de Tiburon, sont présentes devant la marge active Est-Caraïbe et sont engagées dans la subduction des Petites Antilles (Figure I.3). Une troisième ride, la ride de Sainte Lucie, est également engagée dans la subduction mais n'est décelable qu'en sismique réflexion, sous la couverture sédimentaire. Ces trois rides ne peuvent induire, d'après Bouysse et Westercamp (1988; 1990), que de petites surrections de l'arc par compression horizontale produite par la présentation du bout de la ride devant la subduction. Ces effets sont décrits comme étant de second ordre par ces auteurs. Ils attribuent cet impact limité au fait que

ces rides sont « non compensées », c'est-à-dire qu'elles ne possèdent pas de racine crustale et ne sont pas à l'équilibre isostatique.

Cependant, Bouysse et Westercamp (1988; 1990) indiquent qu'à l'Oligocène supérieur une ride, cette fois-ci compensée, est entrée en contact avec la moitié nord de l'arc des Petites Antilles. Les effets de cette ride ont été de premier ordre : il s'en est suivi un blocage momentané de la subduction, l'arrêt du volcanisme de l'arc et le basculement vers l'ouest de toute la partie nord de l'arc. Nous reviendrons ultérieurement sur la présentation de cette particularité de l'arc des Petites Antilles.

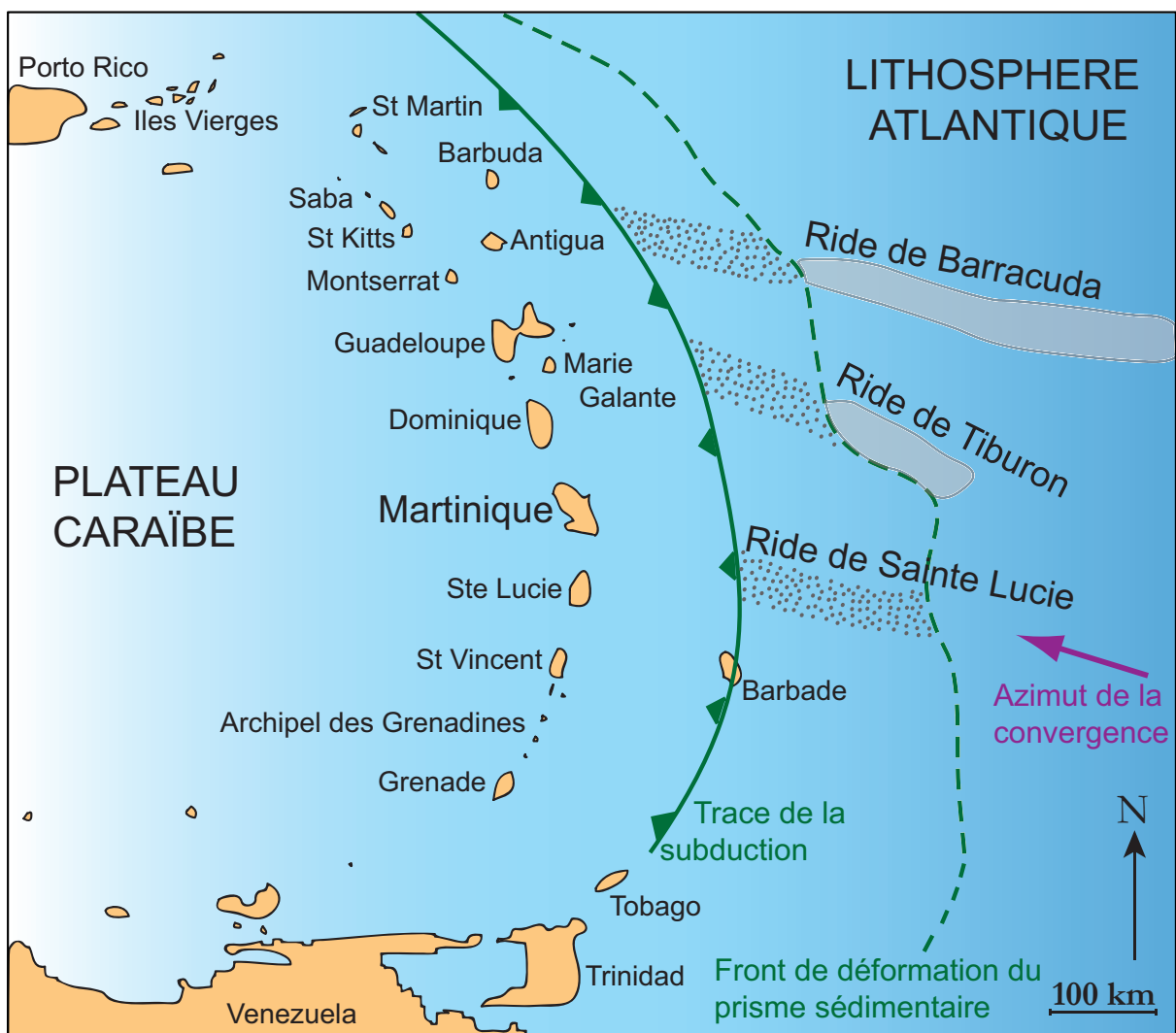


Figure I.3: Structure et subduction de la croûte océanique atlantique sous le plateau océanique caraïbe, d'après Bouysse et Westercamp (1990).

I.3. Les sédiments

Au-dessus de la croûte océanique magmatique repose une pile sédimentaire. Ces sédiments se sont accumulés depuis la formation de la croûte océanique au niveau de la dorsale et au fur et à mesure de l'écartement à cette dorsale. Au front de la zone de subduction des Petites Antilles, la partie supérieure de cette pile de sédiments est accrétée sur la plaque chevauchante et forme le prisme d'accrétion tandis que la partie inférieure de la pile sédimentaire est engagée dans la subduction et contribue largement à la création de l'arc volcanique par déshydratation et/ou fusion des sédiments.

Le prisme de la Barbade, situé à l'est de l'arc des Petites Antilles (Figure I.4), est l'un des plus beaux exemples d'accrétion sédimentaire au monde et est largement étudié (White et al., 1985; Bouysse et Westercamp, 1988; Cuttillo et al., 2003). Le front de déformation définit la limite externe du prisme d'accrétion (Figure I.4). Entre la latitude de Saba, au nord, et celle de Grenade, au sud, la largeur du prisme (i.e. la distance entre l'arc et le front de déformation) passe d'environ 200 à 400 km (Westbrook, 1982). De même, l'épaisseur du prisme de la Barbade augmente du nord vers le sud. Elle pourrait atteindre 20 km sous l'île de la Barbade (Westbrook, 1975) qui constitue l'unique partie émergée du prisme (Figure I.4). L'épaisseur remarquable de ce prisme est due à l'énorme apport sédimentaire provenant des systèmes fluviaux de l'Orénoque et de l'Amazone (Milliman et Meade, 1983). L'augmentation de l'épaisseur du nord vers le sud est donc attribuée à l'augmentation des apports détritiques à mesure qu'on se rapproche des sources situées en Amérique du sud (Westbrook et al., 1984). De plus, les rides asismiques présentée ci-dessus ont probablement jouées un rôle de barrage empêchant les sédiments des fleuves sud-américain de se déposer au nord de l'arc (Westbrook, 1982).

Les campagnes sismiques réalisées dans la région du prisme de la Barbade ont permis de détecter la présence d'un réflecteur sismique séparant les sédiments déformés et accrétés au prisme des sédiments non déformés et charriés sous le prisme (Biju-Duval et al., 1982; Westbrook, 1982; Speed et al., 1984; Westbrook et al., 1988). Ce réflecteur sismique est nommé « niveau de décollement ». En localisant ce niveau de décollement dans la pile sédimentaire à l'avant de la fosse, il est possible de connaître la profondeur à partir de laquelle les sédiments ne sont plus accrétés au prisme mais sont engagés dans la subduction. Lors de la campagne DSDP 78A, un forage a été effectué à l'est du front de déformation, au niveau du site 543 (Figure I.4). Le plancher océanique a été atteint sous 410 mètres de sédiments datés du Campanien à l'actuel. Les sédiments forés sont essentiellement des boues pélagiques argileuses à radiolaires (Biju-Duval, 1984). Le niveau de décollement a été identifié à une profondeur d'environ 200m (Bouysse, 1984). La pile sédimentaire de ce Leg entrant dans la subduction a été étudiée en terme de

composition chimique et isotopique par White et Dupré (1986) puis, de manière plus exhaustive, par Carpentier et al (2008; soumis). De plus, Carpentier et al. (2008) montrent que des sédiments de mêmes natures que ceux forés lors de la mission DSDP Leg 14 (site 144, Figure I.4) sont subduits sous l'arc antillais. Ces sédiments participeraient à la genèse des laves des Petites Antilles.

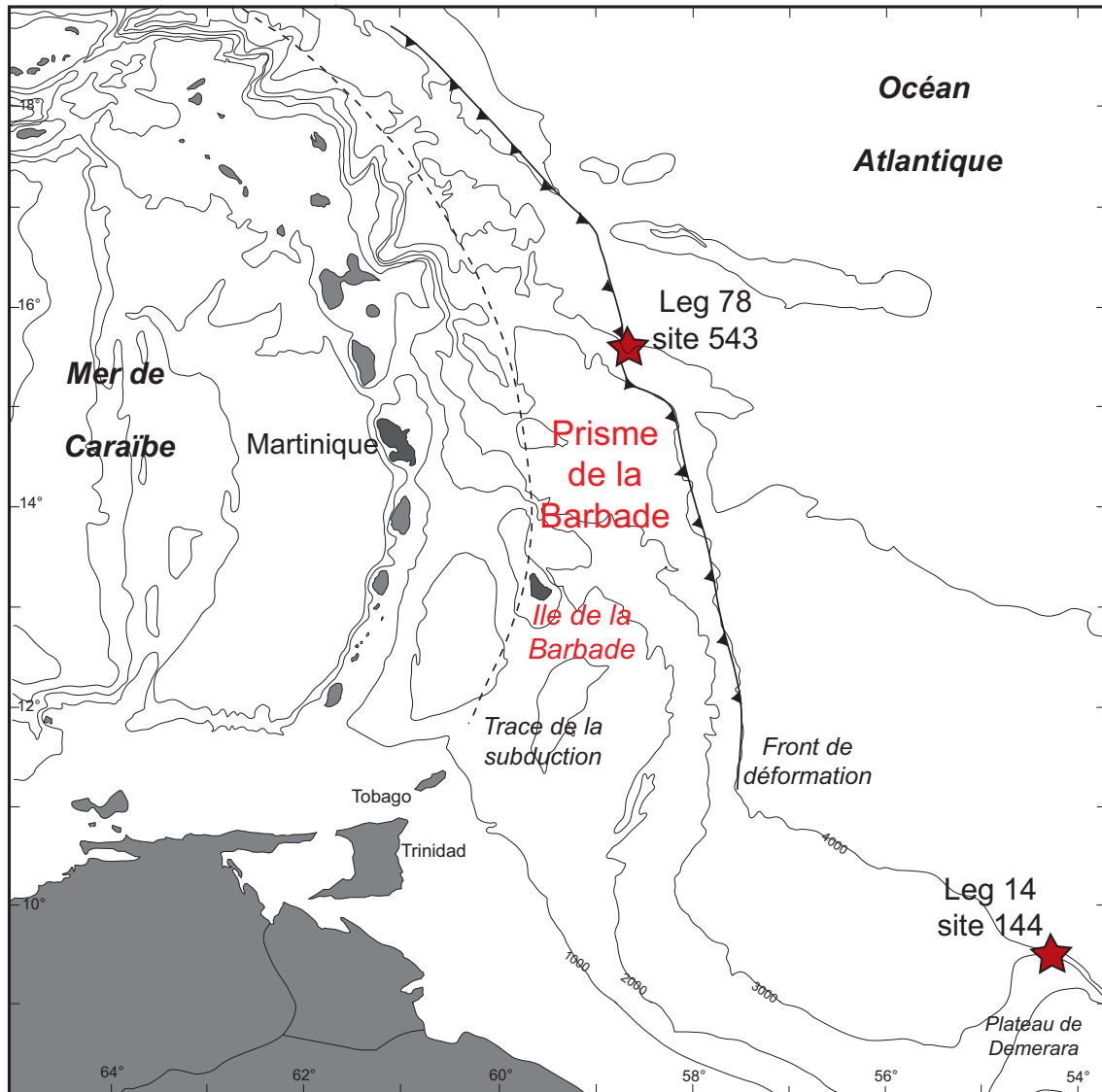


Figure I.4 : Carte bathymétrique de la région Est Caraïbe et localisation des sites de forages 543 et 144, d'après Carpentier et al. (2008).

Nous allons utiliser au cours de cette étude le jeu de données chimiques et isotopiques acquis par Carpentier et al (2008; Soumis) sur les sédiments des sites 543 et 144 entrants dans la subduction et sur des sédiments échantillonnés sur l'île de la Barbade, faisant parti du prisme d'accrétion. Ce jeu de données est complet en terme d'éléments majeurs et d'éléments traces. De plus, Carpentier et al (2008; Soumis) ont mesuré les rapports isotopiques du Pb, du Sr du Nd et de l'Hf des sédiments et ce sont ces mêmes rapports isotopiques que nous avons mesuré sur les laves.

II. La plaque chevauchante

II.1. Le plateau océanique Caraïbe

La région Caraïbe est une région complexe. Les interprétations géodynamiques sont nombreuses et contradictoires. La plaque Caraïbe est limitée au nord par la faille senestre de Motagua qui coupe le Guatemala en deux, la fosse du Cayman (un complexe décrochant senestre associé à une dorsale séparant Cuba de la Jamaïque) et la fosse de Porto Rico (subduction de la plaque nord atlantique sous la plaque Caraïbe) qui borde au nord les îles d'Hispaniola et de Porto-Rico (Westercamp et Tomblin, 1979) (Figure I.5). Au sud la limite suit le tracé des failles de Bocono, d'Oca et d'El Pilar qui affectent la bordure nord de l'Amérique du sud, de la Colombie au Venezuela (Westercamp et Tomblin, 1979). A l'est et à l'ouest ce sont deux marges actives qui jouent le rôle de limites de plaques : la zone de subduction des Petites Antilles à l'est (détaillée dans le partie III de ce chapitre) et la zone de subduction d'Amérique centrale à l'ouest où la plaque Cocos est subduite sous l'Amérique centrale (Figure I.5).

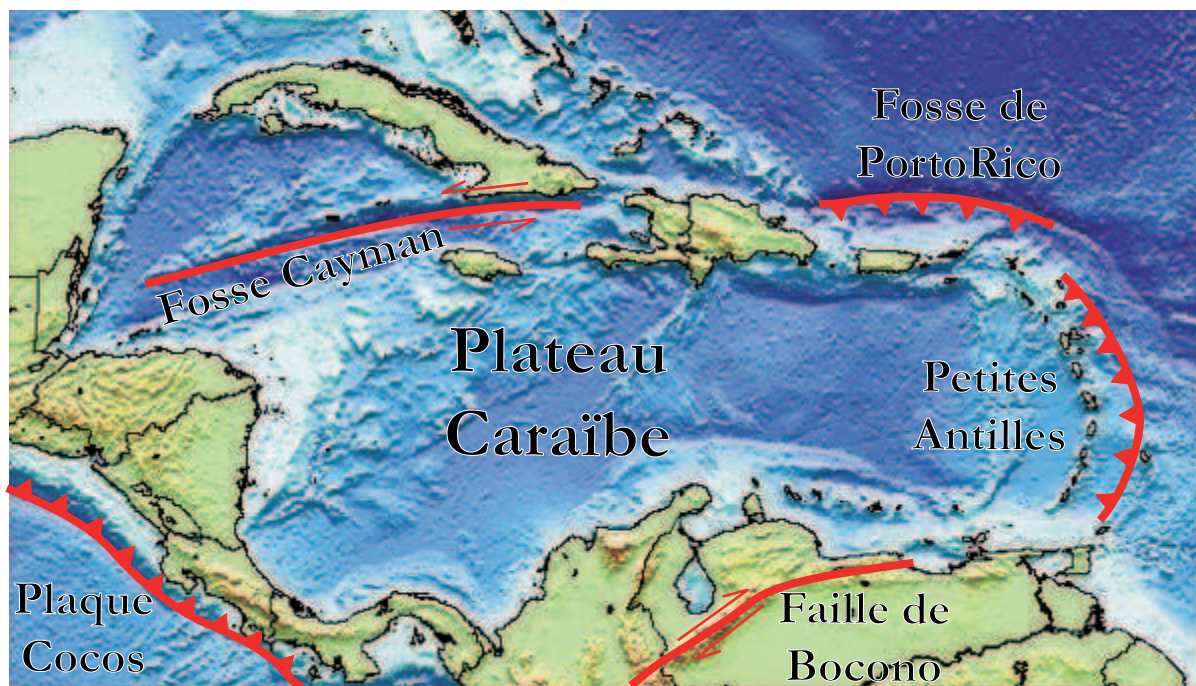


Figure I.5: Limites du plateau Caraïbe

Deux théories concernant l'origine et l'évolution de la plaque Caraïbe s'opposent :

1/ La première théorie décrit la plaque Caraïbe comme une Large Province Ignée c'est-à-dire un plateau océanique dû à un point chaud. Ce plateau aurait été créé il y a 88 Ma par la tête du panache des Galapagos (Pindell et Barrett, 1990; Kerr et al., 1996). Le plateau aurait ensuite migré

vers le NE et se serait inséré entre les plaques sud et nord - américaine entre la fin du Campanien et la fin de l'Eocène (Pindell et Barrett, 1990).

2/ Meschede et Frisch (1998) proposent une deuxième hypothèse selon laquelle le plateau caraïbe aurait été créé à son emplacement actuel par une épisode de rifting qui a séparé les deux Amériques vers 160Ma. Cette croûte océanique se serait ensuite épaissie par épanchement volcanique lié à un point chaud directement situé sous le plateau caraïbe vers 85Ma.

Dans les deux cas, la plaque Caraïbe est une croûte océanique épaissie, par de vastes épanchements basaltiques accumulés sur plusieurs kilomètres d'épaisseur, et par du sous-placage magmatique. La plaque Caraïbe mérite donc le nom de plateau océanique.

II.2. Evolution de la limite orientale du plateau Caraïbe

L'évolution géodynamique de la bordure Est du plateau Caraïbe est relativement mal connue. Adjacents à l'arc des Petites Antilles se trouvent la ride d'Avès et le bassin de Grenade (Figure I.6). La ride d'Avès, un relief sous marin situé à l'Ouest de l'arc des Petites Antilles, serait un arc volcanique rémanent qui aurait été actif au Crétacé supérieur et au Paléocène (Bouysse et al., 1985; Pinet et al., 1985; Bouysse, 1988; Speed et Walker, 1991). Bouysse (1988) considère qu'il faisait parti du « Mesozoïc Caribbean Arc » : un grand arc volcanique incluant les Grandes Antilles, le système Avès - Petites Antilles et la chaîne Aruba-Blanquilla. Cet arc aurait été initié vers 130 - 120 Ma et est associé à la migration du plateau caraïbe entre les Amériques. Bouysse et al. (1985) situent la cessation de l'activité volcanique de la ride d'Avès avant l'Eocène moyen. Le bassin de Grenade est interprété comme un bassin arrière-arc avec une extension oblique (Pinet et al., 1985; Speed et Walker, 1991). Ce bassin serait d'âge Eocène. Cette hypothèse implique qu'un autre arc, à l'est du bassin de Grenade aurait été actif dès le Crétacé. Bouysse et al. (1985) confirment cette hypothèse en citant des témoins d'un substratum d'arc insulaire daté du Crétacé supérieur, dans le nord des Petites Antilles.

Ainsi, le substratum de l'arc des Petites Antilles serait de nature différente au nord et au sud de l'arc (Bouysse et Martin, 1979). Avant le Cénozoïque, toute la moitié nord des Petites Antilles (au dessus de la Martinique) était déjà constituée d'un arc insulaire, prolongeant celui des Grandes Antilles. Au sud n'existait que de la croûte océanique. Dès la fin du Crétacé inférieur l'activité d'arc insulaire cesse progressivement dans les Grandes Antilles. Et à partir de l'Eocène inférieur la subduction de la croûte atlantique s'étend à l'ensemble des Petites Antilles et la ride d'Avès devient inactive (Bouysse et Martin, 1979). Alors le nord de l'arc des Petites Antilles reposerait sur un ancien arc volcanique alors que le substratum du sud de l'arc serait constitué de croûte océanique jeune Speed et Walker (1991). Davidson et Harmon (1989) acceptent la nature d'arc

insulaire de la ride d'Aves mais proposent que l'arc actuel des Petites Antilles repose sur le prisme d'accrétion de cet arc volcanique. Enfin, Larue et al. (1991) indiquent qu'il est possible qu'une partie du prisme de la Barbade ait chevauché le plateau océanique et fasse maintenant partie du socle des Petites Antilles.

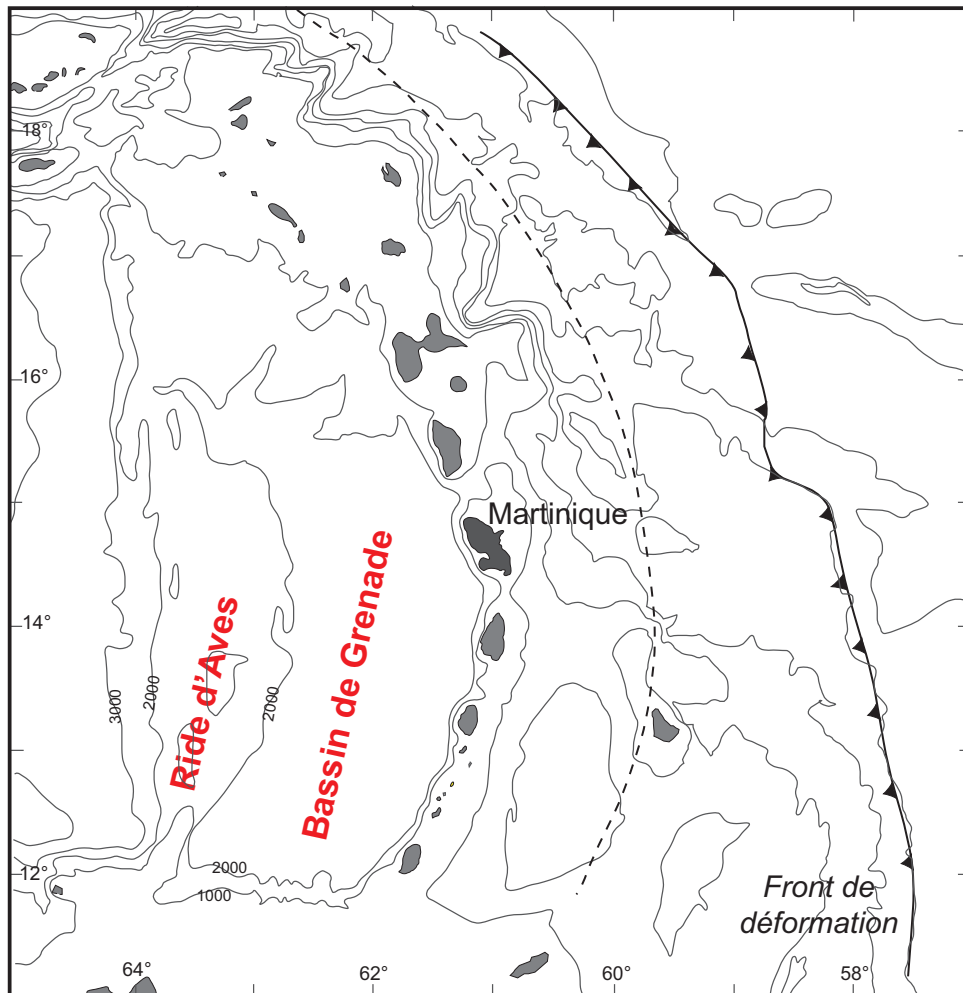


Figure I.6: Carte bathymétrique et localisation de la ride d'Aves et du bassin de Grenade.

Des expériences de sismique réfraction réalisées au niveau de la Martinique ont permis de déterminer l'épaisseur de la croûte et de différencier trois couches différentes au sein du socle de l'arc antillais (Boynton et al., 1979). Le socle de l'arc antillais au niveau de l'île de la Martinique fait environ 30 km d'épaisseur et serait constitué de roches volcaniques et de sédiments dans la couche supérieure, de roches plutoniques de composition intermédiaire dans la couche intermédiaire et d'un soubassement océanique de composition mafique dans la couche la plus profonde. Quelques xénolithes de nature métamorphique ou sédimentaire ont été reportés dans les îles du sud de l'arc (Arculus et Wills, 1980; Vidal et al., 1991; Thirlwall et al., 1996). Cela confirme la présence de roches d'affinité crustale dans le socle de l'arc des Petites Antilles mais l'étendue de ces couches n'est pas connue.

II.3. Le coin mantellique

Le coin mantellique, c'est-à-dire la portion de manteau située entre la plaque subductée et la plaque chevauchante, joue un rôle primordial dans la genèse des laves d'arc puisque c'est majoritairement celui-ci qui est soumis à la fusion et qui forme les magmas. Au sud des Petites Antilles, des xénolithes mantelliques contenus dans des basaltes alcalins riches en MgO donnent quelques indications sur la composition du coin mantellique (Parkinson et al., 2003; Vannucci et al., 2007). Les péridotites étudiées sont de type harzburgite, lherzolite, dunite, wehrlite et pyroxénite. Les phases minéralogiques primaires sont l'olivine, l'orthopyroxène, le clinopyroxène et le spinelle chromifère. Ces péridotites contiennent également des phases métasomatiques telles que des clinopyroxènes et des spinelles riches en Al, des plagioclases, des amphiboles et des verres très alumineux. Parkinson et al. (2003) indiquent que les harzburgites sont les restites de la fusion partielle d'une péridotite avec un taux inférieur ou égal à 22%. En ce qui concerne la composition chimique et isotopique du coin mantellique nous considérerons lors de cette étude que le coin mantellique a une composition chimique de manteau appauvri 'normal' et une composition isotopique équivalente aux MORB atlantique entre 30°S et 30°N. Mais nous garderons à l'esprit que ces compositions chimiques ne sont qu'une approximation de la composition du coin mantellique.

III. L'arc des Petites Antilles

III.1. Généralités

L'arc des Petites Antilles et l'arc des îles Sandwich sont les deux seuls arcs actifs bordant l'océan Atlantique. L'arc volcanique des Petites Antilles est lié à la subduction de la lithosphère océanique atlantique sous le plateau océanique caraïbe. Il est constitué d'une vingtaine d'îles principales et s'étend sur environ 800 km, de St Martin (au Nord) à Grenade (au Sud) (Figure I.7). La vitesse de subduction est faible, elle est estimée à 2,1 – 2,2 cm/an (Jordan, 1975; Minster et Jordan, 1978).

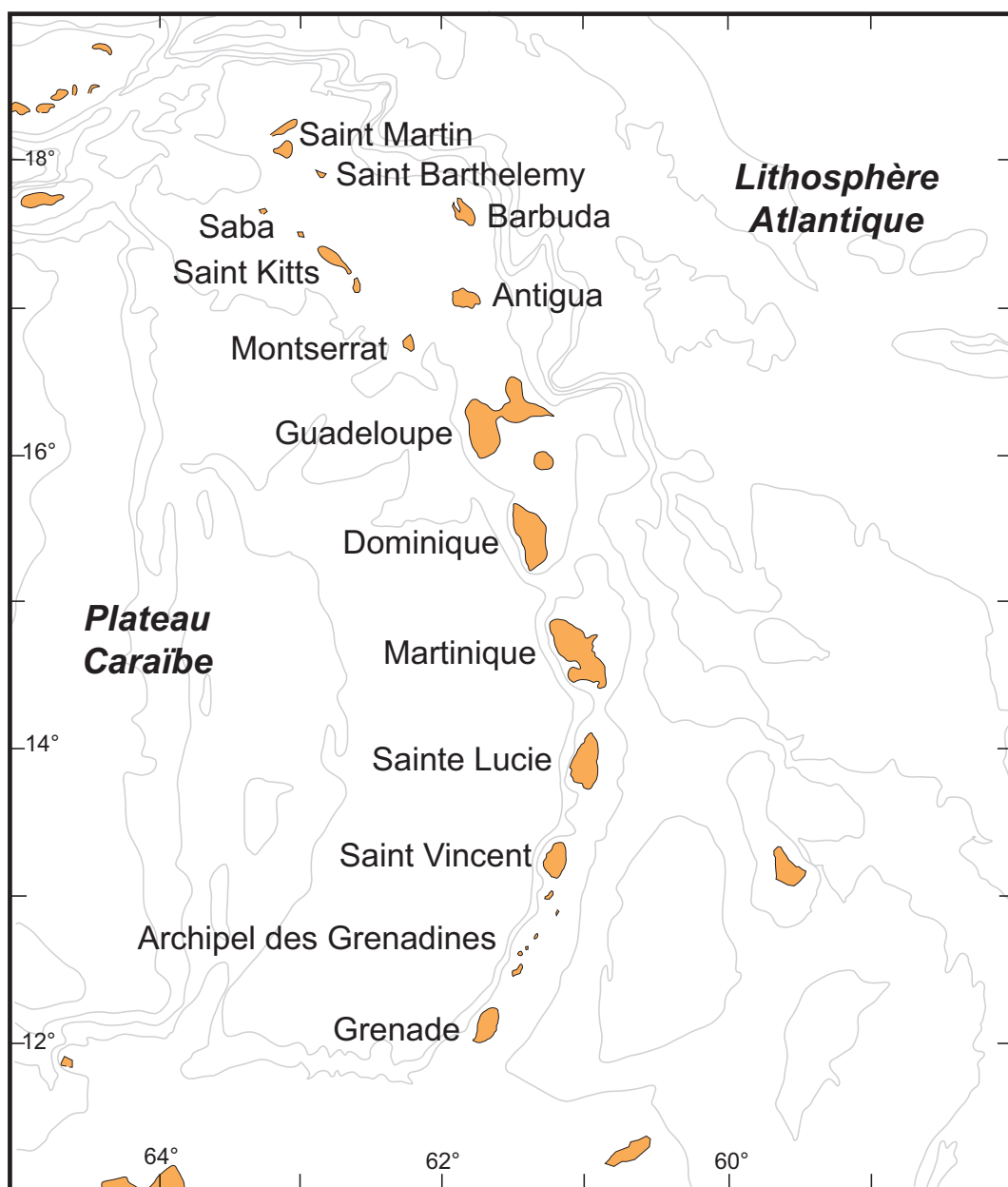


Figure I.7: L'arc volcanique des Petites Antilles

Au nord de la Martinique l'arc a une direction NNW et le pendage du slab est de 50 - 60° (Wadge et Shepherd, 1984). Au sud, la direction de l'arc est NNE et le pendage varie de 45 à 90° au sud de Grenade. Cette segmentation de l'arc est interprétée par Wadge et Shepherd (1984) comme étant le résultat soit d'une déformation et déchirure de la plaque américaine, soit de la présence de deux plaques américaines distinctes ayant des vecteurs de convergence différents. Mascle et al. (1985) privilégient la deuxième hypothèse et évoquent un taux de convergence faible mais significatif. Cependant, la position de la limite des plaques Nord et Sud américaines n'est pas bien déterminée dans cette région (Speed et al., 1993) et des études plus détaillées sur les mécanismes aux foyers des séismes de la région doivent être menées afin de mieux connaître la géodynamique de la région (Macdonald et al., 2000).

III.2. Activité volcanique de l'arc

Au nord de la Martinique, l'arc est divisé en deux branches distinctes. L'arc externe est le résultat de l'activité volcanique de 38 à 10 Ma Briden et al. (1979) (Figure I.8). Cette partie de l'arc majoritairement recouverte de sédiments calcaires est souvent nommée « Antilles calcaires », bien que le substratum soit évidemment volcanique. La branche interne de l'arc est constituée de volcans actifs ou du moins d'âges inférieurs à 7,7 Ma (Briden et al., 1979). Le décalage vers l'ouest de l'activité volcanique du nord des Petites Antilles a été interprété par Bouysse et Westercamp (1990) comme la conséquence de la subduction d'une ride asismique. D'après ces auteurs, au début de l'Oligocène supérieur, une ride flottable entre en contact avec la moitié nord du substratum des Petites Antilles, bloque momentanément la subduction de la lithosphère atlantique, arrête le volcanisme de l'arc, se piège sous la lithosphère Caraïbe et provoque le basculement vers l'ouest de cette partie de l'archipel. Le volcanisme ayant eu lieu avant la subduction de la ride fait partie de l'arc dit « ancien » et le volcanisme ayant eu lieu après la subduction de la ride est dit « récent ». L'arc dit intermédiaire est défini comme le volcanisme ayant eu lieu lors de la subduction de la ride asismique. En effet, l'arrêt de l'activité volcanique de l'arc décrit par Bouysse et Westercamp (1990) et Maury et al. (1990) n'est pas généralisé : l'activité volcanique se poursuit principalement en Martinique mais aussi à Sainte Lucie et à Cariacou, dans l'archipel des Grenadines (Figure I.8, Bouysse et Garrabé, 1984). Au sud de la Martinique, arc ancien et arc récent sont superposés (Briden et al., 1979). La position centrale de la Martinique en fait un lieu privilégié puisque arc récent et arc ancien sont tous deux présents et accessibles (Germa, 2008).

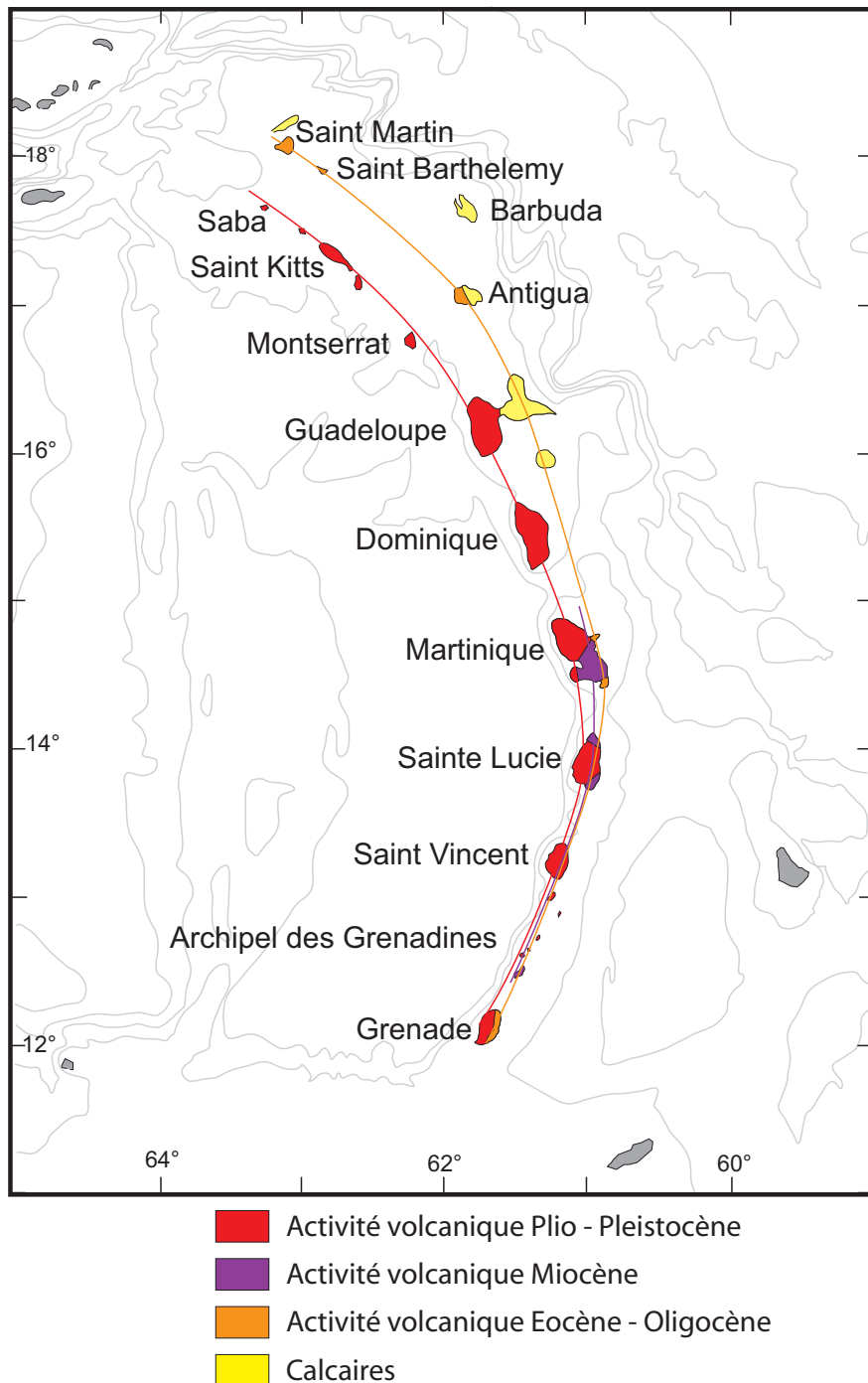


Figure I.8: Activité de l'arc au cours du temps d'après Bouysse et Garrabé (1984). L'arc ancien est schématisé en orange, l'arc intermédiaire en violet et l'arc récent en rouge.

Wadge (1984) estime les volumes de magmas produits dans la globalité de l'arc des Petites Antilles à environ 1 km^3 sur 300 ans, 20 km^3 sur 10 000 ans et 295 km^3 sur une période de 100 000 ans. Les taux de production sont alors de 2 000 à 4 000 km^3/Ma . Il compare ces taux de production à ceux de la subduction d'Amérique Centrale (entre 32 000 et 65 000 km^3/Ma) et indique que la faible vitesse de subduction de l'arc des Petites Antilles peut expliquer ce faible taux de production magmatique.

III.3. Pétrologie des laves de l'arc

Une des caractéristiques importantes de l'arc des Petites Antilles concerne la diversité des laves mises en place de façon contemporaine et le long de l'arc (Brown et al., 1977). Du nord vers le sud de l'arc on passe de laves appartenant à une série tholéiitique (au nord de Montserrat), à des laves principalement calco-alkalines (de Montserrat à Sainte Lucie) puis à des laves sous-saturées en silice à affinité alcaline dans l'archipel des Grenadines et dans l'île de Grenade. L'affinité des roches de Saint Vincent, située entre l'archipel des Grenadines et Sainte Lucie, est encore discutée (Heath et al. (1998) et références citées dans cet article).

Westercamp (1979) se base sur les paragenèses minérales, les évolutions chimiques et les rapports isotopiques des laves étudiées ainsi que sur la chronologie de la mise en place des laves et la nature du contrôle tectonique de mise en place pour définir cinq séries de roches volcaniques aux Petites Antilles. Trois de ces séries dériveraient du même liquide basaltique sursaturé en olivine et seraient mises en place successivement :

- **la série tholéiitique** : majoritairement des basaltes peu porphyriques à olivines et augites, des andésites peu porphyriques à augites et des dacites aphyriques moins abondantes.
- **la série calco-alkaline primaire** : des basaltes et andésites basaltiques porphyriques à orthopyroxènes, clinopyroxènes et plagioclases zonés.
- **la série calco-alkaline secondaire** : des roches variées, très porphyriques et dont le premier critère d'identification est la présence de phénocristaux de quartz.

Les deux autres séries seraient issues d'un liquide magmatique différent :

- **la série des basaltes subalkalins à olivines** : des laves où l'olivine est abondante et le plagioclase très calcique forment des édifices monogéniques.
- **La série alcaline** : présente uniquement à l'extrême sud de l'arc

La classification standard des roches volcaniques antillaises est délicate. Smith et Roobol (1990) décrivent les laves de l'arc des Petites Antilles comme étant impossible à cataloguer en simples séries magmatiques. Il faut donc être prudent en considérant les typologies appliquées aux roches de l'arc antillais.

III.4. Géochimie des laves de l'arc

Depuis la fin des années 1970, de nombreuses études sur la géochimie (éléments majeurs, traces et isotopes) des laves de l'arc des Petites Antilles ont été menées.

L'arc selon les éléments majeurs et traces

D'une façon générale, l'arc des Petites Antilles est décrit comme un arc à faible ou moyenne teneur en K_2O (Tatsumi et Eggins, 1995 et Figure I.9). Dans un diagramme AFM, les termes mafiques de chacune des séries décrites précédemment se trouvent dans le champ des tholéiites défini par Irvine et Baragar (1971) alors que la plupart des termes évolués se situent dans le champ des roches calco-alcalines (Macdonald et al., 2000).

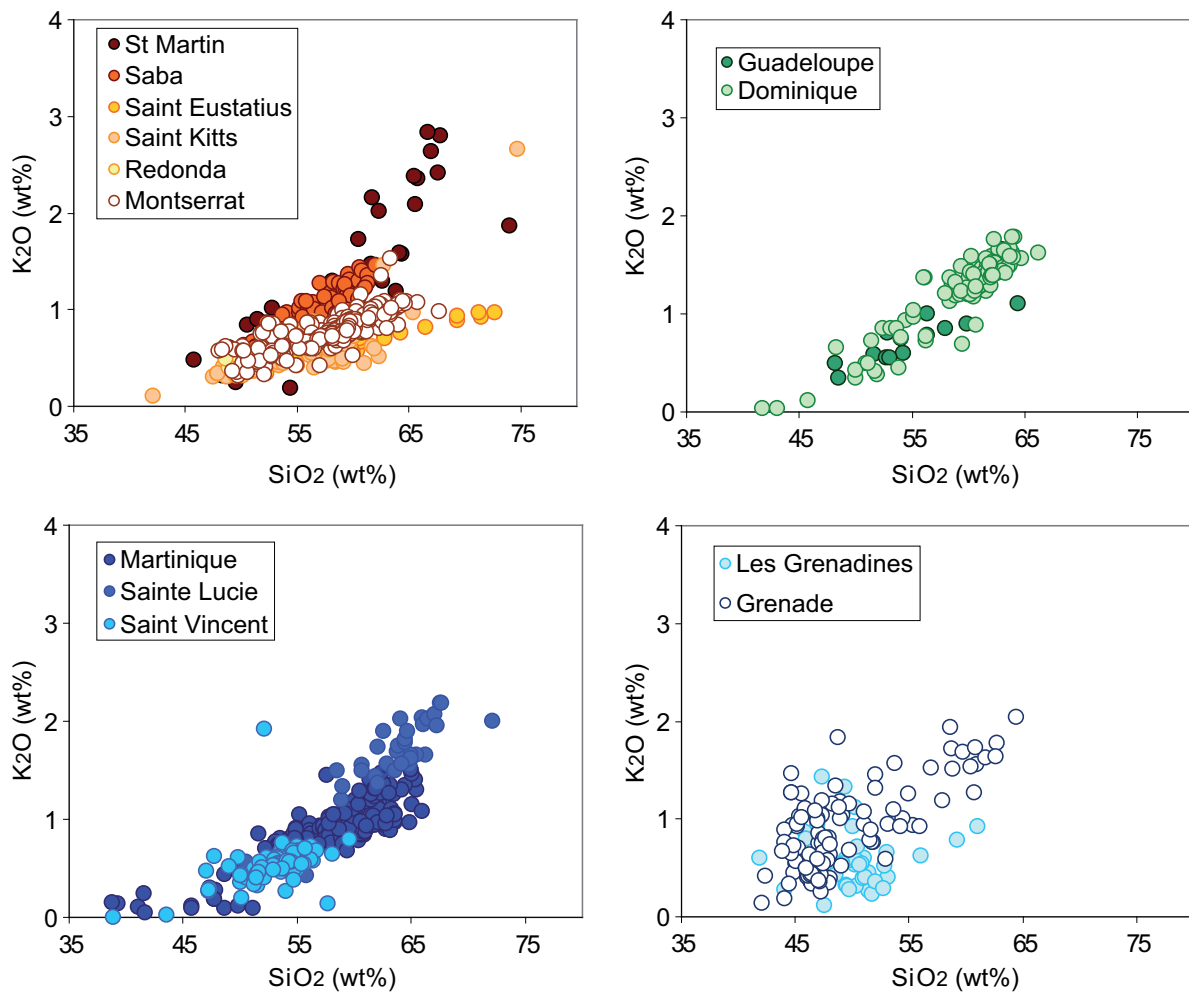


Figure I.9: Diagrammes K_2O en fonction de SiO_2 de toutes les îles des Petites Antilles, du nord au sud. Compilation de données d'après le site <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/> au mois de Juin 2007.

Maury et Westercamp (1985) distinguent deux grands types de basaltes au sein des laves antillaises :

- Les basaltes alumineux présentant les caractéristiques chimiques courantes des basaltes orogéniques : teneur en SiO_2 voisines de 50%, richesse en Al_2O_3 (> ou \approx 18%), teneur 'normales' en MgO (couramment de 5 à 8%) et pauvreté en Cr (<200 ppm) et Ni (<100 ppm).

- Les basaltes magnésiens définis par leurs richesses en MgO (plus de 8%), en chrome (au moins 200 ppm) et en nickel (plus de 100 ppm) et présentant des caractères picritiques très marqués.

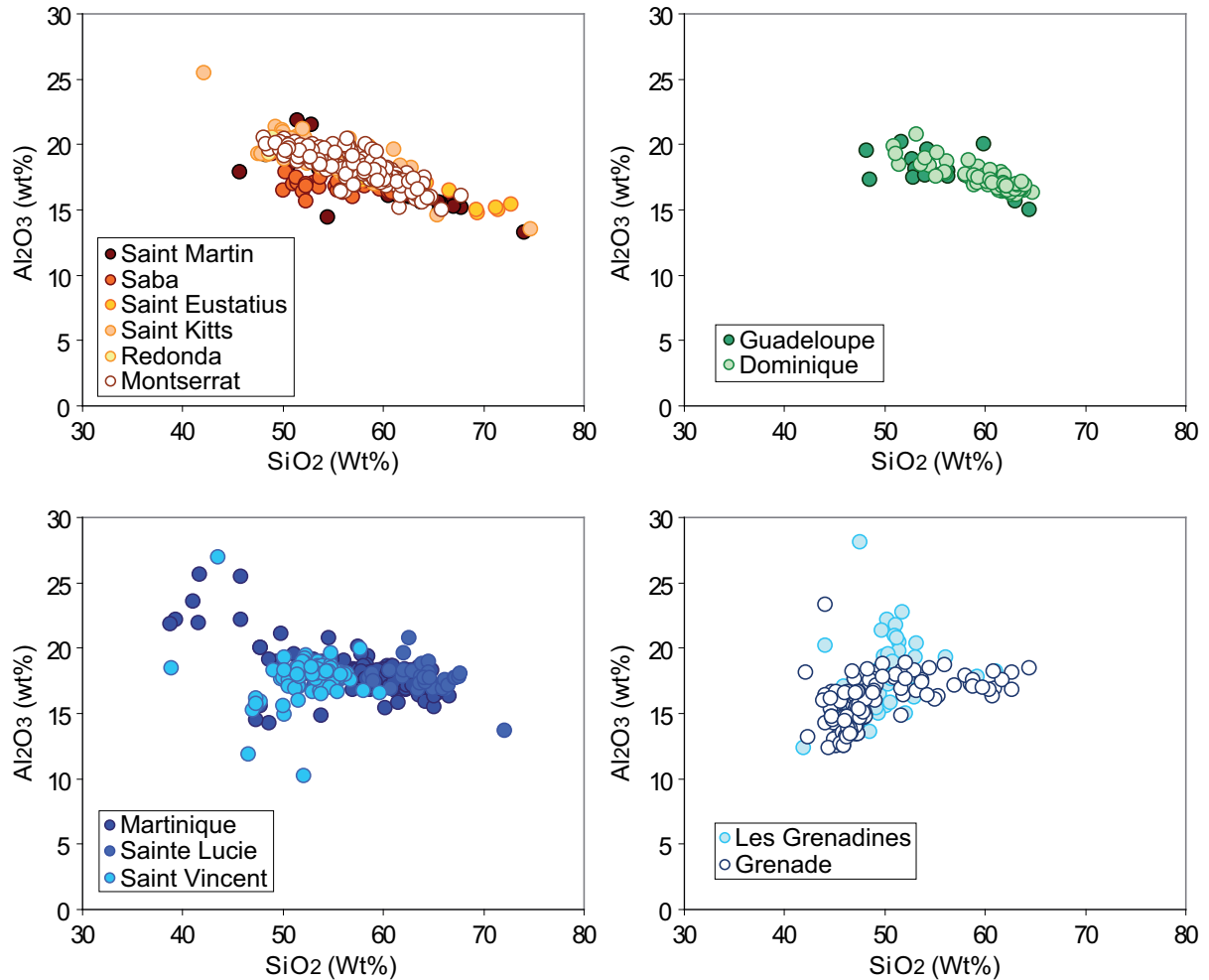


Figure I.10: Diagrammes Al_2O_3 en fonction de SiO_2 de toutes les îles des Petites Antilles, du nord au sud. Compilation de données d'après le site <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/> au mois de Juin 2007.

Maury et Westercamp (1985) notent que les basaltes alumineux sont largement dominants sur l'ensemble de l'arc (Figure I.10). Toutefois, il y a une abondance croissante des basaltes magnésiens de la Martinique jusqu'au sud de l'arc où ils prédominent. Les deux types de basaltes peuvent être représentés dans un même centre volcanique. Mais cette typologie est remise en question par Macdonald et al. (2000) qui indiquent que les laves antillaises ne correspondent pas aux caractéristiques des basaltes alumineux définis par Draper et Johnston (1992). Macdonald et al. (2000) acceptent cependant la dénomination des basaltes magnésiens puisque, selon eux, les critères définis par Draper et Johnston (1992) coïncident avec les caractéristiques chimiques de certaines laves de l'arc antillais.

De nombreuses autres classifications ont des significations locales :

- Thirlwall et Graham (1984) définissent les C- et M-series dans l'île de Grenade. Ces nomenclatures dérivent des teneurs des laves en CaO ou clinopyroxènes pour les C-series et en MgO ou olivine pour les M-series. Maury et Westercamp (1985) indiquent que les laves des C-series pourraient correspondre aux basaltes alumineux à tendance potassique et les laves des M-series aux basaltes magnésiens.
- Thirlwall et al. (1996) divisent de nouveau les laves de l'île de Grenade en fonction de leur rapport La/Yb et leurs teneurs en Sr.
- Smith et al. (1996; 2004) se basent sur les éléments traces et les rapports isotopiques du Sr et du Nd pour distinguer différentes séries volcaniques dans les îles Bequia et Moustique de l'archipel des Grenadines.

L'arc selon les rapports isotopiques

Une des grandes particularités de l'arc des Petites Antilles est que la quasi-totalité des gammes de variations en rapports isotopiques du Pb, du Sr et du Nd des laves d'arcs intra-océaniques sont recouverts par les laves des Petites Antilles (Dupré et al., 1985; White et Dupré, 1986; Carpentier et al., 2008 et Figure I.11). De plus, les compositions isotopiques du Pb des laves antillaises atteignent des valeurs fortement radiogéniques, généralement plus élevées que celles connues dans les autres arcs intra-océaniques (Carpentier et al., 2008).

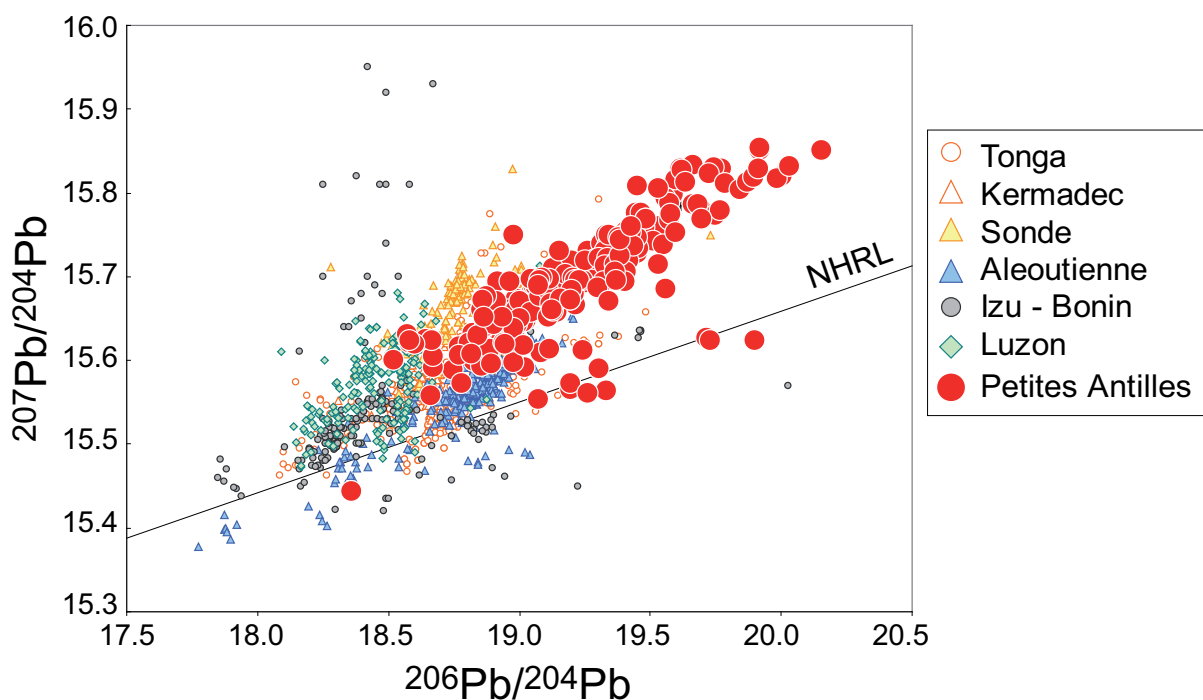


Figure I.11: Diagramme $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des laves des Petites Antilles et des autres arcs intra océaniques. Les données sont celles compilées sur le site <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/> en juin 2007. NHRL (Northern Hemisphere Reference Line) est d'après Hart (1984).

De nombreux auteurs (Hawkesworth et Powell, 1980; White et Dupré, 1986; Davidson, 1987; Turner et al., 1996; Carpentier et al., 2008) ont montré l'existence d'une dichotomie Nord-Sud aux Petites Antilles. En effet, la grande variabilité géochimique de l'arc antillais est principalement due à la partie sud de l'arc, de la Martinique jusqu'à Grenade. Ces laves exhibent des rapports isotopiques du Pb, du Nd et du Sr largement plus variables que ceux des laves des îles de la moitié nord (de la Dominique à Saba). C'est aussi au sud de l'arc que les rapports isotopiques les plus radiogéniques sont atteints. La Figure I.12 montre les rapports isotopiques du Sr et du Nd en fonction de la latitude, on peut y voir la variabilité de ces rapports dans chacune des îles des Petites Antilles. Carpentier et al. (2008) montrent une figure similaire pour le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et pour le $\Delta_{8/4}$ c'est-à-dire la déviation verticale du rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ par rapport à la NHRL de Hart (1984). White et Dupré (1986) proposent que les compositions chimiques et isotopiques des laves des Petites Antilles dépendent des compositions chimiques et isotopiques des sédiments présents devant la fosse et entrant dans la subduction. Les sédiments étant de plus en plus radiogéniques du nord vers le sud de l'arc (apport de sédiments continentaux par les fleuves Orénoque et Amazone) les laves contaminées par les sédiments du slab sont à leur tour plus radiogéniques au sud qu'au nord.

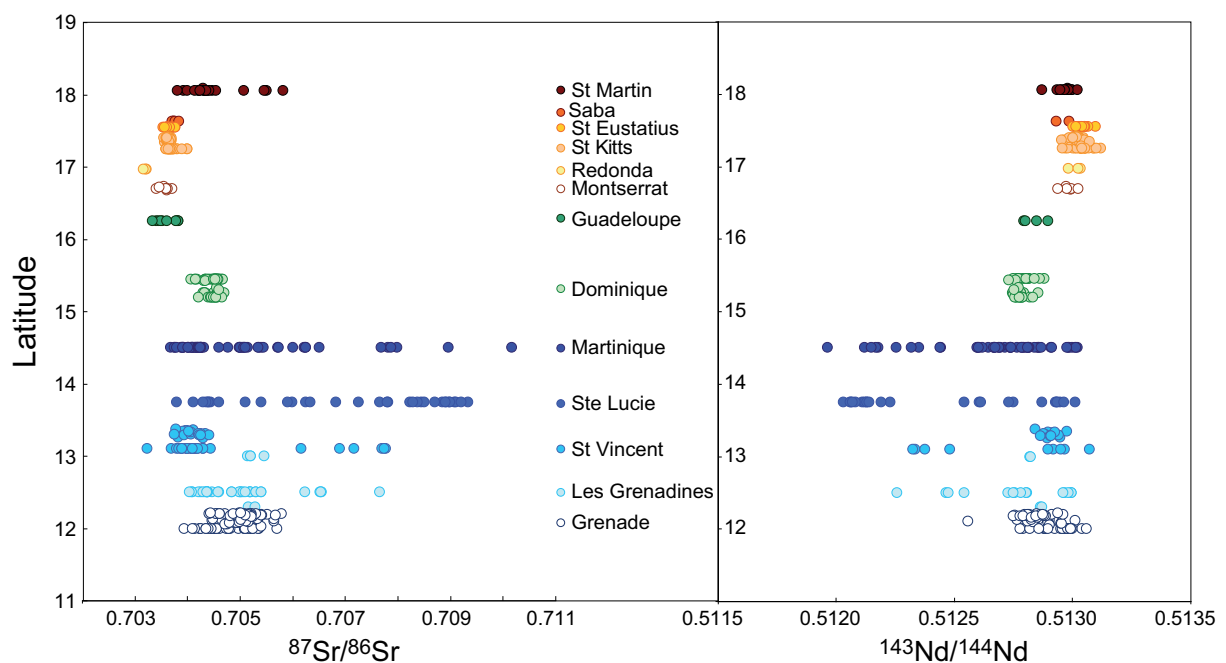


Figure I.12: Compositions isotopiques du Sr et du Nd en fonction de la latitude. Les données sur les Petites Antilles sont celles compilées dans le site Georoc en juin 2007.

Enfin, Carpentier et al. (2008) notent, qu'en comparaison avec les autres arcs, les laves antillaises ont un rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ relativement faible pour une valeur de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ donnée (Figure I.13). Ces auteurs montrent que cette caractéristique est probablement due à la subduction d'une unité lithologique de black shales présente dans la pile sédimentaire forée dans la zone sud de l'avant-arc et dont les teneurs en U sont extrêmement élevées. La désintégration radioactive de l'U aurait donc induit des rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ très radiogéniques pour un rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ plus modéré (car le ^{208}Pb est issu de la désintégration du Th dont les teneurs dans les black shales sont comparables aux autres unités sédimentaires de la pile). Les caractéristiques isotopiques des sédiments pourraient alors être transmises aux laves par l'ajout de sédiments du slab dans le coin mantellique, à la source des magmas.

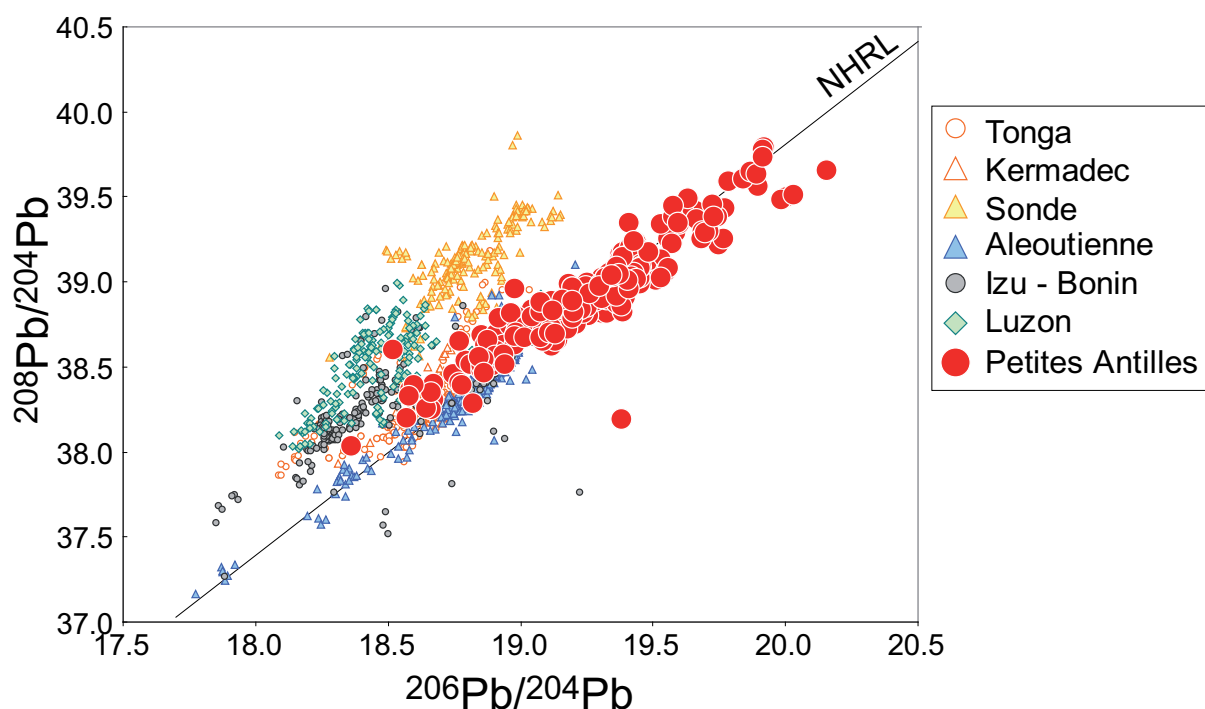


Figure I.13: Diagramme d'isotopes du Pb des laves des Petites Antilles comparées à celles des autres arcs intra océaniques. Les données sont celles compilées sur le site <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>. La NHRL (Northern Hemisphere Reference Line) est d'après Hart (1984).

Une autre explication à la variabilité isotopique des laves antillaises est défendue par de nombreux auteurs (Thirlwall et Graham, 1984; Davidson et Harmon, 1989; Thirlwall et al., 1996; Van Soest et al., 2002). D'après ces auteurs, les rapports isotopiques très radiogéniques des laves antillaises seraient dus à de la contamination au sein de la croûte de l'arc, lorsque le magma est en contact avec les roches encaissantes dans les chambres magmatiques. Cette contamination serait donc majeure dans le sud de l'arc et négligeable dans sa partie nord.

IV. La Martinique

IV.1. Généralités

Un peu d'histoire

Les premiers habitants connus de la Martinique sont les Arawaks, un peuple venu du Venezuela environ 400 ans avant JC. En 295 avant notre ère, une éruption de la montagne Pelée fait fuir ce peuple qui ne reviendra sur l'île que vers l'an 400. Aux alentours de 1200 après JC, une nouvelle civilisation amérindienne, venue des côtes Guyanaises, apparaît dans les Antilles : les Caraïbes. Cette civilisation violente et anthropophage extermine la quasi-totalité des Arawaks. Lors de son quatrième voyage, le 15 Juin 1502, Christophe Colomb débarque sur l'île nommée Madinina par les Caraïbes (l'île aux fleurs) et la rebaptise Martinique en l'honneur de Saint Martin. Mais les espagnols craignent le peuple caraïbe et laissent donc la place aux anglais et aux français. En 1635, le Cardinal de Richelieu crée la Compagnie des Isles d'Amérique dans le but de coloniser les îles des Petites Antilles. L'affrontement entre peuple caraïbe et français devient plus violent et après plusieurs années de conflit, les français chassent définitivement les Caraïbes qui se réfugient dans les îles de la Dominique et de Saint Vincent. S'en suit une douloureuse période d'esclavagisme lors de laquelle des africains sont emmenés en Martinique afin de fournir la main d'œuvre nécessaire à la culture de la canne à sucre. L'abolition de l'esclavagisme n'a lieu qu'en 1848. Enfin, le 19 mars 1946, l'assemblée nationale française adopte la loi dite d'assimilation transformant la Martinique (ainsi que la Guadeloupe, la Réunion et la Guyane) en Département d'Outre Mer.

Un peu de géographie

La Martinique, située par 14°3' de latitude Nord et 61° de longitude Ouest, occupe une position centrale dans l'arc des Petites Antilles. La superficie de l'île est de 1 085 km² et sa population d'environ 400 000 habitants. Depuis la destruction de la ville de Saint Pierre par l'éruption de la Montagne Pelée en 1902, la capitale administrative et économique est Fort de France (Figure I.14). Le département est découpé en quatre arrondissements : Fort de France, Trinité, Le Marin et Saint Pierre. Le nord de l'île est accidenté et humide. Le nombre de routes y est limité. Le point culminant de l'île, la Montagne Pelée, s'élève à 1397m et six sommets des pitons du Carbet dépassent 1000m d'altitude. Le sud, constitué de formations plus vieilles et donc moins escarpées profite d'un climat relativement sec. La montagne du Vauclin avec ses 504m constitue le sommet local de la partie sud de l'île. Les infrastructures y sont bien plus développées qu'au Nord. L'économie de la Martinique est basée essentiellement sur l'agriculture (banane, canne à sucre et ananas) et le tourisme. La présence de mygales et serpents est rapidement excusée au regard des breuvages et spécialités culinaires Martiniquaises.

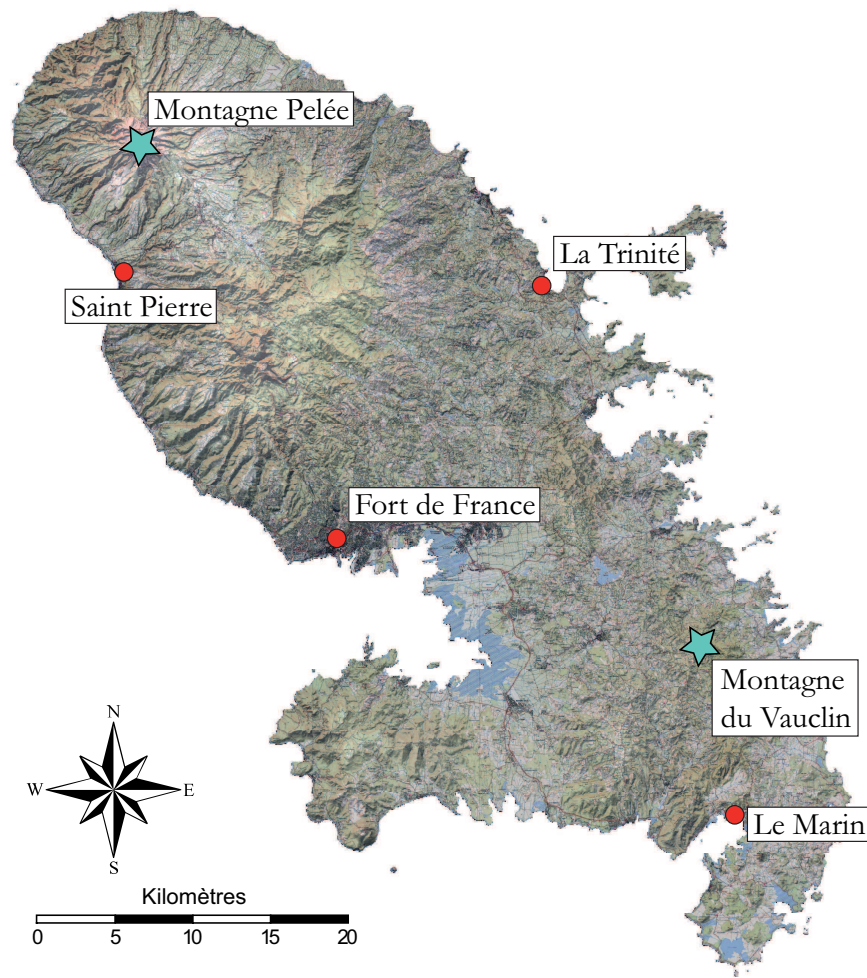


Figure I.14: Carte topographique de la Martinique et localisation des principales villes.

Un peu de géologie

La position centrale de l'île de la Martinique en fait un site privilégié pour l'étude de l'histoire volcanique des Petites Antilles. En effet, seule la partie nord de l'arc a migré vers l'ouest lors de la subduction de la ride asismique (Bouysse et Westercamp, 1990). Ainsi, au nord de la Martinique, l'activité volcanique ancienne et l'activité volcanique récente sont trop éloignées géographiquement pour étudier des variations temporelles en s'affranchissant de possibles variations spatiales importantes. Au sud de la Martinique, le volcanisme récent recouvre le volcanisme ancien (Briden et al., 1979). Cela fait de la Martinique la seule île où l'intégralité de l'histoire volcanique de l'arc des Petites Antilles est accessible (Westercamp et al., 1989; Coulon et al., 1990). Arcs ancien, intermédiaire et récent sont tous trois à l'affleurement. De plus, les caractéristiques pétrologiques et géochimiques de la Martinique sont très variées. Nous allons voir que des laves d'affinités tholéiitique et calco-alcaline sont présentes en Martinique (Pelletier, 1976; Westercamp et Mervoyer, 1976; Coulon et al., 1990) et que la variabilité chimique de l'île est considérable (Davidson, 1986).

IV.2. Activité volcanique en Martinique

La carte géologique de la Martinique a été établie en 1989 par Westercamp et al. (1989) (Figure I.15). Cette carte est basée sur des travaux de géologie de terrain, de pétrologie, de géochimie, de biostratigraphie et de datations radiochronologiques. Nous présentons ici les différents massifs volcaniques (Figure I.16) décrits dans la notice de la carte géologique de Westercamp et al. (1989) ainsi que les nouvelles datations par méthode K-Ar de Germa (2008).

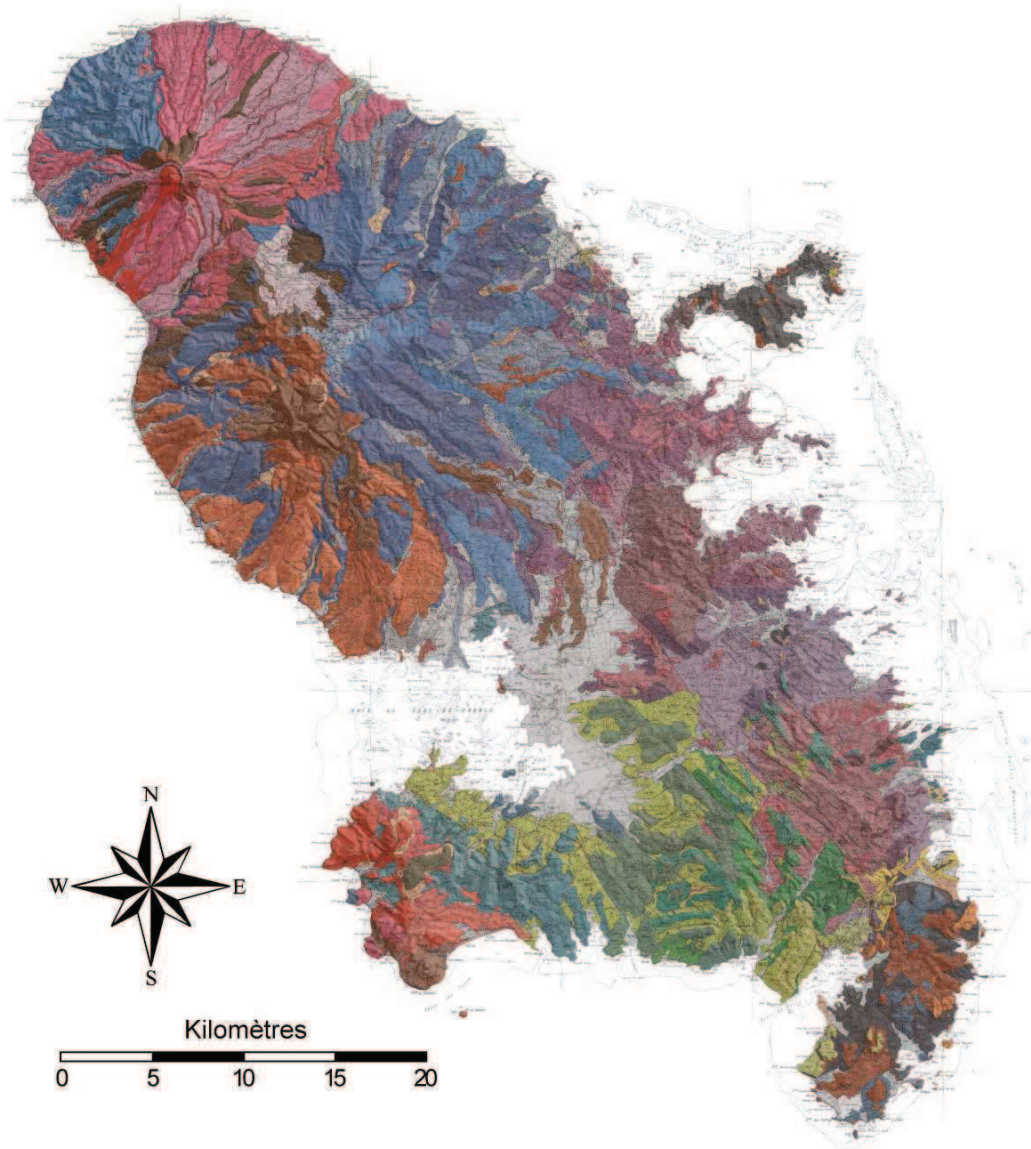


Figure I.15: Carte géologique de la Martinique établie par Westercamp et al. (1989).

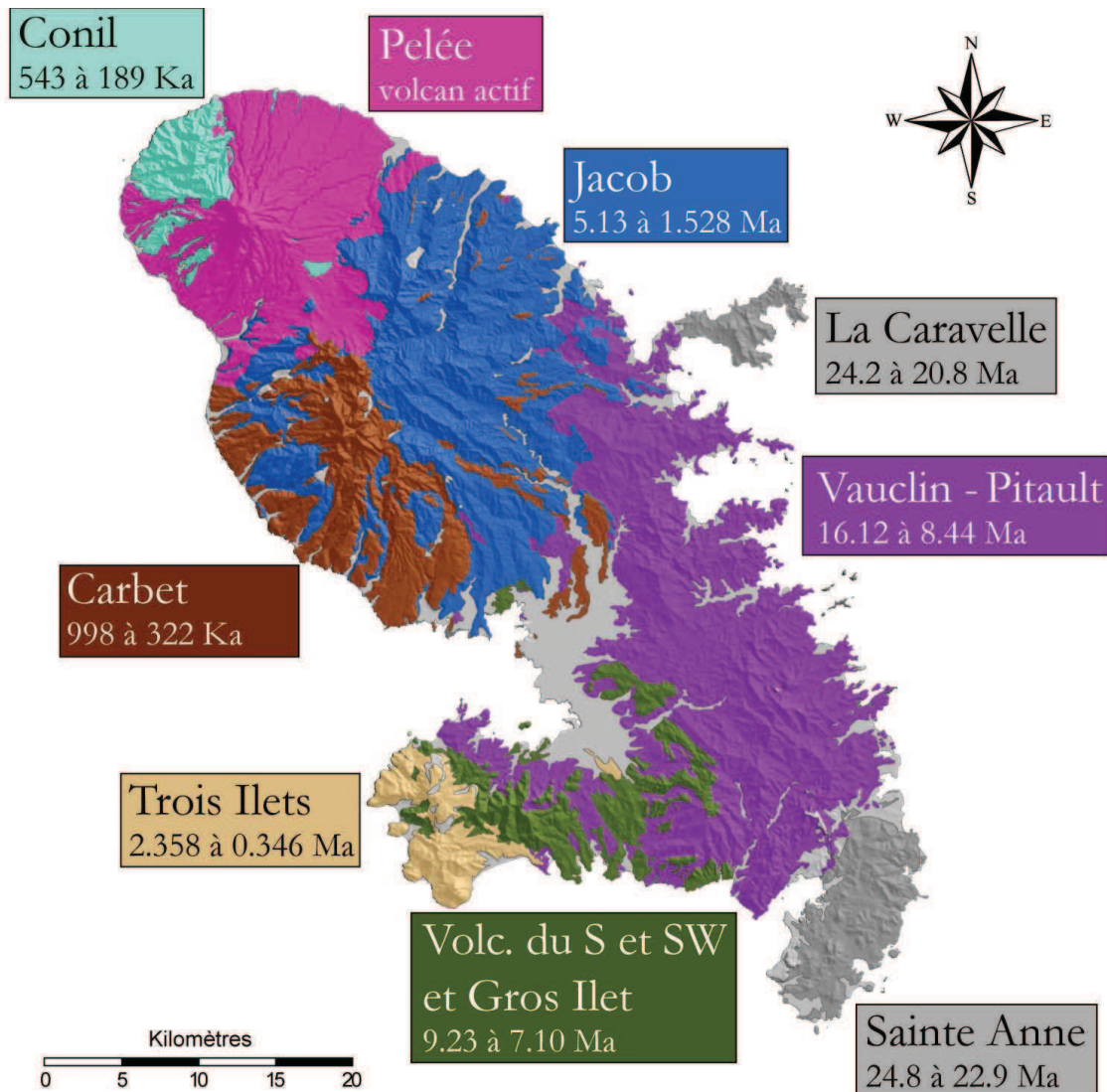


Figure I.16: Massifs volcaniques de la Martinique d'après Westercamp et al. (1989) et âges de ces massifs d'après Germa (2008).

- Les Péninsules de **la Caravelle** et de **Sainte Anne** sont les roches affleurantes de **l'arc ancien**. Deux phases volcaniques y sont décrites : le complexe de base d'âge Oligocène (Westercamp, 1979) et la série volcanique de Sainte Anne, d'âge Miocène. Des formations sédimentaires sont intercalées entre ces deux phases. La mise en place de ce volcanisme est essentiellement sous-marine. Les datations de Germa (2008) permettent de situer l'activité du complexe de base entre 24.8 ± 0.4 et 24.2 ± 0.4 Ma et les séries de Sainte Anne entre 24.8 ± 0.4 et 20.8 ± 0.4 Ma.
- La chaîne volcanique **Vauclin-Pitault** est située au SE de l'île. Cette grande structure d'orientation NW-SE s'est édifiée sur plusieurs millions d'années et forme l'ossature de l'île. Cinq grandes phases volcaniques se succèdent et sont entrecoupées de périodes de sédimentation calcaire. Le contrôle d'une tectonique de direction NW-SE est très marqué

dans la mise en place du volcanisme de la chaîne Vauclin-Pitault. Germa (2008) date cette phase volcanique entre 16.12 ± 0.23 Ma et 8.44 ± 0.12 Ma.

- **Le volcanisme fissural du Sud et du Sud-Ouest Martiniquais** se met en place selon plusieurs axes (Figure I.17). Dans un premier temps, l'activité volcanique s'aligne le long d'un axe Ducos-Rivière Pilote où elle se manifeste de manière effusive exclusivement. Puis, elle gagne un axe Rivière Salée – Sainte Luce avec deux phases explosives à caractère phréatomagmatique et une phase effusive. Enfin, l'activité volcanique se concentre au niveau du Morne Pavillon avec une phase explosive suivie d'une phase effusive. La tectonique qui contrôle le volcanisme est là encore de direction NW-SE. Après l'édification de l'appareil fissural du Morne Pavillon, l'activité volcanique se concentre au sud de la baie de Fort de France, au niveau de **Gros-Ilet**. Ici, la mise en place des laves est contrôlée par des accidents transverses NE-SW. Les deux phases volcaniques du S et SW et de Gros Ilet sont datées entre 9.23 ± 0.14 et 7.10 ± 0.10 Ma.

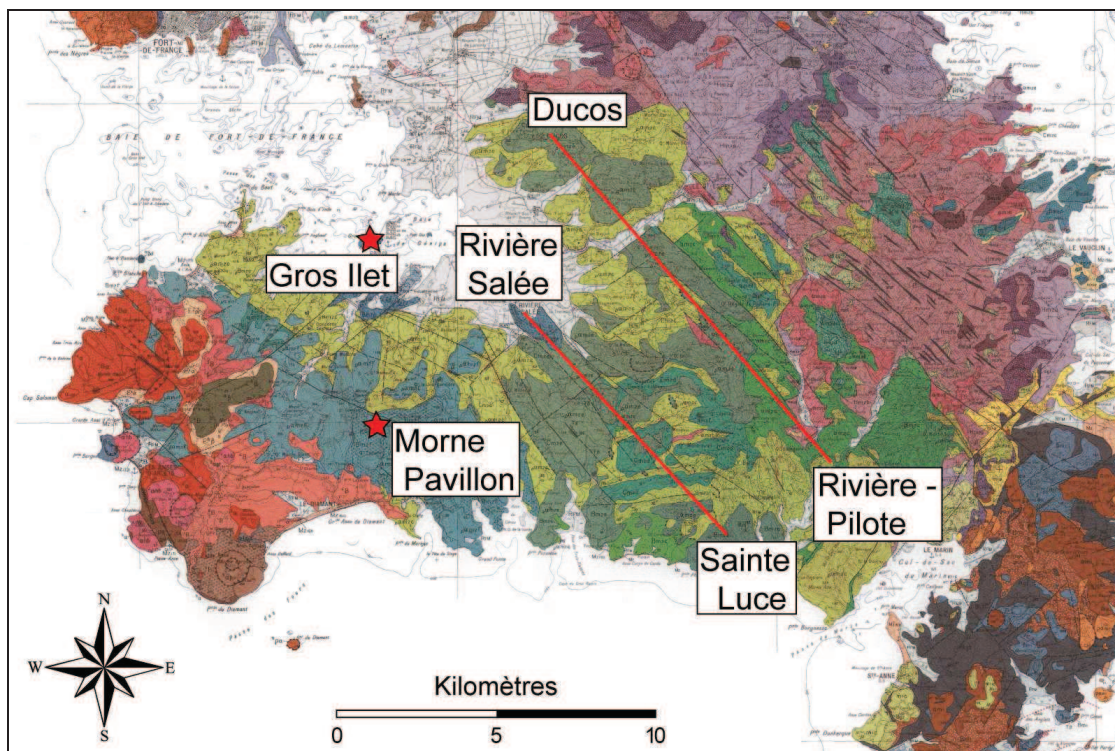


Figure I.17: Axes du volcanisme fissural du S et SW martiniquais et localisation du volcanisme de Gros Ilet. D'après la carte géologique de Westercamp et al. (1989)

La chaîne volcanique Vauclin-Pitault, le volcanisme fissural du S et SW martiniquais ainsi que le volcanisme de Gros Ilet constituent l'activité de **l'arc intermédiaire**. La Martinique est une des seules îles où des épanchements magmatiques ont eu lieu lors de la subduction de la ride asismique.

- **Le volcan bouclier Jacob** constitue le début de l'activité volcanique dite **récente**. C'est le plus vaste édifice volcanique de l'île (Figure I.18). L'activité volcanique est dans un premier temps sous marine. Cette première phase est datée par Germa (2008) entre 5.13 ± 0.08 et 4.10 ± 0.06 Ma. Après une période de repos, l'activité reprend cette fois ci au dessus du niveau marin. Cette deuxième phase est datée par Germa (2008) entre 3.01 ± 0.19 et 1.53 ± 0.03 Ma.

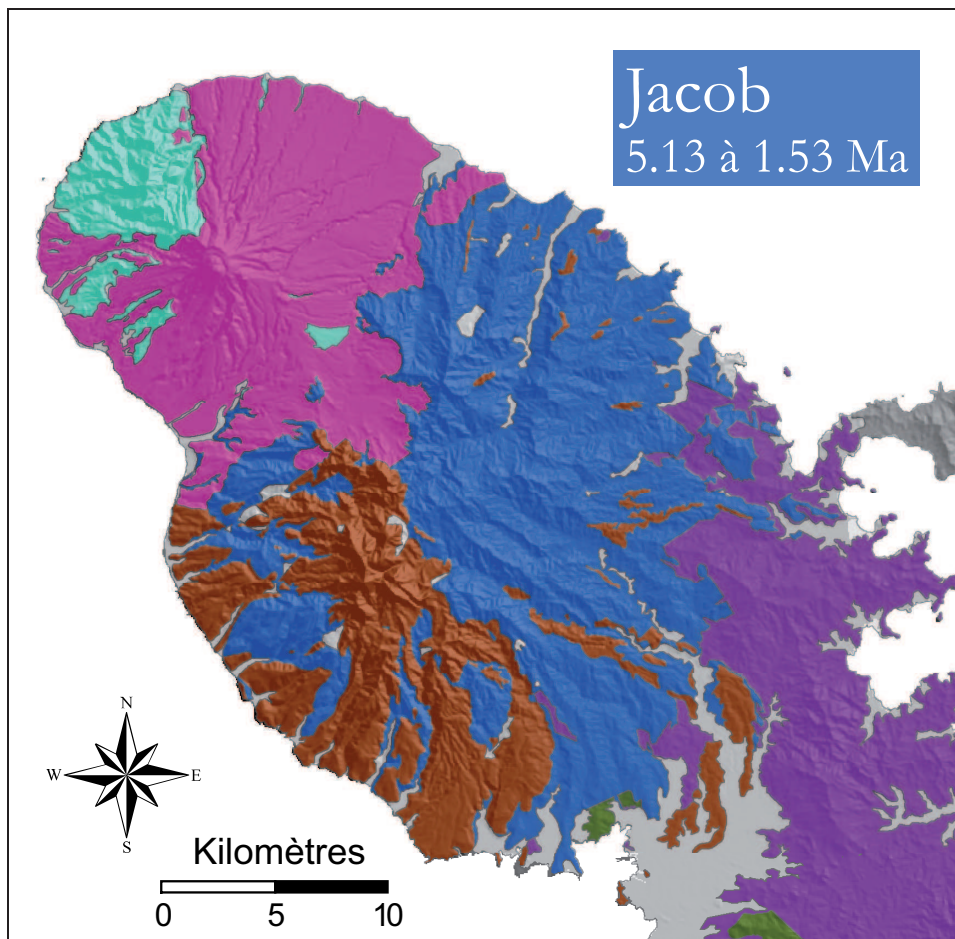


Figure I.18: Massif du Morne Jacob d'après la carte géologique de Westercamp et al. (1989)

- **Le volcanisme de la Presqu'île des Trois-Ilets** (Figure I.19) est daté par Germa (2008) entre 2.358 ± 0.034 Ma et 346 ± 27 Ka. Il y a donc, au niveau de la presqu'île des Trois Ilets, un lapse de temps d'environ cinq millions d'années entre les dernières phases volcaniques de l'arc intermédiaire et la mise en place de cette phase volcanique récente. Plusieurs cycles éruptifs se suivent : le cycle Roches-Genty, le volcanisme du morne Réduit, le volcanisme basique du morne La Plaine (mis en place à la faveur de faille transverses NE-SW), l'axe volcanisme Pointe Burgos – rocher du Diamant (de direction NW-SE), puis le volcanisme de Rivière Salée et de l'Ilet à Ramiers.

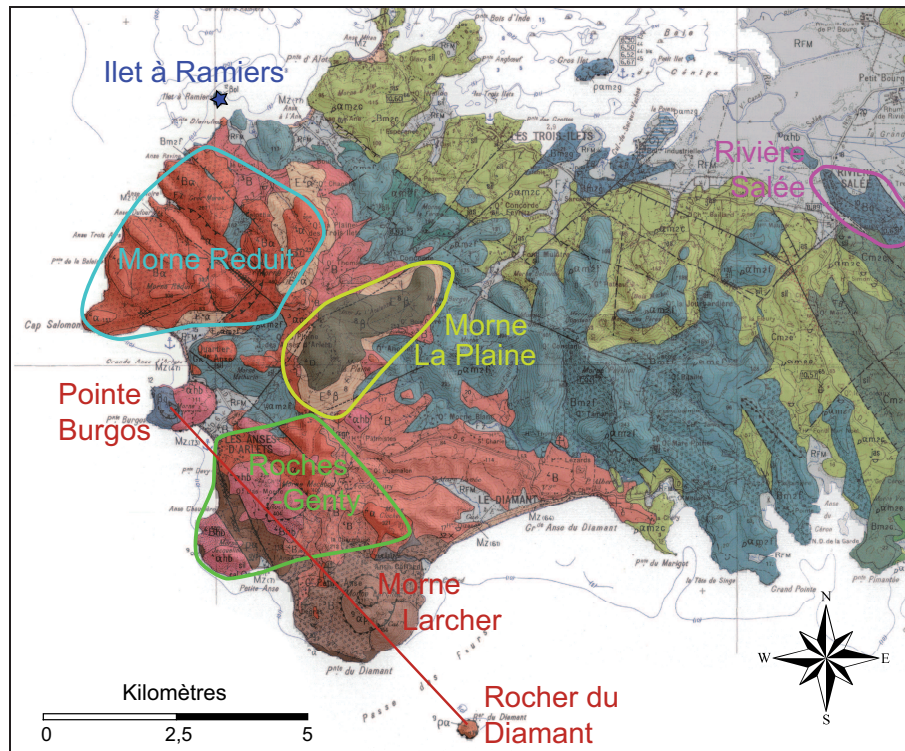


Figure I.19: Cycles éruptifs du volcanisme de la Presqu'île des Trois-Ilets, d'après la carte géologique de Westercamp et al. (1989)

- **Le complexe volcanique des Carbet** est caractérisé par une grande diversité pétrographique des laves émises. Coulées de ponces, brèches pyroclastiques, coulées d'andésites massives, coulées pyroclastiques et mise en place des pitons du Carbet, se succèdent et édifient le grand complexe volcanique des Carbet. Cet édifice est daté entre 998 ± 14 et 322 ± 9 Ka par Germa (2008).
- **Le volcanisme du Mont Conil** constitue le soubassement de la Montagne Pelée. Son édification est divisée en trois grandes périodes d'activité, marquées par un déplacement des centres éruptifs du NO vers le SE et une évolution des faciès pétrographiques vers des termes de plus en plus acides et riches en hornblende. L'édifice est daté entre 543 ± 8 et 189 ± 3 ka (Germa, 2008).
- **La montagne Pelée** est le volcan actuellement actif de la Martinique. Une grande partie des études pétrologiques et géochimiques effectuées sur la Martinique concerne les différentes phases de l'édifice péleén. Une carte géologique au 1/20 000^{ème} a été réalisée par Westercamp et Traineau (1983). La notice de cette carte décrit l'édification de la Montagne Pelée en trois phases volcaniques, d'environ 300 000 ans à 100 000 ans, d'environ 100 000 ans à 19 500 ans et de 13 500 ans à l'actuel. Le dynamisme éruptif des phénomènes oscille entre des éruptions pliniennes et des éruptions peléennes.

IV.3. Pétrologie des laves de la Martinique

Les caractéristiques pétrologiques des différentes phases volcaniques martiniquaises sont détaillées dans la notice de la carte géologique de Westercamp et al. (1989). Nous avons construit un tableau récapitulatif des différentes phases volcaniques effusives et de leurs natures pétrologiques (Tableau I.1). Nous ne présentons pas ici la pétrologie des hyaloclastites, des brèches, des nuées ardentes ou des tufs.

	Mise en place	Nature des laves
Arc ancien		
Complexe de Base	Sous-marine	Basalte à Cpx et Ol argilisée Andésite à Cpx et Opx Dacite à Pl
Série de Sainte Anne	Aérienne	Basalte à Cpx et Ol Andésite à Cpx et Opx Dacite aphyrique
Arc intermédiaire		
Episode initial Francois-Robert	Sous-marine	Andésite aphyrique Basalte aphyrique Basalte porphyrique Dacite peu porphyrique
Phase effusive généralisée	Sous-marine	Basalte porphyrique à Pl, Ol et Cpx
Phase majeure Vauclin-Pitault	Sous-marine	Andésite aphyrique Basalte aphyrique Basalte porphyrique Dacite peu porphyrique
Phase effusive Rivière-Pilote	Aérienne	Basalte Andésite basique aphyrique Andésite basique porphyrique à Cpx et Ol Andésite porphyrique à Opx et Cpx
Episode final Montagne du Vauclin	Aérienne	Basalte aphyrique Basalte porphyrique à Pl, Cpx et Ol
Volc. du Sud et du Sud-Ouest	Aérienne	Andésite porphyrique à Pl, Opx, Cpx Andésite basique aphyrique à Cpx
Gros Ilet	Aérienne	Dacite à Pl, Qz, Bt et Gt
Arc récent		
Morne Jacob	Sous-marine	Basalte porphyrique à Cpx et Ol Andésite aphyrique Andésite et basalte porphyrique
	Aérienne	Andésite aphyrique Andésite porphyrique à Opx et Cpx
Presqu'île des Trois Ilets	Aérienne	Andésite à Hb Dacite à Qz et Hb Andésite porphyrique à Opx et Hb Andésite basaltique porphyrique à Opx, Pl, Ol, Cpx

Tableau I.1: Tableau récapitulatif des phases volcaniques effusives de la Martinique et de leurs pétrologies d'après la notice de la carte géologique de Westercamp et al. (1989). Les abréviations utilisées pour les noms de minéraux sont listées dans l'annexe « Abréviations ».

	Mise en place	Nature des laves
Arc récent		
Presqu'île des Trois Ilets	Aérienne	Basalte à xénocristaux de Qz Andésite porphyrique à Pl, Qz, Cpx, Opx, Hb, Bt, Ol, Cord Dacite à enclaves de basaltes et de diorites Dacite porphyrique à Qz, Hb, Opx et Bt Basalte riche en Ol à inclusions de Sp
Carbet	Aérienne	Andésite Andésite à Pl, Qz, Hb, Bt, Opx et xénocristaux de Cpx et Ol
Conil	Aérienne	Andésite à Opx et Cpx Andésite porphyrique à Opx et Hb Andésite à Hb
Pelée	Aérienne	Andésite porphyrique à Opx, Cpx et Ol Andésite à enclaves de basaltes

Tableau I.1 (suite)

IV.4. Géochimie des laves de la Martinique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV.3. Pétrologie, la diversité des roches présentes dans l'île de la Martinique est très importante. Les laves émises en Martinique varient en composition depuis des basaltes jusqu'aux dacites et exceptionnellement jusqu'aux rhyolites (Westercamp et al., 1989). L'histogramme de fréquence des teneurs en silice de l'ensemble des laves de l'île fait apparaître un maximum de fréquence entre 61% et 63% de SiO₂ (Figure I.20). Tout comme le reste des laves de l'arc antillais, les laves martiniquaises montrent de faibles teneurs en éléments alcalins et en TiO₂ et des teneurs relativement élevées en Al₂O₃ et CaO. Selon les classifications de Maury et Westercamp (1985) la plupart des laves martiniquaises appartiennent au groupe des basaltes alumineux mais des basaltes magnésiens sont aussi présents sur l'île.

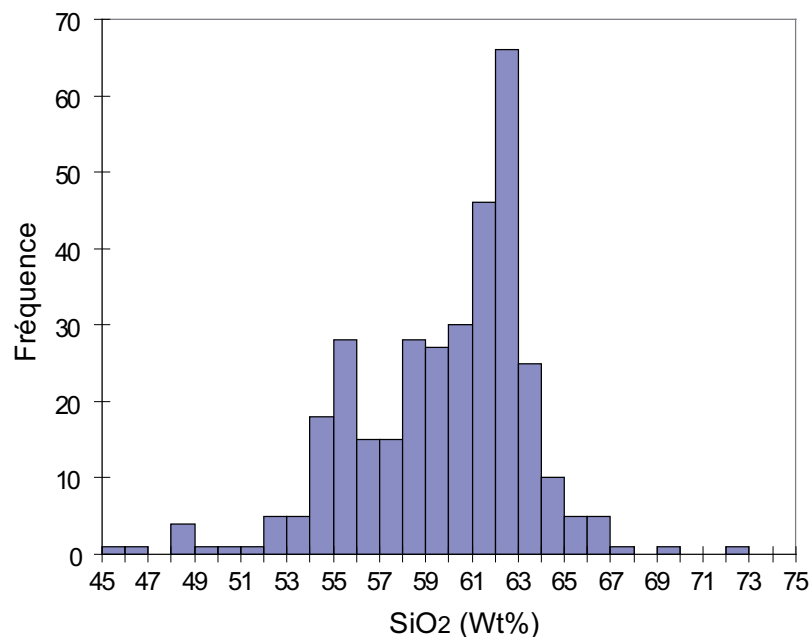


Figure I.20: Histogramme de la teneur en silice des laves martiniquaises. Les données sur les laves martiniquaises sont celles compilées dans le site Georoc en juin 2007.

Escalant (1988) décrit l'évolution du volcanisme en Martinique en deux cycles au cours desquels se sont produits des changements majeurs : de 25 à 6.5 Ma puis de 5.5 Ma à l'actuel. Ces cycles correspondent aux arcs ancien et intermédiaire puis à l'arc récent. Chaque cycle débute par la mise en place de laves d'affinité tholéïtite puis de laves calco-alcalines d'un point de vue géochimique mais à minéralogie tholéïtite puis de laves calco-alcalines typiques (Escalant, 1988). La progression chimique est accompagnée du passage d'un milieu sous-marin basaltique vers un milieu aérien explosif andésitique.

Les rapports isotopiques du Pb, du Nd et du Sr des laves de la Martinique s'étendent sur une gamme de composition très large et atteignent des valeurs parmi les plus radiogéniques connues au sein de l'arc des Petites Antilles (Figure I.12 et Figure I.21) (Davidson, 1983).

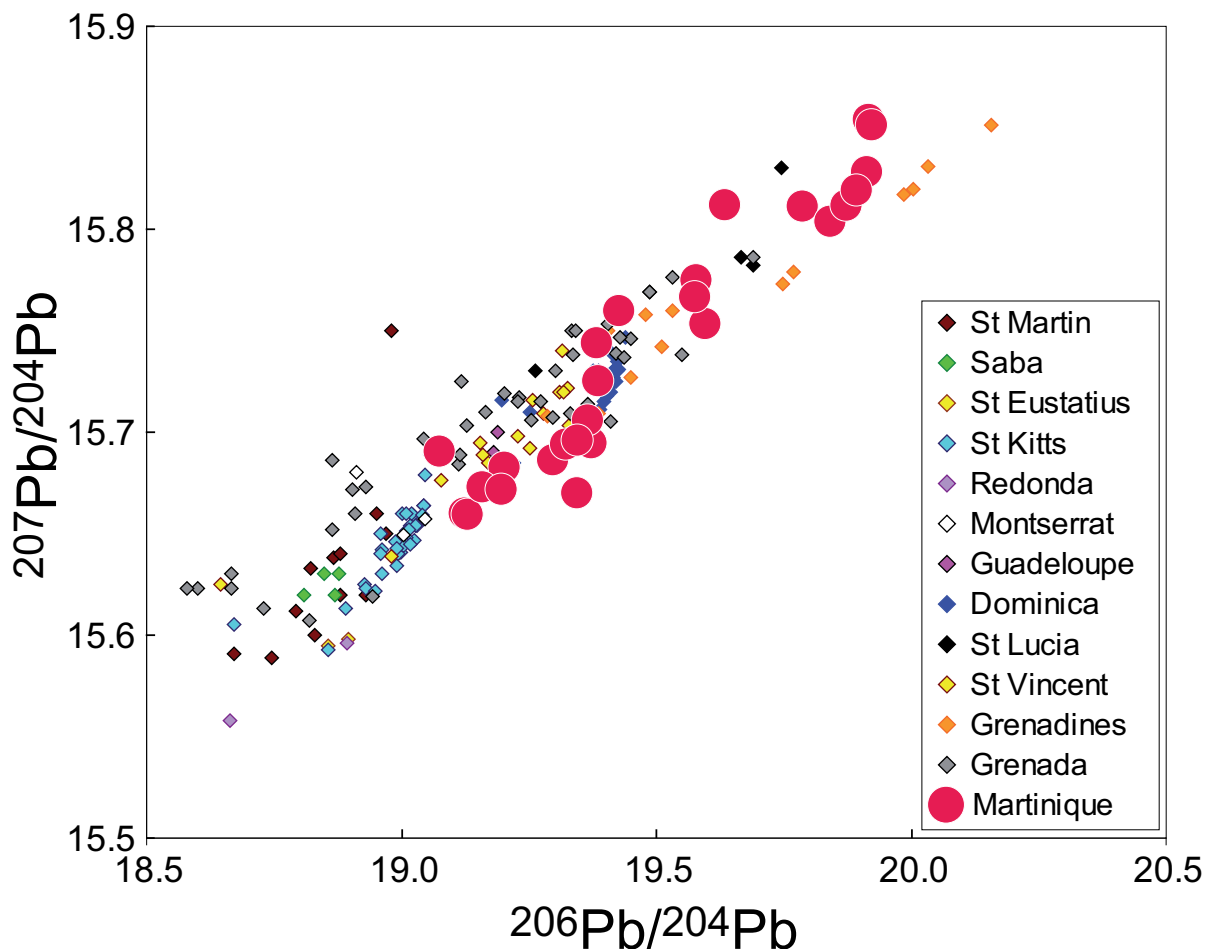


Figure I.21: Comparaison des rapports isotopiques du Pb des laves de la Martinique et des laves des autres îles de l'arc des Petites Antilles. Les données sont tirées du site Georoc en juin 2007.

De nombreuses études ayant pour objectif d'expliquer les rapports isotopiques très radiogéniques des laves antillaises et martiniquaises ont été publiées dans la littérature. Davidson (1983) explique les laves des Petites Antilles et notamment celles de la Martinique par un processus de mélange

entre les sédiments du slab et le coin mantellique. Ce manteau enrichi de sédiments serait alors à la source des magmas antillais qui présenteraient donc des rapports isotopiques très élevés. White et Dupré (1986) étudient les sédiments à l'avant de la fosse de subduction et montrent qu'il existe une augmentation des rapports isotopiques des sédiments du nord vers le sud dans la région de l'avant arc. Ces auteurs indiquent que l'augmentation des rapports isotopiques des laves du nord vers le sud peut être liée aux variations de compositions isotopiques et d'épaisseur des sédiments de l'avant-arc. Mais les rapports isotopiques des sédiments de White et Dupré (1986) ne sont pas assez radiogéniques en Pb pour expliquer les laves les plus radiogéniques des Petites Antilles.

Une autre théorie expliquant les rapports isotopiques des laves antillaises émerge : la théorie dite de la contamination crustale. Davidson (1986) propose que les magmas issus de la fusion d'un manteau métasomatisé ont été contaminés au sein de la croûte de l'arc lors de leurs ascensions. D'après cet auteur, les proportions de sédiments intra-crustaux assimilés peuvent atteindre plus de 50% pour les laves de l'arc intermédiaire. Davidson et Harmon (1989) expliquent également la composition des laves de l'arc récent de la Martinique avec l'occurrence d'une contamination crustale qui peut atteindre jusqu'à 25% de croûte assimilée. Ces deux études pionnières sur la contamination crustale aux Petites Antilles inspirent une partie de la communauté scientifique qui explique alors la composante crustale de leurs échantillons par une contamination des magmas dans la croûte de l'arc. C'est ainsi que Smith et al. (1997), qui étudient les teneurs et les rapports isotopiques du B en Martinique, proposent un modèle de genèse des laves en deux étapes : une première étape consistant en la fusion du coin mantellique métasomatisé par des fluides aqueux dérivés de la plaque plongeante et une deuxième étape impliquant la contamination crustale des magmas lors de leurs ascensions dans la croûte de l'arc. De même, Van Soest et al. (2002) utilisent une approche combinée des isotopes de l'He, de l'O et du Sr sur des basaltes et andésites de l'arc des Petites Antilles et montrent qu'il existe une contamination crustale mineure au nord de la Martinique et majeure au sud. Ces auteurs ne voient pas d'effets de la contamination crustale sur les laves martiniquaises mais se basent sur les études de Davidson (1986) et Davidson et Harmon (1989) pour conclure que l'île de la Martinique est une zone de transition entre l'arc non contaminé au nord et l'arc contaminé au sud. Cependant, les études de Davidson (1986), Davidson et Harmon (1989) et Van Soest et al. (2002) se basent sur les rapports isotopiques de l'O pour discerner la contamination crustale. Or, Macdonald et al. (2000) indiquent que les données isotopiques de l'O sont à utiliser avec précautions puisque l'isotope du ^{18}O peut être largement modifié par des processus d'altération et d'hydratation à basse température.

Enfin, Carpentier et al. (2008) étudient de nouveau les sédiments entrants dans la subduction à travers deux piles sédimentaires forcées dans la région de l'avant-arc. Ils trouvent alors dans la pile sédimentaire du sud de l'arc des sédiments plus radiogéniques en Pb et en Sr et moins

radiogéniques en Nd et en Hf que les laves antillaises. De plus, une des unités sédimentaires permet aussi d'expliquer le fait que les laves de l'arc antillais ont des rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ très radiogéniques pour des rapports $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ plus modérés. Cette étude récente permet de reconsidérer les rapports isotopiques des laves antillaises comme étant le résultat potentiel d'un mélange à la source des magmas entre les sédiments du slab et le manteau.

Nous allons donc, au cours de cette étude, tenter de comprendre l'évolution chimique et isotopique des laves de la Martinique. Nous apporterons de nouvelles contraintes sur les processus ayant lieu à la source des magmas ainsi que sur les processus de différenciation de ces magmas.

Chapitre II :
TECHNIQUES ANALYTIQUES

I. Le terrain et les échantillons

L'échantillonnage a eu lieu lors de deux missions de terrain en Février – Mars 2006 et en avril 2007. Cette période de l'année est moins sujette aux tempêtes tropicales bien que celles-ci soient tout de même inévitables! Les premiers missionnaires furent Xavier Quidelleur et Aurélie Germa, de l'université Orsay – Paris XI, Sylvain Charbonnier, doctorant à Keele, en Angleterre, et moi-même. Lors de la deuxième mission, Aurélie et moi étions accompagnées par Xavier Quidelleur dans un premier temps puis par Pierre Lahitte (de l'université Paris XI également). Notre objectif était d'avoir la plus grande représentativité possible du volcanisme de la Martinique et donc d'échantillonner, autant que possible, toutes les phases volcaniques effusives (nous n'avons pas échantillonné les coulées pyroclastiques ou les nuées ardentes). La rareté relative des affleurements et l'état d'altération des roches ont constitué nos deux principales difficultés. Certains épisodes volcaniques n'ont donc pas pu être échantillonnés. Toutefois, la répartition géographique de nos échantillons est assez homogène et toutes les grandes phases volcaniques ont été échantillonnées.

Mis à part trois échantillons (ALMA, 04MT07 et 04MT02) prélevés par Xavier Quidelleur en 2004, toutes nos laves sont nommées par l'année de mission (06 ou 07), puis MT pour Martinique et un numéro donné dans l'ordre de l'échantillonnage. Les échantillons ayant un numéro inférieur à 10 (06MT01, 06MT04, 06MT06 et 06MT08) ont été échantillonnés à deux reprises : une première fois en 2004 pour les datations K-Ar faites par Agnès Samper, puis une deuxième fois pour le travail présenté dans ce manuscrit. Enfin, l'échantillon IAR, de la phase volcanique Trois Ilets, a été fourni par René Maury de l'IUEM à Brest : l'accès à l'Îlet à Ramiers étant onéreux nous ne nous sommes pas permis le re-échantillonnage. Nous avons essayé, autant que possible, de choisir des laves pas ou peu altérées. L'échantillonnage à la masse plutôt qu'au marteau nous a permis d'atteindre des couches plus profondes des affleurements et donc des roches moins altérées. Ainsi, 83% des échantillons ont une perte au feu inférieure à 3% et la perte au feu la plus importante est de 6.1%.

La mission 2006 était principalement axée sur l'échantillonnage de la partie nord de l'île, c'est-à-dire sur les phases volcaniques de l'arc récent. Les massifs y sont élevés et escarpés et les routes relativement peu fréquentes. L'échantillonnage de la partie sud de l'île, lors de la mission 2007, a été facilité par la présence de nombreuses carrières qui nous permettaient d'aller au cœur des formations volcaniques sans user notre masse et nos bras ! 126 échantillons ont été prélevés. 6 d'entre eux n'ont pas passé la barrière de sélection pour le broyage (sélection toujours basée sur la fraîcheur des roches). La carte de localisation des échantillons est présentée Figure II.1.

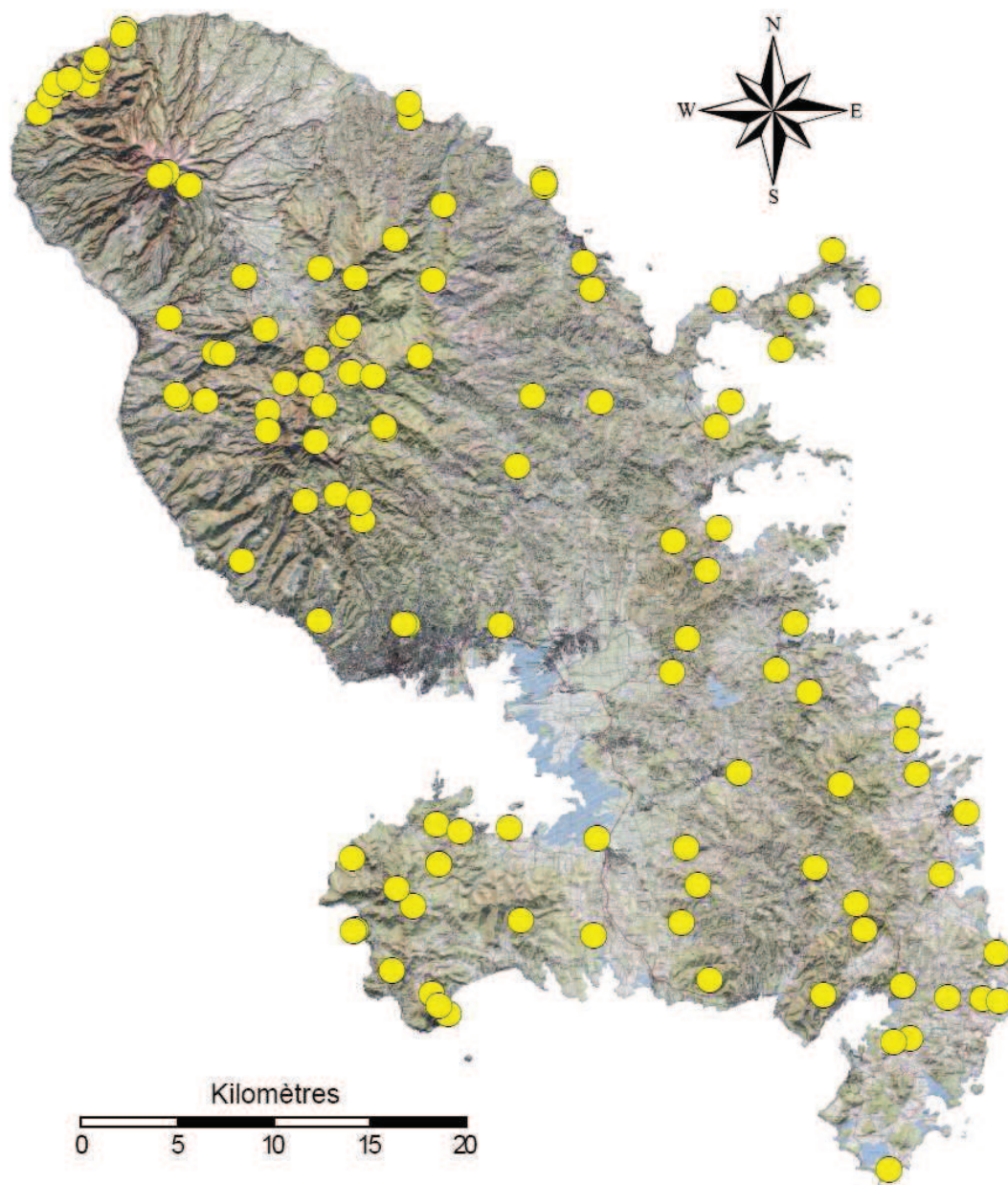


Figure II.1: Carte de localisation des échantillons

II. Préparations préliminaires au travail de chimie

Tous les échantillons prélevés ont été préparés pour l'observation microscopique. J'ai effectué la découpe en sucres grâce à une scie circulaire. Les lames minces ont été faites par Daniel Arnaud au LGCA. Ce sont des lames 30 * 45 mm, non couvertes. Une autre partie de chacun des échantillons a été broyée en vue des travaux de chimie. Le broyage a été réalisé dans l'optique de limiter au maximum le risque de pollution. Le broyeur à mâchoire n'a pas été utilisé car celui-ci peut être la source d'une pollution importante : il ne peut être nettoyé que partiellement. J'ai donc

mis les roches dans des films plastiques et les ai réduits en blocs au marteau. J'ai ensuite sélectionné le cœur des échantillons n'ayant eu aucun contact avec le marteau, avant de réduire ceux-ci en granulés de quelques millimètres sans qu'il n'y ait, ici aussi, de contact entre échantillon et marteau. Une partie de ces granulés ont été conservés pour les analyses isotopiques. J'ai utilisé un broyeur en agate pour réduire en poudre l'autre partie des granulés : la teneur en silice des roches étudiées est suffisamment importante pour qu'une éventuelle pollution soit complètement négligeable et le broyeur en agate est facilement et totalement nettoyé entre chaque échantillon.

III. Les éléments majeurs

Les éléments majeurs et transitionnels (Ni, Co, Cr, V et Sc) ont été mesurés à Brest par Jo Cotten sur environ 100 mg de poudre. Les données ont été obtenues par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry). La déviation standard relative (RSD) est de $\pm 1\%$ pour SiO_2 , de $\pm 0,01\%$ pour P_2O_5 et MnO et de $\pm 2\%$ pour les autres éléments majeurs. Pour les éléments transitionnels, la RSD est de 5%. Les standards internationaux utilisés pour les calibrations étaient ACE, BEN, PM-S et WS-E. Les techniques analytiques sont décrites dans Cotten et al. (1995).

IV. Les éléments traces

IV.1. Dissolution et dilution des échantillons

J'ai mesuré les éléments traces sur 120 échantillons par séries de 15 à 20 échantillons. Chaque série comportait deux blancs de chimie, au moins un dupliqué de chimie, un standard qui servira d'étalon externe (BR) et 3 standards qui serviront à la validation des données (BHVO-2, AGV1 et BR24). La procédure suivie est détaillée ici. Environ 100 mg de poudre sont prélevés et pesés de façon précise. La poudre est attaquée pendant au minimum 3 jours par de l'acide fluorhydrique (qui rompt les liaisons Si - O des tétraèdres silicatés) et de l'acide nitrique (qui libère les éléments en position interstitielle). Les roches volcaniques étant faciles à dissoudre, une attaque en bombe (sous pression) n'est pas nécessaire, la dissolution est complète dans de simples savelles en téflon mis sur plaque chauffante à 120°C. La solution d'attaque est ensuite évaporée, reprise en acide nitrique afin d'éliminer toutes traces d'acides fluorhydrique puis de nouveau évaporée sur plaque chauffante à 120°C. Nous avons ensuite remis en solution le résidu sec avec de l'acide nitrique 14N, cette solution est appelée « solution mère ». Une partie de cette solution mère est prélevée

pour créer la « solution fille » : une solution diluée qui pourra passer sur le spectromètre de masse. Le facteur de dilution visé était de 2000 pour les mesures sur un ICP-MS VG Plasma Quad 2+ (PQ2) et de 4000 pour les mesures sur un ICP-MS Agilent 7500ce. Un « spike » qui servira à la correction de la dérive instrumentale a aussi été ajouté à la solution diluée.

IV.2. Mesures des concentrations sur ICP-MS

Les concentrations en éléments traces sont obtenues par mesure sur ICP-MS quadripôle au LGCA à Grenoble. Le protocole utilisé a été défini par Dimitri Ionov lors de son séjour au LGCA. Les premières séries de mesures (qui correspondent aux échantillons collectés en 2006) ont été effectuées sur un VG Plasma Quad 2+ (PQ2) et les séries suivantes ont été mesurées sur un ICP-MS Agilent 7500ce.

Principe de l'ICP-MS

Un ICP-MS résulte du couplage entre une source d'ionisation par plasma à couplage inductif et d'un spectromètre de masse. L'échantillon liquide est introduit dans un nébuliseur à travers une pompe péristaltique. Le liquide est pulvérisé en aérosol. Les gouttelettes les plus fines sont véhiculées par un courant d'Argon vers une torche placée dans une bobine d'induction qui est parcourue par un courant haute fréquence. Le plasma est formé par collision entre atomes d'argon et atteint des températures d'environ 8000K. Cette température est suffisante pour décomposer et ioniser les molécules de l'échantillon. Une interface à deux cônes permet de pomper les ions vers la région du spectromètre de masse tenue sous vide (10^{-4} Pa). Un système de lentilles à différents potentiels focalise le faisceau d'ions vers le spectromètre quadripolaire. Selon les tensions appliquées sur les barreaux du quadripôle un seul rapport masse sur charge de l'ion (m/z) présente une trajectoire stable et peut sortir du quadripôle. Ces ions sont envoyés sur le détecteur qui compte le nombre d'impulsions ou de coups par seconde.

Les interférences sur la PQ2

Lors de l'ionisation, certains éléments peuvent se combiner avec des atomes d'Oxygène ou d'Hydrogène (Tableau II.1). Ces molécules auront alors la même masse que d'autres éléments sous forme atomique.

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

Tableau II.1: Liste des oxydes et hydroxydes pouvant interférer sur la mesure d'isotopes.

Ces interférences isobariques doivent être quantifiées pour être corrigées lors du traitement des données. Ainsi, il est nécessaire, avant chaque session d'analyse, de mesurer quatre solutions « pures » contenant du Ba, du Ce, un mélange de Pr et de Nd et un mélange de Sm, Eu, Gd et Tb dans le but de calculer le rapport métal sur oxyde ou hydroxyde (par exemple le pic d'intensité sur la masse 135 sur le pic d'intensité de la masse 151 (BaO) pour la solution de Ba pur). Nous considérons ce rapport constant lors de la session d'analyse et nous pouvons appliquer la correction nécessaire sur le nombre de coups mesurés pour les éléments interférés.

Les interférences sur la 7500ce

La conception de la 7500ce permet de limiter les interférences au point de les rendre négligeables. Lors des réglages et de l'optimisation de l'ICP-MS, nous nous assurons que le pourcentage d'oxyde (en l'occurrence l'Oxyde de Cérium) est inférieur à 1% et le pourcentage de double charge (les atomes doublement ionisés) est inférieur à 3%. Ainsi il n'est pas vraiment nécessaire de corriger des interférences. De plus, une des particularités de l'ICP-MS 7500ce est sa cellule de collision. Elle est destinée à casser les ions moléculaires, les oxydes et hydroxydes par collision avec les atomes d'un gaz inerte : l'hélium. Les molécules ayant percuté beaucoup d'atomes d'hélium sont d'une part séparés en atomes et d'autre part ne peuvent plus passer la barrière énergétique qui suit la cellule de collision. Cependant, ces collisions diminuent considérablement le signal. Seuls les éléments transitionnels sont mesurés en utilisant la cellule de collision et nous pouvons maintenant les mesurer alors que cela n'était pas possible avec l'ICP-MS PQ2.

Correction de la dérive instrumentale

Lors de la préparation de la solution fille, nous avons ajouté une solution contenant les éléments ^9Be , ^{75}As , ^{115}In , ^{169}Tm et ^{209}Bi . Cette solution nous permet d'effectuer les corrections liées à la dérive instrumentale. En effet, au long d'une session de mesures, l'ICP-MS varie en sensibilité. La mesure d'éléments dont nous connaissons la concentration dans la solution nous permet de quantifier les fluctuations de sensibilité. Pour cela il nous faut d'abord calculer le facteur de dilution du spike dans chacun des échantillons et le normaliser au facteur de dilution du spike dans l'étalon externe BR. Nous devons, ensuite, calculer pour chaque élément du spike le « facteur de dérive instrumentale » relatif à cet élément c'est-à-dire le rapport entre l'intensité mesurée pour l'échantillon et la moyenne des intensités mesurées pour BR, en prenant en compte les différences de dilution du spike. Ce facteur de dérive instrumentale quantifie la différence entre la sensibilité de l'appareil pour une masse donnée lors de la mesure d'un échantillon par rapport à la sensibilité moyenne obtenue lors des analyses répétées de l'étalon BR. Enfin, la correction des intensités mesurées sur les autres masses peut être appliquée en considérant que la dérive dépend de la masse et que des masses proches auront des comportements équivalents. Nous supposons, par exemple, que les dérives instrumentales des masses 45 à 69 (Sc à Cr) sont comprises entre les dérives estimées pour les masses 9 et 75 (Be et As).

Calcul des concentrations

Chacun des éléments présents dans un échantillon produit un signal dont l'intensité est traduite par un nombre de coup plus ou moins élevé. Il nous faut retirer à ce signal le bruit de fond c'est-à-dire le nombre de coups mesurés sur nos blancs. Nous effectuons ensuite les corrections liées à la dérive instrumentale et aux interférences produites lors de la mesure. Enfin, nous devons passer d'un nombre de coup par élément à une concentration en cet élément. Pour cela nous utilisons les nombreuses mesures effectuées sur l'étalon BR. Ainsi, en connaissant les concentrations élémentaires théoriques de ce standard (nous avons choisies celles recommandées par Eggins et al. (1997)) et le nombre de coups mesuré pour ces concentrations théoriques nous avons le facteur nous permettant de passer du nombre de coup pour un élément à la concentration en cet élément. Nous appliquons ces facteurs aux mesures effectuées sur les échantillons et nous obtenons ainsi les concentrations élémentaires de nos échantillons.

IV.3. Validation des données

Deux méthodes sont appliquées pour évaluer la qualité des données : la mesure de standards passés en inconnus pour comparer les concentrations obtenues aux concentrations théoriques et le passage répété d'un même échantillon pour comparer les concentrations obtenues à chacun des passages.

Trois standards ont été passés en inconnus afin d'évaluer la qualité des données. Les standards internationaux BHVO-2 et AGV-1 et un standard interne au laboratoire BR24 ont été mesurés deux fois à chacune des sessions d'acquisition de données. La comparaison de nos résultats avec les valeurs publiées sur ces standards nous permet de valider les données acquises lors de notre session d'analyse (Tableau II.2). Les références prises pour le standard AGV-1 et pour le standard BHVO-2 sont celles recommandées par Eggins et al. (1997). Les différences entre nos moyennes pour chaque élément et les valeurs recommandées n'excèdent pas 4%. Pour le standard BR24 nous avons pris pour références les valeurs recommandées par Marini et al. (2005) sauf pour le Li pour lequel nous avons pris pour référence la moyenne des mesures réalisées au LGCA sur une période d'un an. Ici les différences n'excèdent pas 5% sauf pour le Rb, le Cs et le Gd. Ces éléments présentent des variations plus importantes par rapport au standard (respectivement 7.3, 14.6 et 6.8%) mais qui sont systématiques puisque l'écart-type entre toutes les mesures faites sur ce standard pour ces éléments est inférieur à 1,5%. En fait, lorsque nous comparons les concentrations en Rb, Cs et Gd de nos échantillons non pas à la valeur publiée par Marini et al. (2005) mais à la moyenne des mesures réalisées au LGCA sur une période d'un an, les différences deviennent négligeable. Il est donc possible qu'une différence de protocole entre les mesures faites par Marini et al. (2005) et les nôtres soit à l'origine des différences constatées en Rb, Cs et Gd. Le fait que nous ayons un écart-type faible entre des mesures effectuées sur deux ICP-MS différents nous font penser que nos mesures sont cohérentes et que les concentrations des éléments Rb, Cs et Gd publiées par Marini et al. (2005) ne sont peut-être pas précises.

J'ai effectué sur mes échantillons 17 dupliqués chimie (les échantillons ont été attaqués deux fois et toute la procédure est suivie de manière séparée), 13 répliqués (deux solutions filles à partir de la même solution mère) et 9 rerun (la solution fille est mesurée deux fois lors d'une session de mesures). La quasi-totalité des dupliqués, répliqués et rerun présentent une différence inférieure à 5% (cf. annexe « Dupliqués, Répliqués et Rerun »). En conclusion, je considère que les analyses des éléments traces réalisées lors de cette thèse sont fiables et de bonne qualité.

	AGV-1				BHVO - 2				BR24			
	AGV-1 moyen (n=17)	2 RSD (%)	Référence Eggins et al.	% diff	BHVO - 2 (n=17)	2 RSD (%)	Référence Eggins et al.	% diff	BR24 moyen (n=17)	2 RSD (%)	Référence Marini et al.	% diff
Li	10.9	0.19	11.2	-3.10	4.81	0.13	4.84	-0.68	7.05	0.14	6.99	0.88
Rb	70.4	1.30	68.3	3.01	9.50	0.15	9.65	-1.59	85.1	1.32	79.3	7.34
Sr	680	14.82	655	3.83	409	10.28	413	-1.07	631	10.82	617	2.35
Y	21.6	0.45	21.0	2.72	29.1	0.64	29.3	-0.68	31.8	0.52	31	2.47
Zr	248	3.43	240	3.19	185	3.63	186	-0.63	310	4.59	314.6	-1.50
Nb	14.8	0.61	14.91	-0.58	19.3	0.85	19.8	-2.70	41.1	1.71	41.81	-1.75
Cs	1.29	0.02	1.305	-1.24	0.099	0.00	0.101	-1.98	0.644	0.01	0.754	-14.61
Ba	1218	15.09	1223	-0.45	131	2.18	131	0.27	391	9.10	393	-0.58
La	38.1	0.68	38.5	-0.95	15.1	0.40	15.2	-0.93	33.5	0.72	34.7	-3.56
Ce	69.1	1.30	68.5	0.82	37.5	1.05	37.8	-0.72	73.9	1.77	74.4	-0.64
Pr	8.41	0.11	8.45	-0.48	5.33	0.07	5.32	0.21	9.58	0.14	9.99	-4.12
Nd	31.5	0.34	31.6	-0.17	24.3	0.27	24.4	-0.48	39.6	0.54	41.1	-3.55
Sm	5.78	0.06	5.82	-0.70	6.06	0.08	6.07	-0.11	8.35	0.14	8.68	-3.75
Eu	1.59	0.03	1.565	1.60	2.00	0.03	2.01	-0.70	2.49	0.03	2.6	-4.19
Tb	0.655	0.01	0.664	-1.36	0.918	0.01	0.95	-3.55	1.06	0.01	1.1	-3.74
Gd	4.63	0.05	4.73	-2.06	5.94	0.09	5.98	-0.59	7.30	0.10	7.83	-6.79
Dy	3.50	0.05	3.54	-1.05	5.21	0.07	5.18	0.53	5.68	0.06	5.87	-3.25
Ho	0.682	0.01	0.690	-1.20	0.990	0.02	0.987	0.27	1.06	0.02	1.09	-2.70
Er	1.86	0.02	1.856	0.25	2.56	0.03	2.55	0.35	2.71	0.03	2.79	-2.76
Yb	1.63	0.03	1.644	-0.74	1.97	0.03	1.99	-0.86	2.12	0.03	2.15	-1.56
Lu	0.249	0.01	0.248	0.45	0.281	0.00	0.284	-1.08	0.304	0.00	0.306	-0.79
Hf	5.01	0.05	5.00	0.27	4.34	0.06	4.33	0.34	6.74	0.10	6.98	-3.51
Ta	0.858	0.01	0.882	-2.77	1.18	0.02	1.18	-0.20	2.45	0.04	2.51	-2.51
Pb	35.9	0.83	37.27	-3.68	1.54	0.08	1.55	-0.46	3.67	0.07	3.62	1.36
Th	6.46	0.09	6.53	-1.12	1.25	0.03	1.25	0.05	4.86	0.12	4.81	1.06
U	1.89	0.04	1.885	0.11	0.414	0.01	0.408	1.38	1.22	0.02	1.19	2.62

Tableau II.2: Moyennes des standards et écarts types sur les n mesures effectuées et comparaison avec les références publiées sur ces standards (les références sont données dans le texte). Toutes les valeurs sont en ppm.

V. Les rapports isotopiques

V.1. Séparations des éléments purs

Quatre systèmes isotopiques sont étudiés lors de cette thèse : le Pb, le Sr, le Nd et l'Hf. Afin de mesurer les rapports isotopiques, la séparation de chacun des éléments étudiés est nécessaire pour éliminer les isobares, qui sinon seraient détectés lors de la mesure sur spectromètre de masse, et éliminer toute la matrice, qui empêcherait l'ionisation dans le spectromètre de masse. Cette séparation a été effectuée par chromatographie sur résines échangeuses d'ions en salle blanche au LGCA. Afin de minimiser les risques de contamination exogène, tous les acides utilisés lors de ces séparations ont été préalablement distillés et les chromatographies ont été réalisées sous hotte à flux laminaire. La plupart des mesures de Pb, Sr, Nd et Hf ont été effectuées sur le même aliquote d'échantillon. J'ai attaqué une masse relativement importante : environ 500 mg de granulés mais seule une partie a été chargée sur les colonnes. Un lessivage à l'HCl ayant pour but d'éliminer l'altération superficielle potentielle de la roche a été effectué sur ces granulés. Le protocole est décrit dans McDonough et Chauvel (1991). Pour quelques échantillons, un deuxième aliquote a été attaqué car les premières mesures de rapports isotopiques de Nd et d'Hf n'avaient pas abouti. Dans ce cas, nous avons attaqué de la poudre d'échantillon et nous n'avons pas réalisé de lessivage. Les granulés, comme la poudre, ont été dissous dans des savillex en Téflon avec environ 5 ml d'HF 24N et 1,5 ml d'HNO₃ 14N et la procédure suivie est schématisée dans la Figure II.2.

Séparation du Plomb

La séparation du Plomb a été effectuée selon la méthode décrite par Manhès et al. (1984) grâce à des colonnes en Téflon contenant environ 0,1 ml de résine anionique AG1-X8. Après évaporation de la solution d'attaque le résidu sec est repris dans 2 ml d'HBr 0,7N puis mis à évaporer à 120°C. L'HBr permet la mise en solution du Plomb en formant un complexe PbBr facilitant ainsi sa rétention dans la résine des colonnes pendant l'élution des autres éléments. Le résidu obtenu est une nouvelle fois repris en HBr 0,7N puis centrifugé. La quantité d'échantillon chargée sur les colonnes est ajustée pour obtenir environ 1000 ng de Pb ce qui est largement suffisant pour les mesures sur spectromètre de masse et ce qui nous permet par la suite d'avoir assez de Sr, Nd et d'Hf pour la suite des séparations chimiques. L'élution des éléments autres que le Pb se fait avec l'ajout successif de 0,5 ml d'HBr et 0,2 ml d'HCl 2N. Le plomb est ensuite élué en ajoutant 1 ml d'HCl 6N. Un second passage sur la résine est accompli afin d'obtenir une meilleure purification. La résine est ensuite jetée.

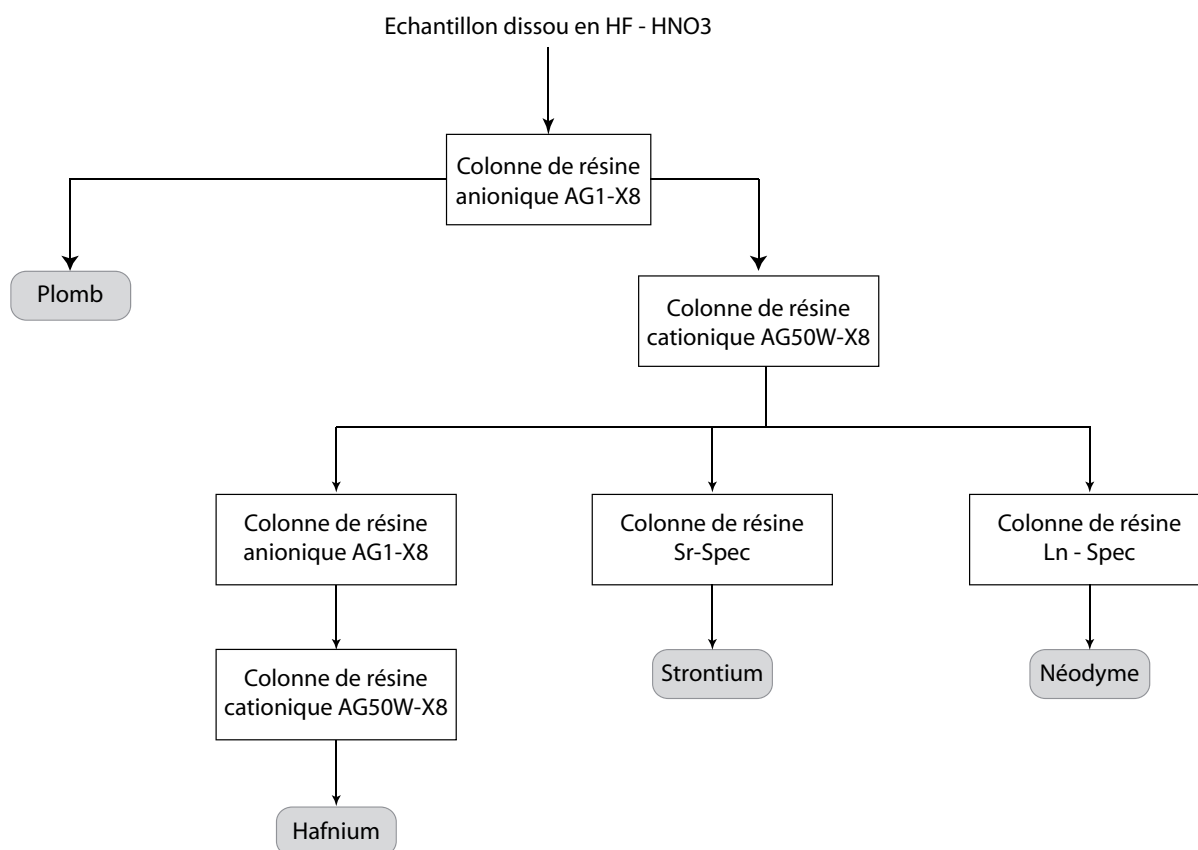


Figure II.2: Procédure suivie pour l'élution des éléments étudiés.

Séparation du Sr, Nd et Hf

Les Terres Rares, les HFSE et le Sr, récupérés sur la colonne Pb, sont séparés grâce à une colonne de résine échangeuse de cations AG50W-X8 conditionnée en HCl 2N. L'élution de l'Hf (et d'une partie de la matrice) est effectuée grâce à de l'HCl 2N et des traces d'HF qui permettent de complexer l'Hf. Les éléments majeurs sont ensuite élués avec 8 ml d'HCl 2N puis c'est au tour du Sr d'être élué avec 12 ml d'HCl 2N. Enfin, le Nd peut être élué en utilisant 10 ml d'HCl 6N. Les résines sont ensuite lavées avec 50 ml d'HCl 6N, quelques ml d'HF et 20 ml d'eau ultra-pure.

Séparation du Strontium

Revillon et al. (2002) fournissent une explication détaillée de la procédure d'extraction du Sr sur résine Sr-SPEC. Les colonnes utilisées pour cette chromatographie sont analogues à celles employées pour le plomb et contiennent 0,1 ml de résine. Ces colonnes sont au préalable lavées à l'eau ultra pure avant d'être conditionnées avec de l'HNO₃ 3N. Le résidu sec de Sr, obtenu lors de la séparation sur colonnes cationiques est dissous dans 0,2 ml d'HNO₃ 3N et est chargé sur la résine. L'ajout de 1,3 ml d'HNO₃ 3N permet d'éluer l'ensemble des éléments à l'exception du Sr (notamment le Rb, interférant sur la masse 87). Le Sr est finalement récupéré dans un Savillex en ajoutant 2 ml d'H₂O.

Séparation du Néodyme

Cette chromatographie, explicitée par Richard et al. (1976), permet de séparer le Nd du Sm (interférant aux masses 144, 148 et 150). La résine utilisée est la Ln-SPEC et le schéma d'éluion est établi pour chacune des colonnes par calibrage de façon à ne pas récupérer de Sm. Le conditionnement, le chargement ainsi que l'éluion se font avec de l'HCl 0,175N, selon le protocole amélioré par Carpentier (2007). La solution de Nd récupérée pour chaque échantillon est mise en évaporation et reprise avec 2 gouttes d'HNO₃ 14M afin d'éliminer la matière organique provenant de la résine. Les colonnes sont lavées plusieurs fois avec de l'HCl 4N et de l'eau ultra pure.

Séparation de l'Hafnium

La séparation de l'Hf s'effectue en deux étapes : une première étape a pour but de séparer l'Hf, le Zr et le Ti du reste de la matrice ET une deuxième étape isole l'Hf et le Zr du Ti. La fraction contenant l'Hf, récupérée lors du passage en colonne cationique, est diluée dans de l'HCl 0,5N + HF 0.5N afin que les HFSE forment des complexes avec le Fluor. Ces complexes étant chargés négativement on utilise une colonne de résine anionique AG1-X8. Ainsi, l'éluion de la matrice a lieu lors du passage de 20 ml de HCl 0,5N + HF 0.5N et on récupère l'Hf, le Zr et le Ti avec 6 ml d'HCl 6N. Le Ti pouvant altérer la qualité des données (Blichert-Toft et al., 1997) il faut le séparer de l'Hf à l'aide d'une colonne de résine cationique de type AG50W-X8. Pour cela il faut tout d'abord éliminer toute trace d'HF dans l'élu. Nous ajoutons de l'acide perchlorique (HClO₄) dans l'élu et mettons à évaporer cette solution à 180°C. La température d'évaporation de l'HClO₄ étant élevée, l'HF et l'HCl seront plus rapidement évaporés. Cette étape est répétée au minimum deux fois. Une fois que l'HF est éliminé de la solution et qu'il ne reste plus qu'environ 1 ml de HClO₄, nous y ajoutons de l'H₂O₂ qui va former un complexe avec le Ti. Cette solution est chargée sur une colonne à résine cationique qui permet d'éluier d'abord le Ti avec environ 7 ml de HCl 2,5N + des traces de H₂O₂ puis l'Hf avec de l'HCl 2,5N + HF 0.3N.

V.2. Rendements

L'efficacité de la séparation des différents éléments étudiés peut être mesurée. D'une part, nous connaissons la quantité théorique de l'élément que nous chargeons pour la chromatographie et d'autre part, nous pouvons mesurer la quantité d'élément présent dans le bécher après chromatographie. Nous prenons donc un aliquote de la solution finale que nous allons mesurer sur ICP-MS. La concentration de la solution aliquote est calculée grâce à des droites de calibrations que nous avons établies. Enfin, la masse totale présente dans le bécher est extrapolée à partir de la concentration de l'aliquote et nous pouvons calculer les rendements c'est-à-dire le

rapport entre la quantité d'éléments au début de la chimie séparative et la quantité d'élément à la fin de la chimie séparative. De plus, nous pouvons ici vérifier que l'isolation de l'élément a été efficace et qu'il ne reste pas d'éléments pouvant interférer lors de la mesure des rapports isotopiques sur MC-ICP-MS ou TIMS. C'est aussi l'occasion de mesurer la propreté de la chimie en quantifiant les blancs de chimie (cf. chapitre V.3.).

Les rendements varient de 10 à 85% pour la chimie séparative du Pb, de 30 à 75% pour celle du Sr, de 35 à 95% pour celle du Nd et de 48 à 100% pour celle de l'Hf. Les raisons de ces variations sont liées au lessivage effectué avant la dissolution des granulés (une quantité plus ou moins importante d'échantillon est perdue) et à la dissolution des granulés (le résidu d'échantillons obtenu après l'attaque ne se dissout pas en totalité lors de la première reprise en HBr pour la chimie séparative du Pb : une partie des éléments est laissée dans les tubes à centrifugation).

V.3. Blancs de chimie

Dans chacune des séries de chimie un 'blanc' a été inclus : nous avons suivi tout le protocole de chimie sans avoir chargé d'échantillon. Nous pouvons donc juger de la propreté du processus de séparation et estimer la pollution externe subie par les échantillons lors de leur préparation. Les résultats des mesures de concentrations des Blancs sont présentés dans le Tableau II.3.

Eléments	Masse des blancs de chimie (en pg)				Moyenne
Pb	37	37	34	31	35
Sr	76	102			89
Nd	43	65	178	96	96
Hf	19	73	15	426	133

Tableau II.3: Masse de Pb, Sr, Nd et Hf dans les différents blancs de chimie réalisés lors de cette étude

En considérant la quantité moyenne d'élément dans les blancs de chimie et la quantité moyenne obtenue après chimie séparative nous pouvons calculer l'ordre de grandeur de la contamination exogène. Cette contamination est d'environ 0.1‰ pour le Pb, de 0.008‰ pour le Sr et de 0.1‰ pour le Nd. Le dernier blanc d'Hf est élevé, probablement à cause d'un plus grand nombre de reprise en HClO₄ qui est un acide difficile à distiller de manière efficace. Toutefois, les rendements de cette série étant très bon, le rapport entre la quantité d'Hf récupéré après chimie séparative et la quantité d'Hf exogène est élevé et la contamination exogène n'est que de 0.7‰. La contamination exogène est donc négligeable.

V.4. Mesures sur MC-ICP-MS

Principes du MC-ICP-MS

Le principe du MC-ICP-MS est le même que pour l'ICP-MS quadripolaire en ce qui concerne la nébulisation, l'ionisation des molécules et la création du plasma. Les échantillons sont introduits sous forme de solution, dissous dans de l' HNO_3 2%. La différence avec l'ICP-MS quadripolaire tient à la détection des isotopes. Pour obtenir de bonnes données isotopiques, il est primordial de mesurer les pics des différents isotopes simultanément et le MC-ICP-MS comporte donc plusieurs collecteurs. Les différentes masses sont séparées par un champ magnétique et l'intensité des pics pour chaque isotope est mesurée sur un des détecteurs. Toutefois, cette méthode implique un fractionnement de masse qui est dû à une migration des masses les plus faibles vers la périphérie du plasma. La transmission des isotopes les plus légers vers les collecteurs est moins efficace que celles des isotopes plus lourds (White et al., 2000). Il est donc nécessaire d'effectuer des corrections sur les rapports mesurés en utilisant des rapports isotopiques constants. J'ai utilisé un MC-ICP-MS Nu Plasma de Nu Instrument à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon pour réaliser mes mesures d'isotopes du Pb, Nd et Hf.

Mesures du Néodyme

Le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est constant dans la nature (0.7219) et sert à effectuer les corrections de fractionnement de masse. J'ai effectué deux séances de mesures lors desquelles le standard Ames-Rennes a été mesuré 24 fois. La valeur moyenne obtenue est montrée dans le Tableau II.4. Cette valeur est supérieure à la valeur recommandée par Chauvel et Blichert-Toft (2001) (0.512961 ± 16) mais est globalement homogène (Figure II.3). Alors, la technique du standard bracketing a été appliquée pour la correction sur les mesures des échantillons : le standard est mesuré tous les deux échantillons, nous calculons la différence entre chacune des deux mesures de standard et la valeur de Chauvel et Blichert-Toft (2001) et nous appliquons une correction des valeurs des échantillons en pondérant par la « proximité » au standard.

Date	Avril 2008	Juin 2008
Ames - Rennes	125 ppb	125 ppb
n	20	4
Intensité Nd (V)	14.2	12.6
Sensibilité (V/ppm)	114	100
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ moyen	0.511980	0.511969
2 sigma	0.000016	0.000016
2 RSD ppm	31	31

Tableau II.4: Conditions de mesures du Nd. n est le nombre de mesures sur le standard. L'intensité Nd est la somme des intensités mesurées sur chacune des cages de Faraday collectant du Nd. La sensibilité est l'intensité équivalente pour une concentration en Nd de 1 ppm. 2σ est l'écart type sur les n mesures du standard et RSD est l'écart type relatif.

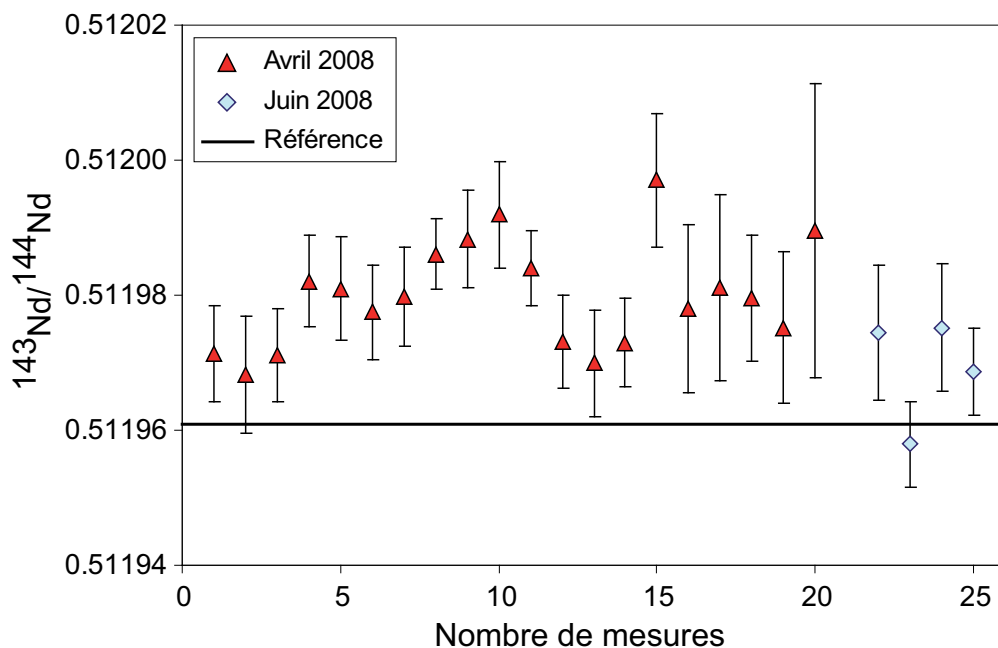


Figure II.3: Valeurs obtenues sur le standard Ames-Rennes lors des deux sessions d'analyses. La valeur de références est celle de Chauvel et Blichert-Toft (2001).

Mesures de l'Hafnium

Le rapport $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ est constant dans la nature (0.7325) et sert à effectuer les corrections de fractionnement de masse. Le standard JMC475 a été mesuré 32 fois sur trois périodes d'analyses (Figure II.4). La valeur moyenne obtenue est montrée dans le Tableau II.5. La technique du standard bracketing a été appliquée pour la correction sur les mesures des échantillons en utilisant la valeur recommandée par Blichert-Toft et al. (1997) pour le standard JMC475.

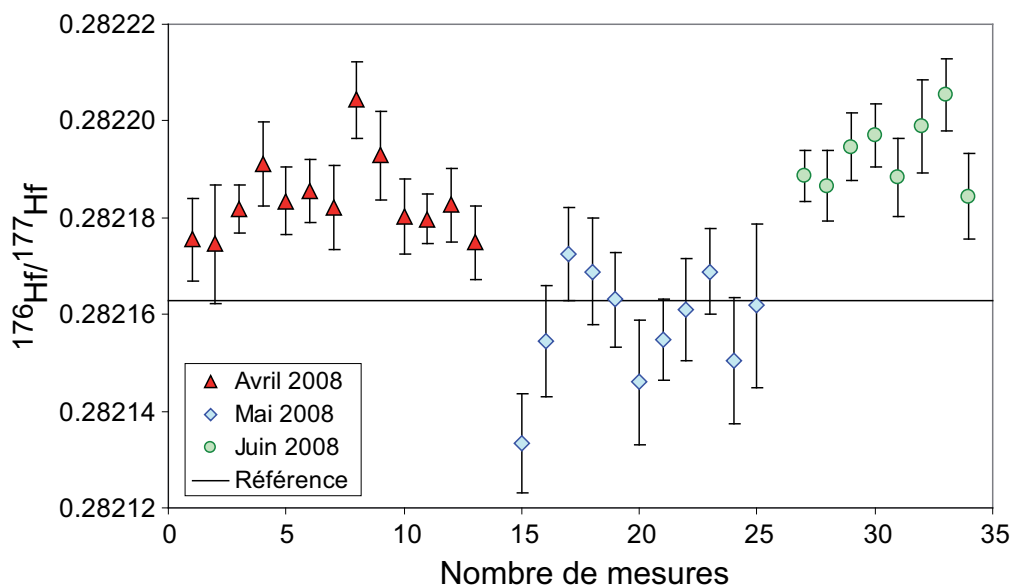


Figure II.4: Valeurs obtenues sur le standard JMC475 lors des trois sessions de mesures. La valeur de références est celle de Blichert-Toft et al. (1997).

Date	Avril 2008	Mai 2008	Juin 2008
JMC475	100 ppb	100 ppb	100 ppb
n	13	11	8
Intensité Nd (V)	11.4	5.8	10.3
Sensibilité (V/ppm)	114	58	103
¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf moyen	0.282184	0.282158	0.282193
2 sigma	0.000017	0.000023	0.000014
2 RSD ppm	59	82	51

Tableau II.5: Récapitulatif des conditions de mesures de l'Hf.

Afin de valider les corrections effectuées sur nos échantillons nous avons passé une autre solution de standard JMC475 en tant qu'échantillon inconnu. La moyenne obtenue sur le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ est de $0.282160 \pm 4 (2\sigma)$. La différence avec la valeur recommandée par Blichert-Toft et al. (1997) est donc de 0.01‰. Cette vérification valide les corrections effectuées sur nos échantillons.

Mesures du Plomb

Il n'existe pas de rapport isotopique du Pb constant. Les isotopes du Plomb sont les masses 204, 206, 207 et 208 et seule la masse 204 est stable. Alors nous rajoutons un spike pour pouvoir corriger du fractionnement de masse dû à la mesure sur MC-ICP-MS. Le Tl dont les isotopes ont des masses proches de celles du Pb et dont le rapport isotopique $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ est stable et connu (2.3871) est classiquement utilisé (Thirlwall, 2000). Nous diluons donc notre Pb dans de l' HNO_3 0.05N avec du Tl à 5 ppb.

L'isotope ^{204}Hg peut interférer sur la mesure de la masse 204 du Pb. La correction sur la masse 204 est faite grâce à la mesure de la masse 202 qui est un autre isotope du Hg (aucun autre élément n'interfère sur cette masse là). Le rapport $^{204}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$ étant constant et connu nous pouvons calculer le pic d'intensité du ^{204}Hg et corriger la valeur mesurée sur le ^{204}Pb . Cette correction est toutefois minime, les pics d'intensité mesurés sur le Mercure sont toujours très faibles.

Le standard NBS981 a été mesuré 30 fois sur deux périodes d'analyses. Les valeurs moyennes obtenues sont montrées dans le Tableau II.6. Les valeurs obtenues sur le standard sont inférieures à la valeur recommandée mais sont globalement homogènes (Figure II.5). Nous appliquons la technique du standard bracketing avec les valeurs proposées par Galer et Abouchami (1998) pour le standard NBS981.

Date	Mars 2007	Mai 2007
NBS981	30 ppb	30 ppb
n	23	7
Intensité Pb (V)	7.1	5.6
Sensibilité (V/ppm)	238	188
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ moyen	36.6940	36.6831
2σ	0.0056	0.0043
2 RSD ppm	153	116
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ moyen	15.4895	15.4862
2σ	0.0023	0.0018
2 RSD ppm	148	115
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ moyen	36.6940	36.6831
2σ	0.0056	0.0043
2 RSD ppm	153	116

Tableau II.6: Conditions de mesures du Pb.

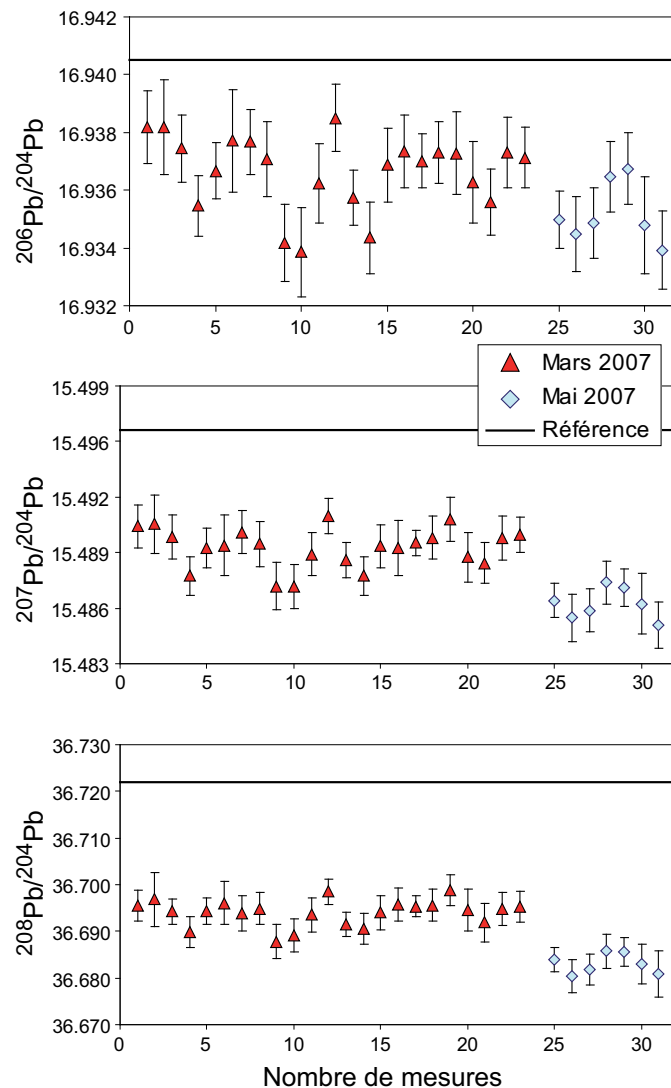


Figure II.5: Valeurs obtenues sur le standard NBS981 lors des deux sessions d'analyses. La valeur de références est celle de Galer et Abouchami (1998).

Une autre solution de standard NBS981 a été mesurée cinq fois en tant qu'échantillon inconnu afin de vérifier la qualité des données. Les moyennes obtenues des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ sont respectivement de 16,939, 15,496 et 36,720. La différence avec les valeurs recommandées par Galer et Abouchami (1998) sont inférieure à 0,011% pour les trois rapports isotopiques du Pb. Cette vérification permet une première validation de la méthode utilisée.

Problèmes rencontrés lors de la mesure du Plomb

Lors de la première séance de mesure d'isotopes du Plomb sur MC-ICP-MS tous les échantillons ont pu être mesurés mais certaines mesures ont été remises en question. En effet certains rapports isotopiques sortaient du champ des valeurs 'normales' et ont été mesurés deux fois lors de cette même session (Figure II.6). Les deux mesures d'une seule et même solution montrent des différences allant jusqu'à 9% ! Pourtant toutes ces mesures présentent de bonnes erreurs machine et des pics d'intensité tout à fait suffisants pour obtenir, en théorie, une bonne mesure isotopique.

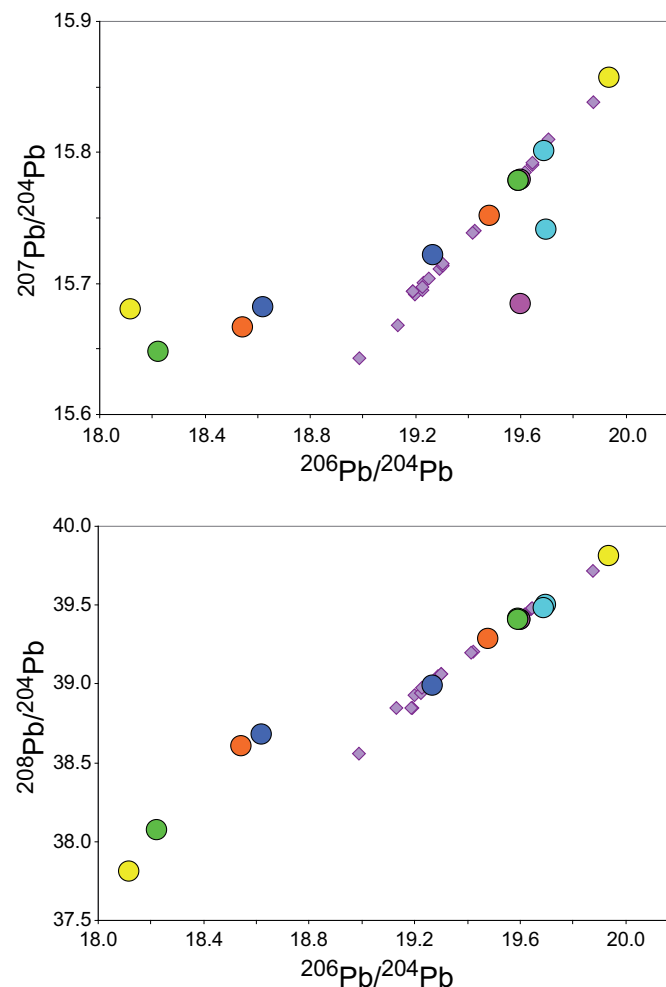


Figure II.6: Diagrammes d'isotopes du Pb de la première séance de mesures. Certaines mesures sortent du champ de valeurs normales pour les laves d'arc. Des couples de mesures effectuées sur la même solution sont nettement différents: il y a un problème d'acquisition de données.

J'ai donc voulu vérifier ces mesures sur de nouvelles solutions d'échantillons : une autre chimie séparative a été menée. Lors de la deuxième session de mesure sur MC-ICP-MS l'inexactitude des données hors champ a été prouvée puisque les dupliqués ne différaient pas des rerun de la première séance de mesure de plus de 0.057%. Il est possible qu'une contamination liée aux tubes qui servent à la centrifugation des solutions juste avant leur passage sur MC-ICP-MS ait eu lieu pour certains échantillons. Alors les mesures hors champ et qui n'ont pas été retrouvées lors de la deuxième session de mesures sont considérées comme mauvaises et ne seront pas prises en compte lors de cette étude.

V.5. Mesures sur TIMS

Principes du TIMS

Les mesures de rapports isotopiques du Strontium ont été réalisées à Brest sur un spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS), Triton T1 de Thermoquest-Finnigan. C'est le principe d'introduction de l'échantillon qui diffère dans un TIMS par rapport à un MC-ICP-MS. Ici, l'échantillon est placé, à l'état solide, sur un filament dont la nature et la géométrie dépend de l'élément étudié. Ce filament est porté à haute température sous vide ce qui permet l'évaporation et l'ionisation de l'échantillon. Un fractionnement de masse a lieu lors de l'ionisation de l'échantillon car les isotopes légers sont plus facilement ionisés que les isotopes les plus lourds. Ce fractionnement évolue lors de l'acquisition de la donnée, à mesure que l'élément analysé est consommé. Une correction du fractionnement de masse à l'aide d'un rapport isotopique stable est donc ici aussi nécessaire.

Mesures du Strontium

Afin que la totalité du Strontium ne s'ionise pas trop rapidement lors de la mesure (qui dure environ 1 heure) il faut tout d'abord déposer sur un filament de Tungstène une microgoutte de Fluorure de Tantale (TaF) qui servira à inhiber l'évaporation du Sr. Cette solution est d'abord évaporée grâce à un courant électrique qui chauffe le filament et est ensuite oxydée en augmentant l'ampérage (afin de créer TaO qui servira d'inhibiteur). Le Sr est ensuite mis en solution dans 1µl de HCl et est déposé sur le filament de Tungstène. Le rapport stable utilisé pour la correction du fractionnement de masse est $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ dont le rapport naturel est 0.1194. La présence potentielle de ^{87}Rb induit une erreur sur la mesure de l'isotope ^{87}Sr . Nous mesurons donc également le pic ^{85}Rb car le rapport $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ est stable et connu et nous pouvons effectuer les corrections nécessaires pour éliminer les interférences sur la mesure du ^{87}Sr .

Deux séances de mesures ont été effectuées lors desquelles nous avons mesuré le standard NBS987 13 fois. Les valeurs moyennes obtenues sur le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du standard sont montrées dans le Tableau II.7. Les valeurs obtenues sur le standard NBS987 (Figure II.7) sont en accord avec les valeurs publiées dans la littérature (Davidson, 1986; Carpentier et al., Soumis).

Date	Avril 2008	Juin 2008
NBS981	500 ng	500 ng
n	10	3
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ moyen	0.710255	0.710258
2 sigma	0.000010	négligeable
2 RSD ppm	15	-

Tableau II.7: Récapitulatif des conditions de mesures du Sr.

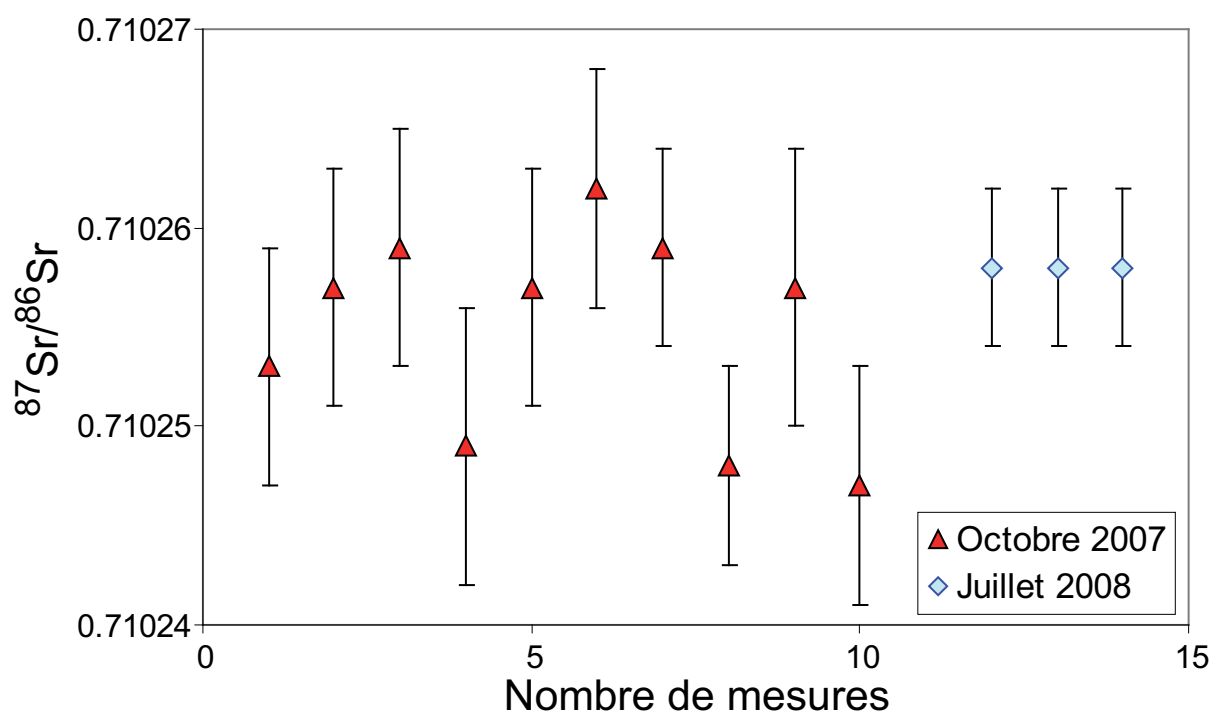


Figure II.7: Valeurs obtenues sur le standard NBS987 lors des deux sessions d'analyses.

V.6. Vérification des données

La reproductibilité des données isotopiques est estimée à travers la mesure de dupliqué de chimie (un échantillon subit deux fois toute la procédure à partir de la dissolution jusqu'à la mesure du spectromètre de masse) et de répliqué (une même solution est mesurée deux fois sur spectromètre de masse).

Plomb

13 dupliqués et 7 répliqués ont été effectués pour les isotopes du Pb (Figure II.8). La différence maximale observée sur les dupliqués est de 0.5‰ pour les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et de 0.6‰ pour le rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Sur les répliqués la différence est inférieure à 0.2‰ pour les trois rapports du Pb.

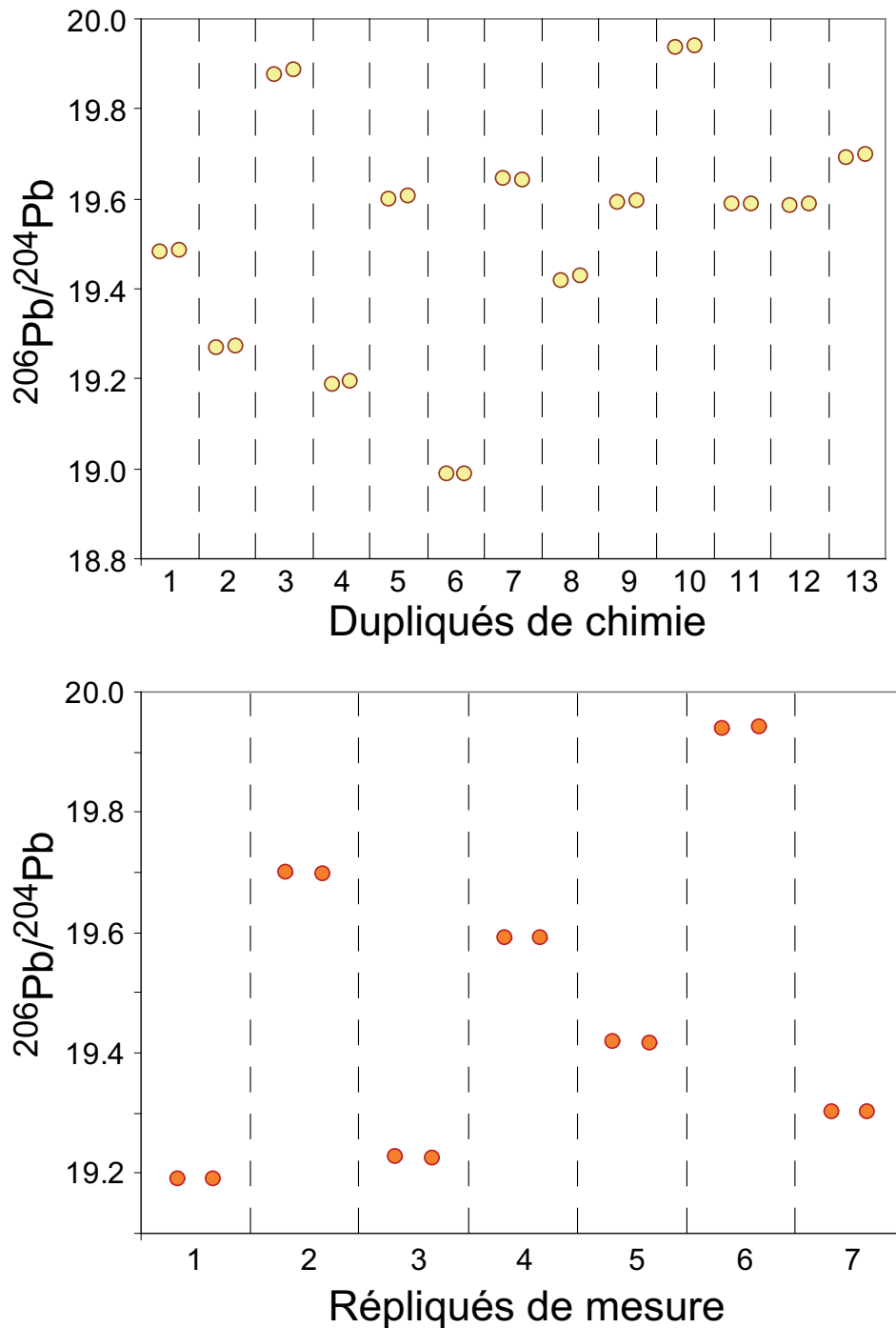


Figure II.8: Dupliqués de chimie et répliqués de machine sur les mesures du Pb. L'erreur machine est inférieure à la taille des points. La différence observée entre deux analyses du même échantillon est négligeable par rapport à la variabilité de l'ensemble des données.

Néodyme

8 dupliqués et 4 répliqués ont été effectués pour les isotopes du Nd (Figure II.9). La différence maximale observée sur le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour les dupliqués est de 0.07‰. Quant aux répliqués, ils diffèrent d'un maximum de 0.03‰ sur le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

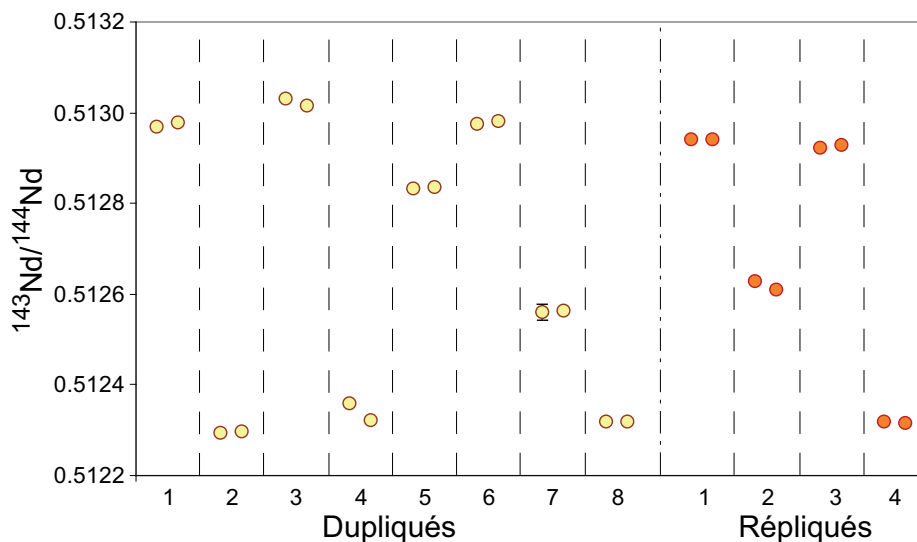


Figure II.9: Dupliqués de chimie et répliqués de machine sur les mesures du Nd. L'erreur machine est inférieure ou égale à la taille des points. La différence observée entre deux analyses du même échantillon est négligeable par rapport à la variabilité de l'ensemble des données.

Hafnium

2 dupliqués et 1 répliqué ont été effectués pour les isotopes de l'Hf (Figure II.10). La différence maximale observée sur le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ est de 0.07‰.

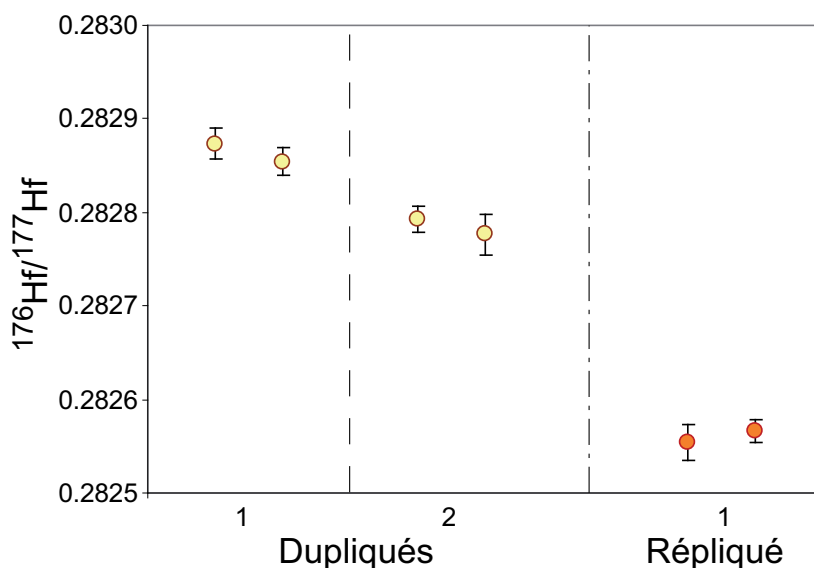


Figure II.10: Dupliqués de chimie et répliqués de machine sur les mesures de l'Hf. L'erreur machine est figurée par les barres d'erreur. La différence observée entre deux analyses du même échantillon est du même ordre de grandeur que l'erreur machine.

Strontium

2 dupliqués et 3 répliqués ont été effectués pour les isotopes du Sr (Figure II.11). La différence maximale observée sur le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est de 0.05‰.

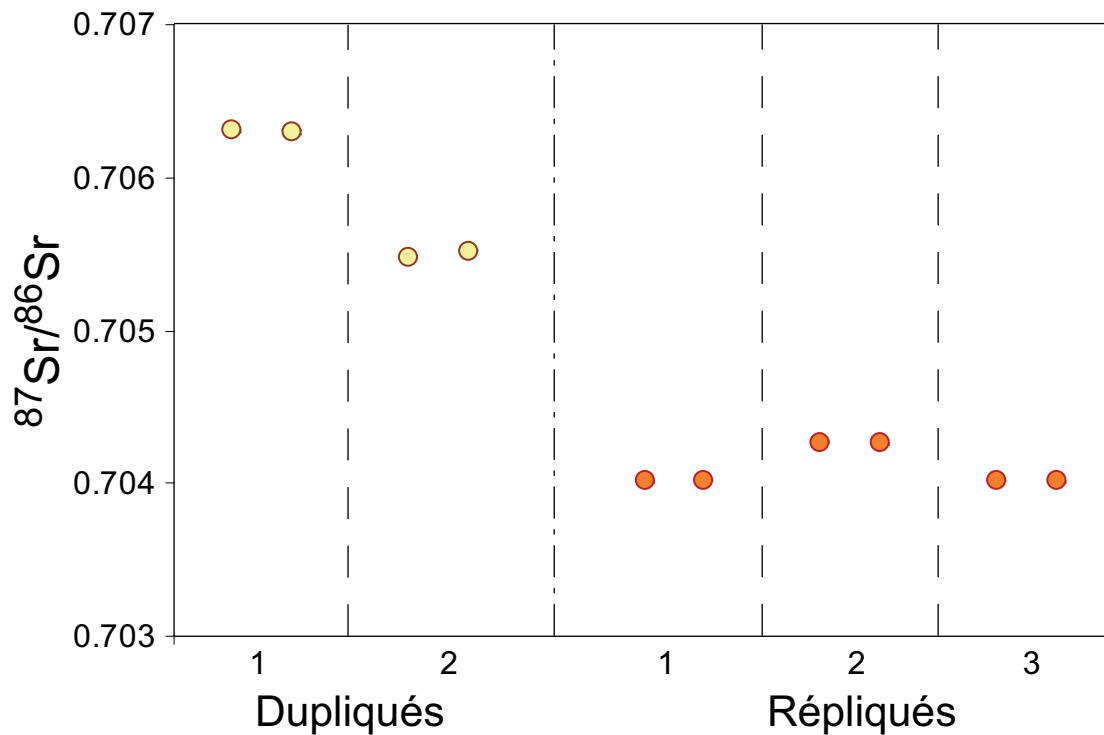


Figure II.11: Dupliqués de chimie et répliqués de machine sur les mesures de l'Hf. L'erreur machine est inférieure à la taille des points. La différence observée entre deux analyses du même échantillon est négligeable par rapport à la variabilité de l'ensemble des données.

Chapitre III :

RESULTATS

L'étude présentée dans ce manuscrit vise à décrire l'évolution temporelle de la composition chimique et isotopique des laves martiniquaises. Afin d'avoir de bonnes contraintes sur l'âge des laves étudiées, nous avons donc travaillé en étroite collaboration avec Aurélie Germa et Xavier Quidelleur, spécialistes de la datation K-Ar à l'Université Orsay - Paris XI. Ainsi, une grande partie de nos laves sont datées de manière précise (Germa, 2008). Les laves qui n'ont pas été datées par Aurélie ont été contraintes temporellement en extrapolant les datations faites par Aurélie à l'ensemble d'une formation définie dans la carte géologique par Westercamp et al. (1989) ou en utilisant les âges données dans la carte géologique. Dans ce chapitre, je présente l'échantillonnage des différentes phases volcaniques et leurs caractéristiques pétrologiques et je décris rapidement les caractéristiques chimiques et isotopiques des laves martiniquaises. Par souci de cohérence, les mêmes symboles seront utilisés pour chacune des grandes phases volcaniques (Figure III.1). Les laves de l'arc ancien seront symbolisées par des cercles, les laves de l'arc intermédiaire par des losanges et les laves de l'arc récent par des triangles. Lorsqu'il sera nécessaire de distinguer les différents épisodes volcaniques, j'utiliserai un dégradé de couleurs marron pour les phases de l'arc ancien, bleu pour les laves de l'arc intermédiaire et vert pour les laves de l'arc récent, avec la couleur la plus sombre représentant la phase la plus ancienne (Figure III.1).

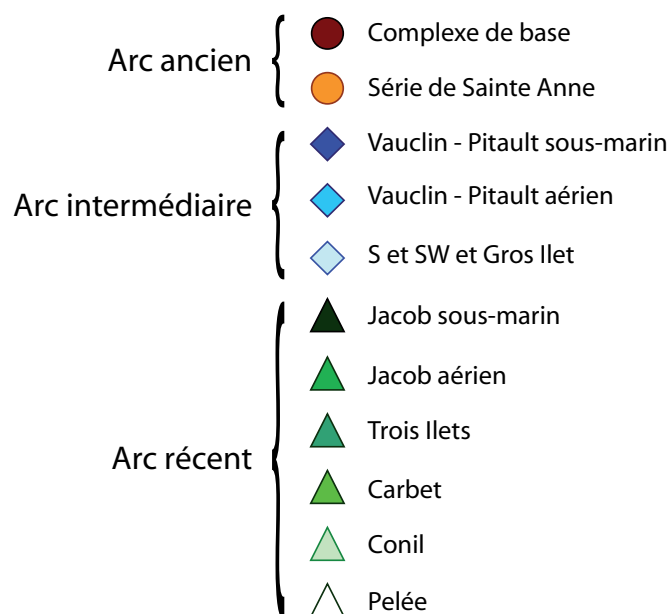


Figure III.1: Code utilisé pour représenter les différentes phases et épisodes volcaniques.

Lors de ses travaux de thèse portant sur la datation des laves martiniquaises, Aurélie Germa a réalisé une synthèse de la carte géologique établie par Westercamp et al. (1989) afin de la rendre utilisable sous des logiciels de Système d'Information Géographiques. La carte géologique

vectorielle géoréférencée, superposée à la carte topographique IGN et au Modèle Numérique de Terrain a permis à Aurélie de réaliser une étude géomorphologique dont le but était de reconstruire les édifices volcaniques de la Martinique et de calculer des volumes de matériel produits. C'est cette carte géologique synthétisée qui sera utilisée pour visualiser les différentes phases volcaniques ainsi que la localisation de nos échantillons.

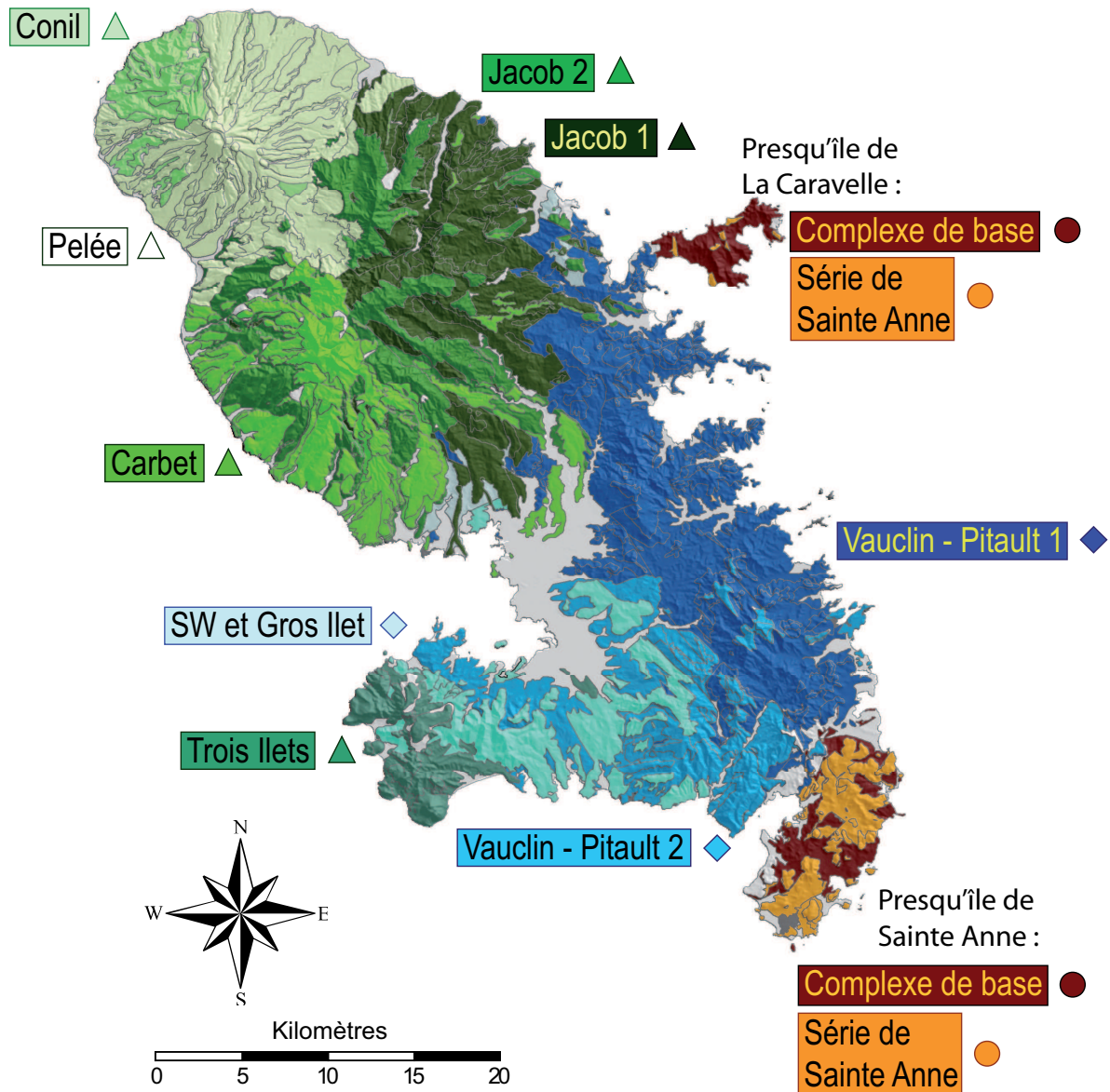


Figure III.2: Carte géologique de la Martinique d'après Westercamp et al. (1989) et synthétisée par Aurélie Germa.

I. Echantillonnage et étude pétrologique

L'échantillonnage en Martinique présente deux défis majeurs : la végétation dense qui limite le nombre d'affleurement et le climat tropical qui accélère l'altération des phases volcaniques. Nous nous sommes basés sur la carte géologique de Westercamp et al. (1989) pour obtenir l'échantillonnage le plus représentatif possible des phases volcaniques présentes en Martinique. Les coordonnées géographiques du lieu de prélèvement des échantillons sont données dans l'annexe « éléments majeurs, éléments traces et rapports isotopiques ». Le Tableau III.1 est un récapitulatif des observations pétrographiques réalisées à partir de nos échantillons. Les caractéristiques présentées sont :

- **Le type** : indique la nature des roches déterminée grâce aux teneurs en silice et en éléments alcalins des laves selon la classification de Le Bas et al. (1991). Bas : basalte ; BA : basalte andésitique ; And : andésite ; Dac : dacite ; Rhy : rhyolite.
- **L'altération** : indique si l'échantillon présente des micro-fractures ou des minéraux altérés.
- **La texture** : porphyrique (P), aphyrique (A), fluidale (F) ou vesiculée (V)
- **Le pourcentage de phénocristaux**
- **Le type de phénocristaux** : plagioclase (Pl), clinopyroxène (Cpx), orthopyroxène (Opx), oxyde (Ox), olivine (Ol), amphibole (Amph), biotite (Bt) et quartz (Qz).
- **La nature de la matrice**

Ces observations pétrologiques vont servir, dans un premier temps, à caractériser les différentes phases volcaniques.

Echantillons	Type	Altération	Texture	% vol.	Phénocristaux								Matrice	
					Pl	Cpx	Opx	Ox	OI	Amph	Bt	Qz		
07MT82	BA	x	P	40	xxx	xx	x	x	xx (alt)					verre + pl
07MT113	And	xx	P	50	xxxx	x (alt)	x (alt)	x						pl + ox
07MT115	And	x	P	50	xxx	xx	x	x						verre
06MT68	Bas	x	P	50	xxxx	xx	x	x	xx (alt)					pl + px+ ol
07MT78	BA	x	P	30	xxx	xx		x	xx (alt)					pl + px + ol + ox
06MT66	Rhy		A	10	x									verre +pl
06MT67	Dac	x	A	7	x									microlithique
07MT83	Rhy	x	A	10	x									microlithique
07MT80	Bas	xx	P	60	xxx	xx	x	x	xx (alt)					verre + pl + px
07MT79	And		A	1	x	x								microlithique
07MT81	BA		P	50	xxxx	xx	xx	x						verre + pl
06MT53	And		P	30	xxx	xx	xx	x						verre + pl
07MT114	And		P	60	xxx	xx	x	x						verre + pl
06MT54	BA		P	50	xxx	xx	xx	x						verre + pl + px
06MT73	Dac	x	P	10	xx			x						microlithique
06MT70	BA		P. V.	20	xxx	x		x						microlithique
07MT104	BA		F	5	xx	x								pl + px
07MT116	Bas		P	50				x						pl + px + ox
07MT103	Dac	x	F	10	xx	x		x						microlithique
07MT95	Bas		A	5	xx	x		x						pl + px + ox
07MT108	Bas		P	60	xxxx			x	x (alt)					pl + px + ox
06MT64	Bas		A. F.	1	x									pl + px + ox
07MT96	Bas		A	5	xx	x			x (alt)					pl + ox + verre
07MT98	And	xx	P	20	xx	x		x						pl + ox
06MT63	And		A	5	xx	x	x							microlithique
07MT110	BA		P	10	xxx	xx		x	x (alt)					mélange magma
07MT111	BA		A	0										verre + pl
07MT97	And	x	P	5	x	x		x						pl + ox + verre
07MT105	Bas		P	40	xxx			x						pl + ol + verre
06MT69	Bas		A	1	x									pl + ox + ol
07MT86	And		P	30	xxx	xx	x	x						verre
07MT89	And		P	40	xxx	x	xx	x						verre
06MT71	Bas		P	30	x			x	x (alt)					pl + ol + px
07MT94	BA		A	3		x								verre + pl
06MT74	And		A	0										verre + pl
07MT90	BA		P	60	xxx	x	xx	x						verre + pl
07MT75	And		P	40	xxx	x	xx	x						verre + pl
06MT65	And		P	40	xxx	xx	xx	x						verre + pl
07MT85	And		P	50	xxx	xx	xx	x						verre + pl
07MT84	Bas		P	15	xxxx	xx		x	xx (alt)					microlithique
07MT93	And		P	60	xxx	xx	xx	x						verre + pl
07MT76	And		P	50	xxx	xx	xx	x						verre
06MT60	And		P	50	xxx	xx	x	x						verre
07MT91	BA		P	50	xxx	x	x	x						verre + pl
07MT92	BA		P. V.	50	xxx	xx	xx	x						verre + pl
06MT72	Dac		P	50	xx			x			x	xx		verre + pl
06MT32	Bas	x	P	5	xxx	x		x	x (alt)					pl + ol + px
06MT23	BA		P	30	xxx	x		xx						pl + px
07MT117	Bas	xx	P. V.	50	xxx	x		x	x					pl + ox
06MT39	Bas	xx	P. V.	40	xx			x						verre + ox + pl
07MT106	Bas	x	P	40	xxx	x		x	x (alt)					verre + ox + pl
07MT112	Bas	x	P	25	xxx	x		x	xx (alt)					verre + ox + pl + ol
06MT33	Bas		P	5	xx	x		x						verre + ox + pl + px
07MT107	BA		P	15	xxx	x		x						verre + ox + pl
06MT22	Bas		P	25	xxx			x						verre + ox + pl
06MT34	BA		P	40	xxx	x		x						ox + pl
06MT35	BA	x	P	30	xxx			x	x (alt)					pl + ox + px

Tableau III.1: Description pétrologique des échantillons prélevés en Martinique. Le type, l'altération, la texture, le pourcentage et le type de phénocristaux ainsi que la nature de la matrice sont reportés. Le nombre de croix indique l'importance de l'altération ou de la phase minéralogique.

Echantillons	Type	Alteration	Texture	% vol.	Phénocristaux								Matrice	
					Pl	Cpx	Opx	Ox	Ol	Amph	Bt	Qz		
06MT30	BA	xx	P	30	xxx	xx	x	x						pl + verre
06MT29	And	xx	P	40	xxx	xx		x						pl + verre
06MT20	BA	xx	P	50	xxx			x						pl + verre
06MT13	And	xx	P	30	xxx	xx	xx	x						pl + verre
06MT13b	And		P	30	xxx	x	xx	x						pl + verre
06MT12	BA	xx	P	40	xxx	xx	x	x						pl + verre
06MT08	And		A	5	x	x								verre
07MT120	And		A	5	x	x	x							verre
06MT25	And		P	50	xxx	xx	xx	x						pl + verre
06MT10	And		P. V.	30	xxx	x	xx	x						pl + verre
06MT15	And		P	40	xxx	xx	xx	x						pl + verre
07MT118	And		P	50	xxx	xx	xx	x						pl + verre
06MT04	And		P	40	xxx	xx	xx	x						pl + verre
06MT38	And		P	40	xxx	xx	xx	x						pl + verre
07MT101	And		P	40	xxx	xx	x	x						pl + verre
06MT19	And		P	40	xxx	xx	xx	x						pl + verre
06MT24	And		P	40	xxx	xx	xx	x						pl + verre
06MT01	And		P	40	xxx	x	x	x						pl + verre
06MT16	BA		P	50	xxx	xx	xx	x						pl + verre
06MT17	And		P	50	xxx	x	x	x						pl + verre + px
06MT31	And		P	40	xxx	xx	xx	x						pl + verre
07MT99	And		P	40	xxx	xx	xx	x						pl + verre
06MT14	And		P	40	xxx	xx	xx	x						pl + verre + px
06MT62	BA		P	50	xxx	xx	x	x						verre + pl
06MT55	And		P	60	xxx	x	xx	x						verre + pl
07MT88	And		P	40	xxx	x	xx	x					x	verre + pl
06MT61	BA		P	30	xx	xx		x	x					microlithique
06MT57	And		P. V.	30	xxx			x		xx				verre
07MT87	And		P	60	xxx			x		xx	xx			verre + pl
06MT58	BA		P	15	xx	xx		x	x				x	verre + pl + px
06MT59	And		P	30	xxx	xx		x					x	mélange magma
06MT56	And		P. V.	30	xxx	x	x	xx		x			x	verre + pl + ox
07MT77	And		P	30	xxx		x	x		x			x	verre + pl
IAR	Bas		P	60	xx	x		x	xx					pl + pl + px
06MT36	Dac		P	50	xxx	x	xx	x		x			xx	verre + pl
06MT21	And		P	40	xxx	x	xx	x		x			x	verre + pl
06MT06	And		P	30	xxx	x	xx	x		x			x	verre + pl
07MT123	And		P	30	xxx	xx	x	x		x			x	mélange magma
04MT07	And		P	40	xxx	xx	x	x		x				verre + pl
07MT122	And		P	40	xxx		x	x		x			x	mélange magma
ALMA	And		P	30	xxx	x	x	x		x	xx	xx		verre + pl
04MT02	And		P	40	xxx	x	x	x		x	xx	xx		mélange magma
06MT37	BA		P	30	xxx	x	x	x		x	xx	xx		verre + pl
07MT102	And		P	40	xxx	x	x	x		x	xx	xx		verre + pl
07MT119	And		P	30	xxx	x	x	x		x	xx	xx		verre + pl
07MT121	And		P	30	xxx	x	x	x	x		x	xx	x	verre + pl
06MT28	And		P	40	xxx	x	x	x		xx				verre + pl
06MT27	And		P	60	xxx	x	xx	x		xx	xx			verre + pl
06MT42a	And		P	40	xxx	x	x	x						verre + pl
06MT42b	And		P	30	xxx	x	x	x						verre + pl
06MT41	And		P	50	xxx	x	x	x		x		x		verre + pl
06MT43	And	x	P	30	xxx	x	x	x		xx				verre + pl
06MT18	And		P	30	xxx	x	x	x		xx				verre + pl
06MT44	And	x	P	40	xxx	x	x	x		x	xx			verre + pl
06MT48	And		P	50	xxx	x	x	x		xx		x		verre + pl
06MT45	And		P	40	xxx	xx	x	x		x		x		verre + pl
06MT47	And		P	50	xxx	x	x	x		xx				verre + pl
06MT46	And	x	P	40	xxx	x	x	x		xx				verre + pl
06MT40	And		P	30	xxx	x	xx	x		xx		x		verre + pl
06MT52	And		P. V.	30	xxx	x	x							verre + pl
06MT51	And		P. V.	40	xxx	x	x							verre + pl
06MT50	And		P	50	xxx	x	x							verre + pl

Tableau III.1 (suite)

I.1. L'arc ancien (de 25 à 20 Ma)

L'activité volcanique ancienne affleure sur les presqu'îles de Sainte Anne et de la Caravelle (Figure III.3).

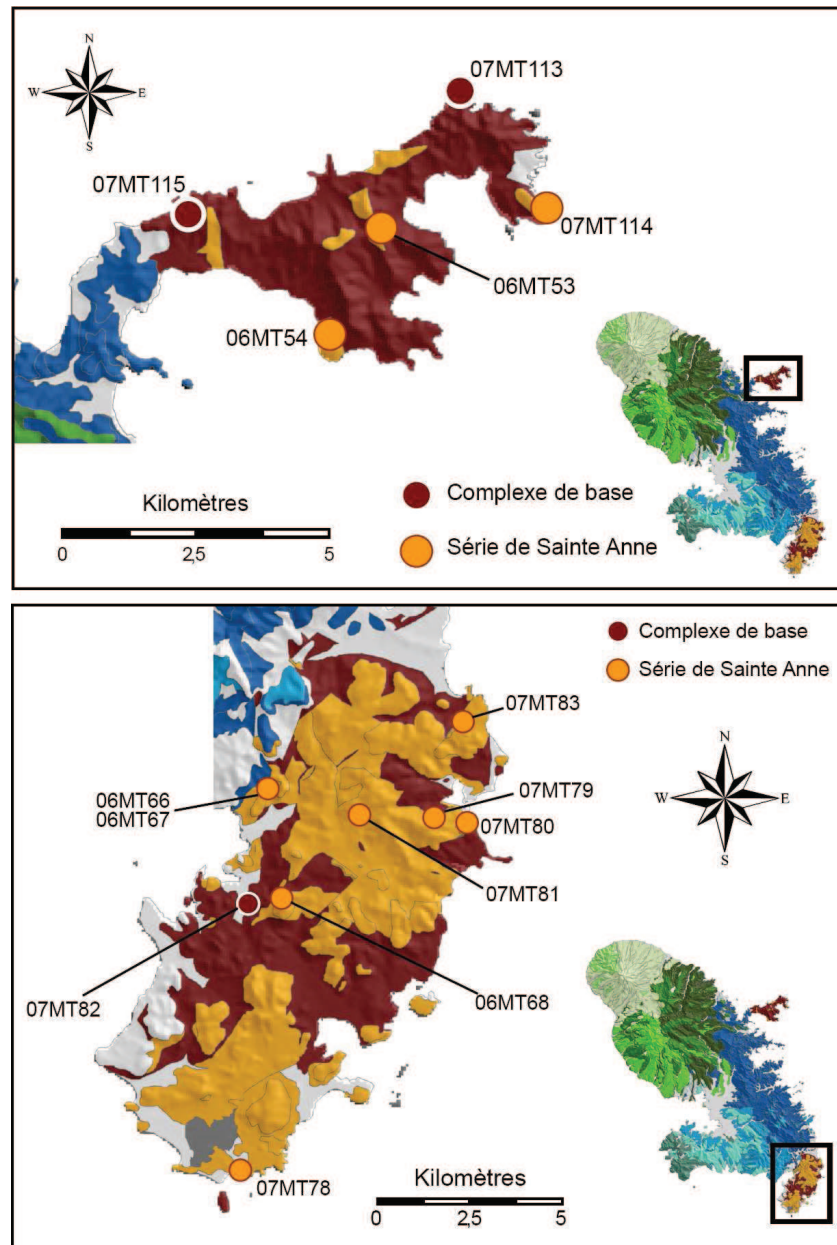


Figure III.3: Cartes géologiques synthétiques des presqu'îles de la Caravelle et de Sainte Anne (Westerkamp et al., 1989) et localisation du lieu de prélèvement de nos échantillons.

L'arc ancien est constitué de deux phases volcaniques : le complexe de base et la série de Sainte Anne. Les laves du complexe de base forment des coulées massives, fracturées et altérées. Les roches sont sombres et porphyriques (Tableau III.1). Le plagioclase est largement dominant aussi bien en phénocristaux qu'en microlithes dans la matrice. Clinopyroxènes, orthopyroxènes, oxydes et olivines altérées sont aussi présents, en plus faible proportion (Figure III.4).

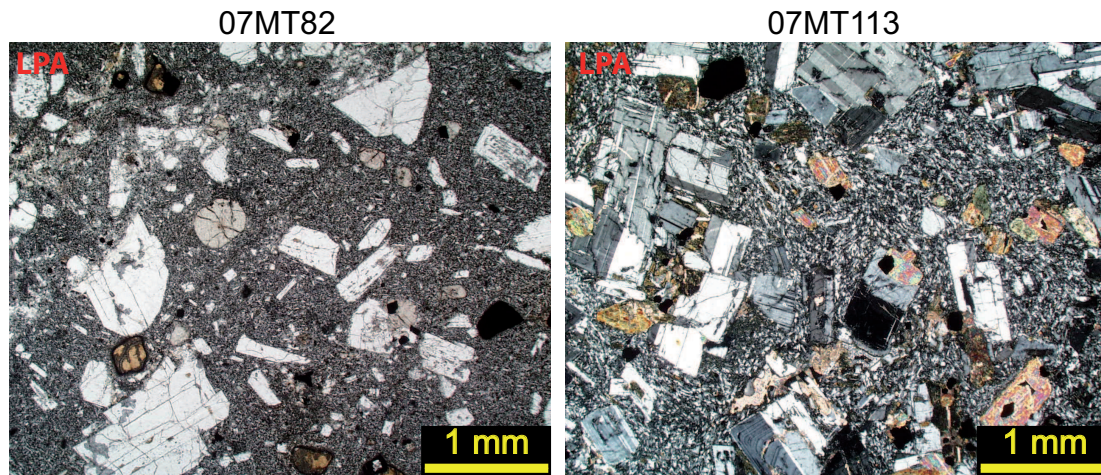


Figure III.4: Photos de lames minces du complexe de base. L'échantillon 07MT82 est un basalte andésitique à pl, cpx, opx, ox et ol et l'échantillon 07MT113 est une andésite à pl, cpx, opx et ox.

La série de Sainte Anne est formée de petits volcans de type strombolien tels que le Piton Crève-Cœur (Figure III.5). Cette série est plus diversifiée que le complexe de base. Nos échantillons varient des basaltes porphyriques à pl, cpx, opx, ox et ol aux rhyolites riches en plagioclase (Figure III.5). Des dikes de nature dacitique et à texture aphyrique recourent les formations de la série de Sainte Anne.

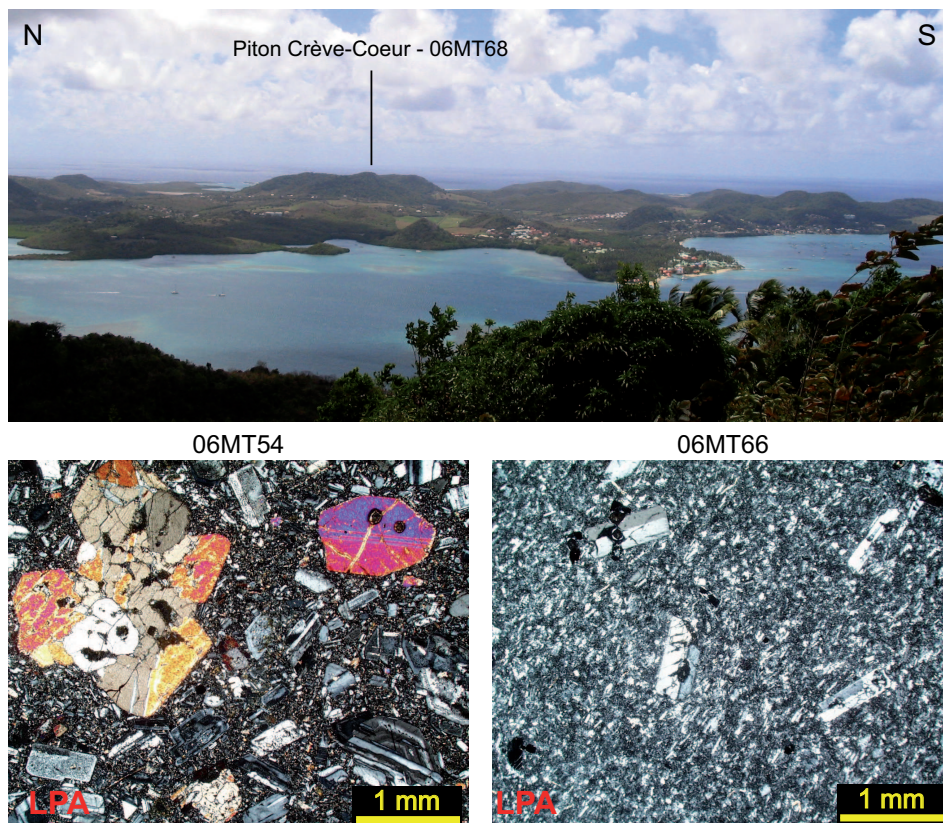


Figure III.5: Photos de la péninsule de Sainte Anne et de lames minces en Lumière Polarisée Analysée (LPA). L'échantillon 06MT54 est un basalte andésitique à pl, cpx, opx et ox et l'échantillon 06MT66 est une rhyolite peu porphyrique à pl.

I.2. L'arc intermédiaire

L'arc intermédiaire est constitué de plusieurs phases volcaniques qui peuvent être regroupées en trois grandes structures volcaniques : la chaîne Vauclin-Pitault sous-marine, la chaîne Vauclin-Pitault aérienne (Figure III.6) et le volcanisme de Gros Ilet et du S et SW martiniquais. La chaîne Vauclin – Pitault est en grande partie constituée de hyaloclastites que nous n'avons pas échantillonnée car ces faciès ne peuvent être datés avec la méthode K-Ar (Germa, 2008). Les laves sous-marines et aériennes de la Chaîne Vauclin - Pitault ont globalement le même aspect macroscopique. Ce sont des roches sombres, certaines sont porphyriques avec jusqu'à 60% de phénocristaux et d'autres sont aphyriques (Tableau III.1). Les coulées de laves peuvent être très épaisses avec des structures en prismes ou en coussins (Figure III.7). La minéralogie des laves aériennes ne diffère de celle des laves sous-marines que par la présence plus courante d'orthopyroxènes au sein de ces laves. Le plagioclase est la phase minéralogique principale, la plupart des roches contiennent des clinopyroxènes et des oxydes et certaines roches contiennent des orthopyroxènes ou des olivines (Figure III.8 et Figure III.9).

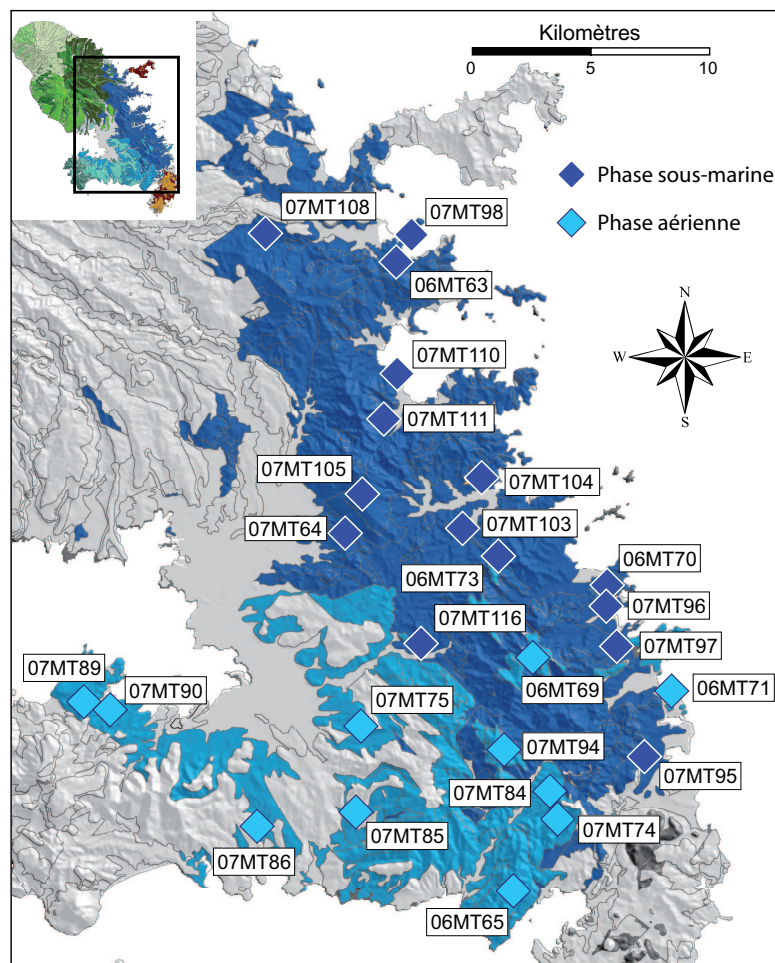


Figure III.6: Carte des phases sous-marine et aérienne de Vauclin - Pitault (Westercamp et al., 1989) et localisation du lieu de prélèvement de nos échantillons.



Figure III.7: Photos de basaltes en coussins et de coulée de lave massive de Vauclin - Pitault

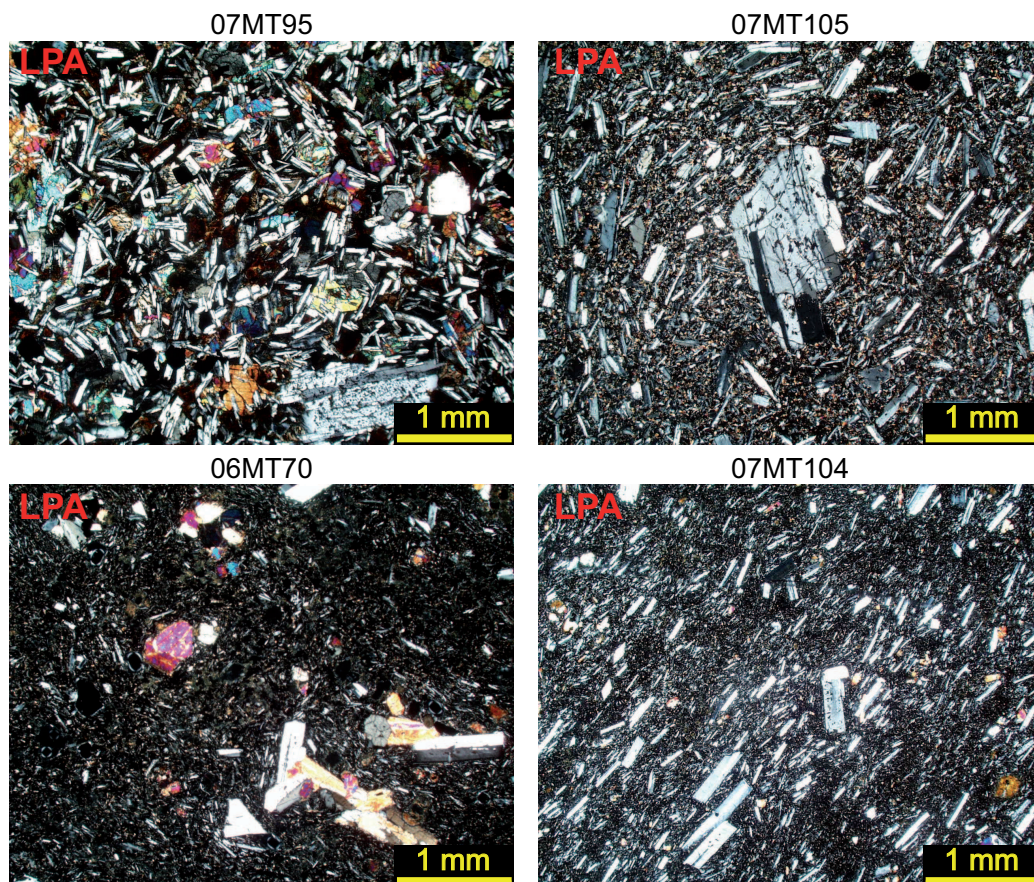


Figure III.8: Photos de lames minces en LPA de la phase sous-marine de Vauclin - Pitault. Les échantillons 07MT95 et 07MT105 sont des basaltes et les échantillons 06MT70 et 07MT104 sont des basaltes andésitiques. Les phases minéralogiques contenus dans ces échantillons sont le plagioclase, le clinopyroxène et les oxydes.



Figure III.9: Photos d'une coulée et de lames minces en LPA de laves de la phase aérienne de Vauclin-Pitault. L'échantillon 07MT85 est une andésite à pl, cpx, opx et ox; l'échantillon 06MT71 est une andésite à pl, ox et ol altérées et enfin l'échantillon 06MT74 est une andésite microlithique.

La troisième structure de l'arc intermédiaire est constituée des phases volcaniques S et SW martiniquais et Gros Ilet (Figure III.10). Les laves de la phase S et SW martiniquais sont toutes porphyriques avec approximativement 50% de phénocristaux de plagioclase, clinopyroxène, orthopyroxène et oxyde (Tableau III.1 et Figure III.11). La seule lave que nous avons échantillonnée de la phase Gros Ilet est une dacite à plagioclase, biotite et quartz (06MT72). Notre échantillon ne contient pas de minéraux de grenat (Figure III.11) pourtant caractéristique de la phase de Gros Ilet (Westercamp et al., 1989), mais le minéral est d'après Westercamp (1976) très dispersé dans les laves de Gros Ilets.

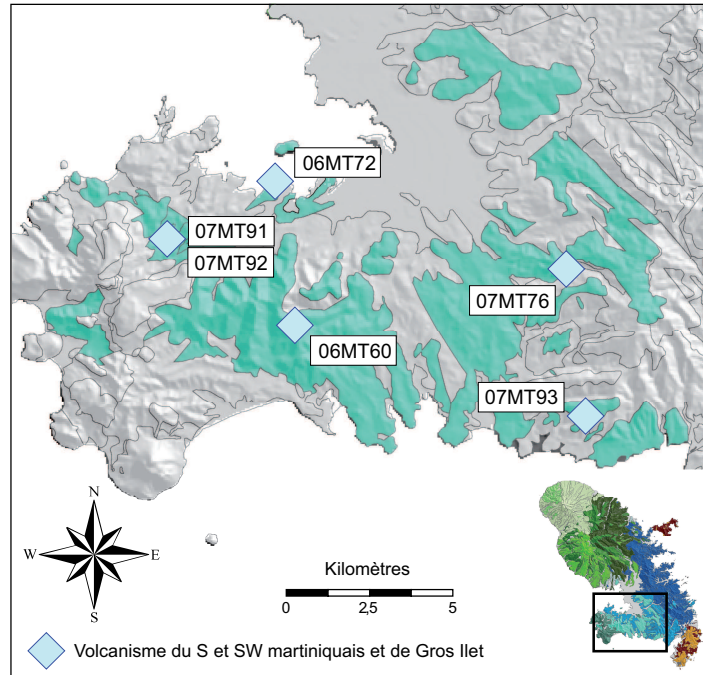


Figure III.10: Carte des phases volcaniques S et SW martiniquais et Gros Ilet d'après (Westercamp et al., 1989) et localisation de nos échantillons.

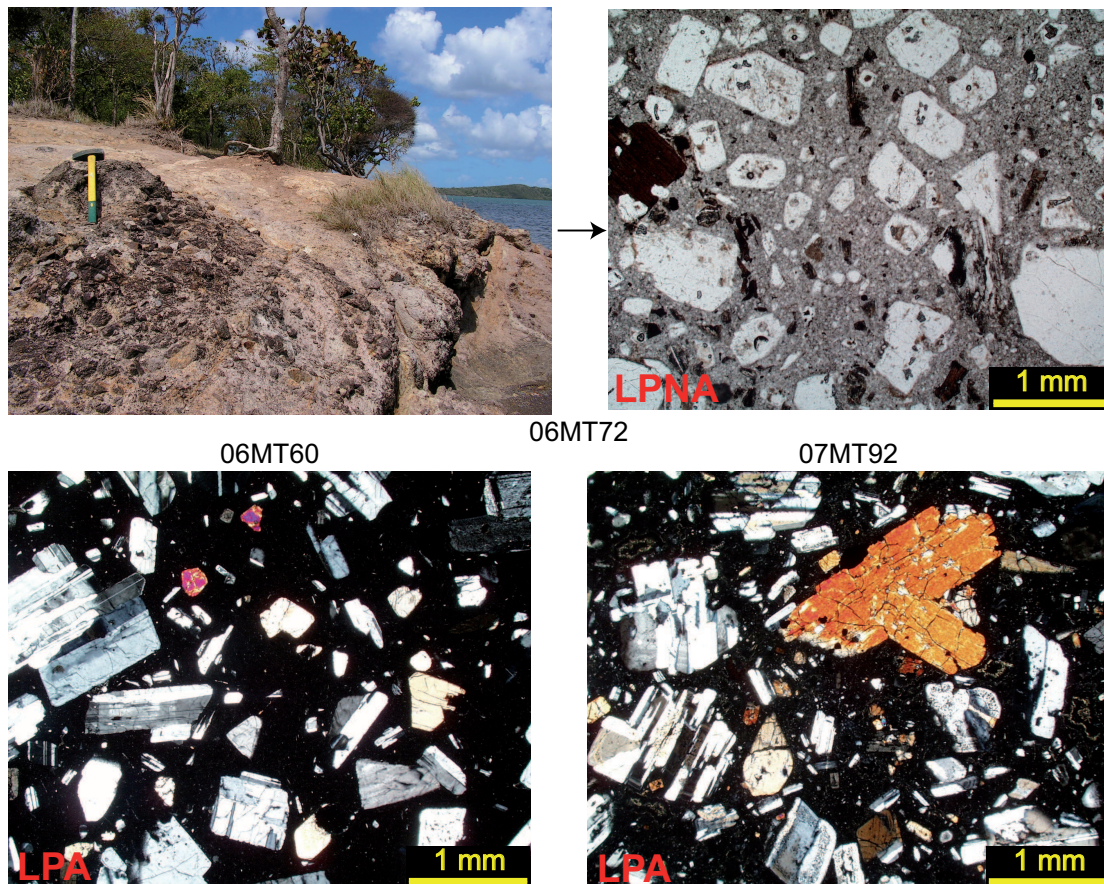


Figure III.11: Photos d'affleurement et de lames minces en Lumière Polarisée Non Analysée (LPNA) de notre échantillon de Gros Ilet (06MT72) et photos de lames minces de la phase S et SW martiniquais (06MT60 et 07MT92).

I.3. L'arc récent

L'arc récent est constitué de six grandes phases volcaniques : les phases Jacob sous-marines puis aériennes (Figure III.12), la phase de Trois Ilets et les édifices du Carbet, du Conil et de la Pelée. Les coulées de laves qui forment les phases sous-marine et aérienne de Jacob sont massives, parfois prismées, parfois altérées en pelures d'oignons (Figure III.13). Les laves de phase aérienne de Jacob sont globalement plus différenciées que les laves de la phase sous-marine. Pourtant, d'un point de vue macroscopique, les roches des deux phases sont très similaires. Ce sont des roches sombres et principalement porphyriques (Figure III.14). En lames minces, la phase aérienne se distingue de la phase sous-marine par la présence d'orthopyroxènes et l'absence d'olivines (Tableau III.1).

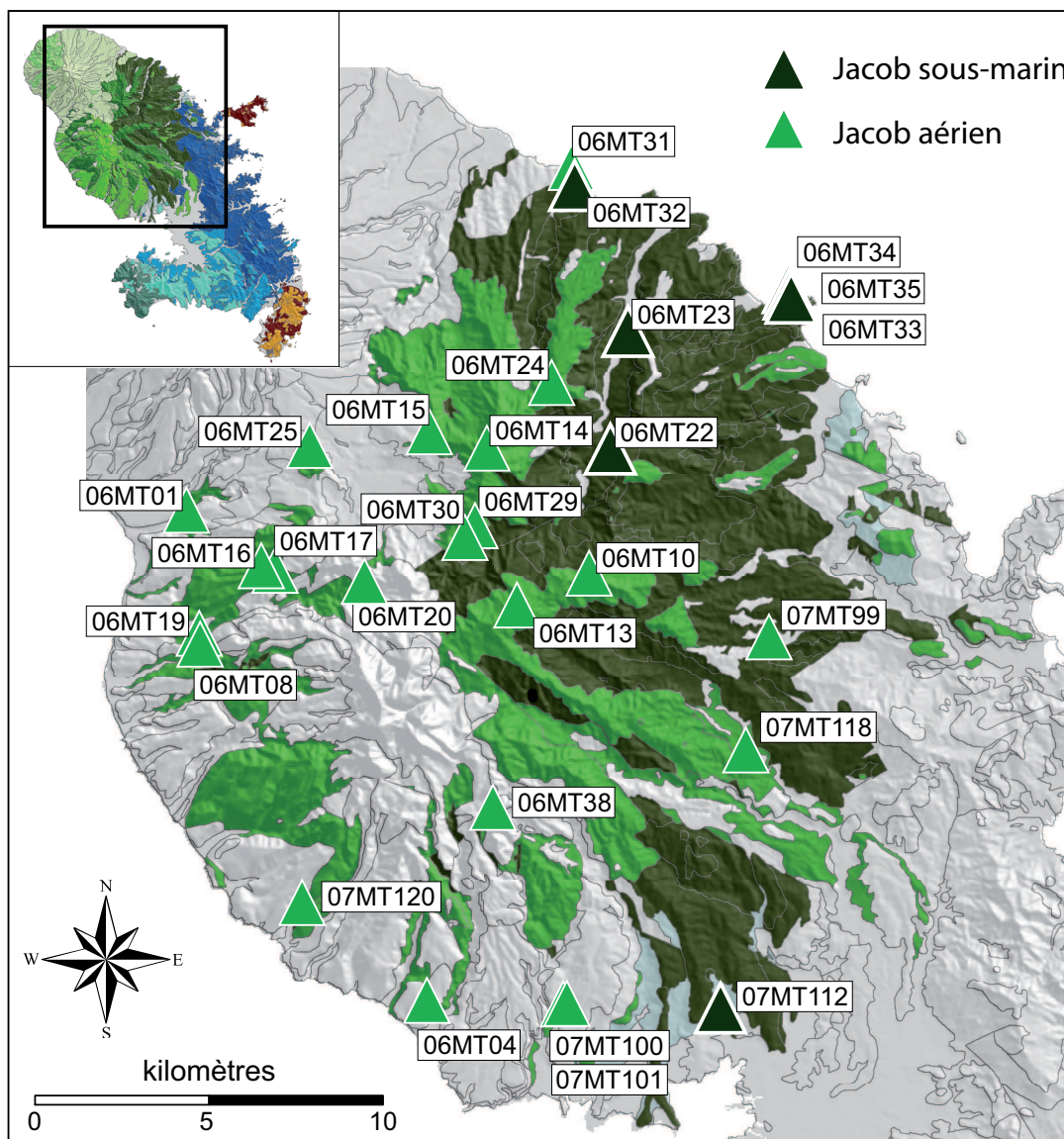


Figure III.12 : Carte des phases sous-marine et aérienne de Jacob d'après Westercamp et al. (1989) et localisation du lieu de prélèvement de nos échantillons.

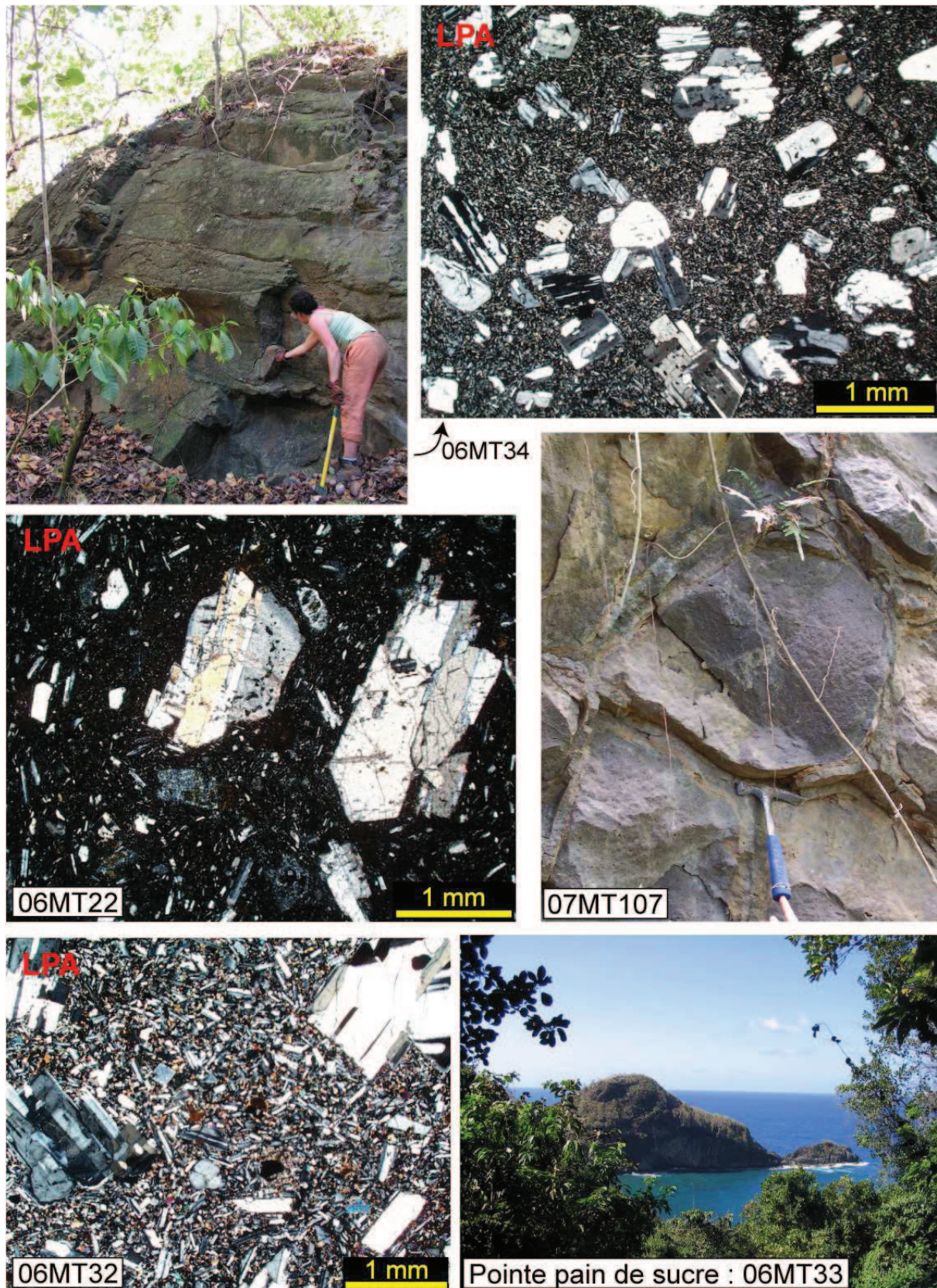


Figure III.13: Photos d'affleurements et de lames minces de laves de la phase sous-marine de Jacob.



Figure III.14: Photos d'affleurements et de lames minces des laves de la phase aérienne de Jacob.

Le volcanisme de la presqu'île des Trois Ilets (Figure III.15) est très hétérogène en terme de dynamisme éruptif et de nature pétrologique des laves. L'hétérogénéité des laves (Figure III.16) de cette phase ainsi que les nombreuses enclaves contenues dans les laves (Tableau III.1) ont été interprétées par Gourgaud et Gerbe (1990) et par Westercamp et al. (1989) comme des témoins de mélanges mécaniques entre laves de différentes compositions chimiques au sein de nombreuses petites chambres magmatiques superficielles différenciées et périodiquement réalimentées par des montées de magmas basaltiques.

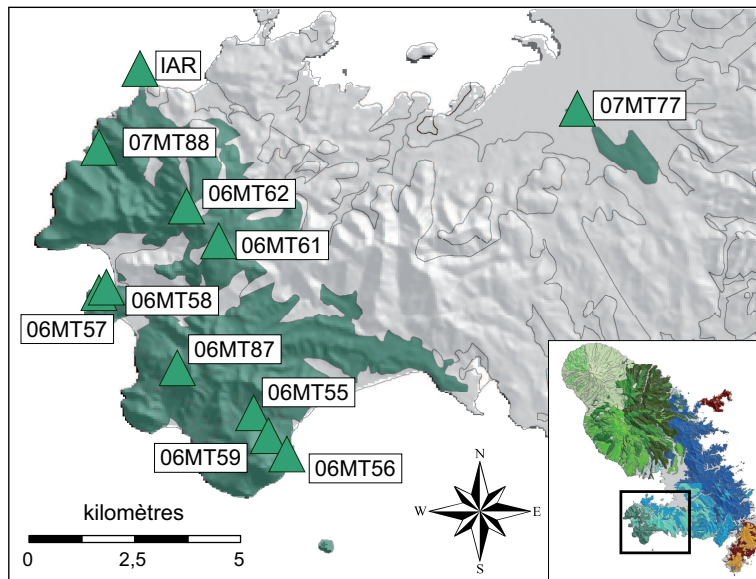


Figure III.15: Carte de la phase volcanique de trois Îlets d'après la carte géologique de Westercamp et al. (1989) et localisation du lieu de prélèvement de nos échantillons.

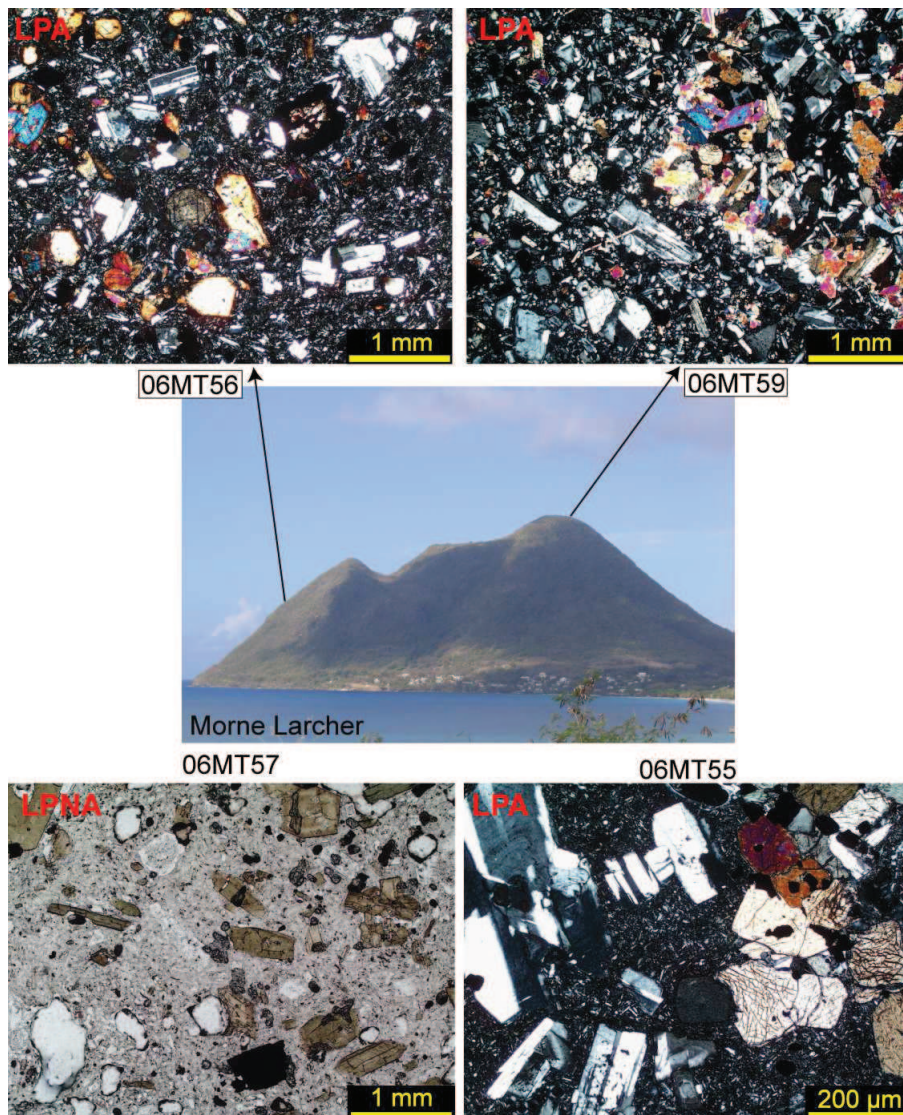


Figure III.16: Photos du Morne Larcher et de lames minces de la phase volcanique de Trois Îlets.

Le complexe volcanique des Carbets (Figure III.17) est notamment constitué d'imposants pitons d'andésites porphyriques claires (Figure III.18). L'assemblage minéralogique des échantillons de cette phase est constitué de pl, cpx, opx, ox, amph, qz et, uniquement pour les laves de la deuxième phase, de bt (Tableau III.1). Plusieurs laves contiennent des enclaves de laves plus basiques (07MT123, Figure III.19) et l'échantillon 07MT121 contient du quartz et des olivines (Figure III.19). Ces caractéristiques semblent confirmer les phénomènes de mélange décrits par Westercamp (1979).

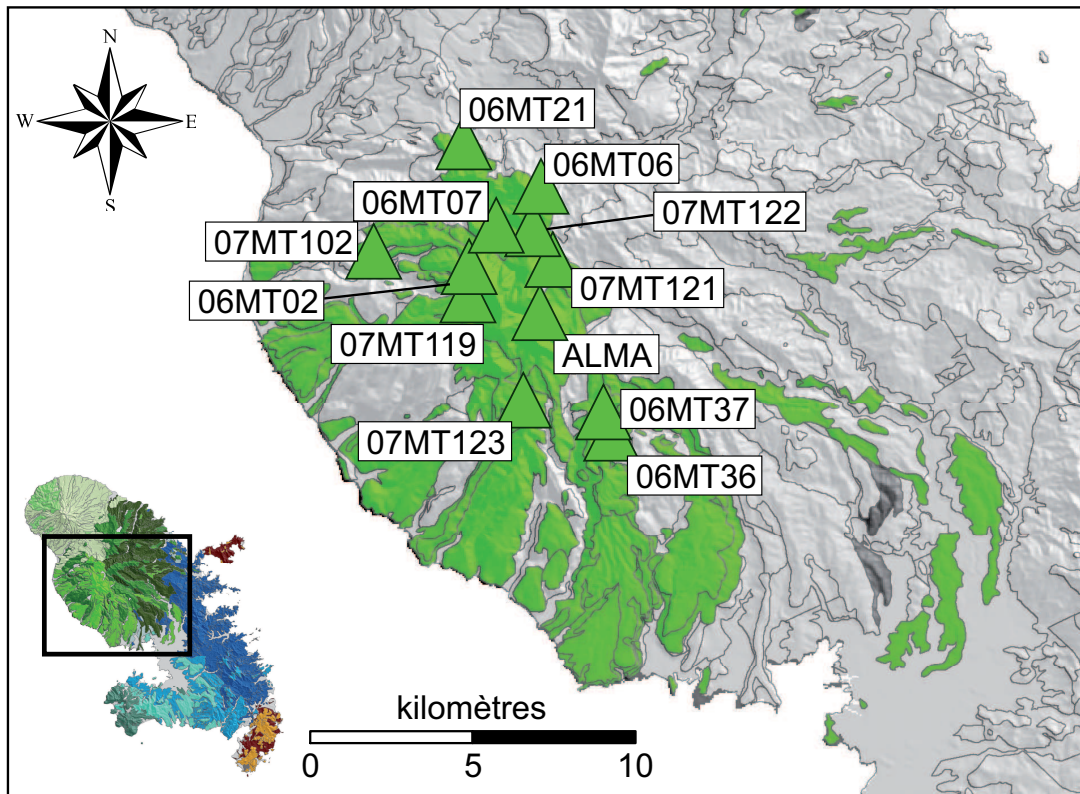


Figure III.1: Carte du massif du Carbet d'après Westercamp et al. (1989) et localisation du lieu de prélèvement de nos échantillons.

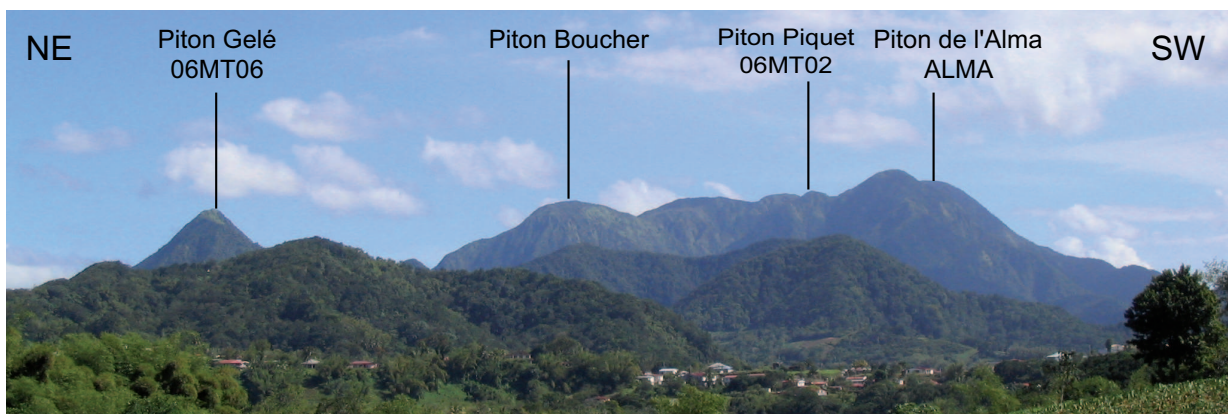


Figure III.2: Panorama des pitons du Carbet

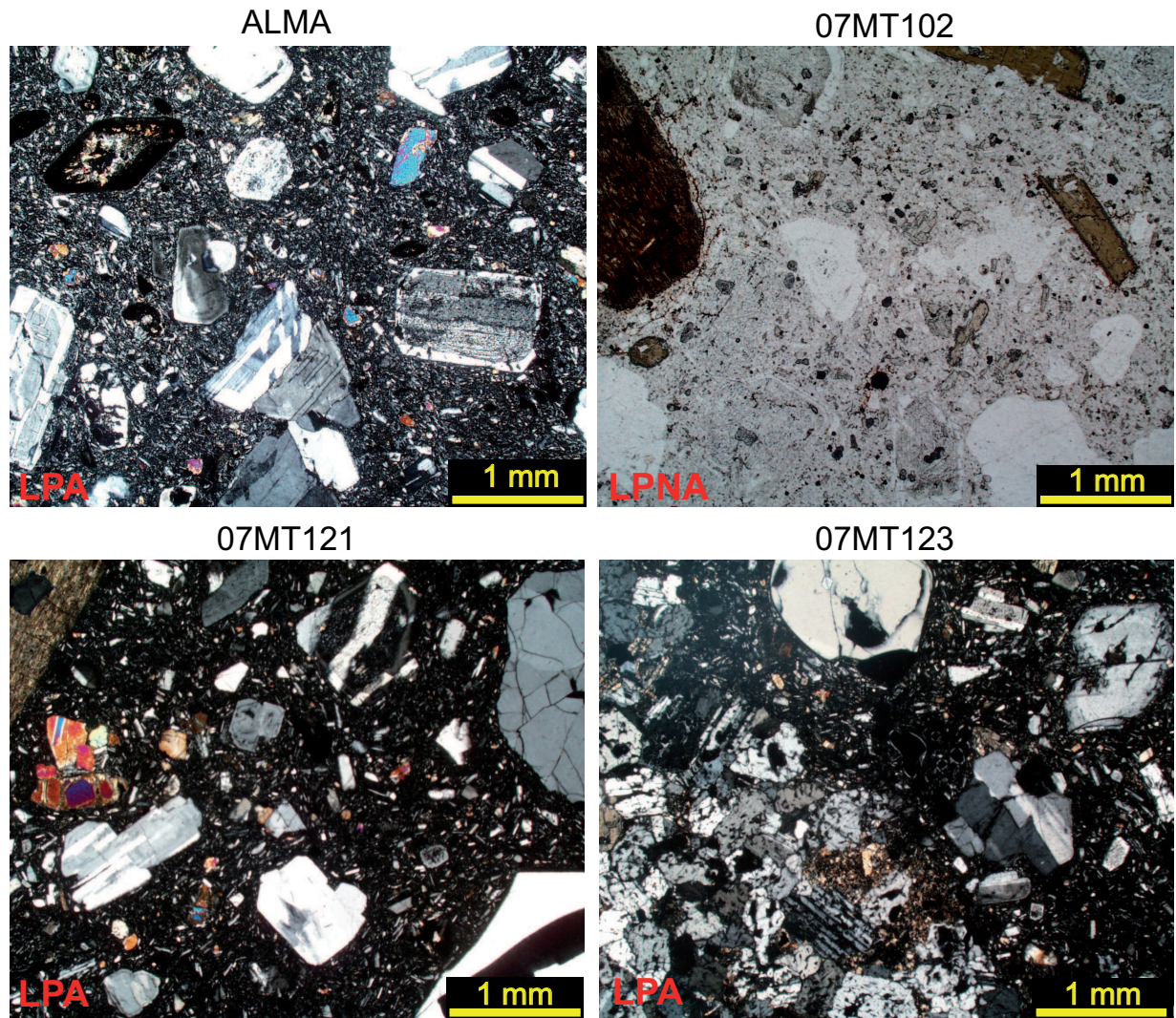


Figure III.3: Photo de lames minces de la phase volcanique des Carbet.

Le volcanisme du Mont Conil (Figure III.20) constitue le socle de la montagne Pelée. Les coulées de laves sont massives et constituées de roches porphyriques claires dont l'assemblage minéralogique est assez homogène : pl, cpx, opx, ox et parfois amph et bt (Tableau III.1 et Figure III.21).

Enfin, la Montagne Pelée (Figure III.20) est l'édifice volcanique actif de la Martinique. Nous n'avons échantillonné que trois laves de cette phase car la grande majorité des produits émis sont de type nuée ardentes, lahars, ponces ou scories, les coulées de laves sont donc peu nombreuses. Les échantillons 06MT51 et 06MT50 ont été prélevés sur les dômes édifiés lors des éruptions de 1902 et de 1929 respectivement. L'échantillon 06MT52 représente un épisode plus ancien affleurant au niveau du dôme de l'aïlaron. Les laves sont des andésites claires porphyriques à plagioclases, clinopyroxènes et orthopyroxènes (Figure III.22).

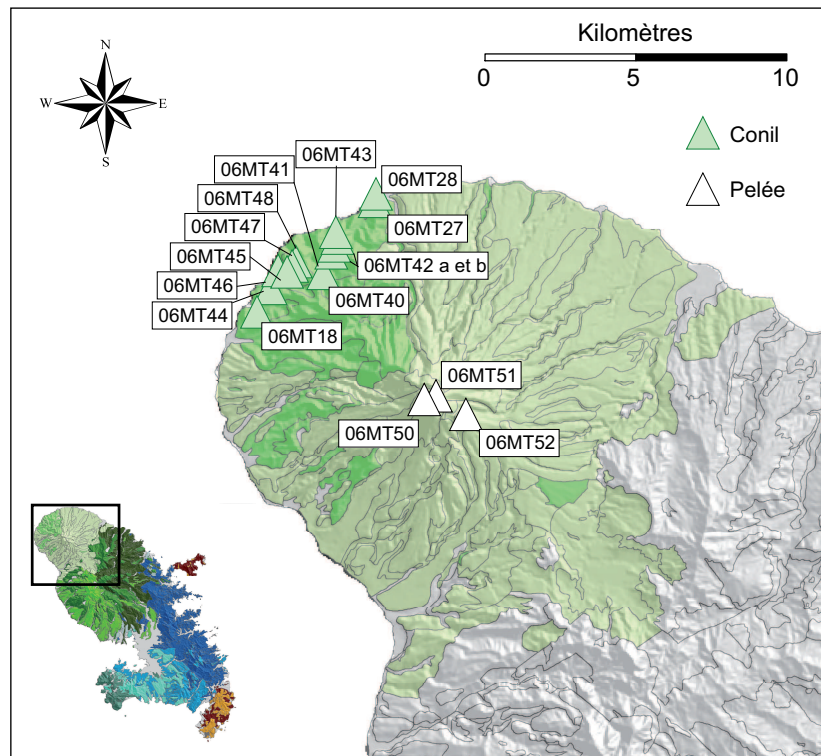


Figure III.20: Carte des massifs du Conil et de la Pelée d'après Westercamp et al. (1989) et localisation du lieu de prélèvement de nos échantillons.

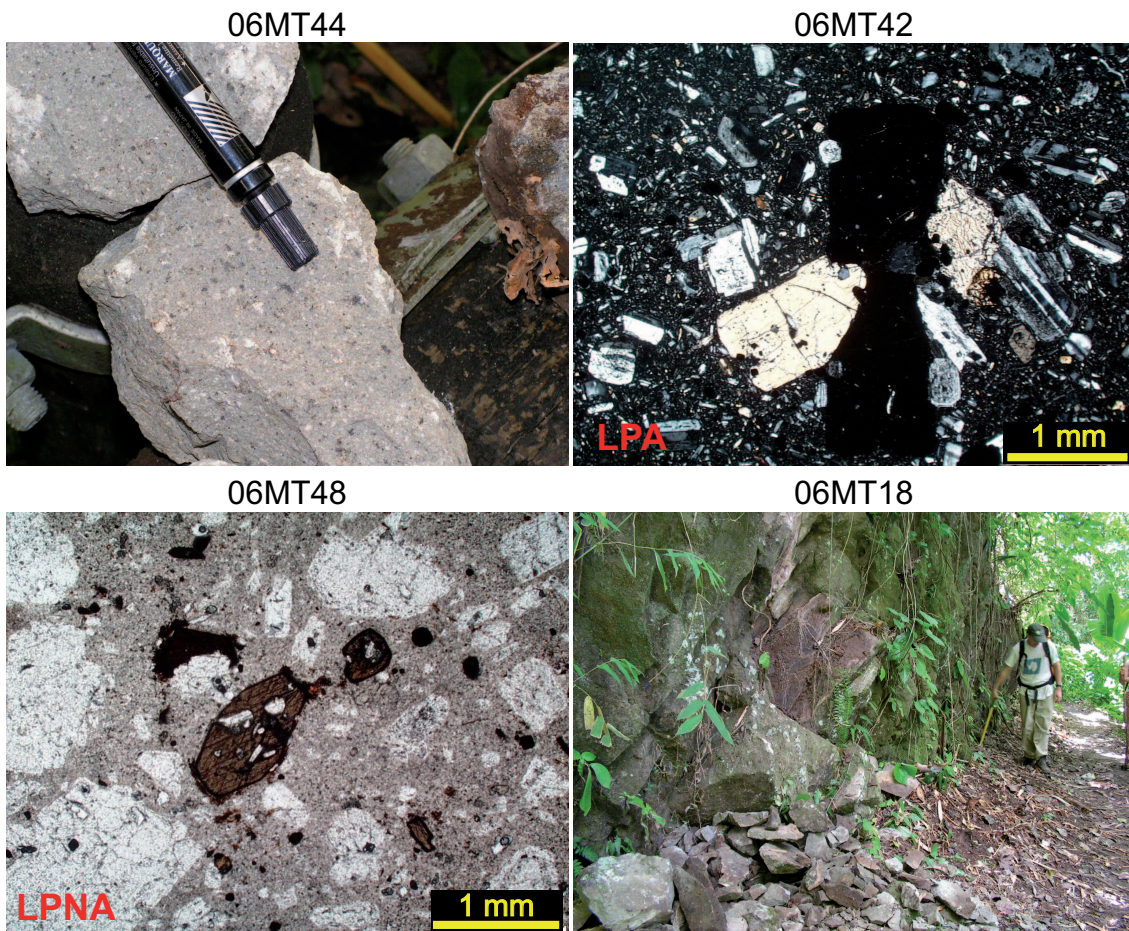


Figure III.21: Photos de roche, lames minces et affleurement de lave de la phase Conil.

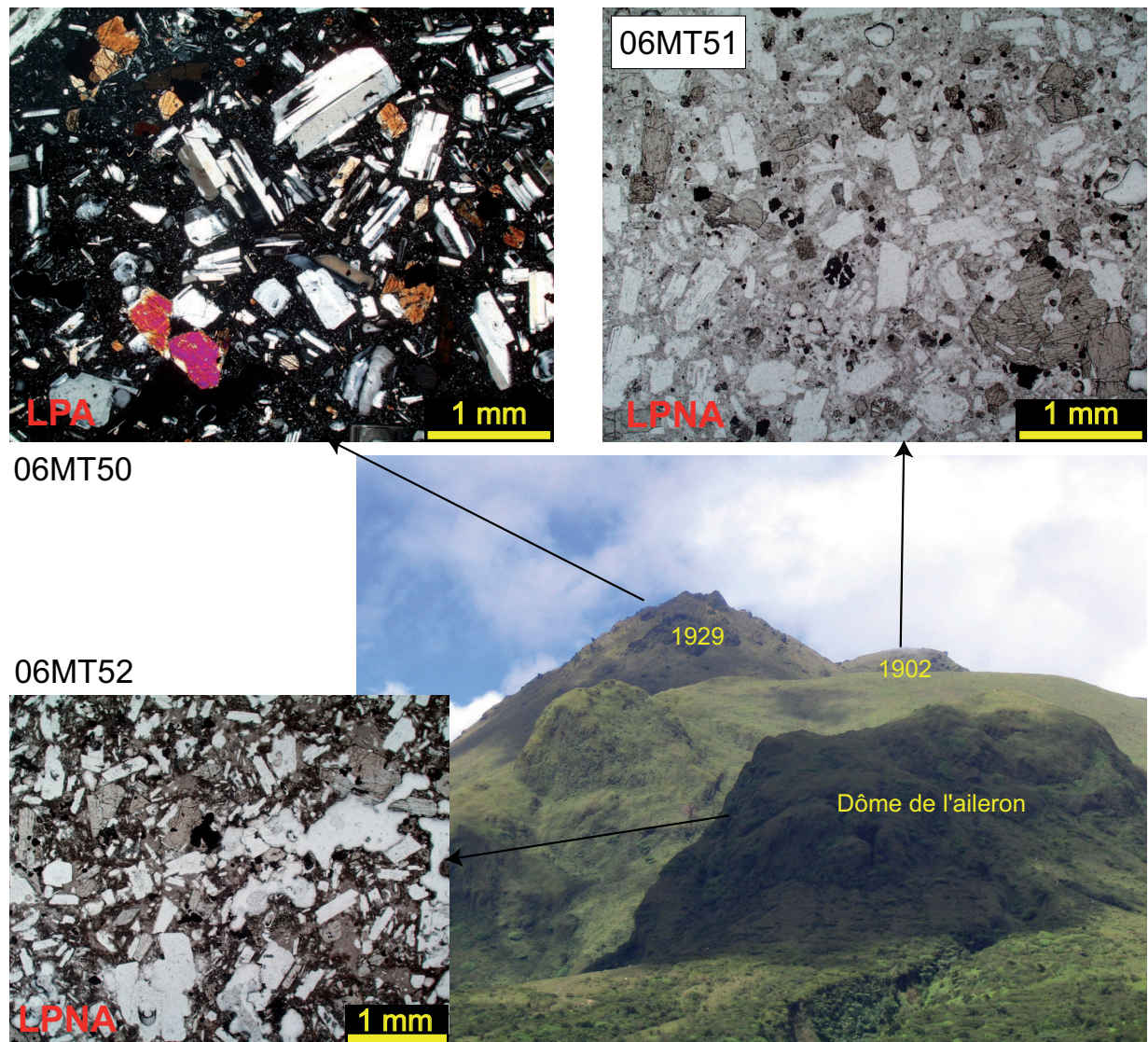


Figure III.22: Photo de la montagne Pelée et de lames minces de laves échantillonnées sur celle-ci.

I. Eléments Majeurs

Les compositions chimiques en éléments majeurs de nos échantillons sont données dans l'annexe « éléments majeurs, éléments traces et rapports isotopiques ». La teneur en SiO_2 de nos échantillons varie de 47 à 71 %, avec un pic de fréquence entre 58 et 60 % (Figure III.23). Les laves se trouvent dans le domaine sub-alcalin, ce sont en majorité des andésites et des andésites basiques mais basaltes, dacites et rhyolites sont également présents (Figure III.24).

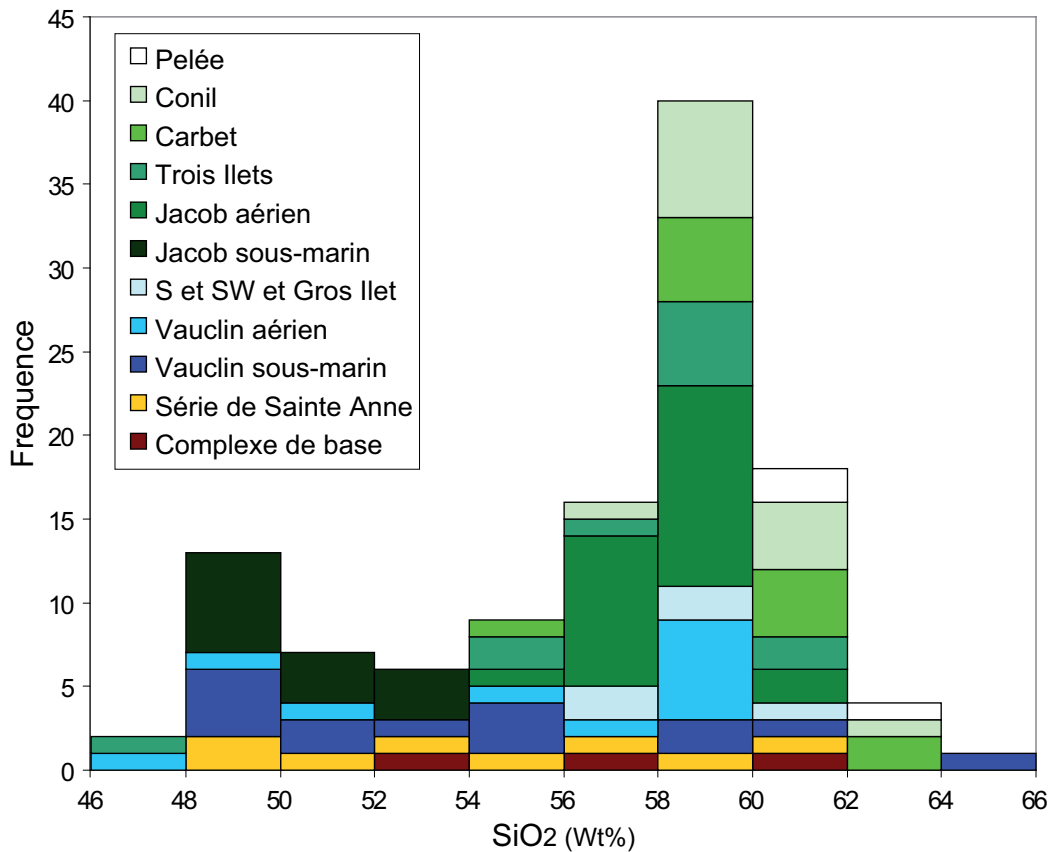


Figure III.23: Histogramme de fréquence de la teneur en SiO_2 des laves de la Martinique.

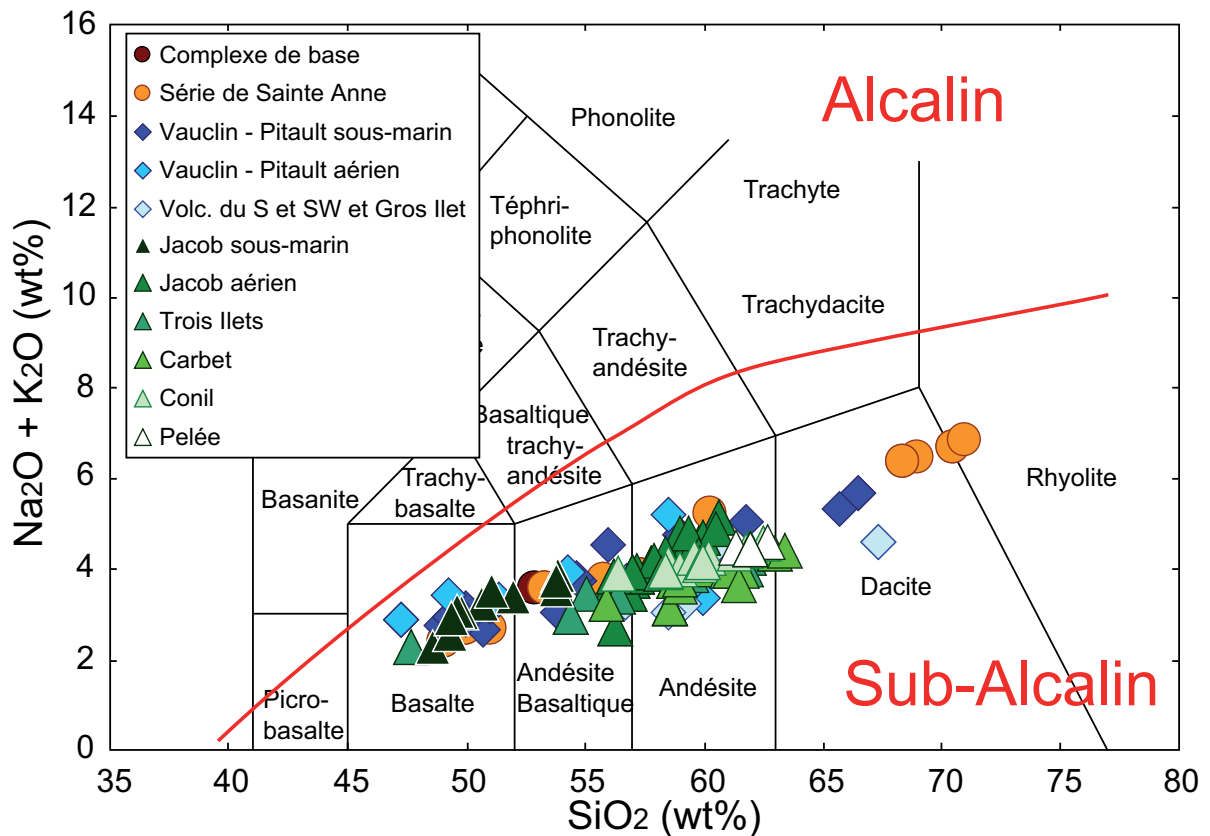


Figure III.24: Diagramme TAS selon Le Bas et al. (1991).

Certaines laves martiniquaises sont de nature tholéïtite et d'autres sont calco-alcalines (Figure III.25).

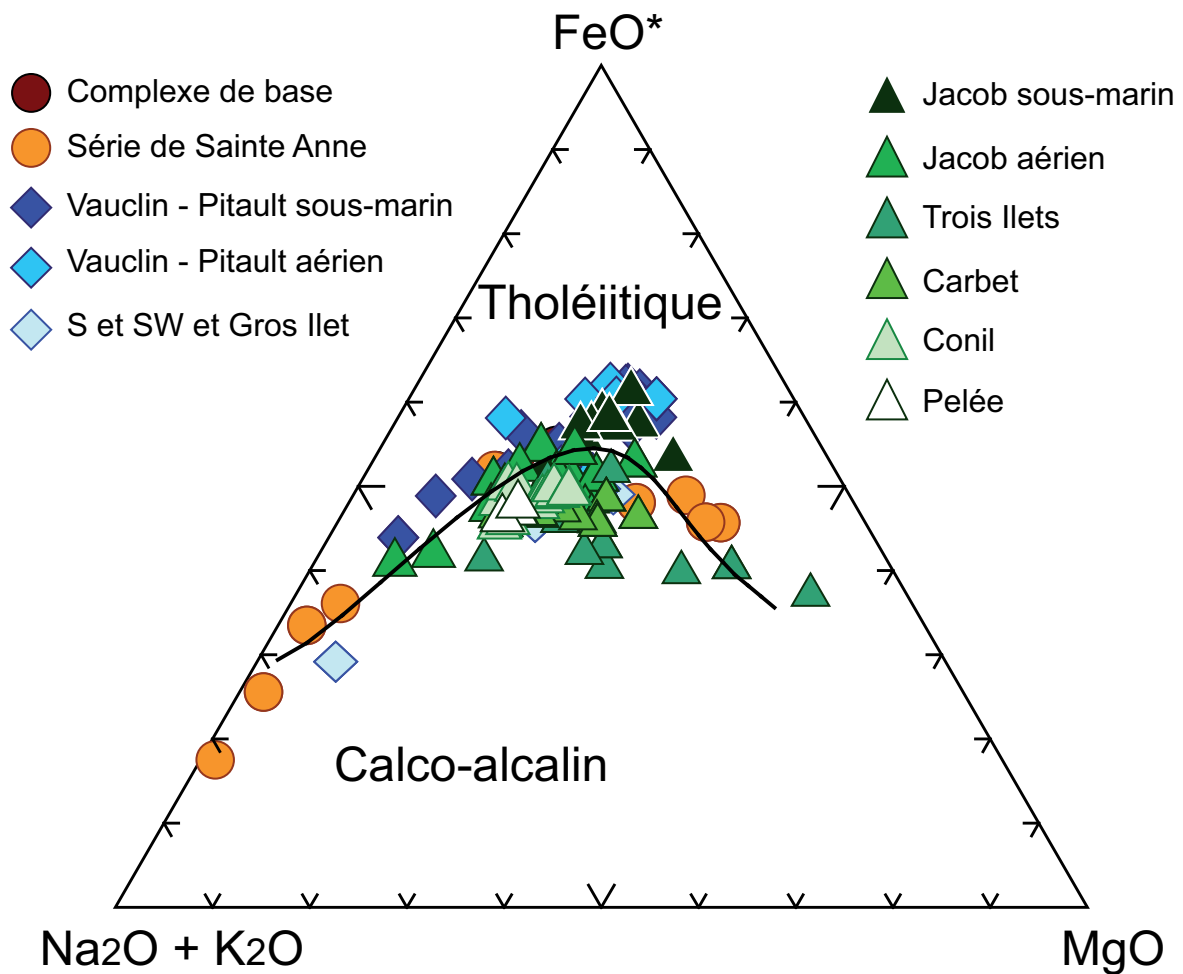


Figure III.25: Diagramme AFM d'après Irvine et Baragar (1971).

Les champs définis par nos données dans des diagrammes binaires d'éléments majeurs couvrent les champs définis par les données disponibles dans la littérature sur la Martinique (Figure III.26) (compilation de données de Georoc au mois de juin 2007, <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>). Cela permet de considérer que nos échantillons sont représentatifs de la variabilité chimique des laves martiniquaises.

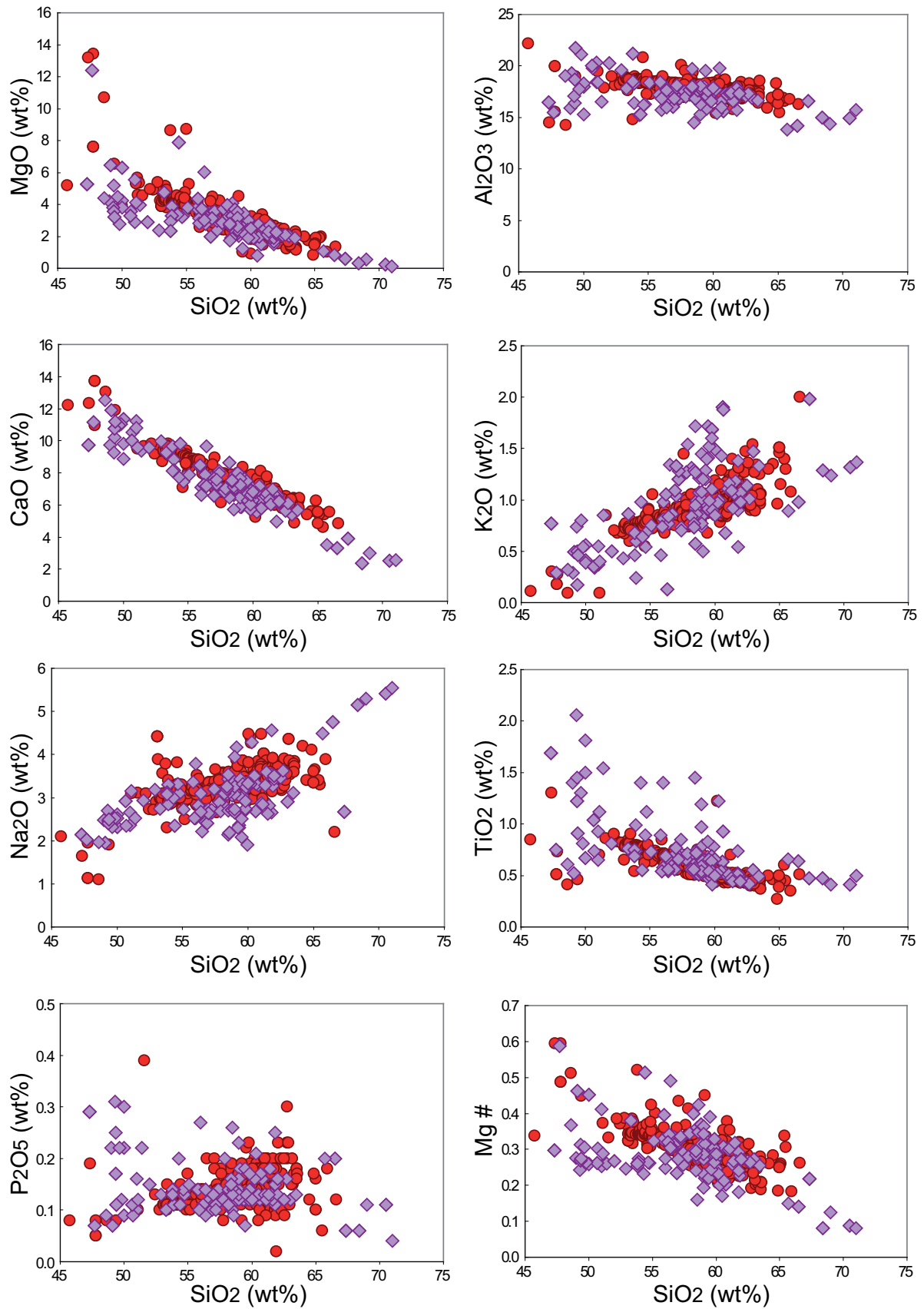


Figure III.26: Comparaison entre les données disponibles dans la littérature sur les laves martiniquaises (cercles rouges) et les nouvelles données de cette étude (losanges violets). Les données de la littérature sont issues de la compilation de Georoc du mois de juin 2007 (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>)

II. Éléments Traces

Les compositions de nos échantillons en éléments traces sont données dans l'annexe « éléments majeurs, éléments traces et rapports isotopiques ». Les spectres d'éléments traces montrent les caractéristiques typiques des laves d'arc : une anomalie négative en Nb et en Ta et un enrichissement en Large Ion Lithophile Elements ou LILE (Ba, Rb, Cs) (Figure III.27).

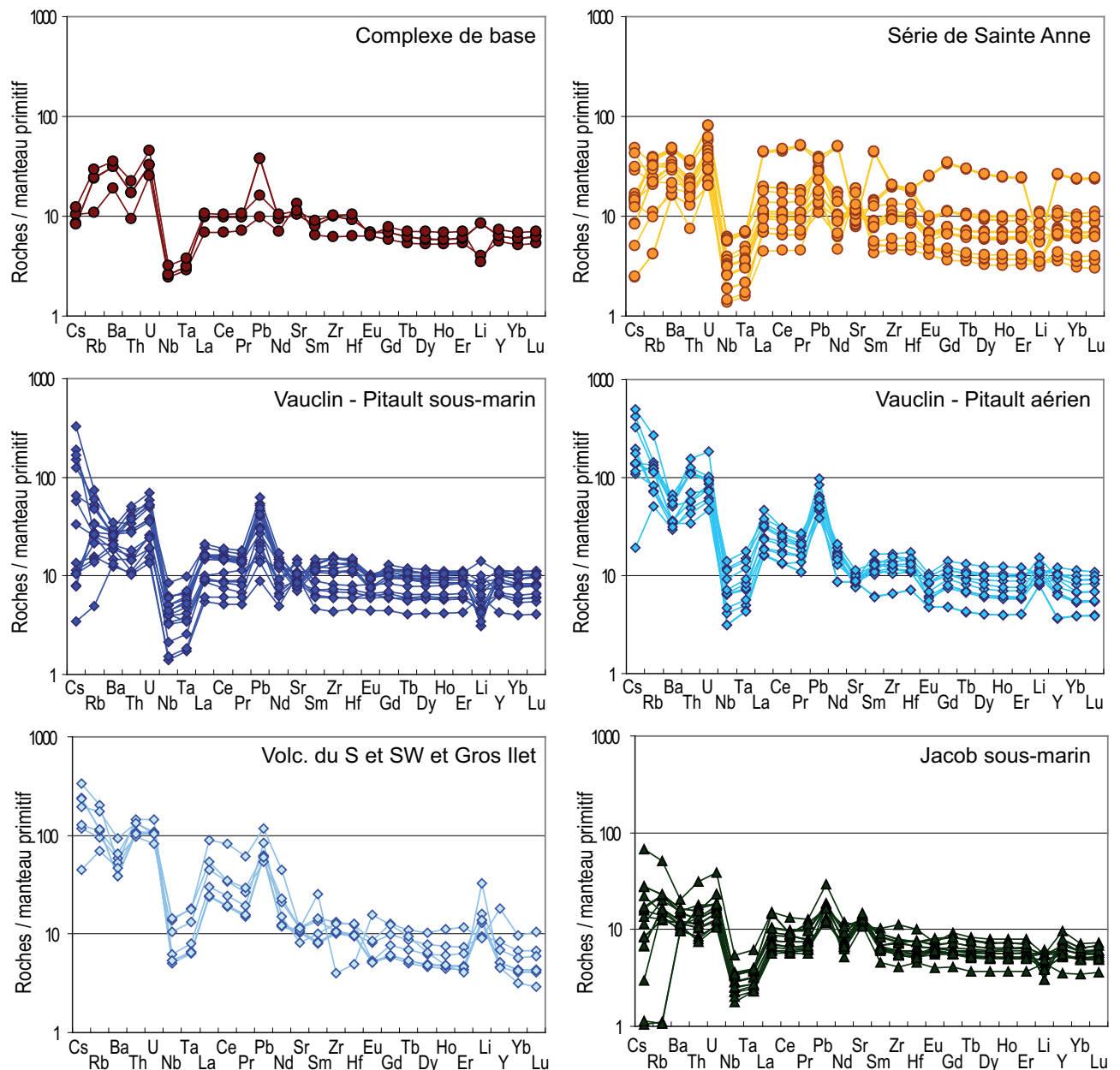


Figure III.27: Spectres d'éléments traces normalisés au manteau primitif de McDonough et Sun (1995).

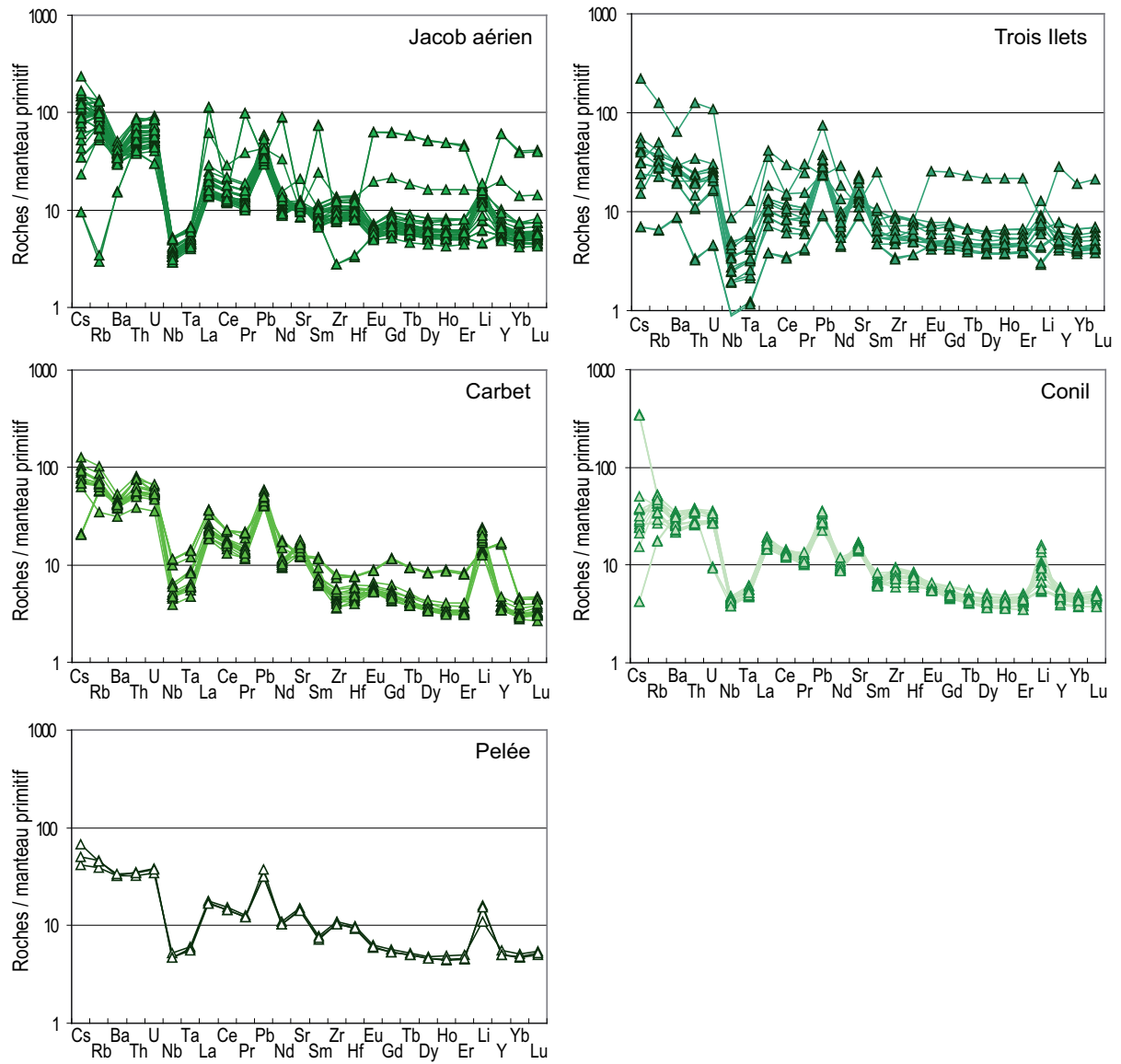


Figure 27 (suite)

Nous notons toutefois que quelques échantillons ont des concentrations en terres rares et en Y beaucoup plus élevées que celles des autres laves du même groupe (phase Jacob aérien, Trois Ilets et Carbet). Cette observation est mieux visible grâce aux spectres de terres rares de nos échantillons (Figure III.28).

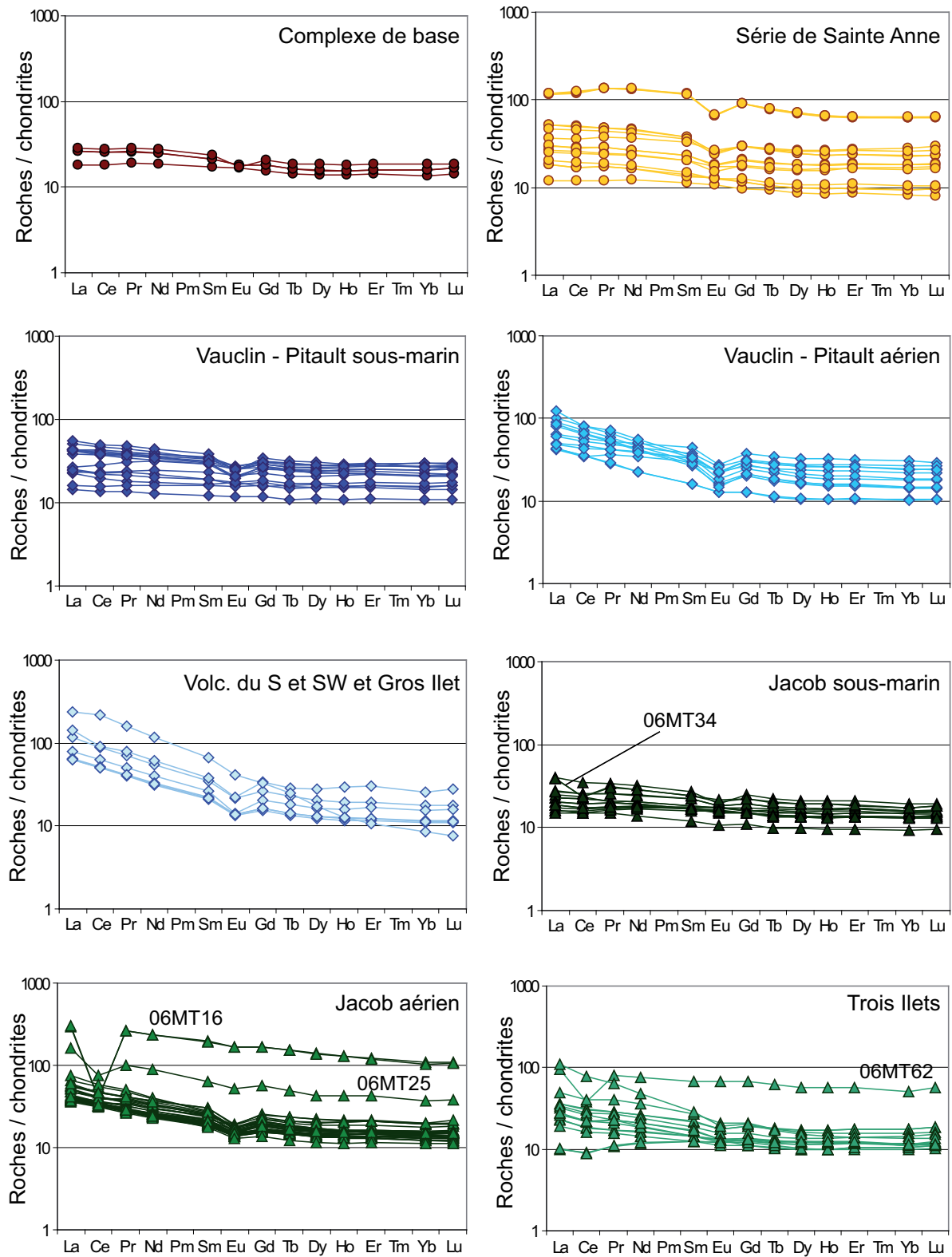


Figure III.28: Spectres de terres rares normalisés aux chondrites d'Evensen et al. (1978)

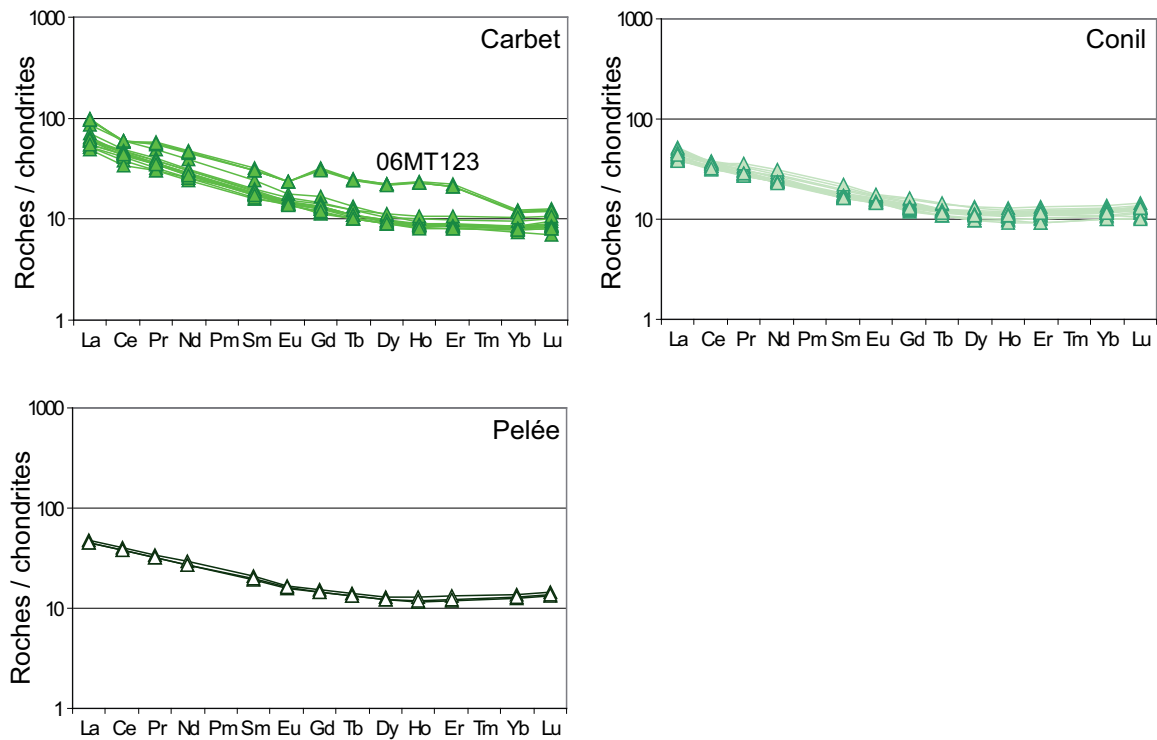


Figure 28 (suite)

Les échantillons 06MT16, 06MT25, 06MT34 et 06MT62 (et leur dupliqués) présentent un enrichissement significatif en Y (Figure III.27) et en toutes les terres rares à l'exception du Ce (Figure III.28). Le Ce peut être découplé des autres terres rares dans des conditions très oxydantes, lorsque le Ce est sous sa forme Ce^{4+} alors que les autres terres rares sont trivalentes. De telles conditions oxydantes ne se rencontrent pas dans le manteau mais peuvent avoir lieu près de la surface terrestre (Class et le Roex, 2008). Cotten et al. (1995) observent dans des basaltes de la Polynésie française des enrichissements en Y et en toutes les terres rares exceptés le Ce. Ces auteurs expliquent les spectres de terres rares anormaux par la présence d'un type de rhabdophane riche en Y et en toutes les terres rares sauf le Ce. Ils attribuent la cristallisation de ce minéral à des processus supergènes. Cette explication est cohérente avec les conditions dans lesquelles un découplage du Ce des autres terres rares est possible, ie. en conditions oxydantes et à basse température. Nous n'avons pas réalisé de cartographie chimique de nos échantillons enrichis en REE-Y mais les spectres de terres rares que l'on observe dans les échantillons de la Martinique sont très similaires aux enrichissements décrits par Cotten et al. (1995). Nous pensons donc que les échantillons 06MT16, 06MT25, 06MT34 et 06MT62 présentent des caractéristiques chimiques (REE et Y) liées à des processus d'altérations. Il faudra donc exclure ces échantillons pour les interprétations géochimiques utilisant les terres rares. L'échantillon 07MT123 (et ses dupliqués) sera aussi exclu de ces interprétations (Figure III.27 et Figure III.28). L'enrichissement en terres rares légères par rapport au Ce de cette lave n'est pas aussi net que pour les autres laves altérées mais elle présente un enrichissement en Gd, Tb, Dy, Ho et Er par rapport aux terres

rare adjacentes ainsi qu'un enrichissement en Y très prononcé qui pourrait aussi être représentatif d'un processus d'altération.

Ces échantillons mis de côté, nous constatons que la plupart des phases volcaniques ont des spectres de terres rares très homogènes au sein d'une même phase (par exemple les phases sous-marine et aérienne de Jacob ainsi que les phases Carbet ou Conil) alors que quelques phases volcaniques sont plus hétérogènes (Vauclin – Pitault sous-marin ou Trois Ilets).

III. Compositions isotopiques

Les compositions isotopiques de nos échantillons sont données dans l'annexe « éléments majeurs, éléments traces et rapports isotopiques ». Nous avons comparé les rapports isotopiques actuels et initiaux (au moment de leur refroidissement) des laves martiniquaises (Figure III.29). L'écart entre rapports isotopiques du Nd et de l'Hf actuels et initiaux est très faible (inférieure à 0.05‰). Toutefois, nous observons une différence significative entre les rapports isotopiques du Pb et du Sr initiaux et actuels pour les laves d'âge supérieur à 20 Ma (jusqu'à 0.36‰). En conséquence, nous considérerons lors de cette étude les rapports isotopiques initiaux des laves.

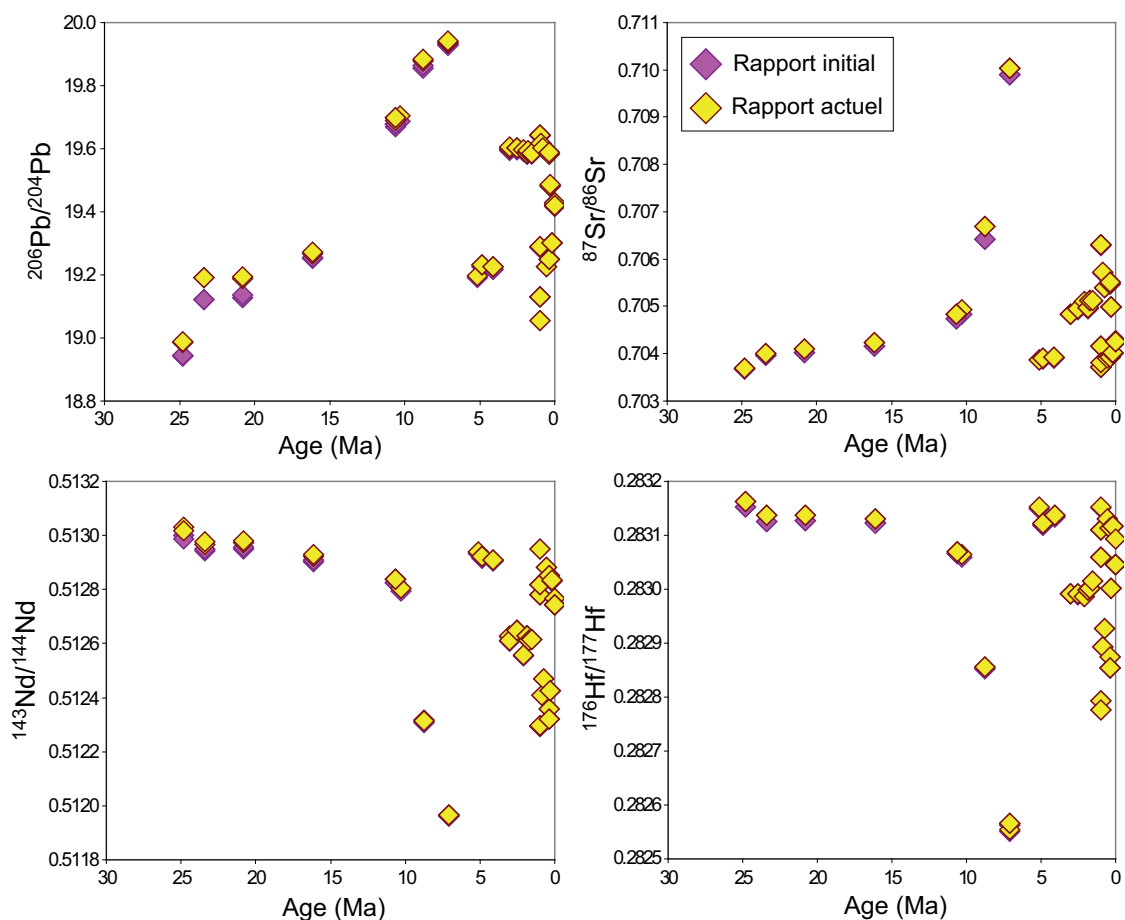


Figure III.29: Comparaison entre les rapports isotopiques actuels et initiaux des laves martiniquaises.

Les champs définis par nos données dans des diagrammes isotopiques couvrent les champs de données disponibles sur la Martinique dans la littérature (Figure III.30). Un diagramme $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ montre que nos échantillons atteignent des valeurs plus et moins radiogéniques que les données de la littérature (Davidson, 1986; White et Dupré, 1986; Davidson et Harmon, 1989; Turner et al., 1996). Les nouvelles données sont aussi moins dispersées que les données de la littérature et il existe une nette corrélation entre les isotopes du Pb. Cette amélioration de la qualité des données est principalement due aux techniques récentes de correction du fractionnement de masse lors de la mesure sur MC-ICP-MS (cf. Chapitre Techniques analytiques). Nos données en isotopes du Sr et du Nd couvrent la variabilité des données de la littérature (Davidson, 1986; White et Dupré, 1986; Davidson et Harmon, 1989; Thirlwall et al., 1994; Turner et al., 1996; Smith et al., 1997; Chabaux et al., 1999; Van Soest et al., 2002). Toutefois, aucun de nos échantillons ne présentent de rapports isotopiques « intermédiaires » avec des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.707 et 0.710 alors que Smith et al. (1997) reportent des laves de l'arc intermédiaire aérien ayant de tels rapports isotopiques. Les laves ayant des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ d'environ 0.7065 et des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ d'environ 0.5127 ont été analysées par Davidson (1986) qui n'indique pas qu'un lessivage ait été effectués sur les échantillons avant d'isoler le Sr. Il se peut donc que ces mesures soient plus radiogéniques en Sr pour un Nd donné du fait de l'altération. Enfin, il n'existe qu'une seule étude présentant des rapports isotopiques de l'Hf sur les laves de la Martinique (Woodhead et al., 2001). Nous atteignons des rapports isotopiques de l'Hf plus et moins élevés mais la tendance décrite par les nouvelles données est la même que celle décrite par les données publiées par Woodhead et al. (2001).

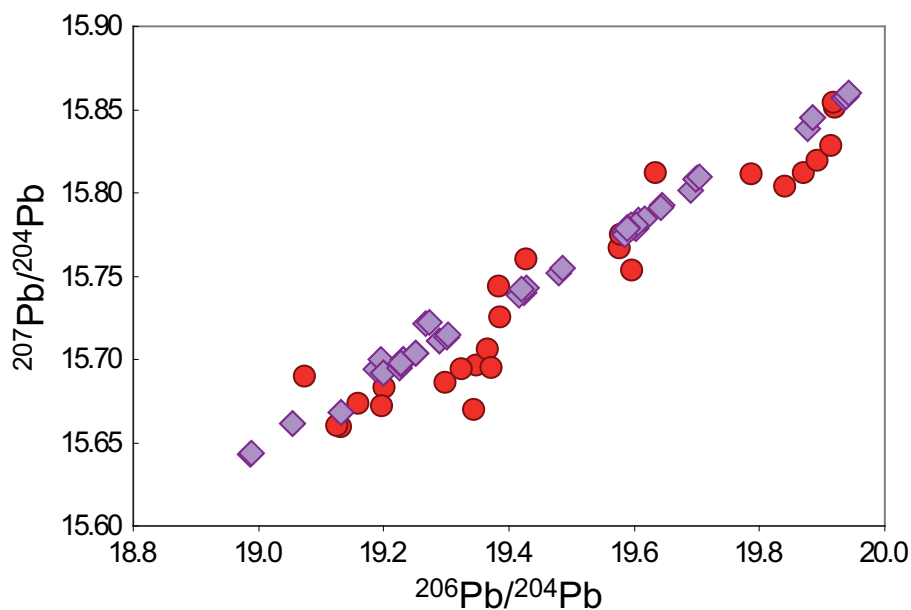


Figure III.30: Comparaison entre les données disponibles de la littérature sur la Martinique (cercles rouges) et les nouvelles données de cette étude (losanges violets). Les données sont issues de la compilation de Georoc que l'on peut trouver sur le site <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>

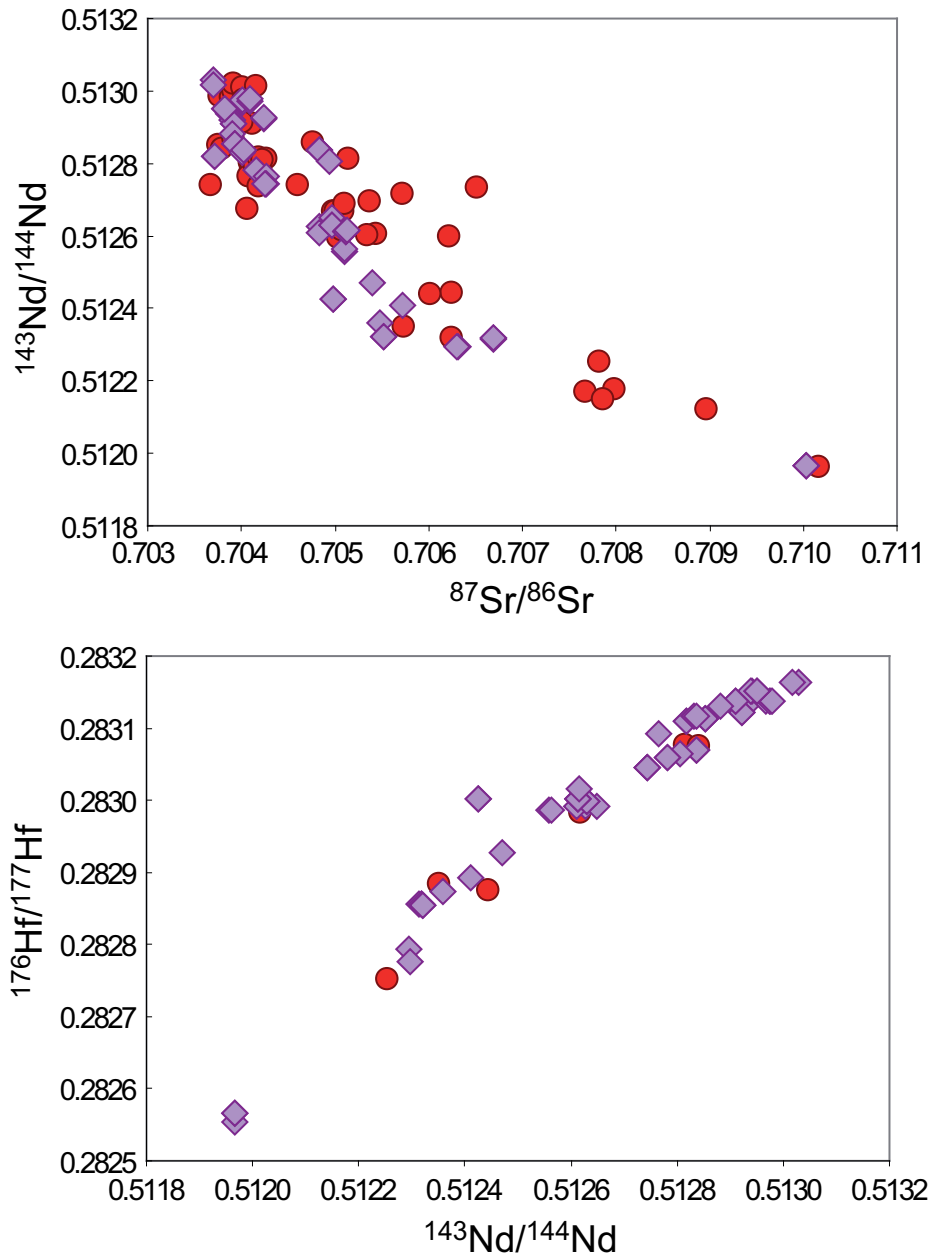


Figure III.30 (suite)

Ainsi, comme nous l'avons dit dans le chapitre « L'arc des Petites Antilles », la Martinique présente une variabilité importante par rapport aux autres îles de l'arc (Figure III.31).

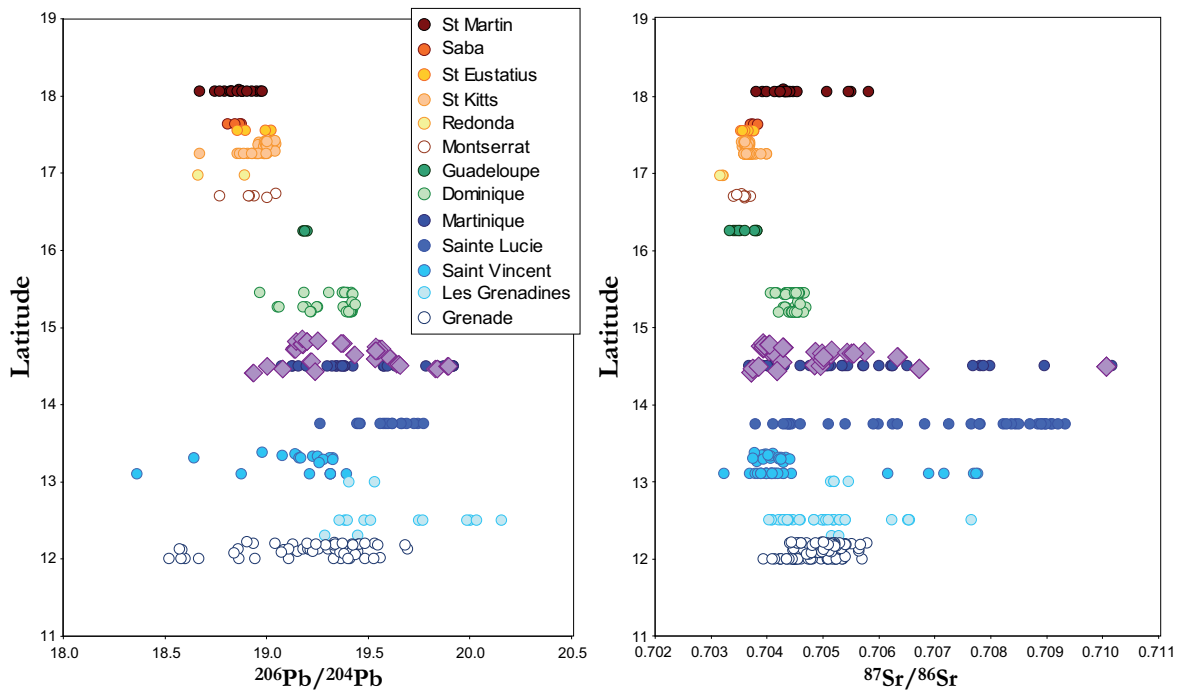


Figure III.31: Variabilité des rapports isotopiques du Pb et du Sr en fonction de la latitude.

Enfin, une comparaison entre les données isotopiques sur la Martinique et les données de la littérature sur les arcs intra-océaniques permet de constater que les laves de la Martinique font partie des laves d'arc les plus radiogéniques connues (Figure III.32).

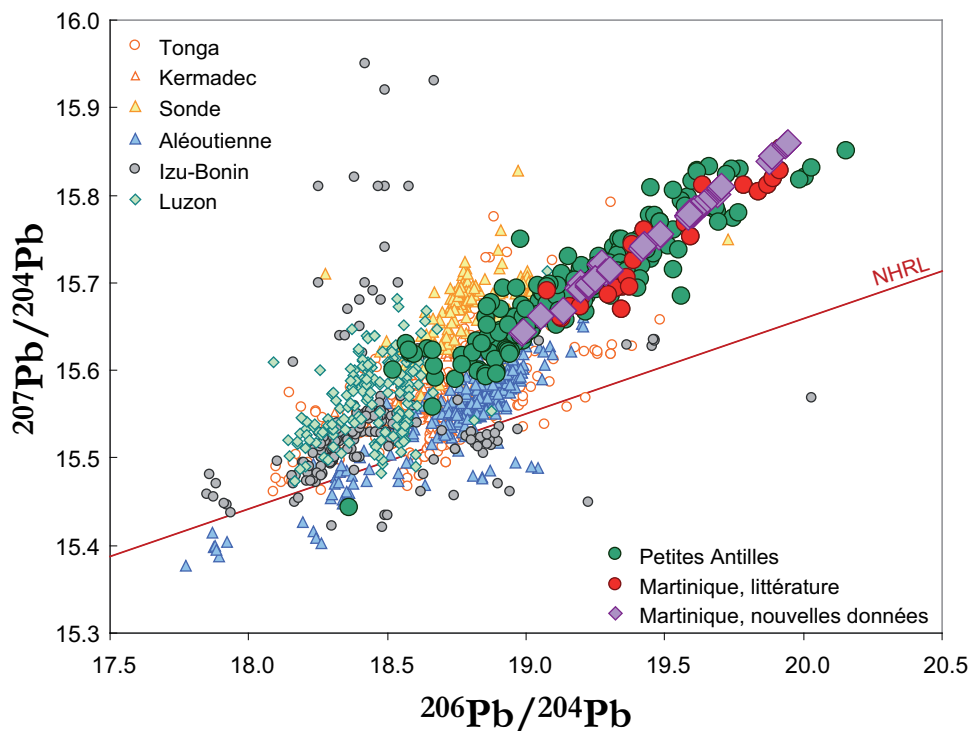


Figure III.32 : Comparaison entre les laves martiniquaises et les autres laves d'arcs intra-océaniques. Données d'après la compilation de Georoc de juin 2007. La NHRL d'après Hart (1984) est aussi représentée.

CHAPITRE IV

VARIABILITE A GRANDE ECHELLE

I. **What do mixing hyperbolas tell us about the source of the Lesser Antilles arc system? (article en préparation)**

Ce chapitre est écrit sous la forme d'un article prêt à soumettre au journal *Earth and Planetary Sciences Letters*.

I.1. Introduction en français

L'arc des Petites Antilles présente une variabilité isotopique très importante par rapport aux autres arcs intra-océaniques. L'activité volcanique de l'arc est divisée en trois phases. La première phase est appelée l'arc ancien. Il représente l'activité volcanique qui a eu lieu entre 35 Ma et 20 Ma environ (Nagle et al., 1976; Briden et al., 1979; Germa et al., Soumis). Au nord de la Martinique, cette phase est appelée Antilles Calcaire car les laves sont pour la plupart recouvertes de calcaires. Au sud de la Martinique, les laves anciennes sont recouvertes de phases volcaniques plus récentes et sont donc inaccessibles. La deuxième phase, l'arc intermédiaire, est caractérisée par une lacune d'activité volcanique dans la partie nord de l'arc (Briden et al., 1979 #91). Au sud, très peu de centres volcaniques actifs à cette période sont identifiés (Bouysse, 1984). Enfin la troisième phase volcanique, l'arc récent, représente les laves émises depuis environ 5 Ma (Germa et al., Soumis). Au nord de l'arc cette activité volcanique s'est mise en place quelques 50 kilomètres à l'ouest des laves anciennes (Bouysse et Westercamp, 1990). Au sud, les laves récentes ont recouvert les phases volcaniques plus anciennes. La Martinique, grâce à sa position centrale où les deux portions nord de l'arc se rejoignent, présente l'histoire volcanique la plus complète des Petites Antilles. C'est la seule île où les trois grandes phases volcaniques sont présentes et accessibles. L'arc ancien n'est pas recouvert des arcs intermédiaire et récent car l'activité volcanique a migré vers le nord ouest de quelques kilomètres à chaque phase. Arc ancien, intermédiaire et récent sont tout trois présents et accessibles.

De plus, la Martinique recouvre presque en totalité la gamme de rapports isotopiques couvertes par les laves des Petites Antilles. Des laves de compositions isotopiques proches des MORB aux laves de compositions proches de la croûte continentale sont présentes en Martinique.

Nous proposons d'étudier les sources des magmas des laves des Petites Antilles et de déterminer si la grande variabilité isotopique est liée à la grande gamme d'âge des laves présentes en Martinique.

Nous avons mesuré les rapports isotopiques du Pb, du Sr, du Nd et de l'Hf sur 30 laves couvrant toutes les phases volcaniques de la Martinique. Grâce aux datations d'Aurélié Germa, nos laves sont bien contraintes temporellement. Nous pouvons donc étudier les variations temporelles des laves martiniquaises et de leurs sources.

I.2. L'article en préparation

**Isotopic hyperbolas constrain sources and processes under the
Lesser Antilles arc**

Shasa Labanieh*⁽¹⁾, Catherine Chauvel⁽¹⁾, Aurélie Germa⁽²⁾, Xavier Quidelleur⁽²⁾,
Eric Lewin⁽¹⁾

(1) Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, Maison des Géosciences,
Université Joseph Fourier, 38400 Saint Martin d'hères, France

(2) Laboratoire de Géochronologie Multi-Techniques, UMR CNRS-UPS11 8148 IDES,
Département des Sciences de la Terre, Université Paris-Sud 11, 91405 Orsay, France

* Corresponding author

E-mail address: Shasa.Labanieh@UJF-Grenoble.fr

Telephone number: 00 33 4 76 51 40 63

Fax number: 00 33 4 76 51 40 58

Keywords

Martinique Island, Lesser Antilles, Isotope Geochemistry, Pb, Sr, Nd, Hf, island arc, Mixing hyperbolas.

Components: 6,341 words, 7 figures, 3 tables, 2 supplementary files, 71 references.

To be submitted to Earth and Planetary Science Letters

Abstract

The chemical and isotopic characteristics of island arc lavas are usually attributed to the combined effects of subducted materials and processes occurring in the mantle wedge. Most island arcs have compositions displaced towards continental crust values relative to MORB, none more so than the Lesser Antilles arc. Not only do lavas from the Lesser Antilles arc contain a high proportion of crustal material but they also display a very large range of chemical and isotopic compositions. Lavas on Martinique Island cover most of the variability known for the entire arc, and volcanism occurred almost continuously for the last 25 Ma. It is therefore an ideal target to establish the causes of the chemical and isotopic variability and to evaluate whether a secular relationship exists.

We measured Pb, Sr, Nd and Hf isotopic ratios on 30 well-dated Martinique samples whose ages range between 25 Ma and the present. Samples were chosen to cover all volcanic phases, from island formation to the most recent eruptions. Our results cover most of the isotopic range defined by the entire arc, from fairly unradiogenic to highly radiogenic values; but more importantly, they define two distinct hyperbolas in isotopic space. One array is defined by *old* lavas (25 to 7.1 Ma), and the other by *recent* lavas (5.1 Ma to present).

The hyperbolas are compatible with simple two-component mixtures but are not reproduced by AFC models. Using these hyperbolas, we can constrain the composition of the mixing end-members. Both depleted sources correspond to depleted mantle contaminated by a radiogenic Sr component, and the two enriched components resemble local sediments with little to no relative fractionation of Sr, Nd, Hf and Pb. We conclude on this basis that sediments were added to the mantle wedge by melting and not dehydration. Our interpretation for Martinique can be extrapolated to the entire Lesser Antilles arc because the isotopic arrays of Martinique and other islands are indistinguishable. More generally, if the same occurs under most other island arcs, the chemical and isotopic characteristics of arc volcanism might be directly linked to the amount and nature of subducted sediments.

1. Introduction

Island arc volcanics have chemical and isotopic compositions that differ significantly from those of both mid-ocean ridge basalts (MORB) and ocean island basalts (OIB). Their characteristics are usually attributed in large part to the introduction of sedimentary material of crustal origin in their source region but complex processes involving dehydration and

melting of the subducted material are also known to contribute to their peculiar signature. Among all island arcs, the Lesser Antilles arc is an extreme example because of its very large diversity of chemical and isotopic compositions (White and Dupré, 1986; Davidson, 1987, Carpentier et al., 2008). In particular, its Pb, Sr and Nd isotopic ratios span almost the entire range known for arc lavas and have been interpreted as the result of mixing between a mantle and a crustal component. However, there is no consensus on how crustal signature was added to mantle-derived magmas. Some authors suggest crustal contamination within the arc crust (Thirlwall and Graham, 1984; Davidson and Harmon, 1989; Thirlwall et al., 1996; Van Soest et al., 2002), while others favor variable input of sediment contribution *via* dehydration or melting of the subducting slab (White and Dupré, 1986; Vidal et al., 1991; Carpentier et al., 2008). It remains that the isotopic variability of Lesser Antilles lavas, as a whole, can only be explained by different proportions of crustal material added to a mantle component.

Previous work on Martinique Island lavas shows that volcanic rocks from this location alone cover most of the Lesser Antilles isotopic array with Pb, Sr and Nd isotopic compositions ranging from values close to MORB to almost continental values (Davidson, 1983; Davidson, 1986; Davidson and Harmon, 1989). However, these data were acquired some 20 years ago, at a time when high-precision Pb isotopic analysis did not exist and only 5 Hf isotopic data are available (Woodhead et al., 2001). In addition, the analyzed samples were not constrained in terms of eruption time, a factor that is important considering the 25 Ma of almost continuous volcanic activity. We therefore performed a comprehensive isotopic study of tightly time-constrained lavas representative of the entire volcanic history of the island, with the aims of (a) deciphering the isotopic message and relating it to potential temporal changes of source compositions under a single location in the arc system and (b) constraining the nature of the processes involved in the development of the crustal signature.

2. Geological setting

The existence of the Lesser Antilles arc is due to subduction of the Atlantic lithosphere beneath the Caribbean plateau (Figure 1) at a rate of about 2.1 – 2.2 cm/yr (Jordan, 1975; Minster and Jordan, 1978). The arc is 750 km long, from Saba in the north to Grenada in the South and the northern part of the arc consists of two branches with distinct ages (Nagle et al., 1976). This peculiar geometry is related to the building history of the Lesser Antilles, which can be divided in three main phases. The first phase, called the *old* arc, corresponds to volcanic activity along the southern part of the arc as well as on the eastern branch of the

northern part of the arc (Figure 1). In Martinique, Germa et al. (submitted) dated this volcanic activity between 24.8 and 20.8 Ma. Most of these *old* lavas are covered by limestone in the northern part of the arc or by subsequent volcanic activity in the southern part. The second phase, called the *intermediate* arc, occurred between 16.1 and 7.1 Ma (Germa, 2008). It does not exist in the northern part of the arc and is found only in very few localities in the southern part. The third phase dated between 5.1 Ma and present-day is called the *recent* arc. As with the *old* arc, it occurs along the entire arc system, but on islands displaced to the west in the northern part of the arc (Figure 1). The geographical jump of volcanic activity has been attributed by Bouysse and Westercamp (1990) to subduction of an aseismic ridge that momentarily blocked the subduction and stopped volcanic activity for about 8 Ma, before volcanism restarted 50 km to the west in the northern part of the arc.

Martinique Island, with its central position, records the most complete history of the arc (Coulon et al., 1990). *Recent* volcanic activity lies to the north east of the *old* arc so that both phases outcrop in the same island (Figure 1). Moreover, volcanic activity persisted in Martinique during subduction of the aseismic ridge to form the volcanoes of the *intermediate* arc in the center of the island (Nagle et al., 1976; Westercamp and Tazieff, 1980).

The Lesser Antilles forearc region consists of a large accretionary complex, the Barbados prism, whose thickness, width and nature of sediments vary greatly along the strike of the arc. Sediments entering the subduction zone in front of this prism have been drilled at two DSDP Sites (144 and 543) and have been chemically and isotopically analyzed by White and Dupré (1986) and more recently by Carpentier et al. (2008; 2009). The isotopic compositions of samples from the two sites differ in that those from the southern site are more variable and more “crustal-like” than the northern sediments (Carpentier et al., 2008).

The nature of the crust on which the Lesser Antilles arc is built is poorly known. Larue et al. (1991) suggested that in the south, where the accretionary prism is the thickest, sediments overthrust the volcanic arc and form part of the crust. However, the extent of such overthrust fore-arc sediments is unclear and these features have not been described north of St Lucia (Larue et al., 1991; Van Soest et al., 2002). Speed and Walker (1991) suggested that the southern part of the Lesser Antilles arc (from Dominica southward) is built on young oceanic crust produced by the opening of the Grenada Basin; Bouysse et al. (1985) suggested that the northern part of the arc is built on an older volcanic arc belonging to the Aves system. Finally, Davidson and Harmon (1989) proposed that the Lesser Antilles arc is built on top of the accretionary prism of the former Aves volcanic arc. This still-open question is very important because of its strong implications for the genesis of the arc lavas. If the lavas

interact with the substratum during their ascent to the surface, the consequences will differ depending on whether the crust consists of basalt or sedimentary rocks.

3. Sampling and analytical procedures

We collected about 120 samples representative of all the eruptive phases of Martinique Island. Based on major and trace element concentrations as well as low loss-on-ignition values, we selected 30 samples for Pb, Sr, Nd and Hf isotopic measurements. They are representative of all volcanic phases of Martinique (Figure 1) with 3 lavas from the *old* arc, 5 samples from the *intermediate* arc and 22 samples from the *recent* arc. Sample locations are shown in Figure 1 and precise GPS locations are given in Supplementary file 1.

All chemical separations for isotopic measurements were carried out in LGCA, Grenoble. Rock chips were leached with HCl leaching, as described in McDonough and Chauvel (1991), in order to limit Sr and Pb superficial contamination. After leaching, the chips were dissolved in Teflon containers in a HF-HNO₃ mixture and this solution was used for all chemical separations. Pb was first isolated using the classical HBr-anionic resin technique of Manhès et al. (1984). The non-Pb fraction recovered from this column was loaded onto a cationic resin to separate Hf, Sr and the Rare Earth Elements (REE) from the major elements. Nd was further isolated from the other REE using the technique described by Richard et al. (1976) and an Eichrom Ln-Spec resin with dilute HCl. The Sr fraction was purified using Eichrom Sr-spec resin and the same method as Revillon et al. (2002). Finally, Hf was isolated from other elements using the last two columns of the procedure described by Blichert-Toft et al. (1997). Total procedure blanks were lower than 40 pg for Pb (n=4) and less than 100 pg for Hf, Nd and Sr, values negligible relative to the amounts of elements in the samples.

Sr isotopic ratios were measured using a multi-collector Finnigan Triton in Brest. The NBS 987 standard was measured 13 times and an average value of 0.710256 ± 10 (2σ) was obtained. Pb, Hf and Nd isotopic ratios were measured using the Nu Plasma MC-ICP-MS in Lyon. For Pb measurements, a Tl spike was added to all samples in order to monitor mass fractionation (White et al., 2000) and the NBS 981 Pb standard was measured every second sample. Pb isotopic ratios were corrected by standard bracketing to the NBS 981 value recommended by Galer and Abouchami (1998). Reproducibility calculated on the entire period of analyses (30 runs) is 135 ppm for all Pb isotopic ratios. Nd isotopic ratios were normalized to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ and the Ames-Rennes standard was run every two samples. All isotopic measurements were corrected by standard bracketing to the standard value recommended by

Chauvel and Blichert-Toft (2001). The reproducibility calculated on the entire period of analyses (24 runs) is 31 ppm. Hf isotopic ratios were normalized to $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$. The JMC 475 standard was measured every two samples and isotopic ratios were corrected by standard bracketing to the value recommended by Blichert-Toft et al. (1997). Reproducibility calculated on the 32 measurements of JMC 475 is 100 ppm.

4. Results

The measured isotopic ratios of Pb, Sr, Nd and Hf are all given in Table 1. Initial ratios were calculated for all isotopic systems because the age correction could be significant for the oldest samples. However, the difference between measured values and initial values is negligible for $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (smaller than 0.00007), and less than 0.0003 for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and 0.07 for both $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ for the oldest lavas. In the following, initial ratios are always used except when comparing our data to published values for other islands with different ages. Pb isotopic compositions display large variations (Figure 2) and cover the same range as defined by previous studies (Davidson, 1986; White and Dupré, 1986; Davidson and Harmon, 1989; Turner et al., 1996) but also extend it to less radiogenic values. Pb isotope ratios vary from 18.987 to 19.943 for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, from 15.643 to 15.860 for $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and from 38.558 to 39.819 for $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. The range defined by the Sr isotopic ratios is also large, between 0.70370 and 0.71003 (Figure 3) and comparable to previous studies (Davidson, 1986; White and Dupré, 1986; Davidson and Harmon, 1989; Turner et al., 1996; Smith et al., 1997; Chabaux et al., 1999; Van Soest et al., 2002). $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios vary from 0.51303 to 0.51197 (Figure 3) and are well correlated with $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios, which vary from 0.28316 to 0.28255 (Figure 4). Nd isotopic compositions cover the range defined by previous studies (Davidson, 1986; White and Dupré, 1986; Davidson and Harmon, 1989; Thirlwall et al., 1994; Turner et al., 1996; Smith et al., 1997; Woodhead et al., 2001). Only few Hf isotopes were published for Martinique by Woodhead et al. (2001) and our data extend the field to both more and less radiogenic values. Almost all samples studied here were accurately dated by Germa (2008), Germa et al. (submitted) and Samper et al. (2008) using the K-Ar technique. Ages of individual samples are given in Supplementary file 1.

Here we show that lavas from the *intermediate* arc have more radiogenic Pb and Sr, and less radiogenic Nd and Hf isotopic ratios than the *old* arc lavas while the *recent* arc lavas display

extremely variable isotopes, from unradiogenic to moderately radiogenic ratios ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 19.054$ to 19.645 for example). Davidson (1986) reported that the highest Pb and Sr isotopic ratios are in a garnet-bearing dacite from Gros Ilet, which belongs to the *intermediate* arc system. Our isotopic measurements of this particular volcanic event confirm his observation and extend it to Nd and Hf isotopes, which are very unradiogenic. A systematic trend of increasing Pb isotopic ratios from 25 to 7.1 Ma is followed by a sudden jump to more mantle-like values at the beginning of the *recent* arc activity and a subsequent scatter of the isotopic compositions that are not correlated with the age of the volcanic eruptions (Figure 2). At a given $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ or $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio, the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of *recent* lavas are systematically higher than the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ of *old* and *intermediate* lavas (Figure 5 a, b & c). They also have more radiogenic Sr isotopes than the *old* and *intermediate* lavas at a given $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio (Figure 5 d), and lower Nd and Hf isotopic ratios (Figure 5 e & f). There is no clear distinction between the Hf and Nd isotopic compositions of the two groups of lavas.

5. Discussion

Not only do the Martinique lavas record the most complete history of the Lesser Antilles arc with volcanic activity from 25 Ma ago to present day, but they also cover the entire range of isotopic variations known for the entire arc system. Acquisition of isotopic compositions on accurately dated volcanic events provides a unique opportunity to decipher the changes through time of the source of lavas in an island arc. These changes can in turn be compared to the temporal changes of composition of the subducted material in order to establish whether or not a relationship exists between the two parameters and the data can then be used to establish (a) the origin of the crustal signature (from subducted sediment or contamination by arc crust), and (b) the mechanism of transfer of this material into the magmas.

5.1 Two mixing lines defined by lavas with different ages

Using the high-precision Pb isotopic ratios, we can distinguish two groups, the *old* and *intermediate* arc lavas subsequently referred to as “*old lavas*” and the recent arc referred as “*recent lavas*”. Both define two distinct alignments in Pb isotopic space (see Figure 5 a, b & c). The distinction is also seen in the other isotopic systems and, when plotted as a function of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, the two age groups define remarkable hyperbolas (Figure 5) suggesting that the isotopic variations result from simple mixing of two end-members for each hyperbola. Using

the asymptotes and the curvatures of the calculated hyperbolas, we can firmly constrain the isotopic and trace-element compositions of the end-members.

In the Pb isotope diagrams (Figure 5 a & b), the *old* and *recent* lavas define two distinct lines. The correlation coefficients of the two lines are remarkable, at 0.999 in $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ space, and at 0.999 and 1.000 for the two lines in $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ space. In contrast, in $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ space (not shown), all samples fall on the same line with a correlation coefficient of 0.998. Using a 3-D plot of the three Pb isotopic ratios (Figure 5 c), we show that the difference between the two lines resides at the low $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ end of the arrays. The $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of the *recent-lava* array are clearly higher than the *old-lava* array suggesting that the two unradiogenic Pb sources had, at some stage, different Th contents while sharing similar U contents.

Other isotopic systems also show two different arrays, with the same distinction between *old* and *recent* lavas (Figure 5). In all these isotopic spaces, the curvature and the asymptotes of the hyperbolas are very well defined and can be used to constrain the end-member compositions. While the unradiogenic ends of the two arrays have indistinguishable Sr, Nd and Hf isotopic compositions, the radiogenic ends differ significantly between *old* and *recent* lavas. In Supplementary file 2, we list the parameters that characterize the arrays as well as their asymptotes, and we use these values in the following sections to explore the origin of the two arrays.

From 25.5 Ma to 7.1 Ma: the *old arc* array

Using the asymptotes shown in Figure 5, we can constrain the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios of the unradiogenic Pb end-member of the mixing array. The Nd asymptote is 0.51308 and the Hf asymptote is 0.28319 (see Supplementary file 2). Both of these values are similar to isotopic compositions of MORB (Salters and Hart, 1991; Chauvel and Blichert-Toft, 2001; Agranier et al., 2005; Debaille et al., 2006) suggesting that this end-member could be a depleted-mantle-like material, present in the mantle wedge below the arc system. In contrast, the Sr asymptote is 0.70319, a value significantly higher than the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios measured on fresh Atlantic MORB at that latitude, which is never higher than 0.703 (PetDB compilation from May 2009). Assuming that the depleted end-member represents a mantle component, the mantle wedge located below Martinique Island must have been contaminated by radiogenic Sr. This contamination may have occurred before the current Lesser Antilles volcanic activity (possibly during the Aves volcanic arc formation) or it may

be related to the present subduction through release of radiogenic Sr from subducted altered oceanic crust.

At the other end of the mixing hyperbolas, the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ asymptote of the *old-lava* array is constrained at a value slightly higher than 20 (Figure 5 and Supplementary file 2). This value is quite radiogenic relative to values reported for most crustal materials (e.g., GLOSS Plank and Langmuir (1998) or average upper continental crust McLennan (1990)). However, it is consistent with Pb isotopic compositions reported recently by Carpentier et al. (2008) for sediments on the Atlantic plate in front of the Lesser Antilles arc.

Using the constraints provided by the mixing hyperbolas, we can calculate mixing proportions that explain the lava compositions and we can tightly constrain the chemical and isotopic compositions of both the depleted and the enriched end-members. The Pb isotopic composition of the “depleted” end-member (i.e. non-radiogenic Pb and Sr) must be lower than 18.99, but it is not accurately determined from the regression lines or the hyperbolas in Figure 5. However, a good estimate can be made if we assume that the mantle wedge had MORB-like Pb isotopic ratios. The regression lines in Pb isotopic space intersect the fields defined by MORB only for a limited range of Pb isotopic values and we therefore chose a $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio of 18.5. Having fixed this value, all other isotopic ratios can be calculated with the equations defining the mixing lines and hyperbolas. These isotopic compositions are shown in Figure 6 and in Table 2. They fall in the MORB field for all isotopic systems except for Sr. For the enriched end-member, we can also estimate some isotopic ratios and then calculate the others. We assume that the enriched end-member falls in the field of sediments entering the subduction zone and we fix the Nd and Hf isotopic compositions at 0.51181 and 0.28240, respectively (Carpentier et al., 2008; 2009). All other isotopic compositions are then calculated and results are given in Table 2 and Figure 6. Note that our estimate of the enriched end-member does not intersect the field defined by the Site 543 sediments located on the Atlantic plate in front of Dominica Island and analyzed by White and Dupré (1986) and Carpentier et al. (2008; 2009), but it falls in the field of the Site 144 sediments drilled further south on the Atlantic plate and analyzed by Carpentier et al. (2008; 2009). This implies that sediments on the Atlantic plate in front of the southern part of the arc could represent the crustal end-member required to explain the lava compositions.

Having fixed the isotopic compositions of the end-members, we can determine their trace element characteristics. For example, the curvature of the hyperbola in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ plot (Figures 5 d) constrain the ratio of Sr to Pb in the two end-members ($(\text{Sr}/\text{Pb})_{\text{Depleted}}/(\text{Sr}/\text{Pb})_{\text{Enriched}}$) (Langmuir et al., 1978). As with the isotopic compositions, the

hyperbolas can constrain the trace-element contents of the end-members only if some of the element concentrations are fixed. In the present case, we assume that Pb, Nd and Hf contents of the mantle wedge are those suggested by Salters and Stracke (2004) for the depleted mantle (see Table 2). This assumption is plausible since the mantle wedge has MORB-like isotopic ratios of Pb, Nd and Hf. For Sr contents, the situation is more complicated because the mantle wedge has a more radiogenic Sr isotope ratio than MORB. To calculate the Sr content of the depleted end-member for the *old lavas*, we mix an average depleted mantle ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7027$ and Sr content = 9.8 ppm, Salters and Stracke (2004)) with an altered oceanic crust fluid phase ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70475$ after Staudigel et al. (1995)). This gives an isotope ratio of the depleted end-member of 0.70360. Depending on the Sr content of the fluid phase, the proportion of altered oceanic crust varies (between 1 and 4.5%) but the calculated Sr content remains constant at 17 ppm.

The calculated element ratios of the enriched end-member are given in Table 2. The Nd/Hf ratio is 5.3 and the Nd/Pb ratio is 1.7. These ratios are similar both to ratios reported for local sediments by Carpentier et al. (2008; 2009) (see comparison in Table 2) and to Plank and Langmuir's (1998) values for oceanic sediments. Sr/Pb and Sr/Nd ratios are equal to 41 and 23.5 respectively, values significantly higher than both the GLOSS values and averages of Site 543 sediments. They are lower than sediments from Site 144, but these sediments were deposited on the Demerara rise above the carbonate compensation depth (CCD) and contain a significant portion of carbonate (see Figure 1 and Carpentier et al. (2009)). Since the subducting sediments at the latitude of Martinique Island were deposited below the CCD, the carbonate proportion was most probably lower than at Site 144. We suggest that sediments containing a small proportion of carbonates, similar to those at Site 144, could represent the enriched end-member.

Finally, the proportion of enriched end-member necessary to account for the isotopic compositions of the various lavas can be evaluated, provided that absolute concentrations in the two components are known. By assuming the absolute concentration of one of the elements, we can calculate all other element concentrations. The results in Table 2 are based on a choice of 22.6 ppm for Nd, which is the average concentration of the carbonate-free Site 144 sediments, as reported by Carpentier et al. (2008; 2009). The proportion of enriched end-member in the erupted lavas is clearly very variable and it increases through time (Figure 2). The *old* arc volcanics require 0.1 to 0.2 % of the enriched end-member while most of the *intermediate* lavas need a higher proportion between 0.2 % and 3%. One exception is the garnet bearing dacite from Gros Ilet, in which the sediment proportion reaches 20%. The

origin of this rock is unclear and is a subject of debate in the literature (see for example Westercamp (1976), Maury et al. (1985), Davidson et Harmon (1989) and Coulon et al. (1990)).

To summarize, a systematic increase of the sedimentary component (0.1% to 3%) occurs in the source of the arc lavas between 25.5 Ma and 7.1 Ma (Figure 2) but the mixing end-members remain identical through the period of time.

From 5.1 Ma to present: the *recent arc* array

After the subduction of the aseismic ridge (Bouysse and Westercamp, 1990), volcanic activity in the northern part of the Lesser Antilles arc suddenly jumped to the west (see Figure 1). In Martinique Island, this *recent arc* activity is restricted to the northwestern part of the island (Figure 1). Lavas that erupted in this time interval (5.1 Ma to present) define mixing arrays in all isotopic systems (Figures 5 and 6) that are significantly different from those defined by the *old lavas*. Not only do the hyperbolas have different curvatures but the end-member compositions also differ. Supplementary file 2 summarizes the main characteristics provided by the *recent arc* arrays: the asymptotes for Sr, Nd and Hf at the unradiogenic Pb end of the arrays are essentially indistinguishable from the *old arc* asymptotes but the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio is higher; the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ asymptote of the enriched component is significantly lower than for the *old arc* (19.82 instead of 20.02).

Using the same procedure as described for the *old arc*, we calculated the end-member compositions by fixing the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ of the depleted end-member at 18.5 and the Nd and Hf isotopic compositions of the enriched component at 0.51181 and 0.28230, so that the mantle wedge has a generally MORB-like composition and the enriched component a composition compatible with the local sediments. Details are given in Table 2 and shown in Figure 6.

The main differences between the sedimentary component involved in the genesis of the *recent arc* and that required for the *old arc* are the Pb and Sr isotopic ratios. The array of the *recent arc* requires an enriched end-member with less radiogenic Pb and Sr isotopes than for the *old arc*. As was the case for the *old lavas*, the enriched end-member of the *recent arc* lies in the field defined by the Site 144 sediments, and not in the field defined by the Site 543 sediments.

The element contents of the two components were again estimated by fixing the Pb, Nd and Hf contents of the mantle wedge and the Nd content of the enriched end-member. Here again, the Sr content of the depleted end-member was calculated by mixing an average depleted

mantle ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7027$ and Sr content = 9.8 ppm, Salters and Stracke (2004)) and an altered oceanic crust fluid phase ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70475$ (Staudigel et al., 1995)). Between 0.5 and 3.5% altered oceanic crust is needed to explain the isotopic composition of the mantle wedge and its inferred Sr content is calculated at 15.5 ppm. All fixed and calculated values are listed in Table 2. The trace element ratios of the enriched component are quite similar to those required by the *old arc* arrays but the combined changes in Sr/Pb, Sr/Nd and Nd/Pb ratios suggest that the enriched contaminant for the *recent arc* had a lower Pb concentration than for the *old arc*. Given the range of Pb concentrations known in the local sediments (0.629 to 26.8 ppm) and the general variability of Pb concentrations in oceanic sediments, this is not surprising.

As was the case for the *old arc* array, the *recent arc* lavas show a significant variation in the proportion of the enriched end-member: the least radiogenic lavas require about 0.2% sediment while the highest proportion is about 5%. However, in contrast with the *old arc*, no systematic relationship exists between timing of the eruptions and proportion of enriched material (see Figure 2).

5.2 How are the sediments involved?

A highly debated aspect of Lesser Antilles genesis resides in the way crustal signature is added to mantle-derived magmas. Some authors (Thirlwall and Graham, 1984; Davidson and Harmon, 1989; Thirlwall et al., 1996; Van Soest et al., 2002) suggest that magmas acquire their crustal signature through contamination by radiogenic material present in the arc crust. Other authors favor the introduction of sediments *via* dehydration or melting of the subducted slab and contamination of the mantle wedge (White and Dupré, 1986; Vidal et al., 1991; Carpentier et al., 2008). The two types of processes can be quantitatively modelled and their effects on isotopic compositions can be compared to our new isotopic data. In Figure 7, we compare the results of calculations made for both models with the two arrays defined by the Martinique lavas.

Addition of sedimentary material to the mantle wedge followed by melting of the contaminated source corresponds to simple mixing that can be modelled using the equations of Langmuir (1978). The calculated mixing curves correspond exactly to the hyperbolas going through analytical data, indicating that involvement of sediment in the source of the magmas before melting occurs is completely consistent with the isotopic measurements.

We modelled crustal contamination using the AFC (Assimilation and Fractional Crystallization) equations of DePaolo (1981). The key parameters, listed in Table 3, include the isotopic compositions and trace element contents of the primitive magma (depleted end-member) and those of the crustal contaminant (enriched end-member), the distribution coefficients for Pb, Nd, Hf and Sr during fractional crystallization, and the ratio between assimilation and crystallization rates (r). The isotopic compositions of the primitive magma for both arrays were derived from the values calculated from the mixing hyperbolas (see Tables 2 and 3) while the trace element contents are the concentrations of the most magnesium-rich magmas from Ilet à Ramiers on Martinique Island, magmas considered by Pichavant and Macdonald (2003) as representative of the primary melts (Table 3). For the two crustal contaminants, we used values from the hyperbolas (see Tables 2 and 3). We determined the fractionating mineral assemblage using major elements and used these proportions to calculate distribution coefficients for Nd, Sr, Pb and Hf (see Table 3). Finally, we calculated AFC trends for an improbably large range of assimilation and crystallization rates ($r=0.1$ to 1). The calculated trends in Figure 7 prove clearly that none of the theoretical curves reproduces the array defined by both the *old* and the *recent* volcanics. Firstly, the AFC trends are almost linear and do not reproduce the curvature of the hyperbolas defined by Martinique Island lavas. Second, when the ratio of fractionation to assimilation rate is reasonable (0.1 to 0.4), the isotopic compositions of the most evolved liquids are significantly less radiogenic in Pb and more radiogenic in Hf and Nd than the most radiogenic lavas. For the AFC curves to pass through the data requires a very improbable situation where the Pb content of the contaminant is greater than 150 ppm. This concentration is an order of magnitude higher than the average Pb content of Sites 144 and 543 sediments (7.24 and 18.7 ppm, respectively) and the GLOSS value (19.9 ppm). Another argument against the AFC model is the absence of a relationship between rock type (basalt to dacite) and the position of data on the isotopic hyperbolas: the most evolved lavas do not have the most radiogenic isotopic ratios and more primitive lavas like 06MT69 do not have the most “mantle-like” isotopes (see Table 1). Finally, the existence of two arrays, one for the lavas older than 7.1 Ma and another one for the *recent* lavas, is very difficult to explain using a contamination model because there is no reason why the arc crust would have suddenly changed its composition between the two time periods. We suggest therefore that mixing of subducted sedimentary material with peridotite prior to melting in the mantle wedge best fits the isotopic data.

The trace-element ratios of enriched end-members provided by the mixing hyperbolas show that the enriched components for both arrays have compositions similar to the locally

subducted sediments (see Table 2). No significant decoupling of Sr and Pb from the REE and the HFSE occurs because the element ratios are similar to those measured on the sediments now on the Atlantic crust (Carpentier et al., 2008; 2009). This important observation suggests that the process that transferred elements from sediment to the mantle source did not fractionate elements as geochemically different as Hf, an element with established immobile behavior during fluid-rock interactions (Floyd and Winchester, 1978; Pearce and Peate, 1995; Perfit et al., 1980), and Sr and Pb, which partition strongly into fluids (Brenan et al., 1995; Keppeler, 1996; Johnson and Plank, 1999). The likelihood of a transfer of the elements through dehydration of the subducted sediments is therefore very low. Simple addition of sediments or their melt products to the mantle wedge best explains the isotopic arrays. If sediment is mixed into the peridotite before melting occurs, the proportions of sediment in the source are those shown in Figure 6. If the sediment melts before contaminating the mantle wedge, then the proportions given in Figure 6 are overestimated because the melts would have been richer in trace elements than the starting sedimentary material.

5.3 Implications for the Lesser Antilles arc and the other intra-oceanic arcs

Martinique Island is located in the middle of the Lesser Antilles arc and contains rocks that record the complete history of the arc. We argue therefore, that processes active under the island represent what occurs along the entire arc.

Our data show that over the 25 Ma volcanic activity of Martinique Island, contamination of the mantle source by subducted sediments controlled the compositions of the volcanic rocks. The same probably applies to other islands of the Lesser Antilles: the fields defined by the Sr, Nd, Hf and Pb isotopic compositions of Martinique rocks encompass the range of the entire Lesser Antilles arc. Other islands display only part of this range (Figures 3 and 4); the only exception is Grenada Island at the southern end of the arc and next to the South American continent, where systematically more radiogenic Sr isotopes are associated to similar Nd isotopic compositions (Hawkesworth et al., 1979; Thirlwall and Graham, 1984; Thirlwall et al., 1996). We suggest therefore that the “crust-like” signature that characterizes the Lesser Antilles arc was acquired, as in Martinique Island, through contamination of the mantle wedge by subducted sediments.

More generally, direct contamination of the mantle wedge by subducted sediments may be far more common than previously thought. The isotopic mixing arrays of Martinique lavas are tightly defined and place strong constraints on end-member compositions. Similar

observations are not necessarily available for other island arcs but similar conclusions were still reached by other authors on the basis of less well constrained correlations between Hf isotopes and other isotopic systems (Marini et al. (2005) for the Luzon arc, White and Patchett (1983) for the Banda arc, Woodhead et al. (2001) for the Sunda arc and Chauvel et al. (2009) for Izu-Mariana arc). When complete and high-quality datasets that include Sr, Nd, Hf and Pb isotopes become available for more island arcs, we speculate that they too will demonstrate a direct contribution of sediment to the mantle source.

6. Conclusions

New Pb, Sr, Nd and Hf isotopic data on Martinique Island in the Lesser Antilles arc define two different mixing arrays. The first corresponds to the volcanic activity that occurred before and during the subduction of an aseismic ridge, i.e. between 25 Ma and 7.1 Ma. The second corresponds to volcanic activity that occurred after subduction of the ridge, between 5.1 Ma and present day. The mantle and enriched end-members differ in the two mixing trends: the mantle source of *recent lavas* is distinguished from those of the *old arc* only by a higher $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio; the two enriched components, however, do not have the same Pb and Sr isotopic compositions and both lie in the field defined by the local sediments analyzed recently by Carpentier et al. (2008; 2009). They also share similar trace-element ratios. During the period 25 Ma to 7.1 Ma, the proportion of crustal material involved in the lavas increased from 0.1% to 3% and during the last 5 Ma it varied between 0.2% and 5%.

Because crustal assimilation does not reproduce the trends defined by Martinique Island lavas, it cannot be the dominant process that controlled the compositions of the lavas. In contrast, mixing of slab sediments into the mantle wedge reproduces the isotopic characteristics of these lavas. We conclude that the crustal component of the Lesser Antilles arc is acquired through simple contamination of the mantle wedge by subducted sediments. This conclusion could only be reached through the interpretation of complete and high-quality isotopic data on time-constrained samples. Only when equivalent datasets become available for more arc volcanics, will the dominant processes active during arc formation be better constrained.

Acknowledgements

This work was financially supported by the ANR program “UD Antilles”. The authors wish to thank Sarah Bureau, Francis Coeur and Christèle Poggi for their technical help and Marion Carpentier and Nick Arndt for numerous discussions. We are indebted to the PNRM (Parc

Naturel Régional de la Martinique) for sampling permit within the Natural Park of La Caravelle, and to Patrick Marcial for assistance. The help of Pierre Lahitte and Sylvain Charbonnier during fieldwork was greatly appreciated.

References

- Agranier, A., Blichert-Toft, J., Graham, D., Debaille, V., Schiano, P. and F., A., 2005. The spectra of isotopic heterogeneities along the mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 238(1-2): 96-109.
- Andreieff, P., Baubron, J.C. and Westercamp, D., 1988. Histoire géologique de la Martinique, (Petites Antilles): biostratigraphie (foraminifères), radiochronologie (potassium-argon), évolution volcano-structurale. *Géologie de la France*, n° 2-3: 39-70.
- Andreieff, P., Bellon, H. and Westercamp, D., 1976. Chronométrie et stratigraphie comparée des édifices volcaniques et formations sédimentaires de la Martinique (Antilles françaises). *Bulletin du B.R.G.M., Section IV(n°4)*: 335-346.
- Bacon, C.R. and Druitt, T.H., 1988. Compositional Evolution of the Zoned Calcalkaline Magma Chamber of Mount-Mazama, Crater Lake, Oregon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98(2): 224-256.
- Bellon, H., 1988. Reconnaissance chronologique des deux premières phases d'activité volcanique en Dominique (Petites Antilles). *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, 306(Série II): 1487-1492.
- Blichert-Toft, J., Chauvel, C. and Albarède, F., 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127: 248-260.
- Bouvier, A., Vervoort, J.D. and Patchett, P.J., 2008. The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters* 273(1-2): 48-57.
- Bouysse, P., Andreieff, P., Richard, M., Baubron, J.C., Mascle, A., R., M. and D., W., 1985. Aves swell and northern Lesser Antilles ridge: Rock-dredging results from Arcante 3 cruise. In: E. Technip (Editor), *Géodynamique des Caraïbes*, Paris.
- Bouysse, P. and Westercamp, D., 1990. Subduction of Atlantic Aseismic Ridges and Late Cenozoic Evolution of the Lesser Antilles Island-Arc. *Tectonophysics*, 175(4): 349-390.
- Brenan, J.M., Shaw, H.F., Ryerson, F.J. and Phinney, D.L., 1995. Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900°C and 2.0 GPa: Constraints on the trace element chemistry of mantle and deep crustal fluids. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 59: 3331-3350.

- Briden, J.C., Rex, D.C., Faller, A.M. and Tomblin, J.F., 1979. K-Ar Geochronology and Palaeomagnetism of Volcanic Rocks in the Lesser Antilles Island Arc. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 291(1383): 485-528.
- Carlut, J., Quidelleur, X., Courtillot, V. and Boudon, G., 2000. Paleomagnetic directions and K/Ar dating of 0 to 1 Ma lava flows from Guadeloupe island (French West Indies): Implications for time-averaged field models. *Journal of Geophysical Research*, 105(B1): 835-849.
- Carpentier, M., Chauvel, C. and Mattielli, N., 2008. Pb-Nd isotopic constraints on sedimentary input into the Lesser Antilles arc system. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1-2): 199-211.
- Carpentier, M., Chauvel, C., Maury, R. and Mattielli, N., 2009. The 'zircon effect' as recorded by the chemical and Hf isotopic compositions of Lesser Antilles forearc sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(1-2): 86-99.
- Chabaux, F., Hemond, C. and Allegre, C.J., 1999. U-238-Th-230-Ra-226 disequilibria in the Lesser Antilles arc: implications for mantle metasomatism. *Chemical Geology*, 153(1-4): 171-185.
- Chauvel, C. and Blichert-Toft, J., 2001. A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 190(3-4): 137-151.
- Chauvel, C., Marini, J.C., Plank, T. and Ludden, J.N., 2009. Hf-Nd input flux in the Izu-Mariana subduction zone and recycling of subducted material in the mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10(1).
- Coulon, C., Dupuy, C., Dostal, J. and Escalant, M., 1990. Spatial and temporal evolution of the volcanism of Martinique (Lesser Antilles). Petrogenetic implications. *Bulletin de la Societe geologique de France*, 162(6): 1037-1047.
- Davidson, J., 1986. Isotopic and Trace element constraints on the petrogenesis of subduction-related lavas from Martinique, Lesser Antilles. *Journal of Geophysical Research*, 91(B6): 5943-5962.
- Davidson, J. and Harmon, R.S., 1989. Oxygen isotope constraints on the petrogenesis of volcanic arc magmas from Martinique, Lesser Antilles. *Earth and Planetary Science Letters*, 95: 255-270.
- Davidson, J.P., 1983. Lesser Antilles isotopic evidence of the role of subducted sediment in island arc magma genesis. *Nature*, 306: 253-256.
- Davidson, J.P., 1987. Crustal contamination versus subduction zone enrichment: example from the lesser antilles and implications for mantle source compositions of island arc volcanic rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta* ; Vol/Issue: 51:8, United States, pp. Pages: 2185-2198.

- Debaille, V., Blichert-Toft, J., Agranier, A., Doucelance, R., Schiano, P. and Albarède, F., 2006. Geochemical component relationships in MORB from the Mid-Atlantic Ridge, 22-35 degrees N. *Earth and Planetary Science Letters*, 241(3-4): 844-862.
- DePaolo, D.J., 1981. Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth and Planetary Science Letters*, 53: 189-202.
- Ewart, A. and Griffin, W.L., 1994. Application of Proton-Microprobe Data to Trace-Element Partitioning in Volcanic-Rocks. *Chemical Geology*, 117(1-4): 251-284.
- Floyd, P.A. and Winchester, J.A., 1978. Identification and discrimination of altered and metamorphosed volcanic rocks using immobile elements. *Chemical Geology*, 21: 291–306.
- Galer, S.J.G. and Abouchami, W., 1998. Practical application of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination. *Mineralogical Magazine*, 62A: 491-492.
- Germa, A., 2008. Evolution Volcano-tectonique de l'île de la Martinique (arc insulaire des Petites Antilles): Nouvelles contraintes géochronologiques et géomorphologiques, Université Paris XI, Orsay.
- Germa, A., Quidelleur, X., Labanieh, S. and Chauvel, C., submitted. First radiometric (K-Ar) ages of the oldest volcanism of Martinique Island: Insights about the onset of arc volcanism in the Lesser Antilles, and calibration on the Oligocene / Miocene boundary. *International Journal of Earth Sciences*.
- Harford, C.L., 2002. The volcanic evolution of Montserrat using $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology, University of Bristol, Bristol.
- Hawkesworth, C., O'Nions, R.K. and Arculus, R.J., 1979. Nd and Sr isotope geochemistry of Island Arc Volcanics, Grenade, Lesser Antilles. *Earth and Planetary Science Letters*, 45: 237-248.
- Johnson, M.C. and Plank, T., 1999. Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 1(1).
- Jordan, T.H., 1975. The present-day motions of the Caribbean Plate. *Journal of Geophysical Research*, 80(32): 4433-4439.
- Keppler, H., 1996. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. *Nature*, 380: 237-240.
- Langmuir, C.H., Vocke, R.D. and Hanson, G.N., 1978. A general mixing equation with applications to icelandic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 37: 380-392.
- Larue, D.K., Smith, A.L. and Schellekens, J.H., 1991. Oceanic island arc stratigraphy in the Caribbean region: don't take it for granite. *Sedimentary Geology*, 74: 289-308.

- Le Guen De Kerneizon, M., Bellon, H., Carron, J.P. and Maury, R.C., 1983. L'île de Sainte-Lucie (Petites Antilles): distinction des principales séries magmatiques à partir des données pétrochimiques et géochronologiques. *Bulletin de la Societe geologique de France*, n°6: 845-853.
- Manhes, G., Allegre, C.J. and Provost, A., 1984. U-Th-Pb Systematics of the Eucrite Juvinas - Precise Age-Determination and Evidence for Exotic Lead. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 48(11): 2247-2264.
- Marini, J.C., Chauvel, C. and Maury, R.C., 2005. Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 149(2): 216-232.
- Maury, R., Clocchiatti, R., Coulon, C., D'arco, P. and D., W., 1985. Signification du grenat et de la cordiérite dans les laves du Sud-Ouest martiniquais. *Bulletin de Minéralogie*, 108: 63-79.
- McDonough, W.F. and Chauvel, C., 1991. Sample Contamination Explains the Pb Isotopic Composition of Some Rurutu Island and Sasha Seamount Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 105(4): 397-404.
- McKenzie, D. and O'Nions, R.K., 1991. Partial melt distributions from inversion of rare Earth element concentrations. *Journal of Petrology*, 32: 1021-1091.
- McLennan, S.M., 1990. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 54: 2015-2050.
- Minster, J.F. and Jordan, T.H., 1978. Present-day plate motions. *Journal of Geophysical Research*, 83: 5331-5351.
- Nagle, F., Stipp, J.J. and Fisher, D.E., 1976. K-Ar Geochronology of the limestone Caribbees and Martinique, Lesser Antilles, West Indies. *Earth and Planetary Science Letters*, 29: 401-412.
- Pearce, J.A. and Peate, D.W., 1995. Tectonic Implications of the Composition of Volcanic ARC Magmas. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 23: 251-285.
- Perfit, M.R., Gust, D.A., Bence, A.E., Arculus, R.J. and Taylor, S.R., 1980. Chemical characteristics of island-arc basalts; implications for mantle sources. *Chemical Geology*, 30: 227– 256.
- Pichavant, M. and Macdonald, R., 2003. Mantle genesis and crustal evolution of primitive calc-alkaline basaltic magmas from the Lesser Antilles. *Geological society of London, Special Publication*, 219: 239-254.
- Plank, T. and Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology*, 145(3-4): 325-394.

- Revillon, S., Chauvel, C., Arndt, N.T., Pik, R., Martineau, F., Fourcade, S. and Marty, B., 2002. Heterogeneity of the Caribbean plateau mantle source: Sr, O and He isotopic compositions of olivine and clinopyroxene from Gorgona Island. *Earth and Planetary Science Letters*, 205(1-2): 91-106.
- Richard, P., Shimizu, N. and Allegre, C.J., 1976. Nd-143-Nd-146 a Natural Tracer - Application to Oceanic Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 31(2): 269-278.
- Salters, V.J.M. and Hart, S.R., 1991. The mantle sources of ocean ridges, islands and arcs - the Hf isotope connection. *Earth and Planetary Science Letters*, 104(2-4): 364-380.
- Salters, V.J.M. and Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 5(5).
- Samper, A., Quidelleur, X., Boudon, G., Le Friant, A. and Komorowski, J.C., 2008. Radiometric dating of three large volume flank collapses in the Lesser Antilles Arc. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 176(4): 485-492.
- Samper, A., Quidelleur, X., Lahitte, P. and Mollex, D., 2007. Timing of effusive volcanism and collapse events within an oceanic arc island: Basse-Terre, Guadeloupe archipelago (Lesser Antilles Arc). *Earth and Planetary Science Letters*, 258(1-2): 175-191.
- Smith, H.J., Leeman, W.P., Davidson, J. and Spivack, A.J., 1997. The B isotopic composition of arc lavas from Martinique, Lesser Antilles. *Earth and Planetary Science Letters*, 146: 303-314.
- Speed, R.C. and Walker, J.A., 1991. Oceanic-Crust of the Grenada Basin in the Southern Lesser Antilles Arc Platform. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 96(B3): 3835-3851.
- Staudigel, H., Davies, G.R., Hart, S.R., Marchant, K.M. and Smith, B.M., 1995. Large-scale isotopic Sr, Nd and O isotopic anatomy of altered oceanic-crust - DSDP/ODP Sites 417-418. *Earth and Planetary Science Letters*, 130(1-4): 169-185.
- Thirlwall, M.F. and Graham, A.M., 1984. Evolution of High-Ca, High-Sr C-Series Basalts from Grenada, Lesser Antilles - the Effects of Intra-Crustal Contamination. *Journal of the Geological Society*, 141: 427-445.
- Thirlwall, M.F., Graham, A.M., Arculus, R.J., Harmon, R.S. and Macpherson, C.G., 1996. Resolution of the effects of crustal assimilation, sediment subduction, and fluid transport in island arc magmas: Pb-Sr-Nd-O isotope geochemistry of Grenada, Lesser Antilles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(23): 4785-4810.
- Thirlwall, M.F., Smith, T.E., Graham, A.M., Theodorou, N., Hollings, P., Davidson, J.P. and Arculus, R.J., 1994. High Field Strength Element Anomalies in Arc Lavas: Source or Process? *Journal of Petrology*, 35(3): 819-838.
- Turner, S., Hawkesworth, C., van Calsteren, P., Heath, E., R., M. and Black, S., 1996. U-series isotopes and destructive plate margin magma genesis in the Lesser Antilles. *Earth and Planetary Science Letters*, 142: 191-207.

- Van Soest, M.C., Hilton, D.R., Macpherson, C.G. and Matthey, D.P., 2002. Resolving sediment subduction and crustal contamination in the Lesser Antilles arc: a combined He-O-Sr Isotope approach. *Journal of Petrology*, 43(1): 143-170.
- Vidal, P., Le Guen De Kerneizon, M., Maury, R., Dupré, B. and White, W.M., 1991. Large role of sediments in the genesis of some Lesser Antilles andesites and dacites (Soufrière, St Lucia): isotopic constraints. *Bulletin de la Societe geologique de France*, 162(6): 993-1002.
- Westercamp, D., 1976. Pétrologie de la dacite à grenat de Gros Ilet, Martinique, Petites Antilles françaises. *Bulletin du B.R.G.M., Section IV(n°4)*: 253-265.
- Westercamp, D., Andreieff, P., Bouysse, P., Cottez, S. and Battistini, R., 1989. Martinique. In: BRGM (Editor), *Carte géologique à 1/50 000*.
- Westercamp, D. and Tazieff, H., 1980. *Guides géologiques regionaux, Martinique - Guadeloupe*. Masson, Paris.
- White, W.M., Albarede, F. and Telouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 167(3-4): 257-270.
- White, W.M. and Dupré, B., 1986. Sediment Subduction and Magma Genesis in the Lesser Antilles - Isotopic and Trace-Element Constraints. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 91(B6): 5927-5941.
- White, W.M. and Patchett, J., 1983. Hf-Nd-Sr isotopes and incompatible element abundances in island arcs: implications for magma origins and crust-mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 67: 167-185.
- Woodhead, J.D., Hergt, J.M., Davidson, J.P. and Eggins, S.M., 2001. Hafnium isotope evidence for 'conservative' element mobility during subduction zone processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 192(3): 331-346.

Figures and Tables captions

Figure 1:

Map of the Lesser Antilles region showing the *old* and the *recent* arcs (modified from Bouysse and Westercamp (1990)). The two DSDP sites analyzed by Carpentier et al. (2008; 2009) are also shown. The inset is a map of Martinique Island with *old*, *intermediate* and *recent* arcs as defined by Westercamp et al. (1989). The symbols show the location of samples for which Pb, Sr, Nd and Hf ratios were measured (red dots - *old* arc lavas, diamonds - *intermediate* arc lavas, blue triangles - *recent* arc lavas).

Figure 2:

Initial $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios as a function of age of the lavas. The *old* lavas are shown by red dots, the *intermediate* lavas by red diamonds and the *recent* lavas by blue triangles. Ages are from Germa (2008), Germa et al. (submitted) and Samper et al. (2008) and were obtained on the same samples as those analyzed for isotopic compositions. There are, however, four samples whose ages were determined from the geological map (Westercamp et al., 1989) (see Supplementary file 1).

Figure 3:

Measured Sr and Nd isotopic ratios and ages of lavas in the Lesser Antilles as a function of their latitude. Martinique has the most complete history of the entire island arc system. The island also shows the largest range of Sr and Nd isotopic compositions compared to other islands. Isotopic ratios of lavas shown with dots are from Georoc (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>). Our new data are shown with pink triangles. Ages for these samples are from Germa (2008), Germa et al. (submitted) and Samper et al. (2008), while ages for literature data are from Andreieff et al. (1976), Nagle et al. (1976), Briden et al. (1979), Le Guen De Kerneizon et al. (1983), Andreieff et al. (1988), Bellon (1988), Carlut et al. (2000), Harford (2002), Samper et al. (2007), Samper et al. (2008).

Figure 4:

Measured Hf versus Nd isotopic compositions of Martinique Island lavas, the Lesser Antilles arc and other intra-oceanic arcs. Our new data are shown with black triangles. Published data for Martinique lavas (black dots) are from Davidson (1986) and Woodhead

et al. (2001), those for other Lesser Antilles lavas (grey dots) are from White and Patchett (1983) and Vidal et al. (1991). For the other intra-oceanic arcs lavas (Aleoutian, Izu-Bonin, Sunda-Banda, Tonga-Kermadec arcs), data were compiled from Georoc database (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>). Bulk Silicate Earth (BSE) values are after Bouvier et al. (2008).

Figure 5:

Isotopic diagrams showing the regression lines and hyperbolas defined by the two groups of lavas. In all isotopic space, the *old* lavas, on one hand, and the *recent* lavas, on the other hand, define tightly constrained mixing arrays. Regressions calculated through the *old* lavas are shown in red while those calculated through the *recent* lavas are shown in blue. All equations are given in supplementary file 2. In all subsets of the Figure, initial ratios are plotted and were used for the regressions. The 3-D plot of the Pb isotopic ratios clearly shows the contrasting $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios at the unradiogenic ends of the two regression lines.

Figure 6:

Isotopic diagrams showing the mixing arrays relative to MORB and the local sediments. The end-member compositions are shown by red (*old*) and blue (*recent*) squares. Regression lines and mixing lines are also shown. Fields defined by sediments from Sites 144 and 543 are shown in dark and light grey respectively and correspond to data published by Carpentier et al. (2008; 2009). Fields defined by fresh MORB along the mid-Atlantic ridge between 30°N and 30°S are shown in grey (data from PETDB: <http://petdb.org/science.jsp/>). The percentage of enriched component necessary to explain the extreme compositions are shown next to the mixing curves. Maximums are shown in Figures a, b, c, d and e and minimums in Figure f.

Figure 7:

Crustal assimilation (purple) and source mixing (green) models in initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ plots. Distribution coefficients for AFC modeling are $D_{\text{Pb}} = 0.61$, $D_{\text{Nd}} = 0.22$ and $D_{\text{Hf}} = 0.093$ (see Table 3 for details) and the

ratios between assimilation rate and crystallization rate are shown next to the different AFC curves.

Table 1:

Isotopic ratios of Pb, Sr, Nd and Hf in *old*, *intermediate* and *recent* lavas from Martinique island. “Dup” stands for complete duplicate analyses while “Rerun” stands for duplicate measurements only.

Footnote:

B, BA, A and D stands for Basalt, Basaltic Andesite, Andesite and Dacite respectively.

Table 2:

Trace element concentrations and isotopic ratios used for the mixing model shown in Figure 6. Numbers in bold are fixed while all others are calculated using the equations given in Supplementary file 2. Values for the two depleted end-members come from Salters and Stracke (2004), with the exception of Sr (see text for explanation). For comparison, values suggested for the depleted mantle by Salters and Strake (2004), values published by Carpentier et al. (2008; 2009) for the local sediments and values reported by Plank and Langmuir (1998) for GLOSS are given in the second part of the Table.

Table 3:

Trace element concentrations and isotopic ratios of primitive magmas and crustal contaminants. These values are used for the assimilation and fractional crystallization models shown in Figure 7. The element concentrations of both primitive magmas are those of a basaltic sample from Ilet à Ramier Formation (unpublished data).

Footnote:

Distribution coefficients (D) are calculated for a mineralogical assemblage of 60% plagioclase (Pl), 15% olivine (Ol), 13% clinopyroxene (Cpx) and 12% orthopyroxene (Opx) and using the partition coefficients (K_D) of Ewart and Griffin (1994) for Sr and Pb between minerals and an andesitic liquid. K_D values for Nd and Hf between Pl, Cpx and Opx and an andesitic liquid come from Bacon and Druitt (1988) and those for olivine come from McKenzie and O’Nions (1991).

Supplementary file 1:

All ages come from Germa (2008), Germa et al. (submitted) and Samper et al. (2008) except for those shown with a star that were extrapolated from the geological map (Westercamp et al., 1989).

Supplementary file 2:

Equations of the hyperbolas and regression lines. All equations are calculated relative to $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and using the initial ratios. One exception is the last regression line marked with a star and that corresponds to $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ as a function of $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Values for the correlation coefficients are given under R^2 and the values for the curvatures of the hyperbolas are also listed.

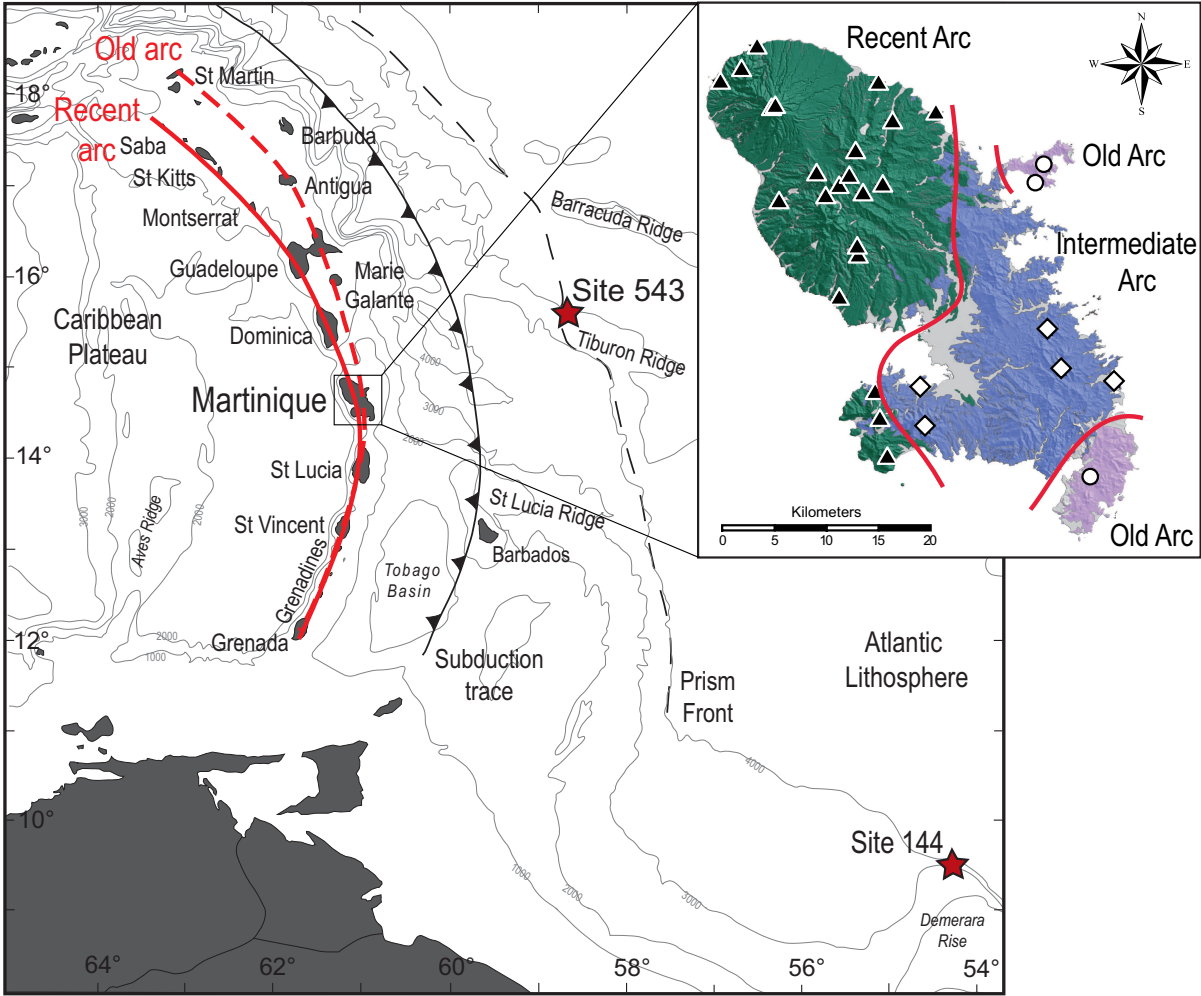


Figure 1

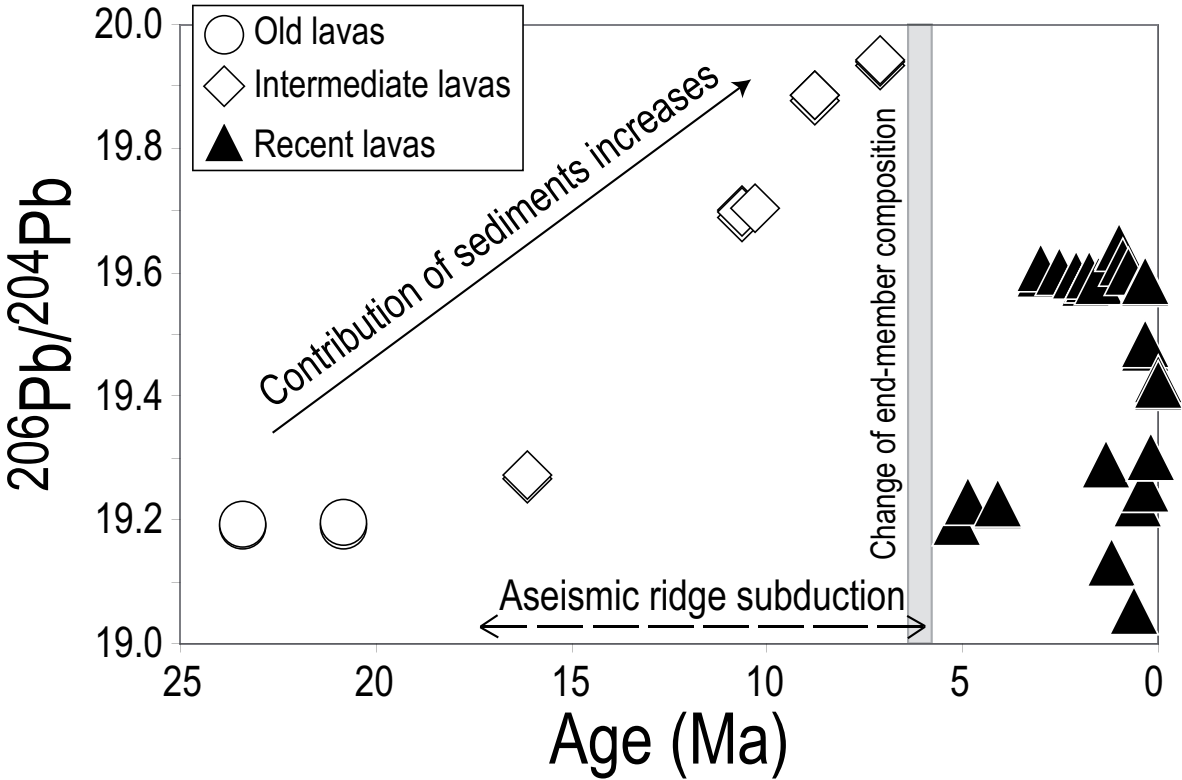


Figure 2

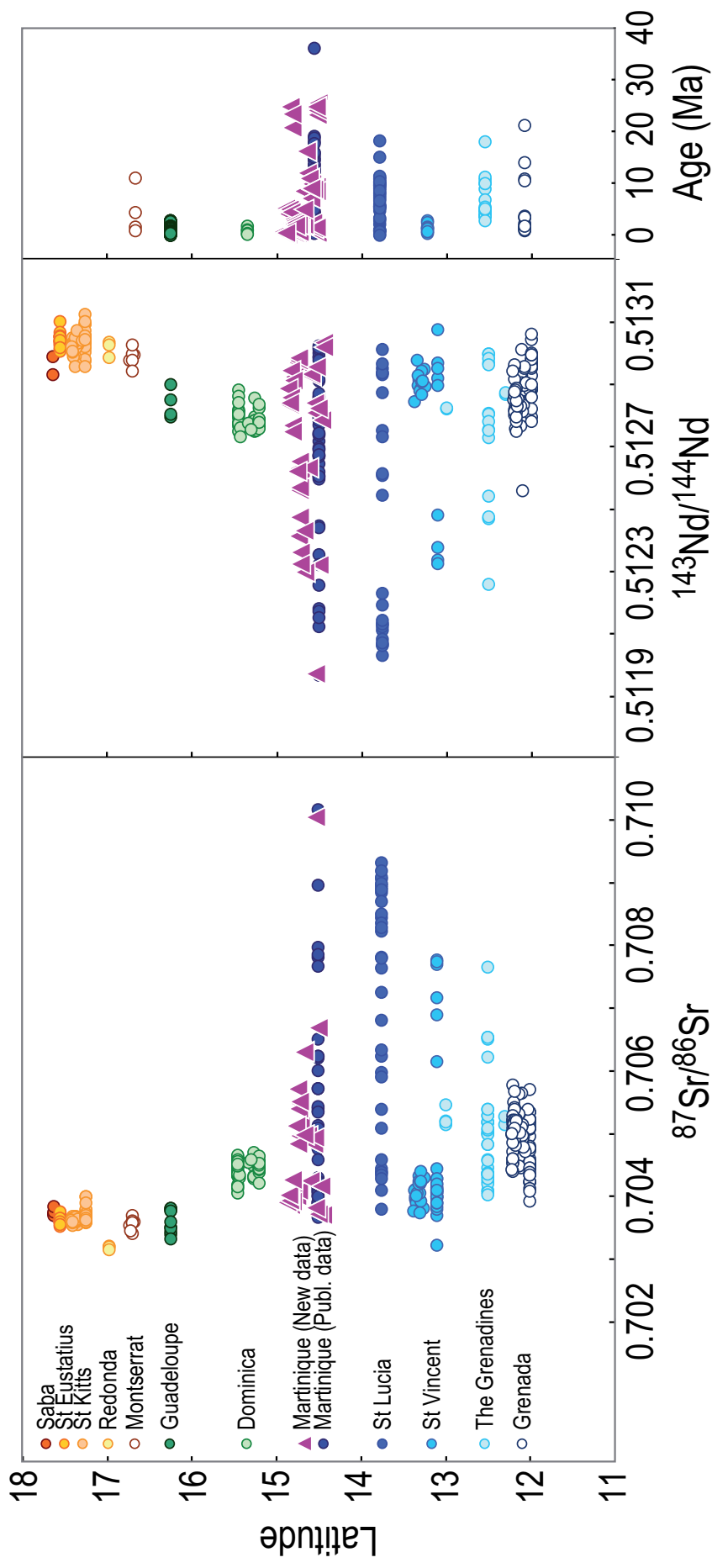


Figure 3

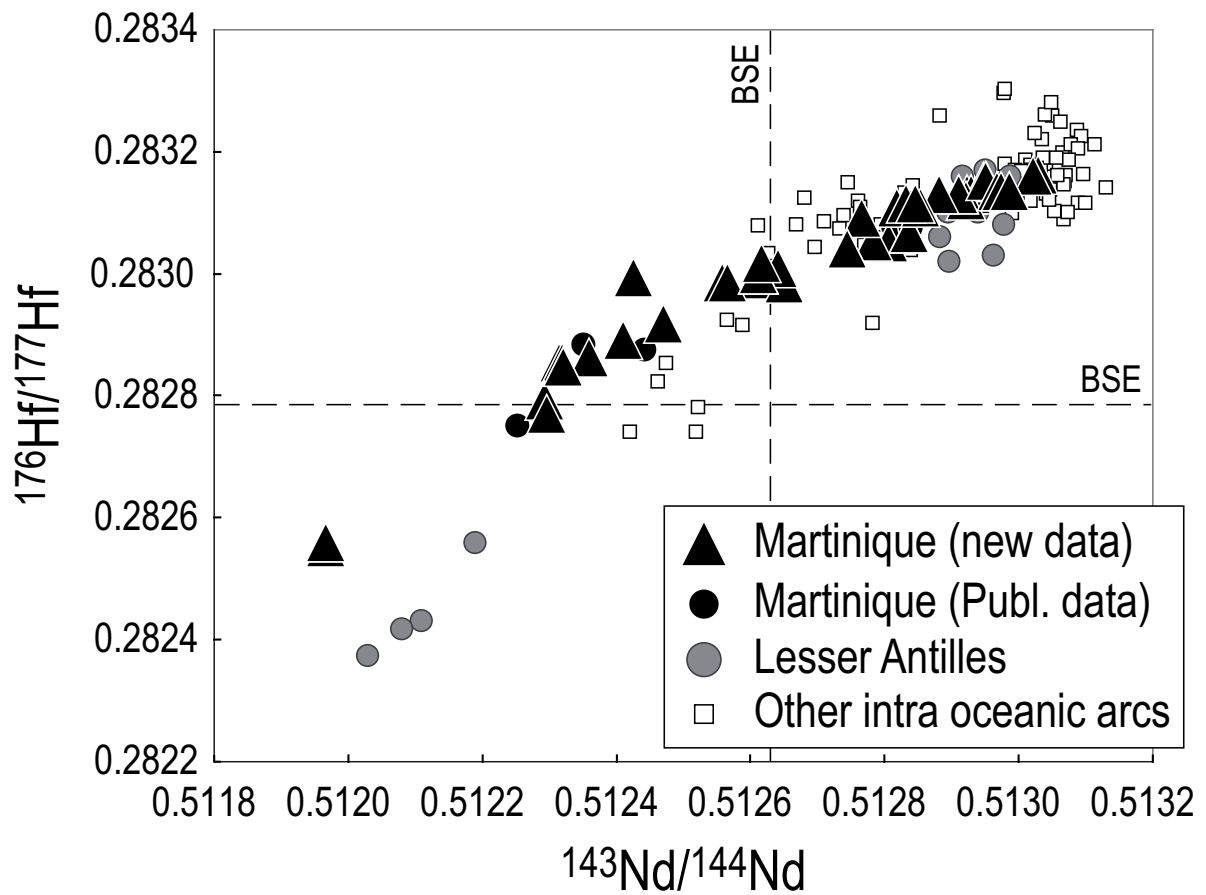


Figure 4

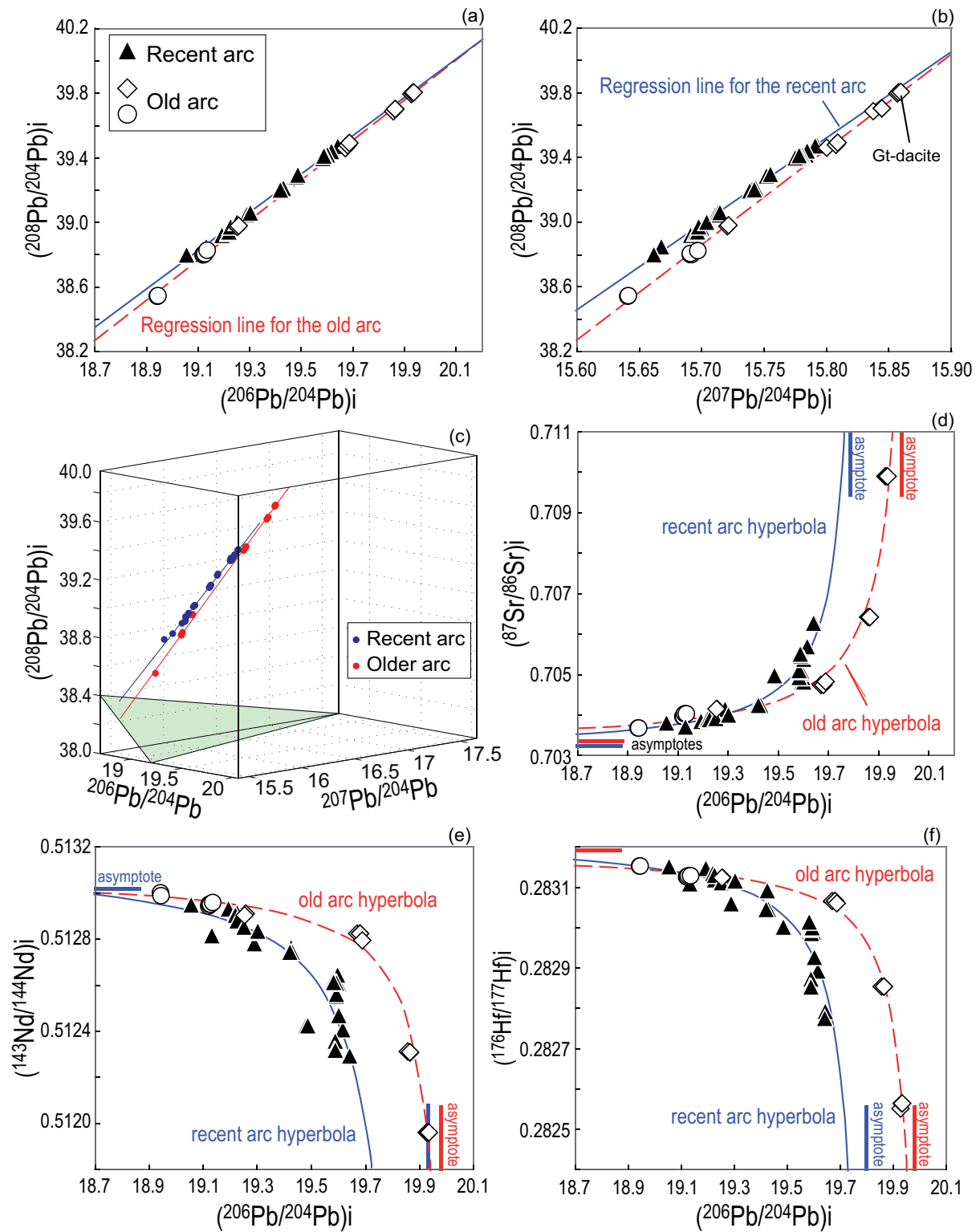


Figure 5

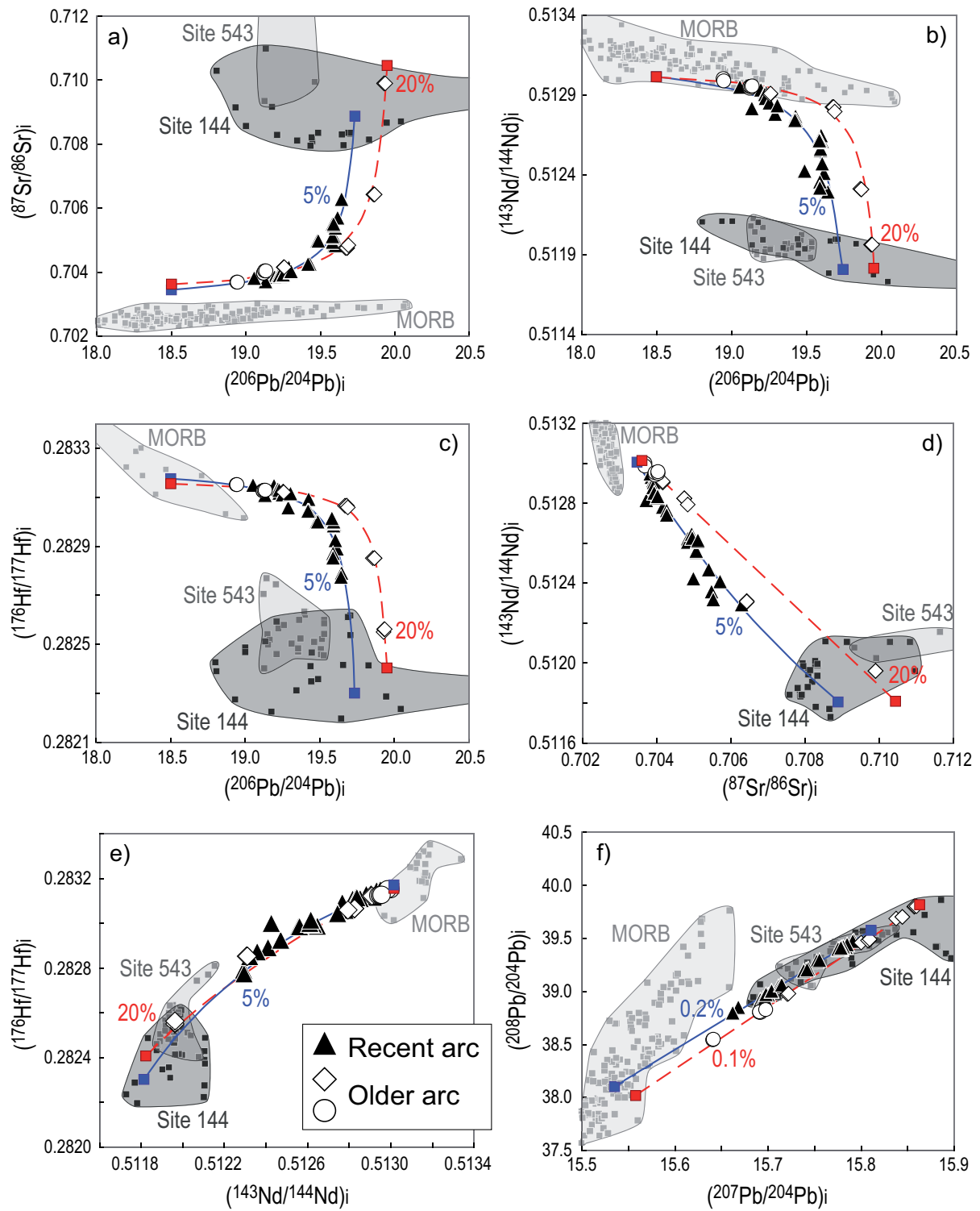


Figure 6

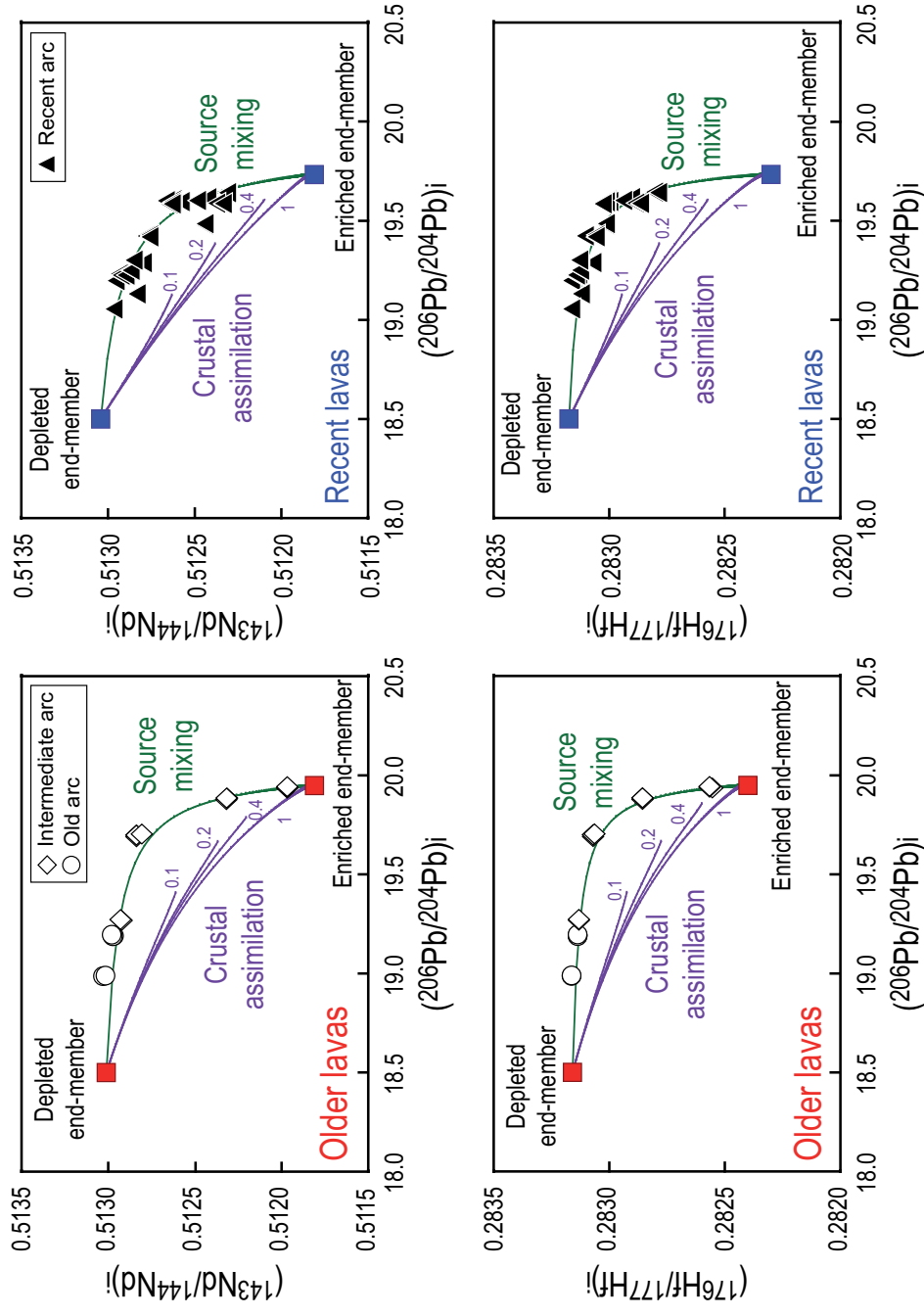


Figure 7

Table 1

Sample name	Rock Type	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 2σ	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 2σ	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 2σ
Old arc lavas							
06MT68	B	18.9866 ± 6	15.6428 ± 4	38.5581 ± 11	0.703701 ± 5	0.513030 ± 6	0.283163 ± 26
06MT68	Dup	18.9888 ± 11	15.6430 ± 10	38.5617 ± 27		0.513016 ± 8	
06MT53	A	19.1900 ± 5	15.6941 ± 5	38.8461 ± 10	0.704014 ± 4	0.512967 ± 9	0.283137 ± 13
06MT53	Dup					0.512976 ± 8	
06MT53	Rerun	19.1913 ± 13	15.6954 ± 10	38.8467 ± 30	0.704010 ± 4		
06MT54	BA	19.1876 ± 13	15.6937 ± 10	38.8448 ± 27	0.704092 ± 7	0.512973 ± 14	0.283137 ± 17
06MT54	Dup	19.1955 ± 9	15.7001 ± 10	38.8645 ± 29		0.512980 ± 11	
Intermediate arc lavas							
06MT73	D	19.2678 ± 7	15.7212 ± 6	38.9891 ± 15	0.704244 ± 7	0.512922 ± 11	0.283131 ± 12
06MT73	Dup	19.2724 ± 14	15.7223 ± 11	38.9963 ± 31			
06MT73	Rerun					0.512929 ± 9	
06MT69	B	19.6896 ± 9	15.8011 ± 8	39.4801 ± 19	0.704831 ± 7	0.512837 ± 8	0.283070 ± 12
06MT69	Dup	19.6994 ± 10	15.8091 ± 9	39.5025 ± 25			
06MT69	Rerun	19.6985 ± 6	15.8085 ± 5	39.4989 ± 16			
06MT71	B	19.7037 ± 6	15.8098 ± 5	39.5078 ± 12	0.704936 ± 6	0.512806 ± 8	0.283064 ± 12
06MT60	A	19.8770 ± 10	15.8385 ± 9	39.7143 ± 20	0.706689 ± 4	0.512318 ± 8	0.282856 ± 12
06MT60	Dup	19.8853 ± 18	15.8452 ± 20	39.7304 ± 59		0.512314 ± 16	
06MT60	Rerun					0.512317 ± 8	
06MT72	D	19.9352 ± 4	15.8571 ± 4	39.8096 ± 10	0.710033 ± 6	0.511967 ± 7	0.282554 ± 19
06MT72	Dup	19.9389 ± 8	15.8580 ± 11	39.8153 ± 20			
06MT72	Rerun	19.9428 ± 15	15.8600 ± 6	39.8193 ± 16			0.282566 ± 12
Recent arc lavas							
06MT32	B	19.1985 ± 11	15.6916 ± 10	38.9276 ± 26	0.703867 ± 6	0.512941 ± 8	0.283152 ± 19
06MT32	Rerun					0.512939 ± 12	
06MT23	BA	19.2318 ± 10	15.7002 ± 8	38.9746 ± 21	0.703901 ± 5	0.512921 ± 9	0.283122 ± 14
06MT34	BA	19.2247 ± 9	15.6949 ± 7	38.9435 ± 18	0.703920 ± 5	0.512910 ± 7	0.283137 ± 26
06MT34	Dup	19.2264 ± 10	15.6968 ± 11	38.9501 ± 35			
06MT30	BA	19.5997 ± 7	15.7792 ± 6	39.4065 ± 18	0.704836 ± 6	0.512627 ± 7	0.282992 ± 15
06MT30	Dup	19.6066 ± 5	15.7838 ± 6	39.4238 ± 19			
06MT30	Rerun					0.512610 ± 6	
06MT13	A	19.6018 ± 8	15.7789 ± 7	39.4086 ± 18	0.704960 ± 7	0.512650 ± 5	0.282991 ± 19
06MT10	A	19.5970 ± 8	15.7789 ± 7	39.4112 ± 19	0.705098 ± 4	0.512558	0.282987 ± 13
06MT10	Dup					0.512564 ± 10	
06MT04	A	19.5847 ± 9	15.7762 ± 7	39.3983 ± 23	0.704972 ± 4	0.512629 ± 6	0.282999 ± 13
06MT19	A	19.5904 ± 10	15.7783 ± 6	39.4112 ± 16	0.705120 ± 7	0.512612 ± 7	0.283002 ± 9
06MT19	Dup	19.5906 ± 12	15.7781 ± 10	39.4098 ± 35			
06MT19	Rerun	19.5956 ± 11	15.7811 ± 10	39.4186 ± 29			
06MT14	A	19.5857 ± 7	15.7772 ± 6	39.4074 ± 20	0.705131 ± 4	0.512616 ± 7	0.283016 ± 17
06MT55	A	19.2893 ± 9	15.7111 ± 7	39.0518 ± 21	0.704157 ± 9	0.512782 ± 8	0.283060 ± 18
06MT61	BA	19.1318 ± 5	15.6679 ± 4	38.8510 ± 12	0.703716 ± 6	0.512818 ± 7	0.283110 ± 18
IAR	B	19.0545 ± 8	15.662 ± 30	38.802 ± 20	0.703821 ± 8	0.512951 ± 6	0.283152 ± 5
06MT36	A	19.6448 ± 6	15.7924 ± 5	39.4814 ± 16	0.706307 ± 5	0.512293	0.282793 ± 14
06MT36	Dup	19.6422 ± 8	15.7909 ± 6	39.4771 ± 16	0.706296 ± 7	0.512296 ± 9	
06MT36	Rerun						0.282776 ± 21
06MT21	A	19.6166 ± 8	15.7848 ± 7	39.4436 ± 18	0.705718 ± 6	0.512410 ± 9	0.282893 ± 16
06MT06	A	19.6027 ± 7	15.7806 ± 8	39.4217 ± 36	0.705400 ± 9	0.512470	0.282927 ± 16
04MT07	A	19.5894 ± 5	15.7791 ± 4	39.4184 ± 27	0.705482 ± 5	0.512359 ± 10	0.282874 ± 17
04MT07	Dup	19.5838 ± 14	15.7749 ± 13	39.4011 ± 23	0.705518 ± 4	0.512321 ± 6	0.282854 ± 15
04MT07	Dup	19.5880 ± 5	15.7782 ± 4	39.4149 ± 11			
06MT37	BA	19.4802 ± 6	15.7520 ± 5	39.2872 ± 14	0.704986 ± 8	0.512426 ± 9	0.283002 ± 24
06MT37	Dup	19.4857 ± 15	15.7549 ± 13	39.2979 ± 36			
06MT28	A	19.2263 ± 8	15.6977 ± 7	38.9764 ± 15	0.703901 ± 6	0.512882 ± 8	0.283131 ± 15
06MT18	A	19.2506 ± 4	15.7038 ± 4	39.0035 ± 9	0.703931 ± 5	0.512853 ± 5	0.283113 ± 12
06MT40	A	19.3014 ± 6	15.7134 ± 4	39.0634 ± 14	0.704014 ± 7	0.512832 ± 7	0.283117 ± 17
06MT40	Dup					0.512836 ± 6	
06MT40	Rerun	19.3017 ± 7	15.7147 ± 6	39.0631 ± 20	0.704021 ± 6		
06MT50	A	19.4160 ± 10	15.7383 ± 7	39.1959 ± 24	0.704269 ± 4	0.512744 ± 7	0.283046 ± 20
06MT50	Dup	19.4287 ± 13	15.7433 ± 8	39.2155 ± 25			
06MT50	Rerun	19.4194 ± 11	15.7420 ± 8	39.2040 ± 20	0.704259 ± 4		
06MT51	A	19.4235 ± 8	15.7403 ± 7	39.2042 ± 17	0.704261 ± 6	0.512766 ± 10	0.283093 ± 14

Table 2

	Mixing end-members				Depleted Mantle	Sediments				
	Old arc lavas		Recent arc lavas			Carbonate-free				
	Depleted	Enriched	Depleted	Enriched		Site 144	Site 144	Site 543	Barbados	GLOSS
Pb (ppm)	0.02	13.0	0.02	7.9	0.02	7.24	11.5	18.7	13.1	19.9
Sr (ppm)	17	530	15.5	220	9.8	656		110	103	327
Nd (ppm)	0.713	22.6	0.713	22.6	0.713	14.8	22.6	30.6	23.3	27
Hf (ppm)	0.199	4.3	0.199	3.4	0.199	2.15	3.56	2.79	4.78	4.06
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁶ Pb	18.5	19.948	18.5	19.734		18.8030 - 27.6913	19.4917	19.1260 - 19.5325	19.3442 - 20.7433	18.913
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	15.558	15.863	15.535	15.811		15.6815 - 16.2415	15.7625	15.7129 - 15.8370	15.6975 - 15.8790	15.673
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	38.020	39.816	38.107	39.579	37.9	38.889 - 39.693	39.213	39.054 - 39.588	38.842 - 40.037	38.899
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.70360	0.71047	0.70346	0.70887	0.7027	0.707594 - 0.710971		0.709340 - 0.731781	0.708617 - 0.726101	0.71730
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	0.51301	0.51181	0.51301	0.51181	0.5131	0.511730 - 0.512107	0.512021	0.511845 - 0.512155	0.512014 - 0.513045	0.51218
¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	0.28316	0.28240	0.28317	0.28230	0.28323	0.282195 - 0.282611	0.282364	0.282402 - 0.282769	0.281938 - 0.283167	
Nd/Hf	3.6	5.3	3.6	6.6	3.6	11.2 ± 4.2	6.3	11.2 ± 4.3	5.3 ± 2.1	6.7
Sr/Pb	733	41	668	28	422	137.1 ± 90.4		6.2 ± 5.4	15.5 ± 19.8	16.4
Sr/Nd	23.8	23.5	21.7	9.7	13.7	72.7 ± 50.6		3.4 ± 1.8	6.7 ± 7.9	12.1
Nd/Pb	30.7	1.7	30.7	2.9	30.7	2.0 ± 0.5	2.0	1.7 ± 0.5	2.5 ± 1.8	1.4
Hf/Pb	8.58	0.33	8.58	0.43	8.58	0.25 ± 0.25	0.31	0.16 ± 0.04	0.52 ± 0.30	0.20

Bold: Fixed

Regular: Calculated

Table 3

	Old arc lavas		Recent arc lavas		D values
	Primitive magma	Crustal contaminant	Primitive magma	Crustal contaminant	
Pb (ppm)	1.34	13.0	1.34	7.9	0.61
Sr (ppm)	178	530	178	220	3.2
Nd (ppm)	5.5	22.6	5.5	22.6	0.22
Hf (ppm)	1.04	4.3	1.04	3.4	0.093
$^{206}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	18.5	19.948	18.5	19.734	
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	15.558	15.863	15.535	15.811	
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	38.020	39.816	38.107	39.579	
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.70360	0.71047	0.70346	0.70887	
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.51301	0.51181	0.51301	0.51181	
$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	0.28316	0.28240	0.28317	0.28230	

Supplementary file 1

	Rock type	Latitude (°N)	Longitude (°W)	Age (ka)
Old arc lavas				
06MT68	Basalt	14.4520	-60.8556	24800*
06MT53	Andesite	14.7570	-60.9010	23386 ± 335
06MT54	Basaltic andesite	14.7391	-60.9095	20800*
Intermediate arc lavas				
06MT73	Dacite	14.5959	-60.8975	16120 ± 229
06MT69	Basalt	14.5575	-60.8846	10861 ± 172
06MT71	Basalt	14.5456	-60.8324	10300*
06MT60	Andesite	14.5009	-61.0173	8760 ± 128
06MT72	Dacite	14.5394	-61.0224	7096 ± 102
Recent arc lavas				
06MT32	Basalt	14.8354	-61.0635	5130 ± 81
06MT23	Basaltic andesite	14.7988	-61.0497	4863 ± 72
06MT34	Basaltic andesite	14.8065	-61.0075	4101 ± 60
06MT30	Basaltic andesite	14.7449	-61.0920	3006 ± 189
06MT13	Andesite	14.7278	-61.0786	2545 ± 38
06MT10	Andesite	14.7361	-61.0591	2111 ± 30
06MT04	Andesite	14.6257	-61.1016	1870 ± 27
06MT19	Andesite	14.7199	-61.1605	1749 ± 25
06MT14	Andesite	14.7686	-61.0863	1528 ± 33
06MT55	Andesite	14.4705	-61.0548	1332 ± 30
06MT61	Basaltic andesite	14.5070	-61.0620	1175 ± 20
IAR	Basalt	14.5334	-61.0668	640*
06MT36	Andesite	14.6676	-61.0831	998 ± 14
06MT21	Andesite	14.7472	-61.1240	893 ± 13
06MT06	Andesite	14.7350	-61.1020	770 ± 11
04MT07	Andesite	14.7248	-61.1153	341 ± 5
06MT37	Basaltic andesite	14.6751	-61.0845	322 ± 9
06MT28	Andesite	14.8717	-61.1820	543 ± 8
06MT18	Andesite	14.8372	-61.2177	346 ± 4
06MT40	Andesite	14.8488	-61.1976	189 ± 3
06MT50	Andesite	14.8109	-61.1673	1.929 AD*
06MT51	Andesite	14.8123	-61.1646	1.902 AD*

Supplementary file 2

	Old lavas			Recent lavas		
	Equation	R ²	Curvature	Equation	R ²	Curvature
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	$y = 0.51308 + (0.00010518 / (x - 20.0181))$	0.977	17.7	$y = 0.51314 + (0.00016942 / (x - 19.8433))$	0.916	10.7
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	$y = 0.70319 + (-0.00063269 / (x-20.0349))$	0.975	17.7	$y = 0.70308 + (-0.00050975 / (x-19.8261))$	0.964	15.2
¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	$y = 0.28319 + (0.000047033 / (x-20.0073))$	0.982	25.9	$y = 0.28322 + (0.000059346 / (x-19.801))$	0.914	19.9
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	$y = x*0.2109 + 11.656$	0.997		$y = x*0.2238 + 11.395$	0.997	
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	$y = x*1.2405 + 15.071$	0.999		$y = x*1.1926 + 16.044$	0.998	
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb *	$y = x*5.8725 - 53.337$	0.999		$y = x*5.3188 - 44.517$	0.997	

II. Mélange à la source ou assimilation intra-crustale ?

Les tendances décrites par nos données dans des diagrammes de rapports isotopiques peuvent être reproduites par des modèles de mélange simples entre deux pôles. Deux paires de pôle mantellique et crustaux pouvant expliquer les laves des arcs ancien et intermédiaire et les laves de l'arc récent ont été caractérisés. Les deux pôles sédimentaires expliquant les laves martiniquaises sont en bon accord avec les compositions chimiques et isotopiques des sédiments entrants dans la subduction (Carpentier, 2007). Cette observation est compatible avec l'hypothèse de quelques auteurs (Davidson, 1983; White et Dupré, 1986; Vidal et al., 1991; Chabaux et al., 1999; Carpentier et al., 2008) selon laquelle la signature crustale des laves antillaises est acquise à la source des magmas, lors de la déshydratation ou de la fusion des sédiments du slab. Mais cette hypothèse ne fait pas l'unanimité et de nombreux auteurs suggèrent que la signature crustale des laves de la Martinique n'est pas liée à un mélange entre sédiments du slab et manteau mais à un processus d'assimilation intra-crustale (Davidson, 1986; Davidson et Harmon, 1989; Smith et al., 1996; Thirlwall et Graham, 1984; Thirlwall et al., 1996; Van Soest et al., 2002). Dans ce processus, les magmas primaires issus de la fusion du manteau sont contaminés lors de leur ascension par des sédiments qui seraient intercalés dans la croûte de l'arc.

Dans cette partie, nous comparons les modèles de mélanges à la source entre sédiments du slab et manteau et les modèles de contamination d'un magma primaire par assimilation intra-crustale. Nous utiliserons dans un premier temps les pôles de mélange définis dans l'article présenté précédemment afin de comparer l'effet des deux processus dans des diagrammes d'isotopes du Pb, du Sr, du Nd et de l'Hf. Nous utiliserons ensuite les données disponibles dans la littérature sur les isotopes de l'O dans les laves de la Martinique dans le même objectif : confronter les modèles de mélange à la source et les modèles d'assimilation intra-crustale. Puis, nous comparerons les compositions chimiques et isotopiques des pôles de mélange nécessaires pour expliquer les laves martiniquaises avec les données disponibles dans la littérature sur les sédiments entrants dans la subduction, les sédiments du prisme d'accrétion et les xénolithes crustaux trouvés dans les laves des Petites Antilles. Enfin, l'étude des effets des deux processus ainsi que des considérations géodynamiques permettront de conclure sur la nature du processus expliquant les compositions chimiques et isotopiques des laves de la Martinique.

II.1. Description des modèles de mélange à la source et d'assimilation intra-crustale

Nous comparons les tendances décrites par les données sur les laves de la Martinique aux résultats d'un modèle de mélange à la source entre un pôle mantellique et un pôle crustal et d'un

modèle de contamination intra-crustale d'un magma primaire par une composante crustale localisé dans le socle des Petites Antilles. Dans un souci de clarté, nous n'allons intégrer aux diagrammes effectués que les laves des arcs intermédiaire et récent. En effet, nous espérons avoir montré dans la partie précédente que les pôles mantellique et crustal intervenant dans la genèse des laves récentes diffèrent des pôles impliqués dans la genèse des laves anciennes et intermédiaires. Nous allons donc nous concentrer sur une seule des deux tendances définies par les données. Or, les laves les plus radiogéniques de la Martinique sont des laves de l'arc intermédiaire. Elles sont issues d'une source dont la composante crustale est importante. Ce sont donc ces laves, ainsi que les laves de l'arc ancien qui font partie de la même tendance, que nous allons essayer de modéliser par les deux processus indiqués.

Dans le premier modèle, les sédiments portés par la plaque atlantique subduite sont intégrés à la source mantellique par des processus de mélanges décrits par Langmuir et al. (1978). Les paramètres utilisés dans ce modèle pour reproduire les tendances de mélange dans des diagrammes isotopiques sont les compositions isotopiques et chimiques des deux pôles de mélange. Par exemple, dans un diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, un mélange entre deux pôles décrit une hyperbole quadratique dont les caractéristiques sont fonction de la composition élémentaire et isotopique en Sr et en Pb des deux pôles de mélanges. Nous utiliserons donc les compositions chimiques et isotopiques des pôles définis dans la partie précédente, que nous rappelons dans le Tableau IV.1. La composition chimique du manteau appauvri est celle de Salters et Stracke (2004). Les compositions isotopiques du pôle mantellique sont calculées grâce aux équations des hyperboles de régression et en fixant le rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (cf. article, partie I de ce chapitre). Enfin, les compositions chimique et isotopique du pôle crustal sont calculées grâce aux équations des hyperboles de régression et en fixant la teneur en Nd et les rapports isotopiques $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ (cf. article). Pour plus de fluidité, ce modèle sera simplement appelé au cours de ce manuscrit « mélange à la source ».

	Manteau appauvri	Sédiments subduits
Pb (ppm)	0.0232	13.0
Sr (ppm)	9.8	310
Nd (ppm)	0.713	22.6
Hf (ppm)	0.199	4.3
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	18.500	19.948
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15.558	15.863
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	38.020	39.816
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.70360	0.71047
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.51301	0.51181
$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	0.28316	0.28240

Tableau IV.1: Compositions chimiques et isotopiques des pôles appauvri et enrichi utilisés dans les modèles de mélange à la source.

Dans le deuxième modèle, des sédiments sont intercalés dans la croûte de l'arc et sont intégrés aux magmas ascendants par des processus d'assimilation couplée à la cristallisation fractionnée décrits par DePaolo (1981). Le processus mis en jeu est nommé AFC, pour Assimilation and Fractional Crystallization. En effet, l'assimilation de l'encaissant nécessite que celui-ci soit chauffé afin de rendre les éléments mobiles ou même pour atteindre la température de fusion. Il y a donc transfert de chaleur entre magma et encaissant. En conséquence, la température du magma diminue ce qui provoque la cristallisation de minéraux. Les paramètres à évaluer pour modéliser le processus d'AFC sont la composition chimique et isotopique du magma primaire issu de la fusion partielle du manteau, la composition chimique et isotopique de l'encaissant qui est assimilé par le magma, les coefficients de partage pour chaque élément considéré entre le liquide magmatique et les minéraux qui cristallisent et enfin, le rapport entre taux d'assimilation et taux de cristallisation. Dans notre modèle d'AFC, nous utiliserons pour le magma primaire la composition chimique de la lave la plus primaire : l'échantillon IAR (Tableau IV.2, concentrations en Pb, Sr, Nd et Hf du magma mantellique). Cette lave a été collectée sur l'Ilet à Ramier. Sa teneur en SiO₂ est égale à 47.7 wt% et en MgO à 12.4 wt% (voir l'annexe « tableaux de données » pour l'ensemble de la composition chimique et isotopique de cet échantillon). Les phases minéralogiques principales sont l'olivine, le plagioclase et le clinopyroxène (voir le Tableau III.1 du chapitre III « Résultat » pour plus de précisions sur la minéralogie). La lave ne présente pas de texture cumulative. Le spectre d'éléments traces de cette lave montre des anomalies négatives en Nb et Ta et positives en U, Sr, Ba et Pb, c'est une lave d'arc typique. Les rapports isotopiques de l'échantillon IAR sont faibles ce qui indique que la proportion de matériel crustal impliqué dans la genèse de la lave est négligeable. Les basaltes de l'Ilet à Ramier ont déjà été étudiées par Pichavant et Macdonald (2003) qui les décrivent comme ayant des caractéristiques de laves primitives. Nous considérons donc que l'échantillon IAR peut représenter un magma d'arc primitif typique dont la source n'a pas été contaminée par un pôle crustal.

	Magma mantellique	Sédiments dans le socle
Pb (ppm)	1.34	13.0
Sr (ppm)	178	310
Nd (ppm)	5.5	22.6
Hf (ppm)	1.04	4.3
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	18.500	19.948
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	15.558	15.863
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	38.020	39.816
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.70360	0.71047
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	0.51301	0.51181
¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	0.28316	0.28240

Tableau IV.2: Compositions chimiques et isotopiques des pôles appauvri et enrichi utilisés dans les modèles d'AFC.

Les compositions isotopiques attribuées à ce magma primitif pour la modélisation du processus d'AFC sont les mêmes que les compositions isotopiques attribuées au manteau appauvri pour le processus de mélange à la source (Tableau IV.2). En ce qui concerne le pôle enrichi, c'est-à-dire l'encaissant qui contamine le magma primitif, les compositions chimiques et isotopiques considérées dans le modèle d'AFC sont les mêmes que celles considérées dans le modèle de mélange à la source (Tableau IV.2). Les coefficients de partage des éléments modélisés sont ceux calculés pour un assemblage minéralogique de 60% de plagioclase, 15% d'olivine, 13% de clinopyroxène et 12% d'orthopyroxène, soit la moyenne des différents assemblages minéralogique qui fractionnent les laves anciennes et intermédiaires (les différents assemblages sont décrits dans le chapitre « Variabilité à petite échelle). Nous utilisons les coefficients de partage entre ces différents minéraux et des liquides de composition andésitique. Les coefficients de partages obtenus sont donnés au fur et à mesure de leur utilisation dans le texte mais une synthèse et de plus amples détails sont donnés dans l'annexe « Coefficients de partages ». Enfin, les modèles d'AFC dépendent d'un dernier paramètre : le rapport du taux d'assimilation M_a sur le taux de cristallisation M_c ($r = M_a/M_c$) (DePaolo, 1981). Dans chacun des espaces isotopiques considérés nous modéliserons l'effet de l'AFC avec $r = 0.1$, $r = 0.2$ et $r = 0.4$. En effet, grâce à une estimation du transfert de chaleur nécessaire entre le magma et l'encaissant, White (2005) estime que le taux de cristallisation ne peut être que largement supérieur au taux d'assimilation et utilise ensuite un rapport taux d'assimilation sur taux de cristallisation, r , égal à 0.2. De plus, à notre connaissance, toutes les études traitant de l'assimilation intra-crustale estiment ou utilisent des rapport r inférieur à 0.3 (par exemple 0.25 pour des laves de l'archipel des Grenadines, aux Petites Antilles, d'après Smith et al. (1996).

II.2. Effets du mélange à la source et de l'assimilation intra-crustale sur les isotopes radiogéniques

Les effets des processus de mélange à la source et d'AFC sont maintenant modélisés dans des diagrammes de rapports isotopiques du Pb, du Nd, du Sr et de l'Hf et sont comparés à nos données sur les laves des arcs ancien et intermédiaire. La Figure IV.1 montre les effets du mélange à la source (SS sur le diagramme pour « Sédiments Subduits ») et de l'assimilation intra-crustale (AFC) dans des diagrammes d'isotopes du Plomb. Les deux processus se traduisent par des lignes passant par les pôles appauvris et les pôles crustaux et sont donc superposés dans la Figure IV.1. Les compositions, déterminées par Carpentier (2007), des sédiments portés par la plaque atlantique au niveau des sites 144 et 543 ainsi que des sédiments affleurants sur l'île de la Barbade (une partie émergée du prisme d'accrétion de l'avant-arc antillais) sont aussi figurés à titre indicatif. Le processus d'AFC est calculé pour $r = 0.1$, $r = 0.2$ et $r = 0.4$. Selon le rapport r , la

composition isotopique maximale que le liquide peut atteindre n'est pas la même. En effet, lorsque le taux de cristallisation fractionnée est supérieur au taux d'assimilation ($r < 1$) le liquide magmatique ne peut atteindre la composition isotopique du pôle enrichi car l'intégralité du liquide est consommée avant (les compositions maximales obtenues avec $r = 0.1$, $r = 0.2$ et $r = 0.4$ sont montrées avec les flèches dans la Figure IV.1). La lave la plus radiogénique de l'arc intermédiaire étant presque au niveau du pôle enrichi (derrière le pôle enrichi figuré par le carré rouge), cela implique que le processus d'AFC ne peut expliquer les laves que si les compositions isotopiques du Pb du pôle crustal sont sensiblement plus élevées que celle que nous considérons. Ainsi, le processus d'AFC explique difficilement les compositions isotopiques fortement radiogéniques des laves martiniquaises.

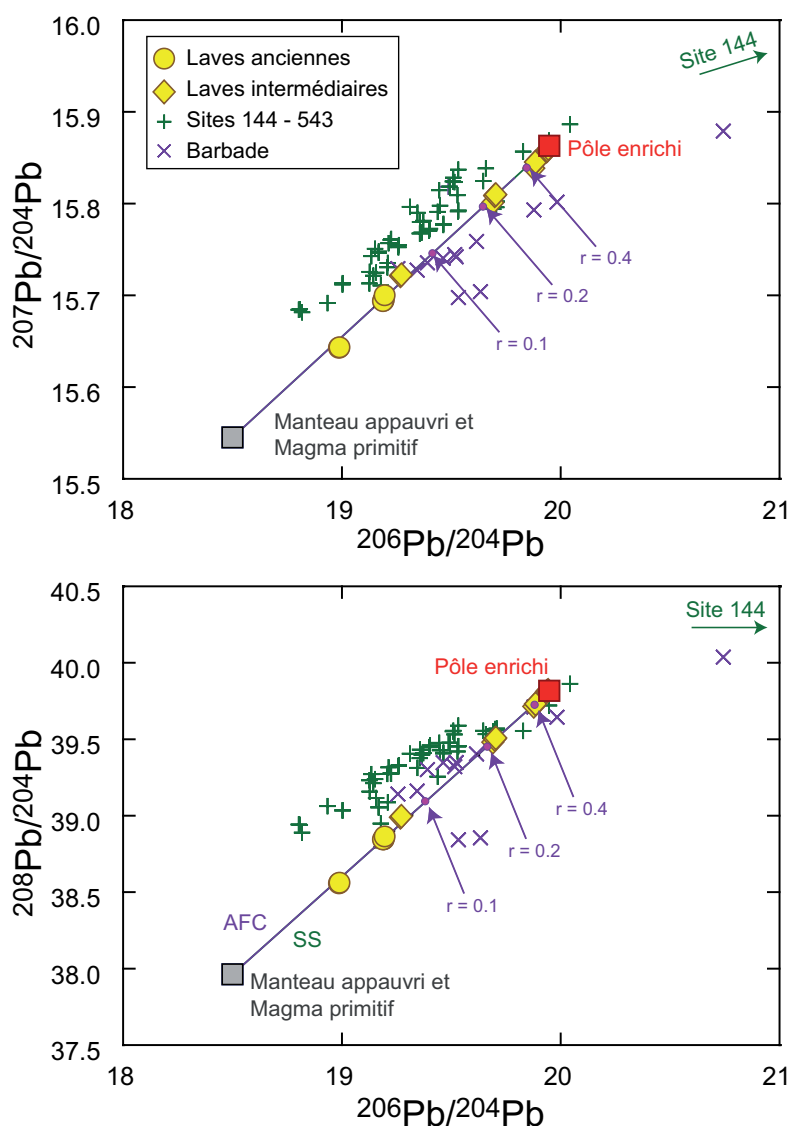


Figure IV.1: Diagrammes isotopiques du Plomb. Les droites d'assimilation intra-crustale (AFC) et de mélange à la source entre manteau et sédiments subduits (SS) sont confondues. Le processus d'AFC est calculé avec $D_{\text{Pb}}=0.61$. NB : des sédiments du site 144 (« plus » vert) sortent du diagramme vers des valeurs très radiogéniques en $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et en $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

La Figure IV.2 montre les processus de mélange à la source et d'assimilation crustale dans un espace $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Le modèle d'AFC ne reproduit pas la tendance décrite par les données, et ce d'autant moins que le rapport de taux d'assimilation sur taux de cristallisation r est faible. A l'inverse, le modèle de mélange à la source entre un pôle mantellique et un pôle crustal reproduit bien l'hyperbole définie par les données.

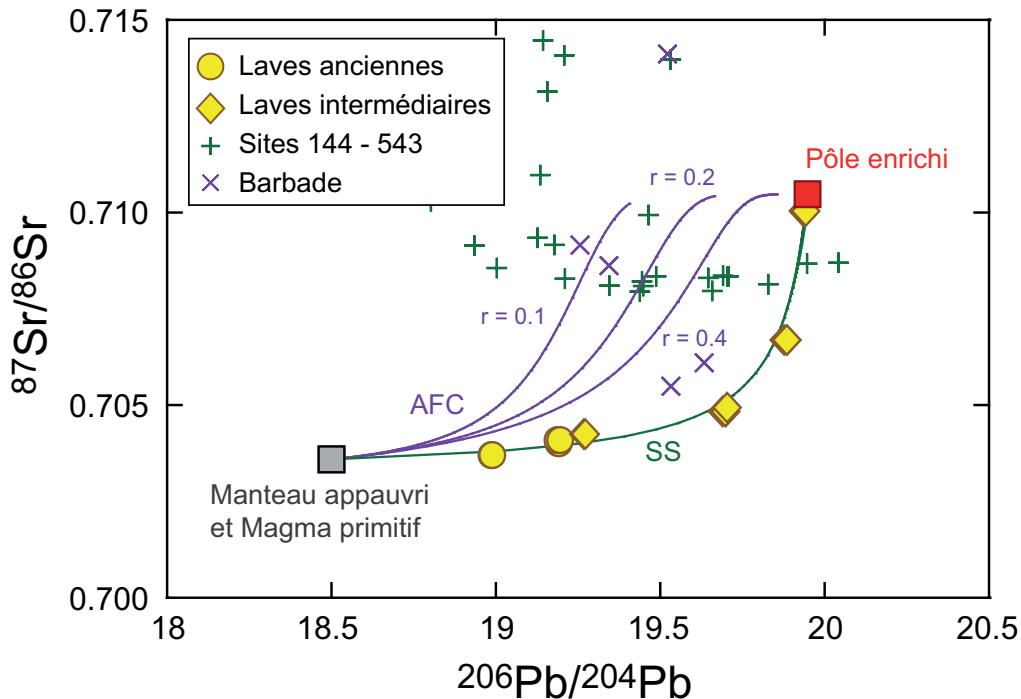


Figure IV.2: Diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. L'hyperbole verte représente le modèle de mélange à la source (SS). Les courbes violettes représentent les modèles d'AFC et sont calculés avec $D_{\text{Sr}} = 3.2$ et $D_{\text{Pb}} = 0.61$ et pour $r = 0.1$, $r = 0.2$ et $r = 0.4$.

Le modèle d'assimilation intra-crustale ne reproduit pas non plus les tendances décrites par les laves dans des espaces $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure IV.3), et ce quelque soit le rapport r considéré. Il est important de noter que les courbes d'AFC sont, dans ces diagrammes, principalement influencées par les teneurs élémentaires des pôles considérés. Nous rappelons que la composition chimique du pôle appauvri est celle d'une lave d'arc primitive. Les teneurs en Sr et en Pb sont plus élevées que celle du manteau appauvri du fait de la fusion partielle et de l'enrichissement en éléments mobiles caractéristiques des zones de subduction. Ainsi, le processus d'AFC ne peut expliquer les données dans des diagrammes d'isotopes du Nd ou de l'Hf en fonction des isotopes du Pb à cause de la teneur en Pb élevée dans le magma primitif.

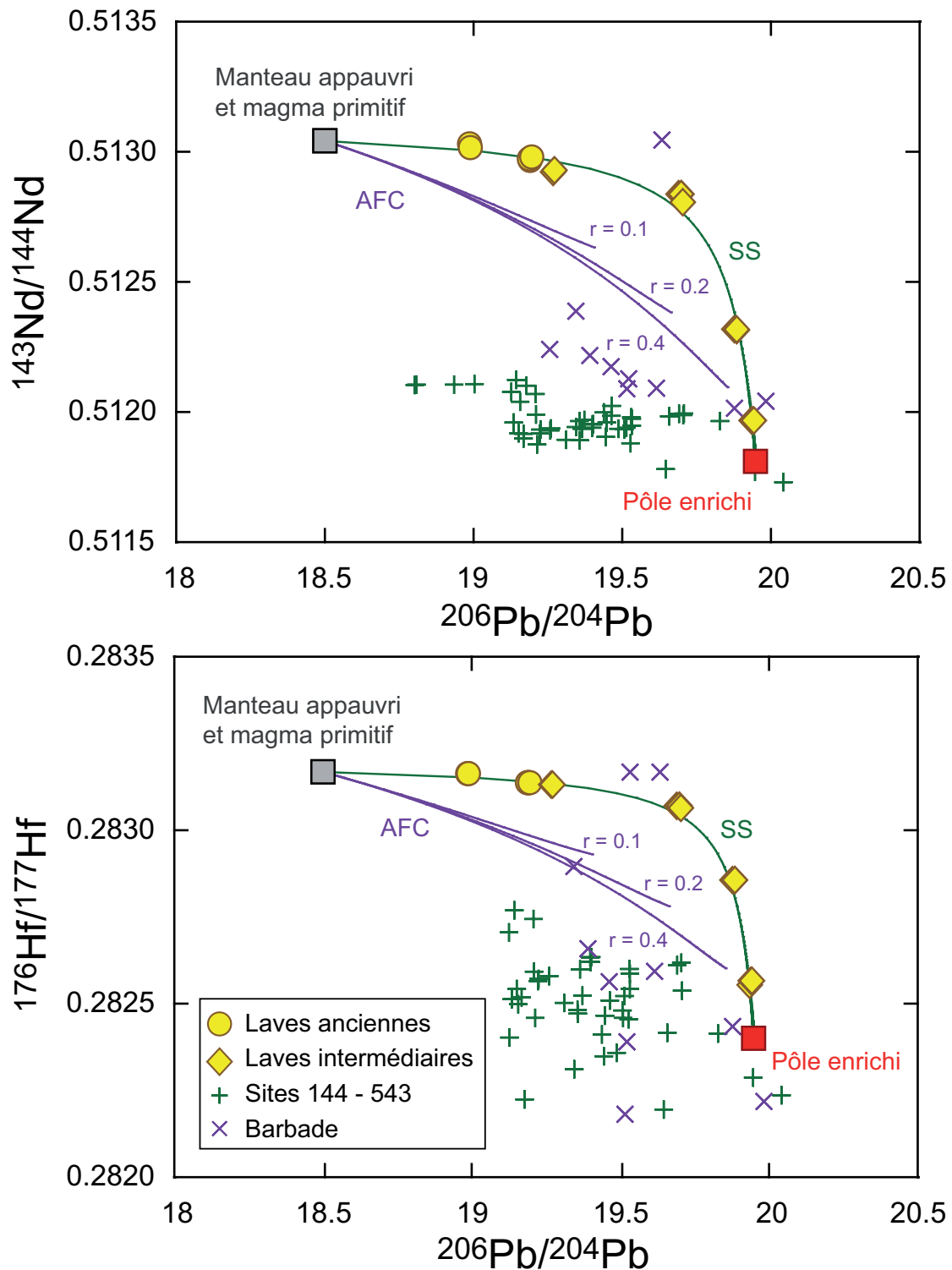


Figure IV.3: Diagrammes $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Même représentation que dans la Figure IV.2. Les modèles d'AFC sont calculés avec $D_{\text{Pb}} = 0.61$, $D_{\text{Nd}} = 0.22$ et $D_{\text{Hf}} = 0.093$ et pour $r = 0.1$, $r = 0.2$ et $r = 0.4$.

De même, les modèles d'AFC ne peuvent expliquer les tendances décrites par les laves dans un espace $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en fonction de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Figure IV.4). A l'inverse, le modèle de mélange à la source reproduit bien la variation observée sur les données des laves martiniquaises.

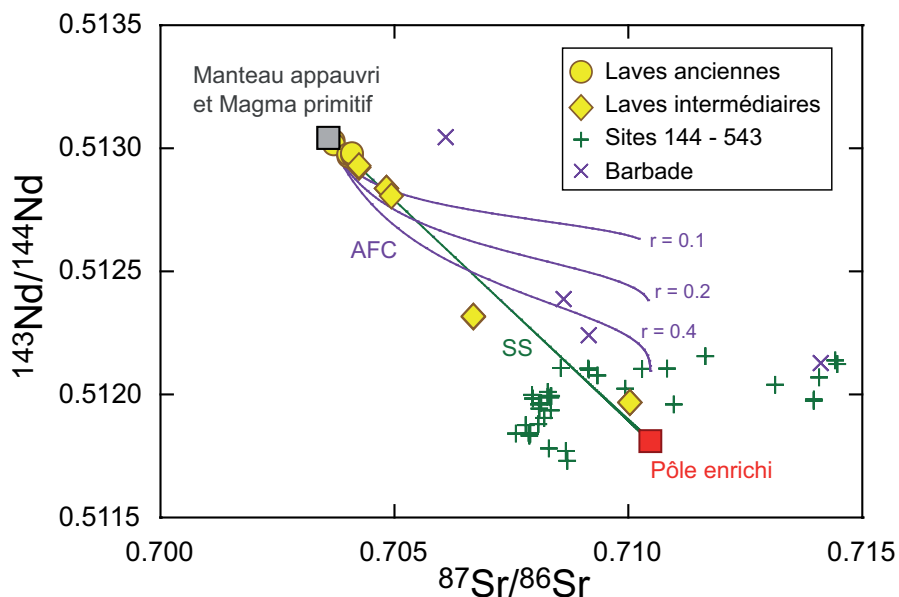


Figure IV.4: Diagramme $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en fonction de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. L'hyperbole verte représente le modèle de mélange à la source. Les courbes violettes représentent les modèles d'AFC et sont calculés avec $D_{\text{Sr}} = 3.2$ et $D_{\text{Nd}} = 0.22$ et pour $r = 0.1$, $r = 0.2$ et $r = 0.4$.

Enfin, un diagramme $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ en fonction de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Figure IV.5), montre que le processus de mélange à la source et le processus d'assimilation intra-crustale décrivent des courbes assez similaires, mais la variabilité isotopique des laves ne peut être reproduite avec le processus d'assimilation intra-crustale. Le modèle de mélange à la source peut reproduire la variabilité isotopique des laves.

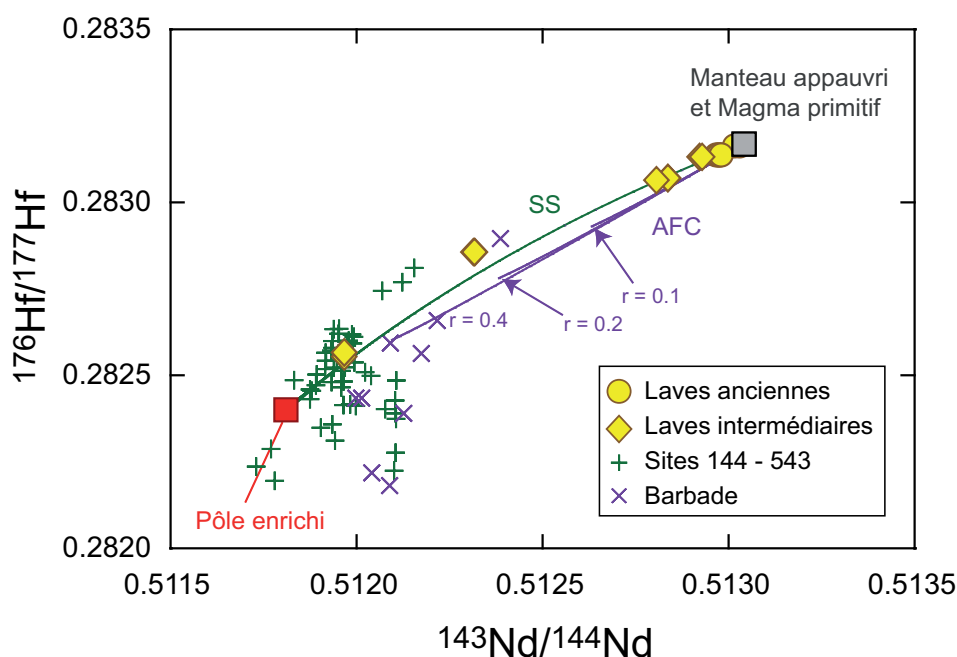


Figure IV.5: Diagramme $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ en fonction de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. L'hyperbole verte représente le modèle de mélange à la source. Les modèles d'AFC (courbes violettes) sont calculée avec $D_{\text{Nd}} = 0.22$, $D_{\text{Hf}} = 0.093$ et pour $r = 0.1$, $r = 0.2$ ou $r = 0.4$.

En conclusion, le modèle d'assimilation intra-crustale ne peut reproduire les rapports isotopiques du Pb, du Sr, du Nd et de l'Hf des laves martiniquaises. A l'inverse, le modèle de mélange à la source entre le manteau appauvri et les sédiments de la plaque plongeante reproduit toutes les tendances définies par les données sur les laves martiniquaises.

II.3. Effets du mélange à la source et de l'assimilation intra-crustale sur les indices de fractionnement et les isotopes radiogéniques

L'intérêt d'étudier les rapports isotopiques en fonction d'indices de fractionnement (d'éléments qui sont principalement dépendants de la différenciation des laves tels que la teneur en SiO₂ ou en MgO) est que le processus d'assimilation intra-crustale n'a pas les mêmes conséquences sur la différenciation que les processus de mélanges à la source. En effet, l'assimilation de croûte ne peut se faire que si un transfert de chaleur du magma vers son encaissant a lieu. Dans ce processus, la température du magma diminue ce qui induit la cristallisation de minéraux. Ainsi, plus une lave aura subi d'assimilation crustale plus elle sera différenciée. Il y aura donc corrélation entre les rapports isotopiques et les indices de fractionnement des laves. A l'inverse, la contamination à la source par des sédiments du slab n'est pas accompagnée de fractionnement du magma. La signature isotopique sédimentaire est ajoutée à la signature mantellique au sein même du coin mantellique. Puis, de façon indépendante, la cristallisation fractionnée peut avoir lieu dans des chambres magmatiques. Ici il n'y a pas de corrélation entre indices de fractionnement et rapports isotopiques.

Dans des espaces $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de SiO₂ ou MgO (Figure IV.6) aucune corrélation n'est visible. Deux des laves de l'arc intermédiaire ont des rapports isotopiques élevés (environ 19.7) alors que ce sont des laves basiques (SiO₂ inférieur à 50). De plus, une des laves, toujours de l'arc intermédiaire, a un rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ relativement faible (19.3) pour un pourcentage de silice élevé (66.5%). Ce diagramme nous laisse penser que le processus d'AFC n'est pas prédominant dans la genèse des laves martiniquaises. L'enrichissement de la zone de subduction par les sédiments du slab puis la différenciation des magmas peuvent expliquer les données sur les laves.

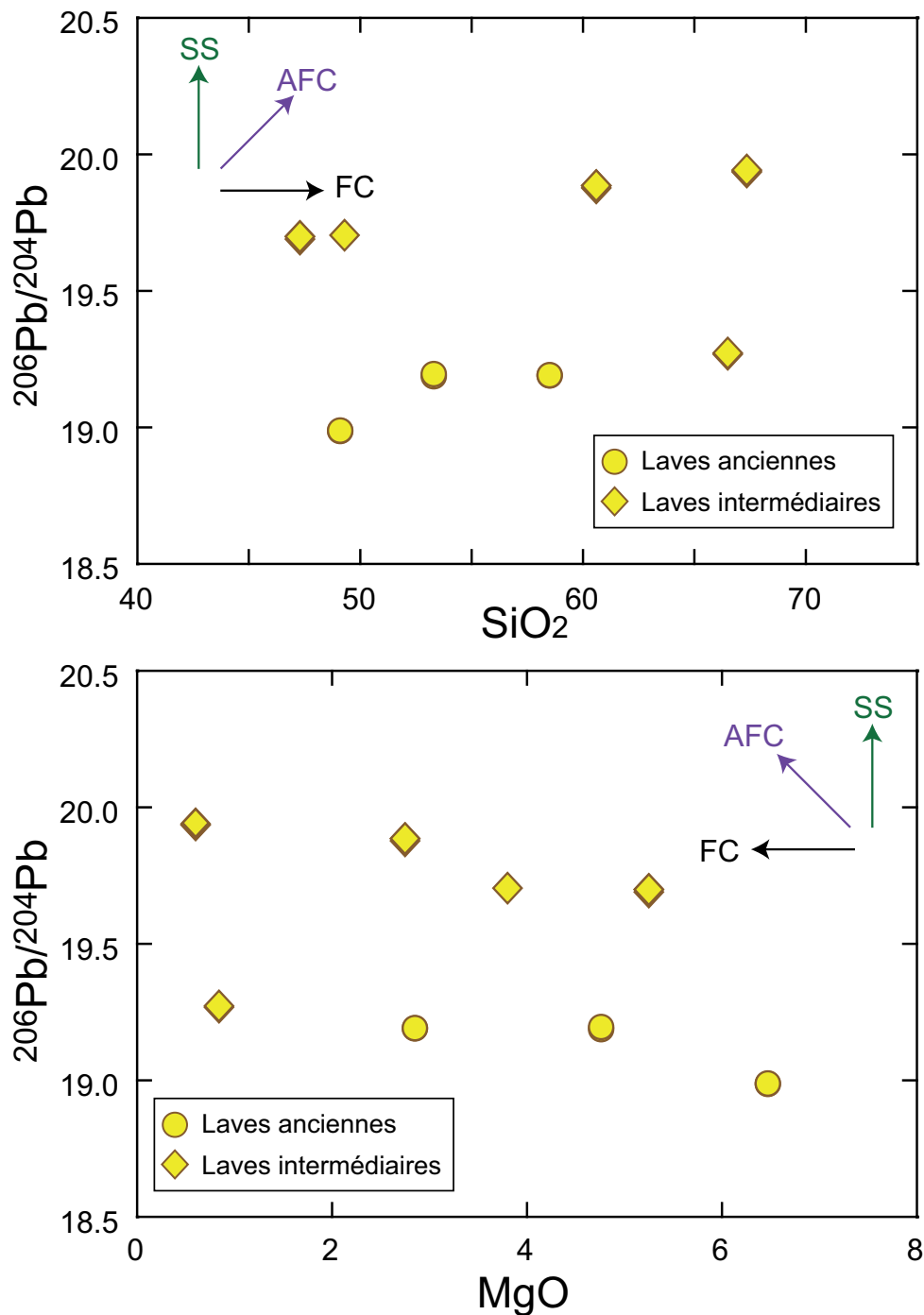


Figure IV.6: Diagrammes $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de SiO_2 et MgO . Les vecteurs notés SS, AFC et FC sur la figure représentent respectivement les effets de la contamination à la source par les sédiments subduits (SS), de la contamination intra-crustale (AFC) et de la cristallisation fractionnée seule (FC).

Toutefois, dans un diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de SiO_2 , les deux basaltes très radiogéniques en Pb ne le sont pas en Sr (Figure IV.7). Cependant, l'un des échantillons différenciés ($\text{SiO}_2 > 65\%$) est peu radiogénique en Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.704$) ce qui implique que la cristallisation fractionnée n'était pas accompagnée d'assimilation crustale. Ce diagramme ne peut apporter de contraintes robustes sur le processus impliqué dans la genèse des laves étudiées.

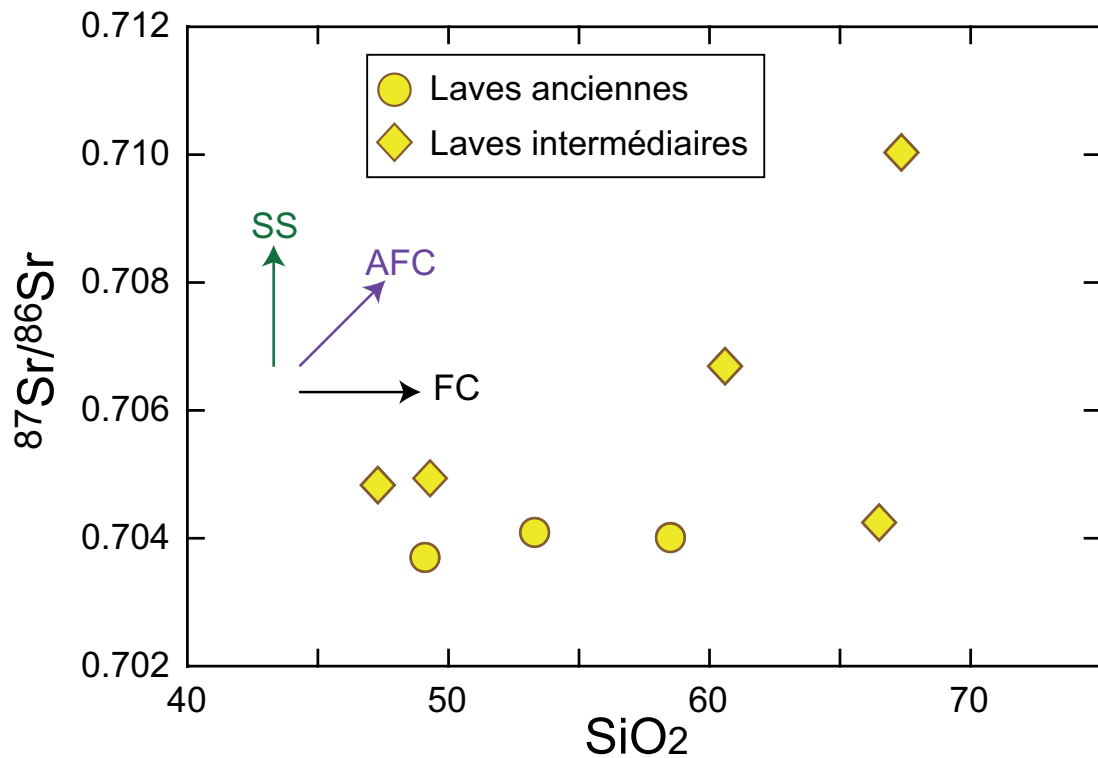


Figure IV.7: Diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de SiO_2 . Même terminologie que dans la Figure IV.6.

De même, les isotopes du Nd ou de l'Hf ne sont pas vraiment corrélés aux indices de fractionnement (Figure IV.8) mais ne permettent pas de conclure sur le processus mis en jeu.

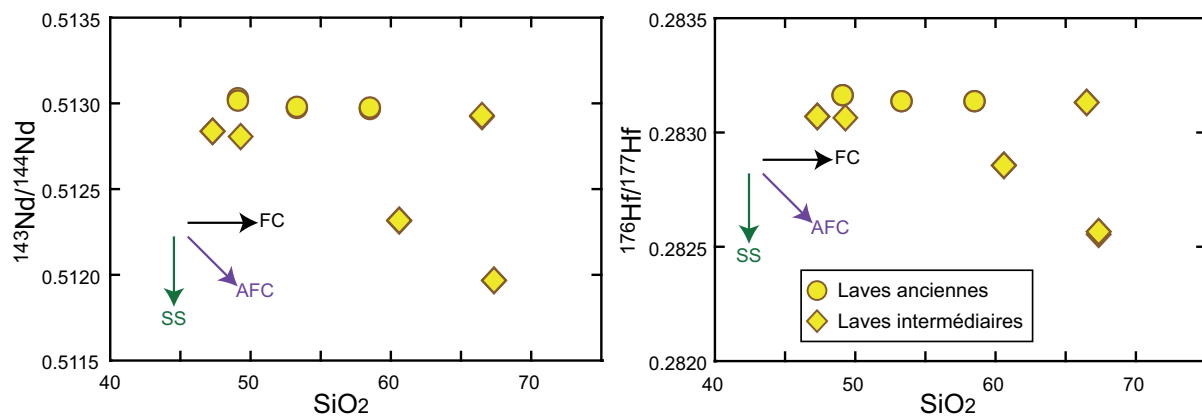


Figure IV.8: Diagrammes $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ en fonction de SiO_2 . Même terminologie que dans la Figure IV.6.

En conclusion, l'absence de corrélation entre les rapports isotopiques du Pb et les indices de fractionnement suggère que le processus de mélange à la source (suivi d'une cristallisation fractionnée indépendante) explique mieux les laves martiniquaises qu'un processus d'assimilation couplée à la cristallisation fractionnée. Les isotopes du Sr, du Nd et de l'Hf ne nous permettent pas d'écarter l'un des processus.

II.4. Effets du mélange à la source et de l'assimilation intra-crustale sur les isotopes de l'oxygène

Quelques auteurs ont utilisé les isotopes de l'oxygène afin de discriminer les processus mis en jeu dans la genèse des laves martiniquaises (Davidson, 1985; Davidson, 1986; Davidson et Harmon, 1989; Van Soest et al., 2002). Davidson (1985; 1986), et Davidson et Harmon (1989) interprètent leurs données comme étant représentatives du processus de contamination intra-crustale. Van Soest et al. (2002) ont mesuré les rapports isotopiques de l'O, du Sr mais aussi de l'He de laves de la Martinique. Ils ne voient pas de composante crustale dans les laves martiniquaises qu'ils ont étudiées mais se basent sur les résultats de Davidson et Harmon (1989) pour conclure que l'île de la Martinique est une transition entre la partie nord de l'arc qui aurait subi une contamination intra-crustale négligeable et la partie sud de l'arc qui aurait subi une contamination intra-crustale importante. Nous présentons ici les résultats de nos modèles de mélange de sédiments à la source et d'assimilation crustale avec les données en O, Pb, Sr et Nd sur la Martinique disponibles dans la littérature (Davidson, 1985; Davidson, 1986; Davidson et Harmon, 1989; Van Soest et al., 2002). Les $\delta^{18}\text{O}$ que nous utilisons pour les pôles mantelliques et crustaux sont ceux utilisés par Davidson (1985), c'est-à-dire $\delta^{18}\text{O} = +6$ pour le manteau et le magma mantellique et $\delta^{18}\text{O} = +15$ pour les pôles crustaux. La Figure IV.9 montre les processus de mélange de sédiments à la source et d'assimilation crustale dans un espace $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Aucune des deux modélisations ne correspond aux données publiées par Davidson (1985; 1986), Davidson et Harmon (1989) et Van Soest et al. (2002).

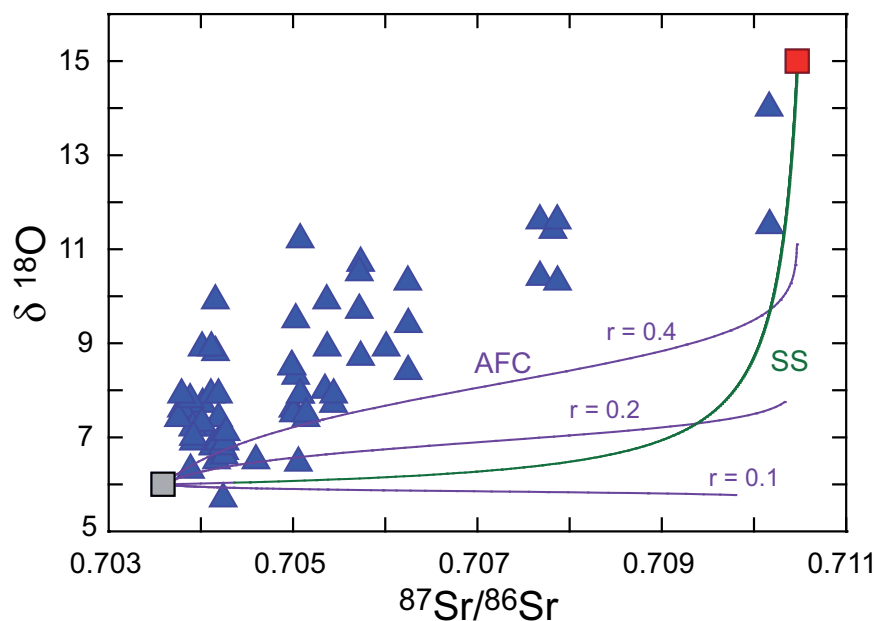


Figure IV.9: Processus de mélange à la source (en vert) et d'AFC (en violet) dans un diagramme $\delta^{18}\text{O}$ en fonction de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Les courbes d'AFC sont calculées pour $D_{\text{Sr}} = 3,2$. Données de Davidson (1985; 1986), Davidson et Harmon (1989) et Van Soest et al. (2002).

Dans ce type de diagramme, le rayon de courbure de l'hyperbole de mélange n'est déterminé que par les concentrations en Sr dans le pôle mantellique et dans le pôle crustal car les teneurs en O des deux composantes sont équivalentes. Dans notre modèle, la teneur en Sr du pôle crustal est bien plus élevée que la teneur en Sr dans le pôle mantellique ce qui implique une hyperbole de mélange concave. Or, les données forment une hyperbole légèrement convexe. Pour expliquer les données par un mélange à la source il faudrait que le manteau ait une teneur en Sr environ 2.5 fois plus élevée que la teneur en Sr des sédiments. Par exemple, si l'on considère que le pôle sédimentaire a une teneur en Sr de 310 ppm, il faudrait que le manteau ait une teneur de 775 ppm c'est-à-dire 80 fois plus que le manteau appauvri (Salters et Stracke, 2004). Une telle teneur en Sr du manteau est non seulement peu probable mais aussi incompatible avec les autres rapports radiogéniques (Pb, Nd et Hf) : les hyperboles de mélanges ne pourraient plus expliquer les laves martiniquaises. Ainsi, il n'est pas possible d'expliquer les données de Davidson (1985), Davidson (1986), Davidson et Harmon (1989) et Van Soest et al. (2002) avec un processus de mélange à la source.

Le modèle d'AFC ne correspond pas non plus aux données (Figure IV.9). La courbe calculée avec un taux d'assimilation sur taux de cristallisation égal à 0.4 est plus proche des données que l'hyperbole de mélange, mais est significativement différente car dans le modèle, le rapport isotopique du Sr augmente fortement sans que le rapport isotopique de l'O n'augmente significativement. Les courbes décrites par les modèles d'AFC sont fortement dépendantes du coefficient de partage du Sr. Nous considérons, depuis le début de ce chapitre, des coefficients de partage des éléments pour un assemblage minéralogique de 60% de plagioclase, 15% d'olivine, 13% de clinopyroxène et 12% d'orthopyroxène. Cet assemblage minéralogique est une « moyenne » des assemblages minéralogiques qui fractionnent les laves de l'arc intermédiaire (voir chapitre « Variabilité à petite échelle et l'annexe « Coefficients de partage »). Pour le Sr, les coefficients de partage utilisés sont ceux de Ewart et Griffin (1994) dans une roche andésitique. Nous avons donc utilisé un coefficient de partage de 3.2 pour le Sr. Une telle valeur peut paraître élevée mais est justifiée par l'abondance du plagioclase dans la minéralogie.

Nous avons tout de même essayé de reproduire les rapports isotopiques de l'O et du Sr des laves martiniquaises avec d'autres valeurs de coefficient de partage du Sr (Figure IV.10). Un coefficient de partage de 2.1, qui correspond au même assemblage minéralogique décrit précédemment mais calculé avec les valeurs de coefficients de partage de Bacon et Druitt (1988) pour le plagioclase, le clinopyroxène et l'orthopyroxène, ne convient pas non plus pour expliquer les laves martiniquaises avec un processus d'AFC.

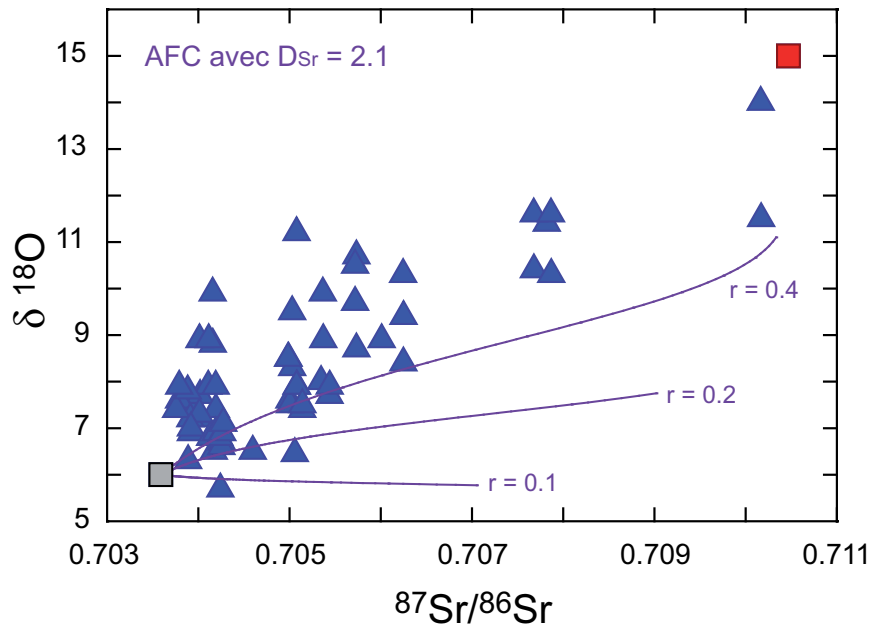


Figure IV.10: Modèle d'AFC avec un coefficient de partage du Sr de 2.1. Données de Davidson (1985), Davidson (1986), Davidson et Harmon (1989) et Van Soest (2002).

Les rapports isotopiques de l'O et du Sr des laves martiniquaises ne pourraient être expliqués par un processus d'assimilation intra-crustale qu'en considérant deux paramètres difficilement réalisables :

- un rapport de taux d'assimilation sur taux de cristallisation supérieur à 0.4 pour les laves les plus radiogéniques (Figure IV.11)
- un coefficient de partage du Sr égal à 0.6 pour reproduire la tendance générale des laves (Figure IV.11).

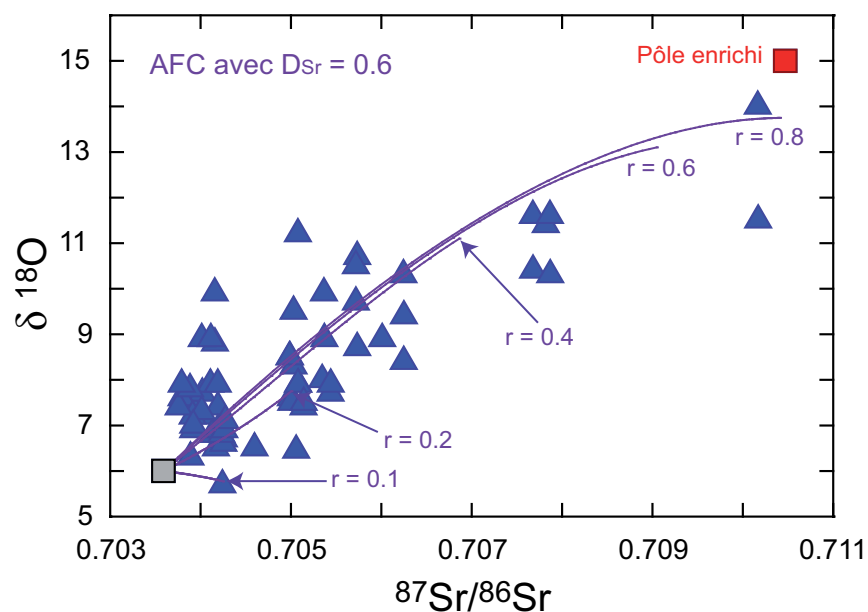


Figure IV.11 : Modèle d'AFC avec un coefficient de partage du Sr de 0.6. Données de Davidson (1985), Davidson (1986), Davidson et Harmon (1989) et Van Soest (2002).

Comme nous l'avons présenté précédemment, une étude de White (2005) indique que le taux de cristallisation doit être significativement supérieur au taux d'assimilation. Tegner et al. (2005) évoquent des rapports de taux d'assimilation sur taux de cristallisation de 0.27 en indiquant que ce rapport est élevé. Aitcheson et Forrest (1994), Smith et al. (1996), Yokoyama et al. (2006), Price et al. (2007) utilisent tous des rapports r inférieurs à 0.3. Ainsi, le premier paramètre nécessaire pour expliquer les données sur les isotopes de l'O couplés aux isotopes du Sr ne semble pas être réalisable.

Un coefficient de partage du Sr aussi faible que 0.6 serait nécessaire pour expliquer les compositions isotopiques en O et Sr des laves martiniquaises. Ce sont en fait des valeurs de coefficients de partage très faibles qu'utilisent les auteurs des études sur les isotopes de l'O. Davidson (1985) utilise un coefficient de partage du Sr très inférieur à 1 (« $D \ll 1$ ») sans préciser l'assemblage minéralogique auquel ce coefficient de partage pourrait correspondre. Davidson (1986) montre un diagramme $\delta^{18}\text{O}$ en fonction de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, explique qu'il est compatible avec un modèle d'AFC mais ne montre pas de courbe de modélisation du processus et n'indique pas les paramètres qui seraient nécessaires pour reproduire les données. Enfin, Davidson et Harmon (1989) ne font pas de modèles utilisant les isotopes de l'O couplés aux isotopes du Sr. Sur les autres îles des Petites Antilles, Smith et al. (1996) utilisent un coefficient de partage pour le Sr de 0.3 et Thirlwall et al. (1996) calcule des modèles de mélange à la source et indique que les trajectoires décrites par les modèles d'AFC seraient similaires ou peu différentes si le plagioclase n'était pas une phase minéralogique qui fractionne les magmas. En fait, un coefficient de partage aussi faible que 0.6 implique que l'assemblage minéralogique qui fractionne les magmas ne contient pas plus de 10% de plagioclase (en considérant les coefficients de partage de Bacon et Druitt (1988) qui sont plus faibles que ceux de Ewart et Griffin (1994). Or, la majorité des laves martiniquaises présente une anomalie négative en Eu figurée par le rapport Eu normalisé aux chondrites (Evensen et al., 1978) sur Eu « théorique » ($\text{Eu}^* = (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N) / 2$) (Figure IV.12). Cette anomalie est associée à la présence de plagioclase dans les phases résiduelles de la cristallisation fractionnée car l'Eu, sous sa forme Eu^{2+} peut être concentré dans le plagioclase. Davidson et Harmon (1989) indiquent même que les assemblages minéralogiques qui ont fractionné les magmas de la Montagne Pelée et de l'île de Grenade contiennent respectivement 50 et 35 % de plagioclase. Enfin, Davidson (1983), avant de se positionner en faveur de la contamination crustale, indique que le processus de contamination intra-crustale ne peut expliquer les données sur la Martinique à cause du fractionnement du plagioclase. Il affirme que la contamination par le matériel crustal doit avoir eu lieu avant le fractionnement du plagioclase.

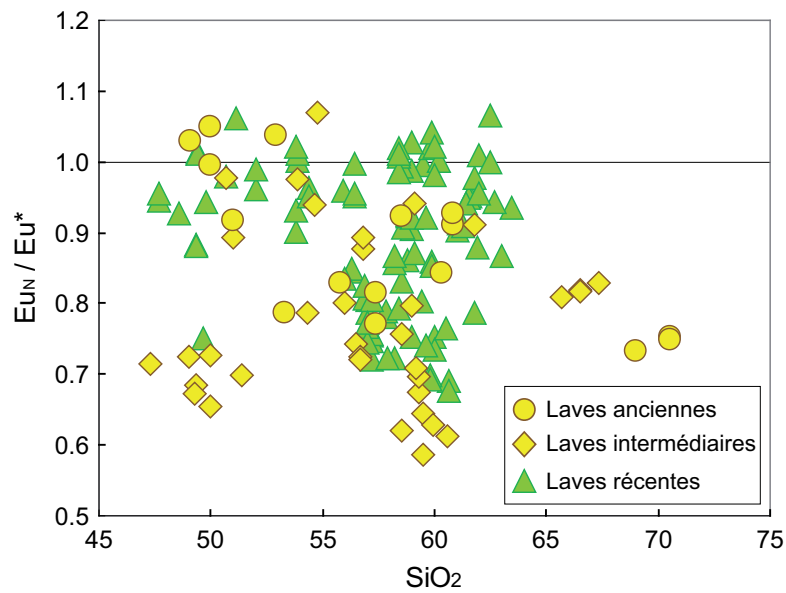


Figure IV.12: Eu_N/Eu^* (calculés avec les valeurs de chondrite d'Evensen et al. (1978) en fonction de SiO_2 .

Ainsi, les rapports isotopiques de l'O des laves, couplés aux isotopes du Sr, ne sont reproductibles ni par des modèles de mélange à la source ni par des modèles d'assimilation crustale. Cette incompréhension est peut être liée au fait que la majorité des mesures d'isotopes de l'O (Davidson, 1985; Davidson, 1986; Davidson et Harmon, 1989) sont faites sur roches totales. Or, les valeurs de $\delta^{18}O$ des roches magmatiques sont soumises à d'importantes modifications par des processus d'altération secondaire et d'hydratation à basse température (Macdonald et al., 2000). Dans l'article de Davidson et Harmon (1989), les auteurs montrent les variations du $\delta^{18}O$ avec les teneurs en H_2O^+ mais utilisent quand même la valeur la plus extrême en $\delta^{18}O$ de Davidson (1986) qui, elle, n'avait pas été corrigée des effets de l'altération. Thirlwall et al. (1996) trouvent dans des laves de l'île de Grenade une corrélation entre les rapports isotopiques de l'O sur roche totale et la perte au feu. Ils utilisent donc uniquement leurs mesures d'isotopes de l'O sur phénocristaux de clinopyroxènes qui sont peu radiogénique ($\delta^{18}O < 6.2$). En Martinique, seuls Van Soest et al. (2002) ont mesuré des rapports isotopiques de l'O sur des phénocristaux. Cela ne représente que deux mesures et ces valeurs sont peu radiogéniques ($\delta^{18}O = 5.69$ et 6.45). Eiler et al. indiquent que la variabilité des mesures de rapports isotopiques de l'O sur roche totale est significativement plus importante que la variabilité des mesures effectuées sur phénocristaux du fait de l'altération des roches. Il est donc possible que la plupart des données de la littérature sur les rapports isotopiques de l'O (Davidson, 1985; Davidson, 1986; Davidson et Harmon, 1989) ne permettent pas de conclure car les mesures ont été réalisées sur roche totale. Une comparaison rigoureuse entre les processus de mélange à la source et d'assimilation intracrustale nécessite des mesures de rapports isotopiques de l'O sur phénocristaux et non sur roche totale.

II.5. Comparaison entre les compositions des laves et les compositions des contaminants potentiels

L'évolution de la bordure Est du plateau Caraïbe est mal connue (voir chapitre « L'arc des Petites Antilles »). La nature du socle de l'arc des Petites Antilles est donc mal contrainte. L'île de la Martinique pourrait reposer sur un arc volcanique rémanent (Bouysse et al., 1985), sur de la croûte océanique jeune (Speed et Walker, 1991), sur le prisme d'accrétion de l'arc insulaire de la ride d'Avès (Davidson et Harmon, 1989), ou encore sur une partie du prisme de la Barbade qui aurait chevauché le plateau Caraïbe (Larue et al., 1991) (Figure IV.13).

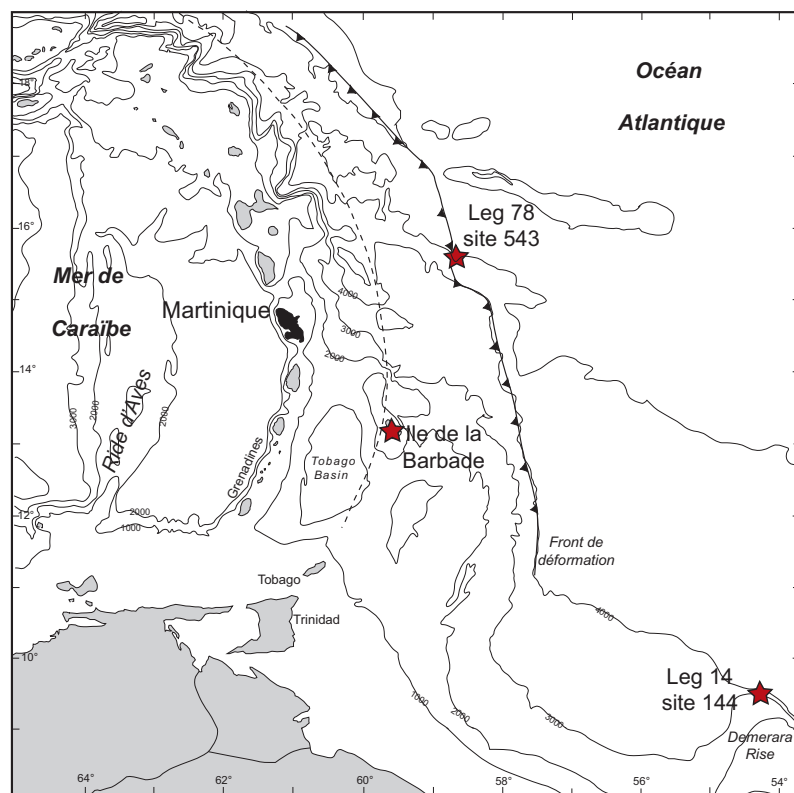


Figure IV.13: Carte de la région des Petites Antilles, localisation de la ride d'Avès (arc rémanent), de l'île de la Barbade et des sites 144 et 543

Dans le cas où l'arc des Petites Antilles repose sur un prisme d'accrétion il pourrait être de même nature que le prisme d'accrétion de l'avant-arc antillais : le prisme de la Barbade. Carpentier et al. (2008; Soumis) ont mesuré les compositions chimiques et isotopiques de sédiments de l'île de la Barbade, une partie émergée du prisme de la Barbade (Figure IV.13). Ce sont ces données que nous avons représentées dans les diagrammes d'isotopes radiogéniques. Les compositions isotopiques des sédiments de la Barbade ne sont pas assez radiogéniques en $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et sont trop radiogéniques en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour pouvoir expliquer les laves de la Martinique (champs bleu dans la Figure IV.14). En conséquence, si le socle des Petites Antilles contient des sédiments

de même nature que les sédiments du prisme d'accrétion de la Barbade et que les sédiments de l'île de la Barbade sont représentatifs de ce prisme, alors la contamination crustale ne peut expliquer les laves martiniquaises.

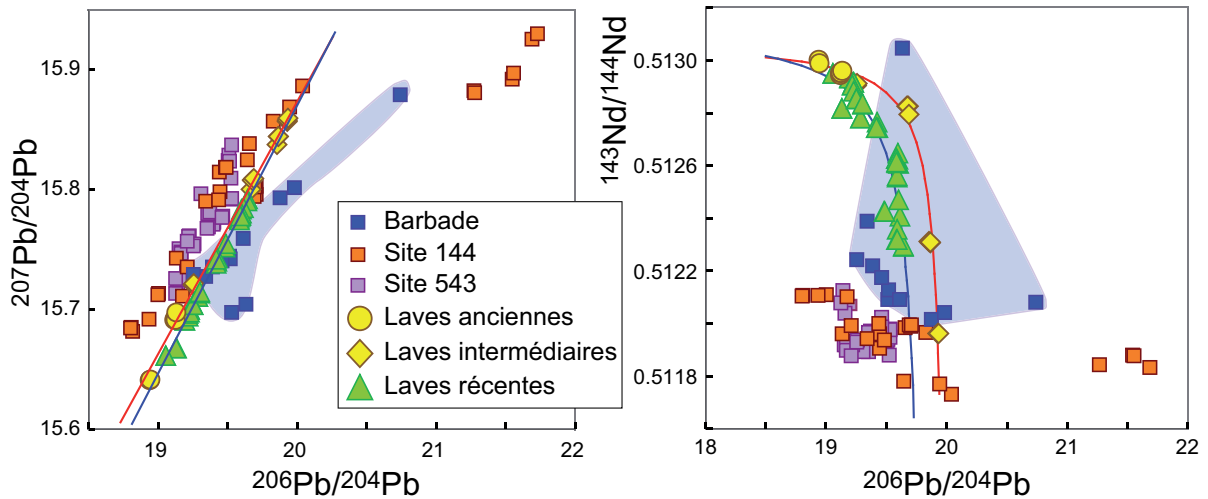


Figure IV.14: Diagrammes $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Quelques xénolithes de nature métamorphique ou sédimentaire des îles de Grenade, St Vincent et Ste Lucie ont fait l'objet d'une étude isotopique par Vidal et al. (1991), Thirlwall et al. (1996) et Thirlwall (2000) qui constatent que ces xénolithes ne sont pas assez radiogéniques pour expliquer les laves (Figure IV.15). De plus, Rea et Baker (1980) indiquent qu'ils ne voient pas de signes de réaction entre des xénolithes de métasédiments et les basaltes qui les englobent.

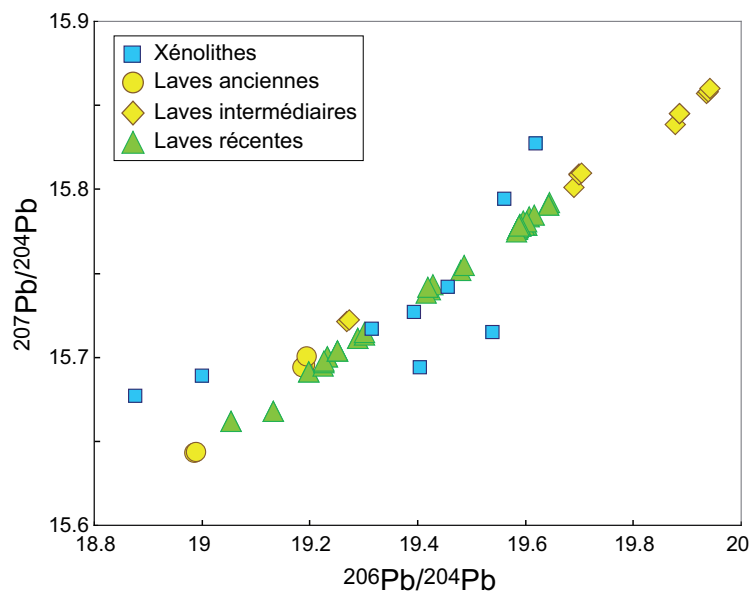


Figure IV.15: Diagramme $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Les carrés bleus représentent les données disponibles sur les xénolithes sédimentaires et crustaux des îles de Ste Lucie, St Vincent et de Grenade (Vidal et al., 1991; Thirlwall et al., 1996; Thirlwall, 2000).

Ainsi, quelque soit le contexte géodynamique par lequel du matériel crustal s'est retrouvé dans le socle des Petites Antilles, ce matériel ne semble pas être plus radiogénique que les laves martiniquaises et ne semble pas interagir avec les magmas. Le processus d'assimilation intra-crustale ne peut donc pas être à l'origine de la signature crustale des laves martiniquaises. A l'inverse, les sédiments entrants dans la subduction et notamment les sédiments du site 144 analysés par Carpentier et al. (2008; Soumis) peuvent tout à fait expliquer toutes les compositions isotopiques des laves martiniquaises.

II.6. Considérations géodynamiques

D'un point de vue géodynamique, le processus de mélange à la source entre manteau et sédiments du slab et le processus d'assimilation intra-crustale semblent tout deux possibles. Le fait que l'épaisseur de la croûte au niveau de la Martinique soit très importante (30 km) (Boynton et al., 1979) joue en faveur de l'hypothèse de l'assimilation intra-crustale : le magma stagne probablement dans des chambres magmatiques et peut alors interagir avec la croûte et être contaminé. Cependant, nous sommes aussi dans une zone de subduction particulièrement lente et les sédiments du slab ont le temps d'atteindre l'équilibre thermique, d'interagir avec le manteau et peut être même de fondre.

D'un point de vue géographique, l'hypothèse du mélange à la source semble plus appropriée. Dans l'article « The sources of Martinique Island volcanics are tightly constrained by mixing hyperboles », nous avons vu qu'il y a un changement de source enrichie entre les produits des arcs ancien et intermédiaire et les produits de l'arc récent. Si la signature enrichie venait d'un processus d'assimilation intra-crustale, la croûte sous les laves récentes devrait alors ne pas être de même nature que celle sous les laves anciennes et intermédiaires (composition des pôles crustaux des hyperboles de mélange différents). Par exemple, cela impliquerait que dans la presqu'île de Trois Ilets, au sud ouest de la Martinique (Figure IV.16), il y aurait un changement brutal de nature du socle qui coïnciderait de manière fortuite avec l'évolution temporelle du volcanisme entre les phases de Gros Ilet et du SW (06MT72 et 06MT60), qui font partie de l'arc intermédiaire, et la phase de Trois Ilet (IAR, 06MT55 et 06MT61), qui fait partie de l'arc récent. Ce changement brutal de nature du socle coïncidant avec l'évolution temporelle du magmatisme paraît peu probable.

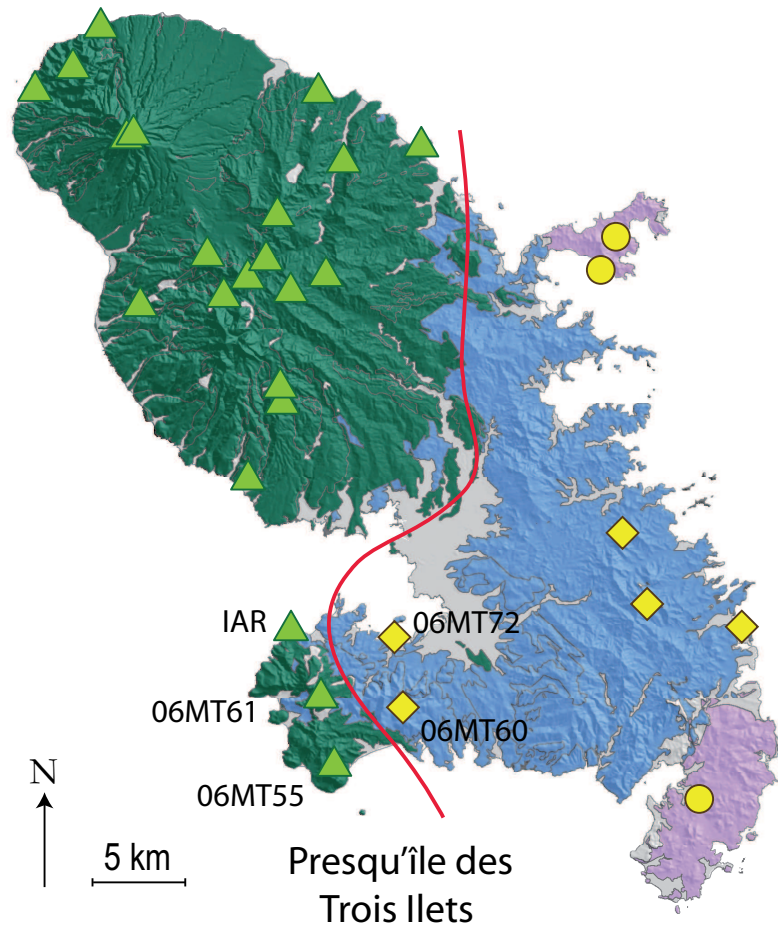


Figure IV.16: Localisation des échantillons de la Presqu'île des Trois Ilets.

L'hypothèse d'un changement de nature des sédiments subduits après le passage d'une ride asismique (Bouysse et Westercamp, 1990) est plus probable. En effet, nous avons vu dans le chapitre contexte géologique qu'à l'heure actuelle les rides asismiques présentes devant l'arc des Petites Antilles (rides de Barracuda et de Tiburon dans la Figure IV.17), bloquent les apports détritiques provenant du continent sud-américain (Westbrook, 1982). Les sédiments ne sont donc pas forcément de même nature de part et d'autre des rides asismiques actuelles. On peut penser qu'il en était de même avec la ride asismique qui a décalé l'activité volcanique du nord de l'arc vers l'ouest (schématisé dans la Figure IV.17). Ainsi, les sédiments entrants dans la subduction avant et pendant la subduction de la ride asismique peuvent être de nature différente que les sédiments entrants dans la subduction après la subduction de la ride asismique. Ici encore, le modèle de contribution des sédiments de la plaque plongeante est privilégié par rapport au modèle d'implication de la croûte de l'arc.

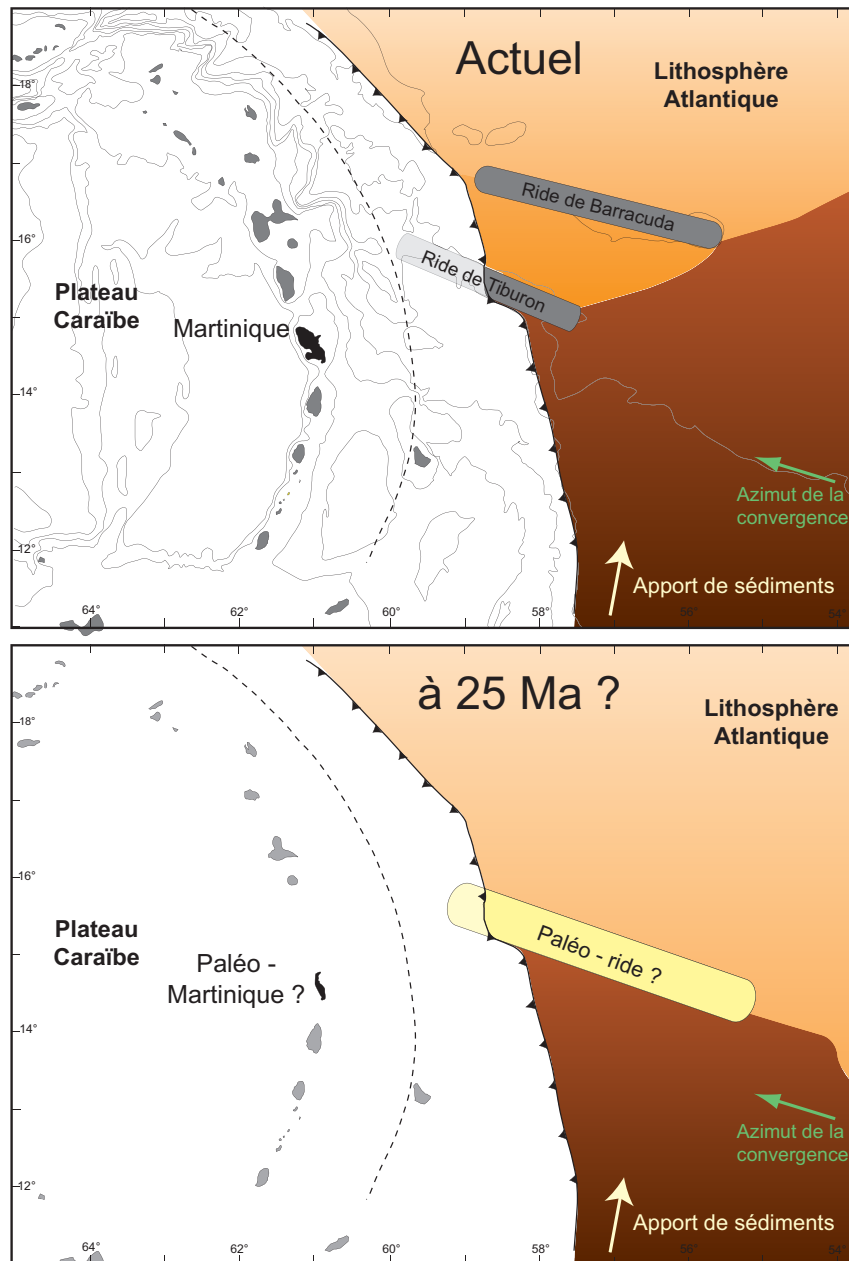


Figure IV.17: Position envisageable de la ride asismique ayant décalé le nord de l'arc vers l'ouest (parallèle aux rides asismiques de Barracuda et de Tiburon, actuellement présentes devant la fosse de subduction des Petites Antilles). L'apport de sédiments détritiques venant des fleuves Orénoque et Amazone est bloqué par les rides asismiques (relief sous-marin). Les sédiments ne sont donc pas de même nature de part et d'autre d'une ride asismique.

II.7. Synthèse et conclusions sur le processus expliquant les rapports isotopiques des laves martiniquaises

Le processus de mélange à la source explique bien les données en isotopes radiogéniques. Les modèles de mélanges entre un pôle mantellique (Salters et Stracke, 2004) et des sédiments de

même nature que les sédiments du site 144 portés par la plaque plongeante (Carpentier et al., 2008; Carpentier et al., Soumis) reproduisent les tendances formées par les laves martiniquaises. Au contraire, les modèles d'assimilation intra-crustale ne peuvent pas reproduire les rapports isotopiques du Pb, du Sr, du Nd et de l'Hf des laves.

De plus, l'assimilation crustale ne peut expliquer les rapports isotopiques très élevés de laves peu différenciées. Or, deux laves de l'arc intermédiaire, étudiées ici, ont une composition chimique de basaltes mais sont très radiogéniques en Pb. Le processus de mélange à la source étant indépendant du processus de différenciation des laves, des laves basiques peuvent tout à fait être radiogéniques et des laves différenciées peuvent être faiblement radiogéniques.

Les données de la littérature sur les isotopes de l'O couplés aux isotopes radiogéniques ne peuvent pas être expliquées par un phénomène de mélange à la source. Mais elles ne peuvent pas non plus être convenablement expliquées par un processus d'assimilation : le seul moyen de le faire étant d'impliquer un processus d'assimilation et de cristallisation fractionnée sans faire cristalliser plus de 10% de plagioclase. Or, la quasi-totalité des laves martiniquaises ont une anomalie négative en Eu importante, représentative de la cristallisation du plagioclase. L'incompréhension des données en O peut être liée au fait que la quasi-totalité des mesures, ont été faites sur roche totale. L'hydratation secondaire peut être responsable de la signature isotopique en O des laves étudiées.

Enfin, il semble plus facile d'expliquer l'aspect temporel du changement de composition du pôle crustal et la proximité de laves n'appartenant pas à la même tendance de mélange par une variation temporelle de la composition chimique et isotopique des sédiments subduits que par une variation géographique de la nature des sédiments dans le socle de la Martinique.

En conclusion, ces arguments plaident tous en faveur d'un modèle de mélange à la source qui est donc préféré au modèle d'assimilation intra-crustale.

III. Conclusions du chapitre « Variabilité à grande échelle »

Les laves martiniquaises ont des rapports isotopiques du Pb, du Sr, du Nd et de l'Hf très variables. Le champ défini par les laves de l'île couvre la quasi-totalité du champ défini par les laves antillaises et une grande partie du champ défini par les laves d'arcs intra-océaniques. Ces laves sont aussi très radiogéniques. Les rapports isotopiques du Pb et du Sr atteignent des valeurs parmi les plus élevées des laves d'arc intra-océaniques. De même les rapports isotopiques du Nd et de l'Hf atteignent des valeurs très faibles.

Les laves de la Martinique définissent des droites et des hyperboles dans des diagrammes d'isotopes radiogéniques. Ces tendances sont caractéristiques de mélanges simples entre un pôle

mantellique et un pôle crustal. Deux tendances différentes sont visibles : les laves de l'arc ancien et de l'arc intermédiaire ne définissent pas le même mélange que les laves de l'arc récent. Le pôle mantellique et le pôle crustal impliqués dans la genèse des laves de l'arc récent sont différents des pôles mantellique et crustal impliqués dans la genèse des laves des arcs anciens et intermédiaires. Les caractéristiques des pôles des deux mélanges ont été contraintes grâce aux hyperboles de régression. Les deux pôles mantelliques se distinguent par leurs rapports $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Ils ont tout deux des compositions similaires aux MORB atlantiques si ce n'est les compositions isotopiques du Sr. Le coin mantellique est donc hétérogène et contaminé en Sr radiogénique.

Les deux pôles crustaux ont des compositions chimiques et isotopiques comparables aux sédiments de la plaque atlantique qui entrent en subduction. Cependant, nous avons effectué une comparaison entre un modèle où la signature crustale des laves martiniquaises vient d'un mélange entre les sédiments du slab et le coin mantellique et un modèle où cette signature est induite par l'assimilation de matériel crustal lors de la remontée de magmas d'origine mantellique. Le modèle de mélange à la source permet d'expliquer les signatures des laves martiniquaises alors que le modèle d'assimilation intra-crustale ne le permet pas. Ainsi, la signature crustale des laves de la Martinique est très probablement due à un mélange à la source entre le coin mantellique et les sédiments entrants dans la subduction. Les deux pôles mantelliques crustaux, impliqués dans la formation des laves anciennes et intermédiaires et des laves récentes, se distinguent l'un de l'autre par leurs rapports isotopiques du Pb et du Sr. La comparaison entre les pôles crustaux définis par les modèles de mélange et les sédiments entrant dans la subduction indique qu'il n'y a pas de découplage entre Hf, Nd, Sr et Pb. Ces quatre éléments ayant des comportements très différents vis-à-vis des phases fluides aqueuses (l'Hf est un High Field Strength Elements (HFSE), particulièrement immobile dans les fluides aqueux), cela implique que la contribution des sédiments du slab est due à leur fusion et non leur déshydratation.

Le changement temporel des pôles mantelliques et crustaux peut être lié à la subduction de la ride asismique qui a décalé vers l'ouest l'activité volcanique de la moitié nord de l'arc. En effet, après le passage de cette ride asismique le pendage de la plaque plongeante a diminué. Il est probable que la zone du manteau source des magmas récents ne soit pas située au même endroit que la zone de manteau source des magmas anciens et intermédiaires (Figure IV.18). De même, le changement temporel de la nature du pôle crustal s'explique bien : la pile sédimentaire peut être de nature différente de part et d'autre de la ride (Figure IV.17 et Figure IV.18).

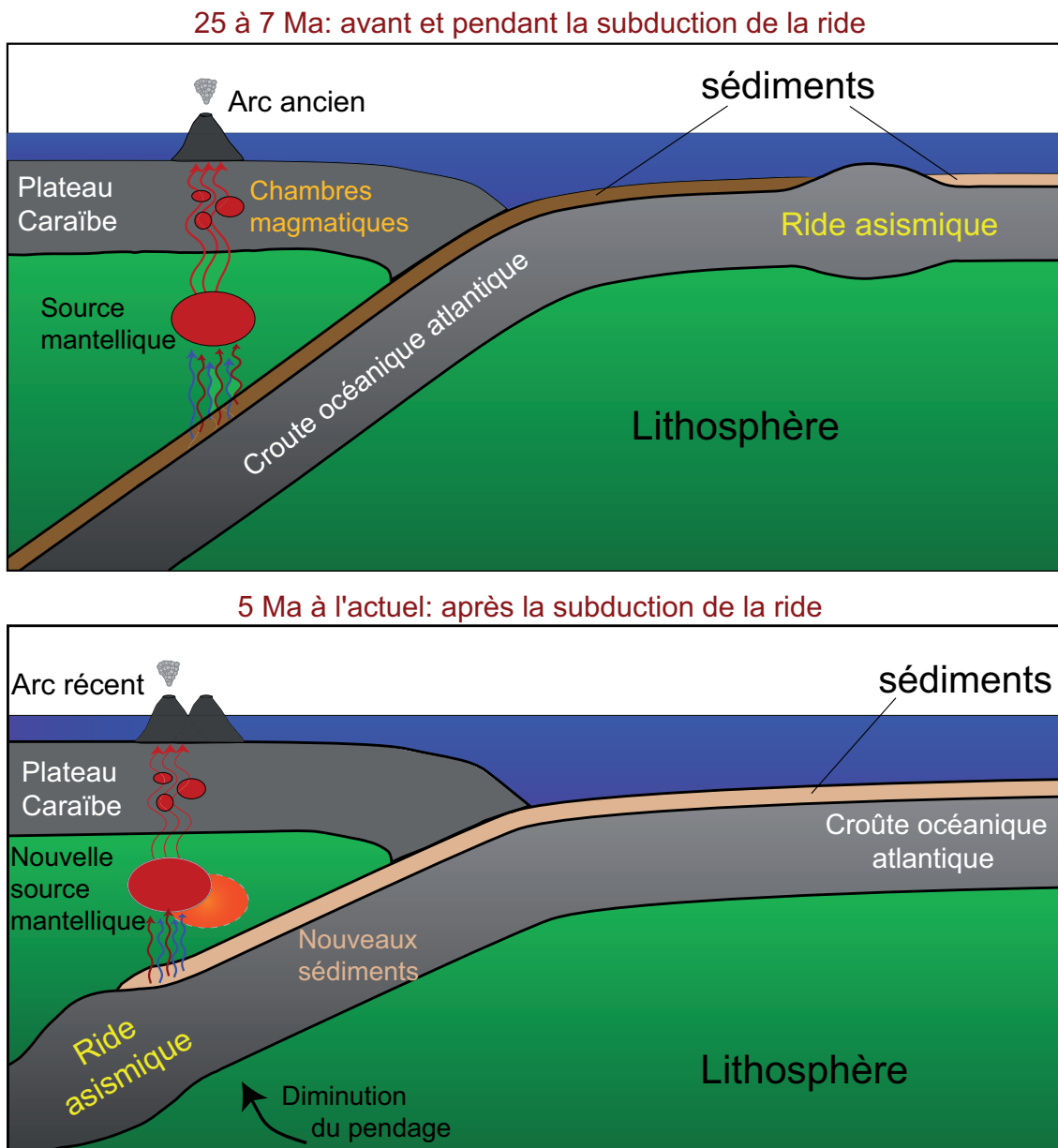


Figure IV.18: Schéma de la subduction des Petites Antilles avant et après la subduction d'une ride asismique.

Les proportions de sédiments dans les sources des laves sont très variables. La composante crustale dans les laves anciennes et intermédiaires est de plus en plus importante (de 0.1% à 20%). Les laves récentes sont aussi expliquées par des proportions variables de sédiments (de 0.2 à 5%).

CHAPITRE V

VARIABILITE A PETITE ECHELLE

I. Contrôle du rapport La/Yb des laves par la proportion de sédiments à la source

Nous avons vu dans le chapitre « Variabilité à grande échelle » que les laves anciennes et intermédiaires ne sont pas issues des mêmes sources que les laves de l'arc récent. Le fait que les compositions isotopiques des pôles mantellique et crustaux sont distinctes pour les laves récentes et pour les laves anciennes (et intermédiaires) implique que les magmas primaires, à l'origine des laves, sont eux aussi distincts. Il est probable que ces magmas primaires aient eu des compositions chimiques différentes et soient peut être issus de différentes conditions de fusion partielle. En conséquence, il nous faut établir des modèles pétrogénétiques différents pour les laves des arcs ancien et intermédiaire et pour les laves de l'arc récent. De même, nous avons observé dans le chapitre « Variabilité à grande échelle » que les proportions de sédiments à la source des magmas étaient très variables. Nous pouvons penser que la composition chimique d'un magma issu de la fusion partielle d'une source mantellique mélangée avec 0.5% de sédiments est différente de celle d'un magma issu d'une source mantellique mélangée avec 20% de sédiments ou même avec 3% de sédiments. Ainsi, il y a autant de magmas primaires que de sources différentes. Autrement dit, les laves martiniquaises ne peuvent être considérées comme un ensemble ayant subi tel ou tel processus mais doivent être considérées par groupes de laves issus d'une même source. Ces considérations sont appuyées par le fait que les rapports La/Yb des laves sont corrélés à leurs rapports isotopiques (Figure V.1).

En théorie, le rapport La/Yb d'une roche volcanique peut être contrôlé par trois paramètres : le taux de fusion partielle à l'origine du magma primaire, la nature de la phase alumineuse du manteau source et le rapport La/Yb de la source. Un taux de fusion partielle faible induit un enrichissement en terres rares légères (LREE) par rapport aux terres rares lourdes (HREE). Ainsi, plus le taux de fusion partielle est faible plus le rapport La/Yb est élevé. La nature de la phase alumineuse du manteau contrôle aussi le rapport La/Yb. En effet, les terres rares sont essentiellement incompatibles avec les principales phases minéralogiques du manteau (olivine, clinopyroxène, orthopyroxène). Elles sont aussi incompatibles avec le spinelle, mais le grenat, lui, concentre les terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères. En conséquence, si la phase alumineuse du manteau est le grenat et non le spinelle, la fusion partielle de ce manteau formera un magma primaire avec un rapport LREE/HREE élevé si le grenat est une phase résiduelle. Enfin, le rapport La/Yb des laves est contrôlé par le rapport La/Yb de la source. Les concentrations en terres rares dans le manteau sont faibles et les terres rares légères y sont appauvries par rapports aux terres rares lourdes (voir, par exemple, la composition du manteau appauvri suggéré par Salters et Stracke (2004)). Cependant, des proportions variables de

sédiments dans la source impliquent des enrichissements variables en terres rares légères par rapports aux terres rares lourdes puisque les sédiments sont enrichis en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes (voir, par exemple, les compositions des sédiments entrants dans le subduction des Petites Antilles d'après Carpentier (2007)). Plus la proportion de sédiment dans la source des magmas est importante, plus cette source à des rapports LREE/HREE élevés et plus les magmas et les laves ont des rapports LREE/HREE (ou La/Yb) élevés.

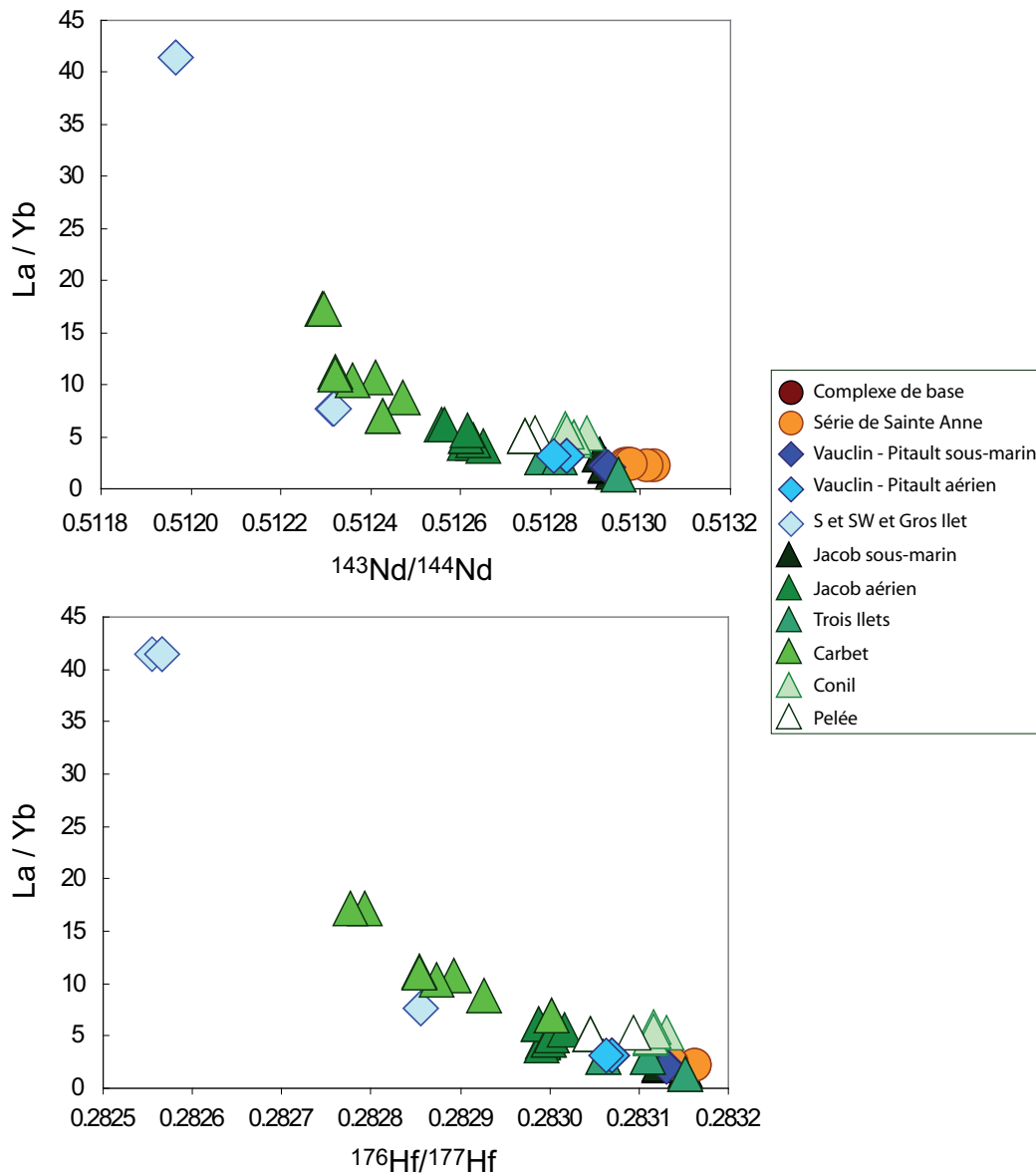


Figure V.1: Rapport La/Yb en fonction des rapports isotopiques du Nd et de l'Hf des laves de la Martinique.

La corrélation entre rapports La/Yb et rapports isotopiques des laves martiniquaises nous suggère que la proportion de sédiments dans la source est le facteur principal contrôlant les variations d'enrichissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes. Il

semblerait même que le rapport La/Yb agisse comme un traceur de la source sédimentaire car les données semblent dessiner dans un diagramme La/Yb en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ les mêmes hyperboles de mélanges que celles qui sont dessinées dans un diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par exemple (Figure V.2).

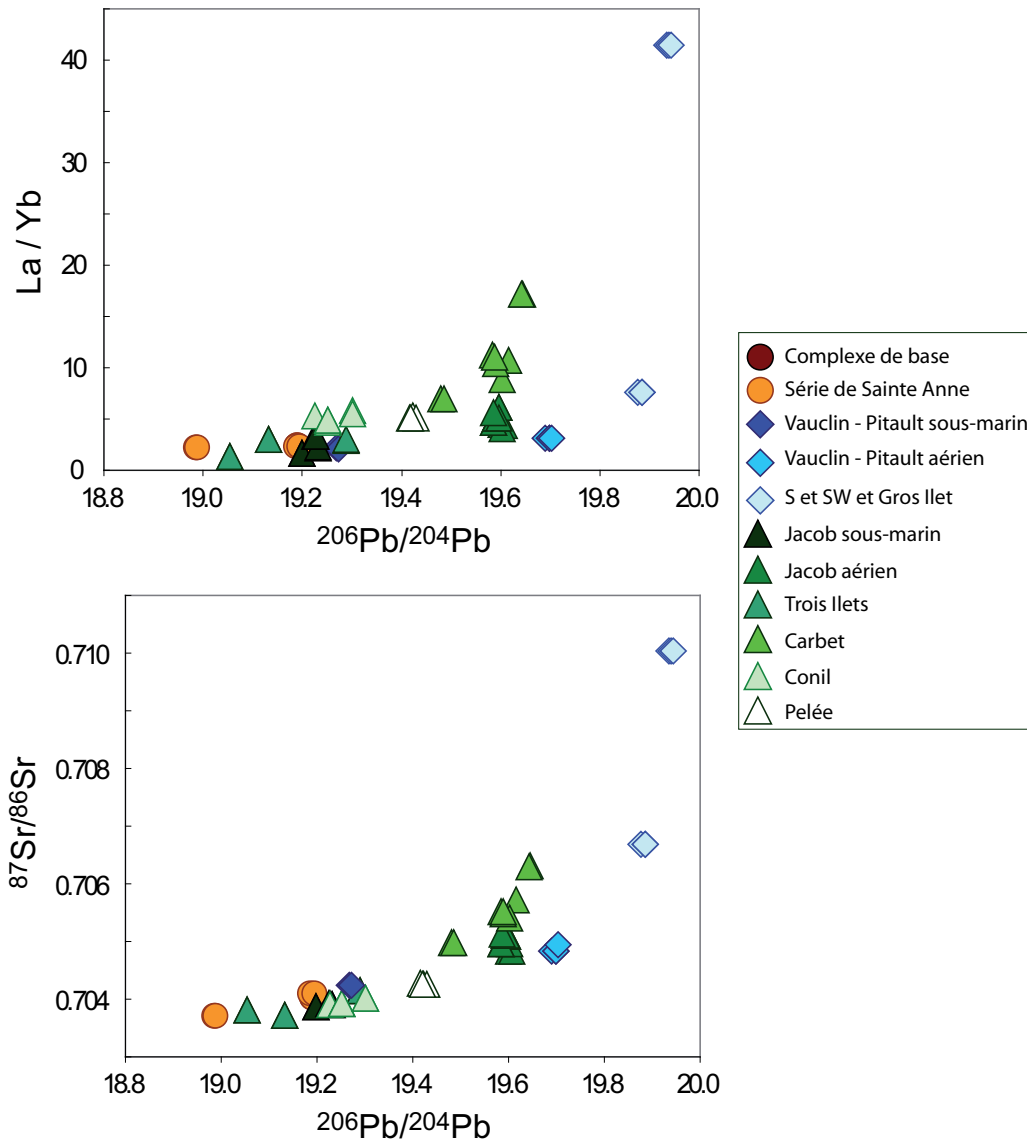


Figure V.2: Rapports La/Yb et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Afin de confirmer l'importance du contrôle des sédiments à la source sur le rapport La/Yb des laves martiniquaises nous montrons dans un premier temps qu'il est impossible de reproduire les rapports La/Yb les plus élevés des laves martiniquaises sans inclure de sédiments à la source des laves. Nous utilisons pour cela un modèle de fusion à l'équilibre non modale de Shaw (1970) :

$$C_L = \frac{C_o}{D_o + F * (1-P)}$$

Où C_L est la concentration en éléments traces du liquide crée, C_O est la concentration en éléments traces de la source, D_O est le coefficient de partage global de la source solide, F est le taux de fusion partielle et P est le coefficient de partage global des minéraux contribuant au liquide. Nous considérons que la composition initiale de la source (C_O) est celle du manteau appauvri suggéré par Salters et Stracke (2004) (Tableau V.1).

	Manteau appauvri
(ppm)	
La	0.234
Ce	0.772
Pr	0.131
Nd	0.713
Sm	0.270
Eu	0.107
Gd	0.395
Tb	0.075
Dy	0.531
Ho	0.122
Er	0.371
Tm	0.060
Yb	0.401
Lu	0.063

Tableau V.1: Composition du manteau appauvri de Salters et Stracke (2004).

L'assemblage minéralogique du manteau que nous considérons dans notre modèle ainsi que les proportions modales dans le liquide de fusion (qui servent à calculer D_O et P) sont données dans le Tableau V.2. L'assemblage minéralogique de la péridotite à Grenat est inspiré de Stracke et al. (2006) et les proportions modales dans le liquide de fusion sont celles de Walter (1998).

	D Gt	D Cpx	D Opx	D Ol
Péridotite à Gt source	0.06	0.34	0.08	0.52
Péridotite à Gt liquide	0.30	0.81	-0.19	0.08

Tableau V.2: Proportions modales des minéraux dans une péridotite dont la phase alumineuse est le grenat et proportions modales des minéraux contribuant au liquide créé par la fusion de cette source.

Enfin, les coefficients de partage (qui servent aussi à calculer D_O et P) utilisés dans ce modèle sont ceux compilés par Niu et Hékinian (1997) pour l'olivine, le clinopyroxène et l'orthopyroxène et ceux de Irving et Frey (1978) pour le grenat (cf. annexe « Coefficients de partage »).

La Figure V.3 représente le résultat d'un modèle de fusion partielle d'une péridotite à grenat avec un taux de fusion partielle de 1%. C'est un modèle extrême produit pour obtenir un rapport La/Yb le plus élevé possible sans l'ajout de sédiments. Le rapport La/Yb obtenu est de 8.3, or les laves martiniquaises montrent des rapports La/Yb allant jusqu'à 10 pour les laves de l'arc récent et jusqu'à 41.4 pour la dacite à Grenat de Gros Ilet qui fait partie de l'arc intermédiaire. Nous pouvons donc en déduire que les rapports La/Yb des laves ne peuvent être reproduits si la source des magmas n'est pas elle-même enrichie en La par rapport à l'Yb.

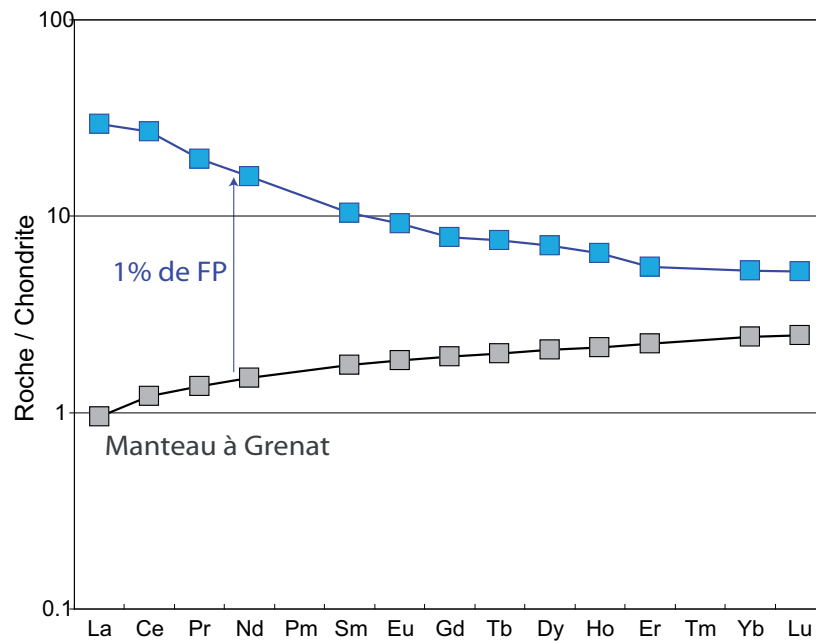


Figure V.3: Modélisation de la fusion partielle d'une péridotite à grenat avec un taux de fusion partielle de 1%

II. Contrôle géographique de la proportion de sédiments à la source

La Figure V.4 représente une carte d'interpolation spatiale du rapport La/Yb qui permet de visualiser les zones géographiques à fort rapport La/Yb (en rouge) et les zones à faible rapport La/Yb (en bleu). Nous avons réalisé cette carte en utilisant la méthode d'interpolation par krigeage du système d'information géographique ArcGis®. Cette méthode d'interpolation a été choisie car elle permet l'estimation de valeurs en un point en tenant compte de la répartition spatiale des données alentour. La carte d'interpolation du rapport La/Yb (Figure V.4) permet de constater qu'il existe une variation géographique de ce rapport. Les laves de la côte NE de l'île ont des rapports La/Yb faibles (entre 2 et 3), puis ce rapport augmente en allant vers l'intérieur des terres, dans une direction SW, jusqu'à atteindre un maximum dans l'axe Rivière Salée – Sainte Luce – Pitons du Carbet (de 10 à 42). Enfin le rapport La/Yb semble diminuer progressivement

au niveau de la Presqu'île des Trois Ilets, depuis cet axe et en allant vers le SW. Nous tenons à préciser que les méthodes d'interpolation sur des données dont la répartition spatiale n'est pas vraiment homogène sont peu précises et qu'il existe de nombreux artefacts sur la carte d'interpolation (par exemple au nord de la baie de Fort de France). Toutefois, l'interpolation des données géochimiques permet simplement de visualiser les données et de déterminer s'il existe ou non de grandes tendances géographiques.

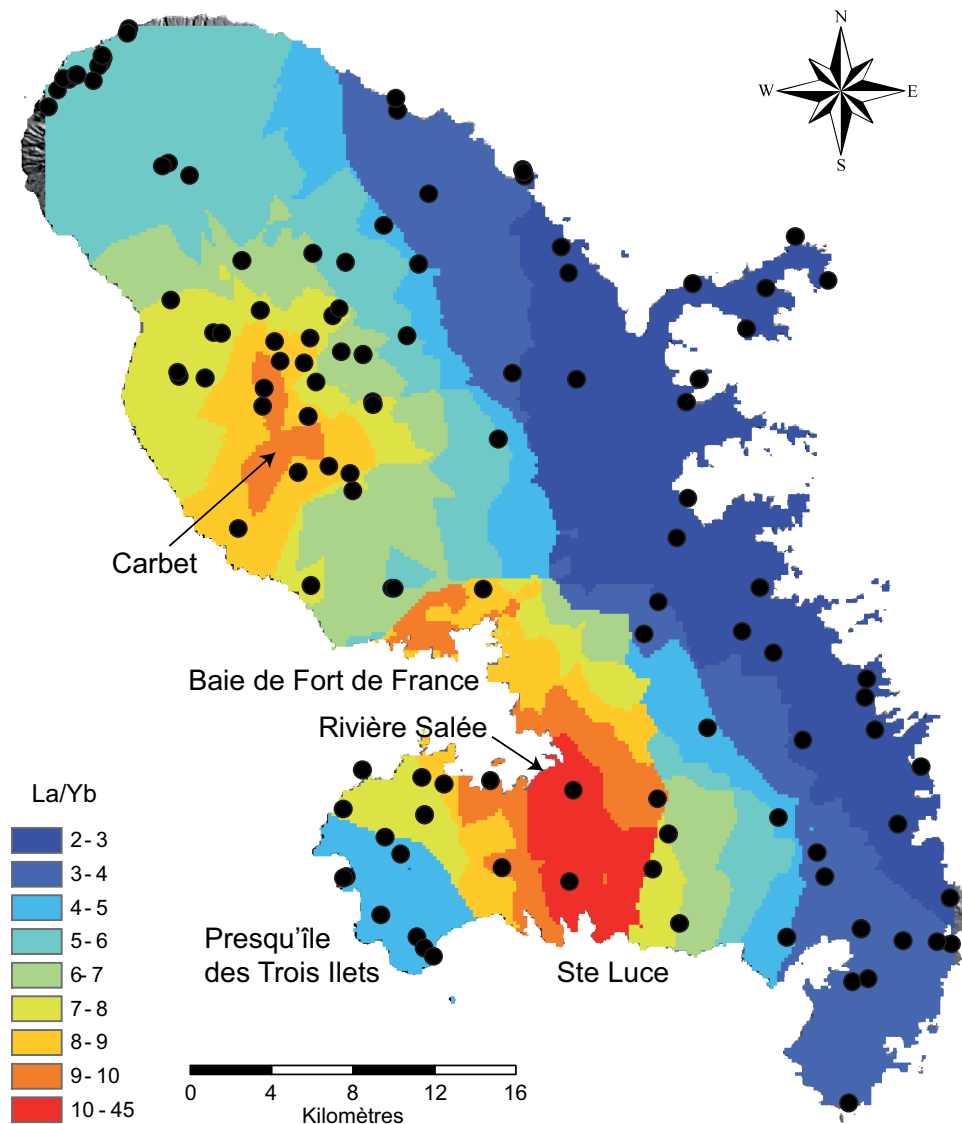


Figure V.4: Carte d'interpolation du rapport La/Yb par krigeage en Martinique. Les points noirs représentent les données.

Si les variations du rapport La/Yb ne sont dues qu'aux variations de proportions de sédiments à la source et qu'il existe un gradient spatial du rapport La/Yb alors il existe un gradient spatial de la proportion de sédiments à la source. Avant de tirer des conclusions géodynamiques sur cette éventualité nous devons d'abord quantifier les effets du taux de fusion partielle et de la nature de

la phase alumineuse du manteau sur le rapport La/Yb des laves martiniquaises. Nous allons donc modéliser la fusion partielle de sources mantelliques plus ou moins enrichies en sédiments afin de déterminer si les différents magmas primaires ont été générés dans des conditions comparables (et donc que les variations de rapports La/Yb ne sont dues qu'aux variations de proportions de sédiments à la source) ou si les conditions de fusion partielle étaient sensiblement différentes. Nous nous concentrons sur les laves des arcs ancien et intermédiaire car ce sont ces laves, dans la moitié SE de la Martinique, qui forment un gradient spatial net.

Afin de modéliser les processus de fusion partielle de différentes sources magmatiques, il est d'abord nécessaire de regrouper les laves qui sont, *à priori*, issues d'une même source magmatique. Nous allons baser ces regroupements non seulement sur le rapport La/Yb des laves mais aussi sur l'anomalie en Eu des laves. En effet, l'observation des laves de l'arc intermédiaire, permet d'identifier quatre formes de spectres de terres rares (Figure V.5) :

- les laves à spectre plat, sans anomalie en Eu ;
- les laves légèrement enrichi en LREE par rapport aux HREE avec une anomalie en Eu ;
- les laves à spectre très enrichi en LREE par rapport aux HREE et une anomalie en Eu ;
- deux laves enrichies et très enrichies en LREE par rapport aux HREE, sans anomalie en Eu.

L'anomalie en Eu peut se traduire par le rapport Eu_N/Eu^* , où Eu_N est la teneur en Eu des laves normalisées à la teneur en Eu de la chondrite d'Evensen (1978) et $Eu^* = (Sm_N + Gd_N)/2$ avec Sm_N et Gd_N les teneurs en Sm et en Gd des laves normalisées à la même chondrite. Une anomalie négative en Eu est créée lorsque l'Eu est sous sa forme Eu^{2+} et qu'il peut être découplé des autres terres rares, qui sont trivalentes, en se concentrant dans le plagioclase lors de la cristallisation fractionnée (Weill et Drake, 1973; Drake et Weill, 1975). Ainsi, l'anomalie en Eu est généralement corrélée aux indices de fractionnement (par exemple SiO_2) car plus le magma a subi de fractionnement du plagioclase plus l'Eu a été découplé des autres terres rares. Mais les laves de l'arc intermédiaire ne montrent pas de corrélation entre anomalie en Eu et teneur en SiO_2 (Figure V.6).

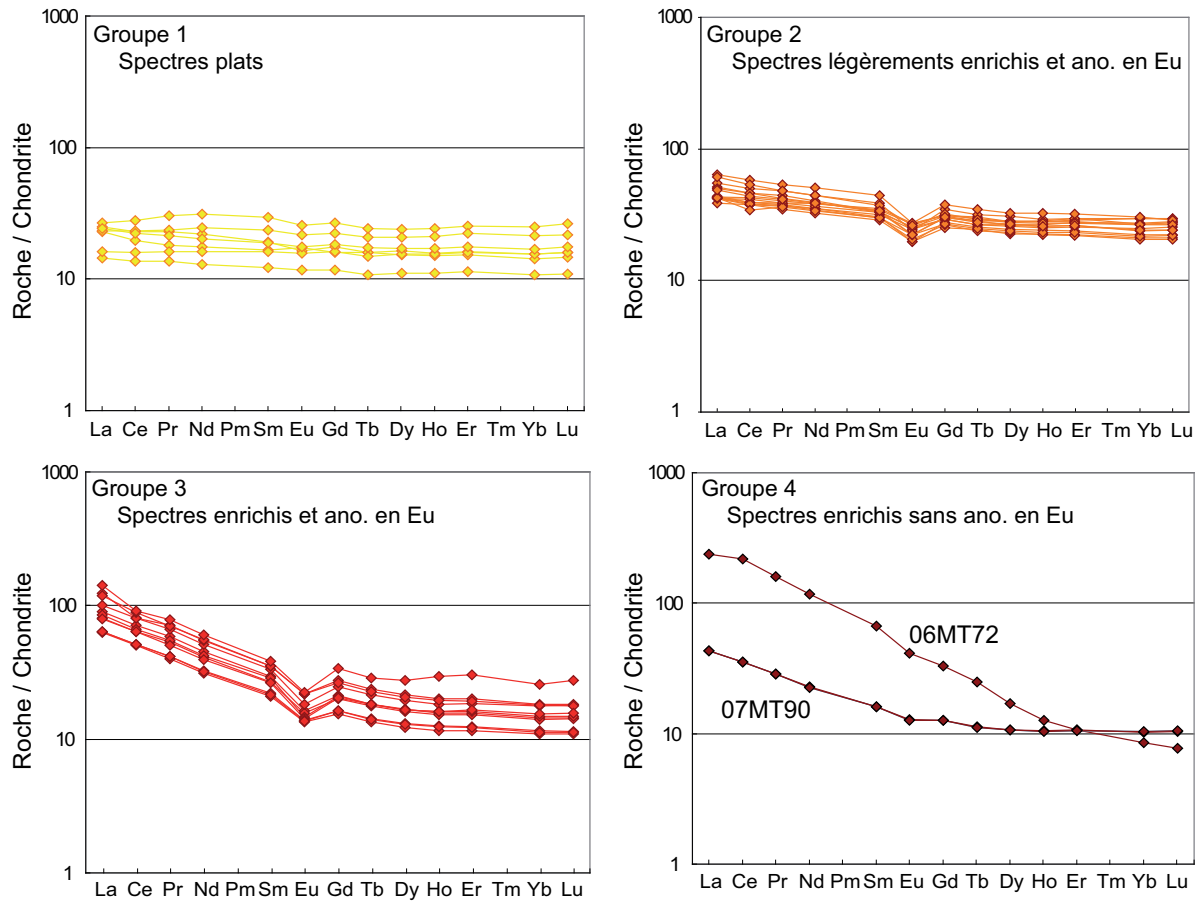


Figure V.5: Spectres de terres rares normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978) des laves intermédiaires divisées en quatre groupes aux caractéristiques distinctes.

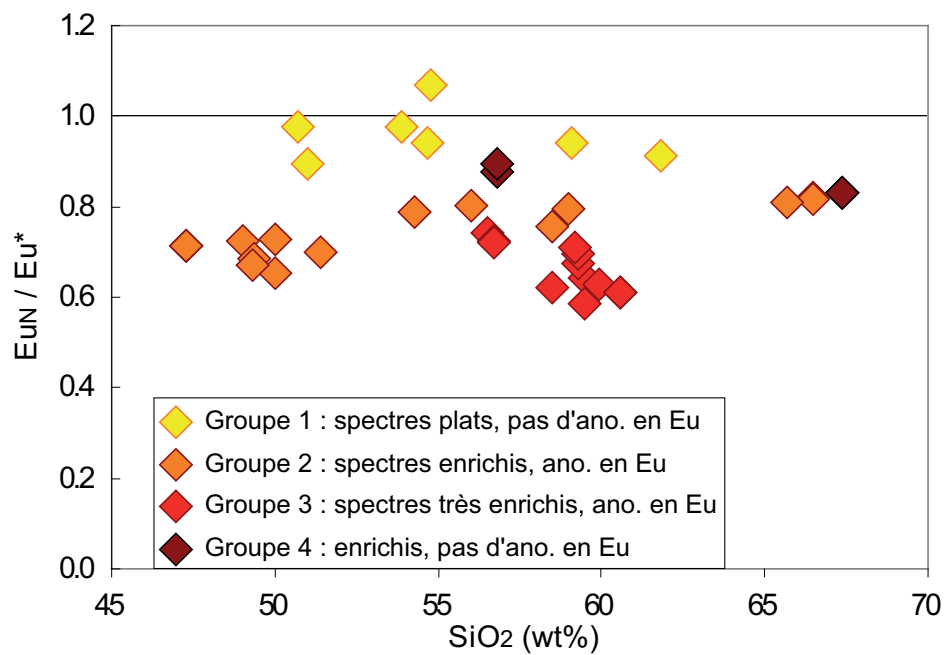


Figure V.6: Eu / Eu^* (normalisé aux chondrites d'Evensen (1978) en fonction de SiO_2 des laves de l'arc intermédiaire divisées en quatre groupes aux caractéristiques distinctes.

En fait, il peut y avoir fractionnement de plagioclase sans qu'il y ait création d'anomalie en Eu car la valence de l'Eu est liée à la fugacité de l'oxygène dans le magma (Drake, 1975). Si la fugacité de l'O dans le magma est trop faible pour que l'Eu soit sous sa forme bivalente alors le plagioclase ne concentre pas plus l'Eu que les autres terres rares. Le plagioclase est la phase minéralogique principale de toutes les laves des Petites Antilles, qu'elles présentent des anomalies en Eu ou non (cf. Tableau 1 du chapitre « Résultats »). Ainsi, la présence ou plutôt l'absence d'anomalie en Eu n'est certainement pas liée à des processus de cristallisation fractionnée mais bien à des processus à la source, de fugacité de l'O. C'est pourquoi nous considérons l'anomalie en Eu comme une caractéristique discriminative de magmas d'origines différentes pour les laves de l'arc intermédiaire.

Au contraire, les laves de l'arc ancien montrent une corrélation entre l'anomalie en Eu et à la teneur en SiO₂ (c'est-à-dire une anti-corrélation entre Eu_N/Eu* et SiO₂, Figure V.7). De plus, l'enrichissement en toutes les terres rares est plus variable dans les laves de l'arc ancien que dans chaque groupe de l'arc intermédiaire (Figure V.8). Les spectres de terres rares des laves anciennes sont très marqués par les processus de différenciation. Ainsi, les laves de l'arc ancien sont considérées comme un groupe distinct des quatre groupes de laves de l'arc intermédiaire, issu d'une source magmatique différente (Tableau V.3).

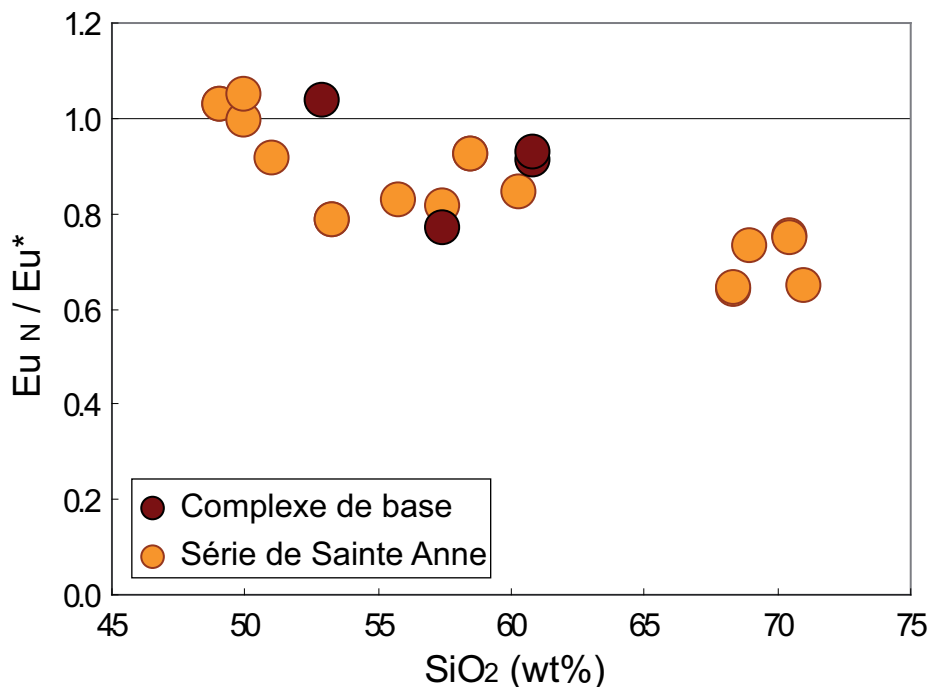


Figure V.7: Eu/Eu* (normalisé aux chondrites d'Evensen (1978) en fonction de SiO₂ des laves de l'arc ancien

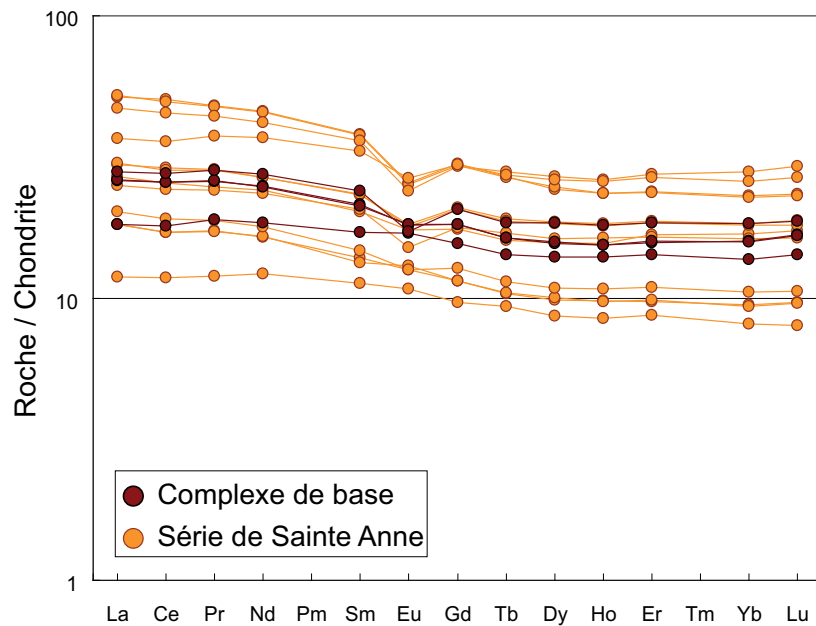


Figure V.8: Spectres de terres rares des laves de l'arc ancien normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978)

Les laves anciennes et intermédiaires forment donc cinq «groupes» issus de sources magmatiques différentes : les laves anciennes, les laves intermédiaires à spectres plats (groupe 1), les laves intermédiaires à spectres légèrement enrichi en LREE par rapport aux HREE (groupe 2), les laves enrichies en LREE par rapport aux HREE (groupe 3) et deux laves particulières : les échantillons 07MT90 et 06MT72, respectivement enrichi et très enrichi en LREE par rapport aux HREE. Les caractéristiques de ces laves et groupes de laves sont récapitulées dans le Tableau V.3.

	Enrichissement en LREE	Anomalie en Eu	La/Yb	Eu/Eu
Laves anciennes	non	laves différenciées uniquement	1.98 - 3.41	0.73 - 1.05
Inter., groupe 1	non	non	1.5 - 2.6	0.89 - 1.07
Inter., groupe 2	léger	oui	2.1 - 3.4	0.65 - 0.82
Inter., groupe 3	important	oui	7.64 - 9.83	0.59 - 0.74
Inter, 07MT92	important	non	6.24	0.89
Inter, 06MT72	très important	non	41.42	0.83

Tableau V.3 : Tableau des caractéristiques des laves anciennes et intermédiaires

L'objectif des modèles présentés ici est de reproduire, pour chacun des cinq groupes de laves définis ci-dessus, le spectre de terres rares du magma primitif issu de la fusion partielle d'un manteau (à grenat ou à spinelle) contaminé par une proportion de sédiments que nous avons déterminée grâce aux rapports isotopiques et aux modèles de mélanges (cf. chapitre « Variabilité à grande échelle »). Le magma primitif modélisé doit avoir un rapport La/Yb comparable aux rapports La/Yb des laves concernées par la modélisation et il doit être moins riche en terres rares que la lave la moins enrichie.

D'après les modèles de mélange (chapitre « Variabilité à grande échelle »), les laves de l'arc ancien sont issues d'une source mantellique mélangée avec 0.07 à 0.16% de sédiments de la plaque plongeante. Pour notre modèle, la composition de cette source est calculée en mélangeant 99.9% du manteau appauvri selon Salters et Stracke (2004) (Tableau V.1) avec 0.1% de la moyenne des sédiments du site 144 décarbonaté de Carpentier et al. (Soumis) (Tableau V.4). Les sédiments du site 144 ont été choisis pour représenter le pôle crustal impliqué dans le mélange car les hyperboles de régression définies dans le chapitre « Variabilité à grande échelle » recoupent les champs des sédiments du site 144 (Carpentier et al., Soumis). De plus, nous utilisons la moyenne décarbonatée du site 144 car ce site est localisé au dessus de la CCD (Carbonate Compensation Depth) : les teneurs élémentaires de ces sédiments sont « dilués » par les carbonates alors que des sédiments similaires déposés dans la plaine abyssale à l'avant de la fosse, ne contiennent pas de carbonates (Carpentier et al., Soumis). Le spectre de la source « manteau + sédiments » est montré dans les Figure V.9 et Figure V.10 en carrés gris.

Site 144	
Décarbonaté	
(ppm)	
La	25.6
Ce	50.5
Pr	5.99
Nd	22.6
Sm	4.43
Eu	0.988
Gd	3.84
Tb	0.611
Dy	3.49
Ho	0.730
Er	2.10
Tm	-
Yb	2.00
Lu	0.310

Tableau V.4: Composition en terres rares de la moyenne des sédiments décarbonatés du site 144 d'après Carpentier et al. (Soumis)

Si l'on considère que la phase alumineuse du manteau source est le spinelle et que les paramètres de fusion non modale sont ceux donnés dans le Tableau V.5 l'effet de 3% et de 25% de fusion est représenté par les spectres rose et bleu de la Figure V.9. Aucun de ces deux cas de figure ne peut correspondre au magma primaire des laves anciennes (spectres marrons et jaunes) car, dans un cas, le magma est moins riche en terres rares que les laves mais le rapport La/Yb des laves n'est pas reproduit (spectre rose) et, dans l'autre cas, le rapport La/Yb des laves est reproduit mais le magma est trop enrichi en terres rares (spectre bleu).

	D Sp	D Cpx	D Opx	D Ol
Péridotite à Sp source	0.03	0.18	0.26	0.53
Péridotite à Sp liquide	0.11	0.67	0.28	-0.06

Tableau V.5: Proportions modales des minéraux dans une péridotite dont la phase alumineuse est le spinelle et proportions modales des minéraux contribuant au liquide créée par la fusion. L'assemblage minéralogique de la péridotite à Spinelle est inspiré de Stracke et al. (2006) et celle du liquide de fusion de Kinzler (1997).

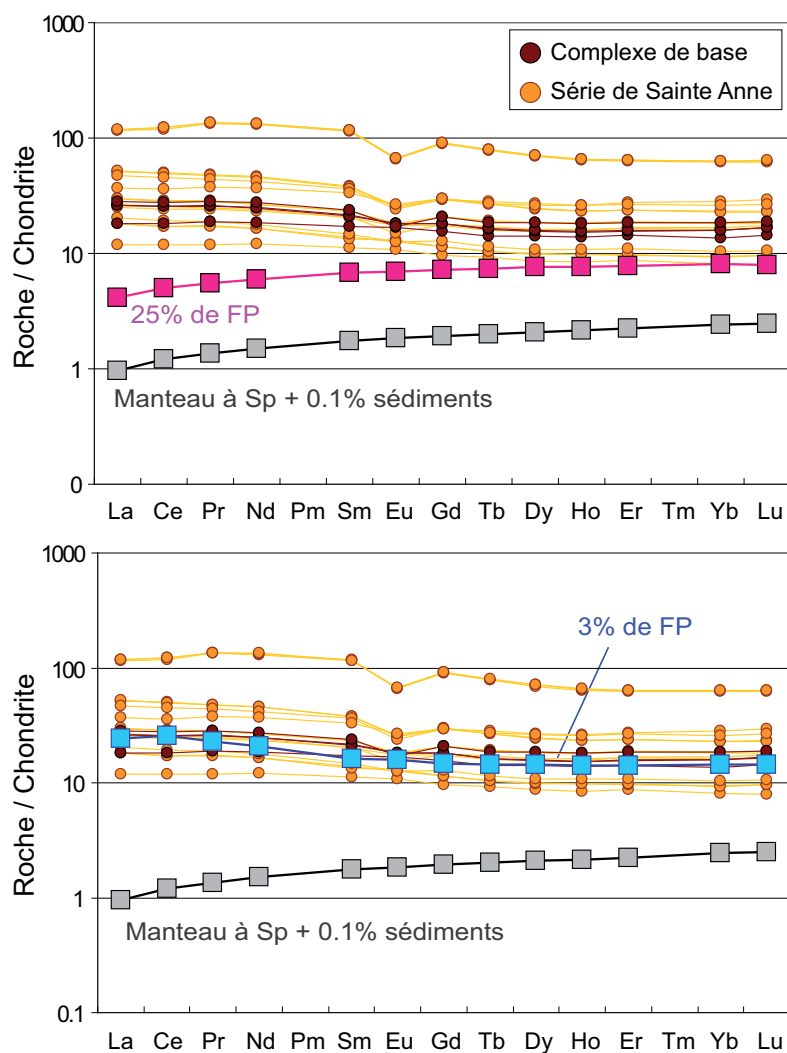


Figure V.9: Modélisation de 3% et 25% de fusion partielle d'un manteau à spinelle enrichi par 0.1% de sédiment de la plaque plongeante.

Si la phase alumineuse du manteau (toujours enrichi par 0.1% de sédiment) est le grenat et que le taux de fusion partielle est de 8.5% le spectre obtenu a un enrichissement en LREE par rapport aux HREE comparable aux laves anciennes (moyenne du rapport La/Yb des laves anciennes = 2.5) et est moins riches en terres rares que la lave la moins riche des laves anciennes (Figure V.10). Ce modèle indique que les laves de l'arc ancien sont issues d'environ 8.5% de fusion partielle d'un manteau à grenat.

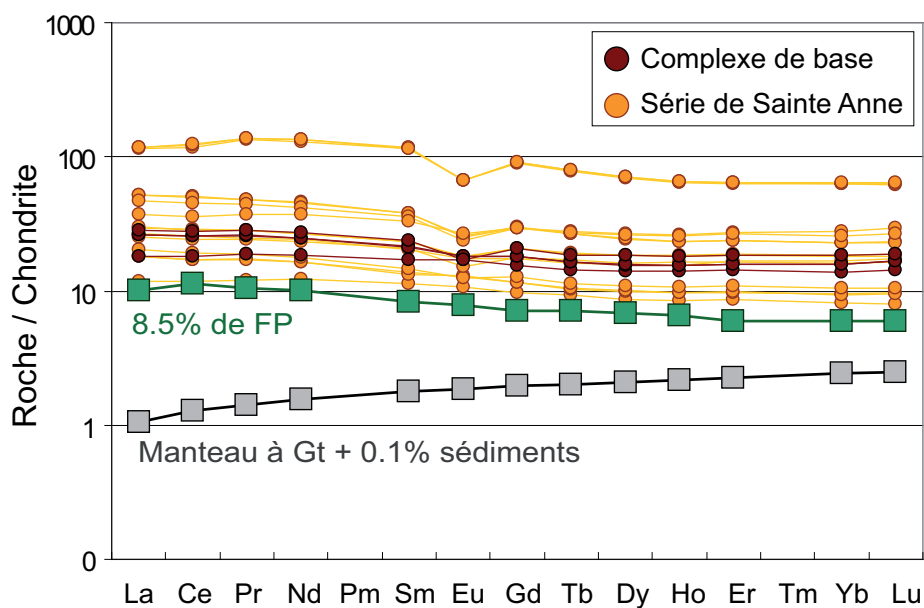


Figure V.10 : Modélisation de 8.5% de fusion partielle d'une péridotite à grenat enrichie par 0.1% de sédiments du slab.

La méthode utilisée pour la modélisation des magmas primaires des trois groupes de laves et des deux échantillons particuliers de l'arc intermédiaire est la même que celle décrite ci-dessus. La composition de la source des magmas est calculée par un mélange entre le manteau de Salters et Stracke (2004) et les sédiments du site 144 décarbonaté de Carpentier et al. (Soumis). Les proportions de ce mélange sont issues des informations données par les rapports isotopiques des laves et les modèles de mélanges décrits dans le chapitre « Variabilité à grande échelle ». Nous comparons ensuite différents modèles en faisant varier les taux de fusion partielle et la nature de la phase alumineuse dans le manteau. Nous pouvons alors déterminer les paramètres de fusion qui peuvent générer un magma primaire expliquant le groupe de laves concerné par la modélisation. Les résultats de ces modèles sont synthétisés dans le Tableau V.6 et sont représentés dans la Figure V.11.

	% de sédiments	La/Yb	% fusion partielle	Phase alumineuse
Laves anciennes	0.1	2.5	8.5	Grenat
Groupe 1				
Spectres plats	0.1	1.9	11.5	Grenat
Groupe 2				
Spectres légèrement enrichis	1	2.8	10.5	Grenat
Groupe 3				
Spectres très enrichis	3	8.5	8.8	Grenat
07MT90	3	6.2	11	Grenat
06MT72	20	41.4	5.6	Grenat

Tableau V.6 : Synthèse des paramètres qui permettent de modéliser les magmas primaires des différents groupes de laves intermédiaires.

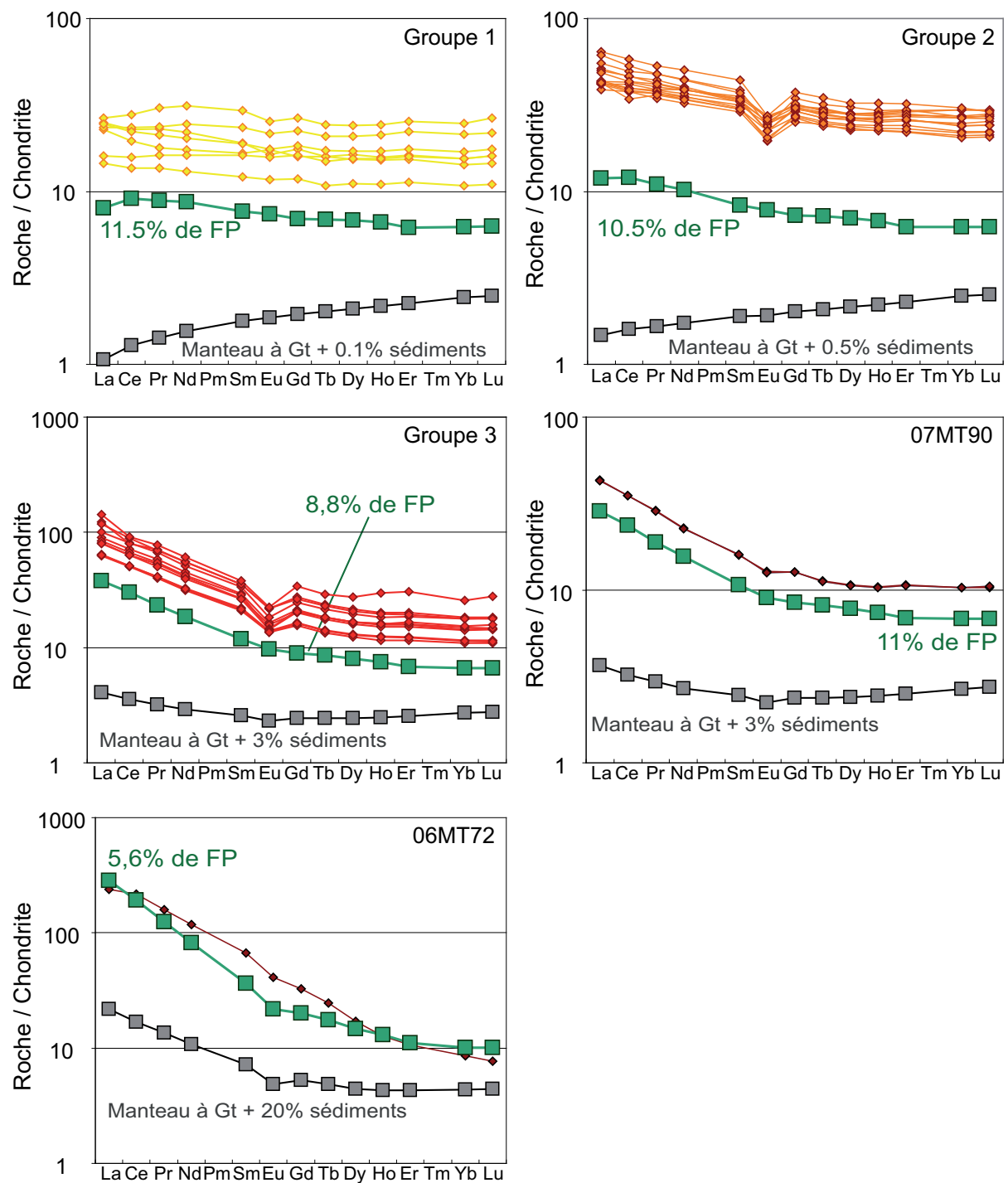


Figure V.11 : Résultats des modélisations des magmas primaires des différents groupes de lave intermédiaires.

Quelques remarques concernant ces modélisations sont importantes :

- Les rapports La/Yb des magmas primaires modélisés sont égaux à la moyenne des rapports La/Yb des laves de chacun des groupes.

- La proportion de sédiments à la source utilisée pour la modélisation du magma primaire des laves des spectres plats n'est pas calculée par les modèles de mélanges car nous n'avons mesuré de rapports isotopiques sur aucune de ces laves. Nous avons donc extrapolé la proportion de sédiments des laves anciennes à ce groupe de laves car les rapports La/Yb de ces deux groupes de laves sont comparables.
- Les échantillons 07MT90 et 06MT72 sont considérés séparément car, même si les deux roches partagent les caractéristiques d'un rapport La/Yb élevé et d'une absence d'anomalie en Eu, l'enrichissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes des deux laves est très différent.
- La proportion de sédiments à la source de la lave 07MT90 a été estimée à 3% car la lave présente un enrichissement en LREE par rapport aux HREE comparable aux laves du groupe 3.
- La modélisation du magma primaire de l'échantillon 06MT72 est rendue considérablement approximative par la proportion très importante de sédiments à la source. En effet, les modèles de fusion partielle sont largement dépendants des coefficients de partage que l'on considère. Nous avons utilisé pour tous nos modèles un jeu de donnée homogène, correspondant à des partages entre les minéraux et une composition de liquide basique (Compilation de Niu et Hékinian (1997) et de Irving (1978)). Ce jeu de données n'est probablement pas adapté à la fusion d'un manteau enrichi par une grande proportion de sédiments. Toutefois, nous notons qu'il est tout à fait possible de reproduire un rapport La/Yb aussi élevé que 41 en impliquant une proportion de sédiment élevé, un manteau dont la source alumineuse est le grenat et un taux de fusion partielle faible. Cependant, le spectre reproduit est trop riche en terres rares et ne laisse pas la place aux processus de différenciation du magma, ce modèle ne peut donc pas être représentatif du magma primaire de l'échantillon 06MT72.

En conclusion, tous les magmas primitifs des laves anciennes et intermédiaires sont générés dans un manteau dont la phase alumineuse est le grenat. De plus, les taux de fusion partielle des différentes sources ne varient pas de manière considérable d'un groupe à l'autre (de 8.5 à 11.5% de fusion partielle pour la majorité des laves et 5.6% pour la lave 06MT72). Ainsi, il apparaît que les variations de rapports La/Yb des laves sont principalement contrôlées par la proportion de sédiments à la source des magmas. Cette observation implique que le gradient géographique du rapport La/Yb (Figure V.4) est lié à un gradient géographique de la proportion de sédiments à la source des laves. Il apparaît que la proportion de sédiment impliqué dans la source augmente avec la distance à la fosse et nous pouvons imaginer qu'il existe une profondeur optimale à laquelle les sédiments du slab peuvent fondre de manière plus efficace.

III. Processus de différenciation des laves

Les laves martiniquaises sont issues de nombreux magmas primaires aux compositions isotopiques et élémentaires distinctes. Ces magmas vont évoluer indépendamment les uns des autres. Les processus de différenciation ne seront alors pas forcément les mêmes pour tous les magmas primaires et l'hétérogénéité des roches volcaniques martiniquaises va s'en trouver une nouvelle fois accrue. Nous présentons dans cette partie les caractéristiques, les processus de fractionnement et les informations tirées de chacune des phases volcaniques martiniquaises. La carte de la Martinique et de ses différentes phases définies par Westercamp et al. (1989) est rappelée à la Figure V.12.

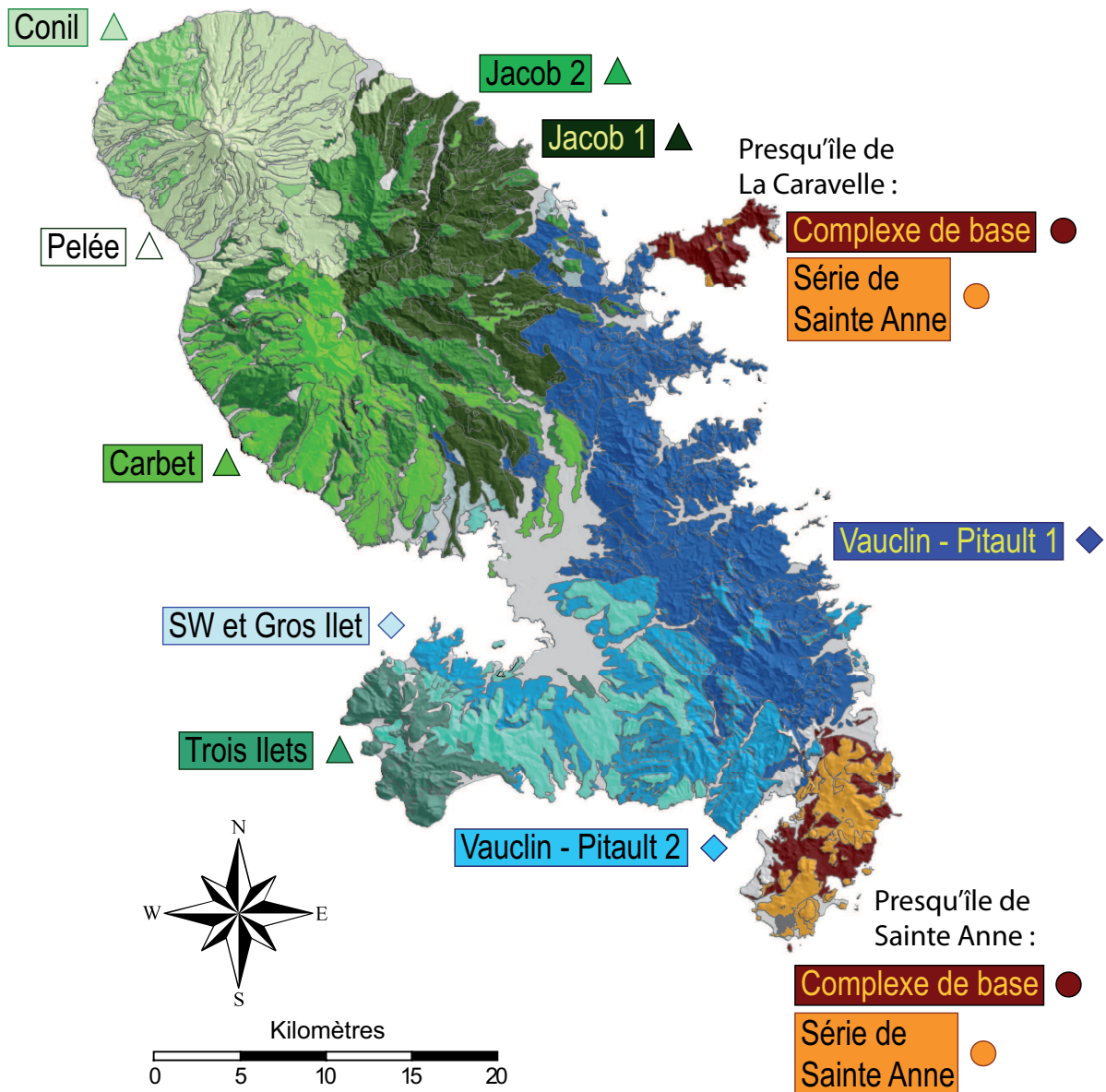


Figure V.12: Carte des différentes phases volcaniques d'après Westercamp et al. (1989). Les nuances de marron, bleu et vert schématisent les laves des arcs ancien, intermédiaire et récent respectivement.

III.1. L'arc ancien (24,8 à 20,8 Ma)

L'activité volcanique ancienne est constituée de deux phases volcaniques : le complexe de base et la série de Sainte Anne (Westercamp et al., 1989). Le complexe de base est formé de coulées massives mises en place essentiellement sous le niveau de la mer avant le début du Miocène. S'en est suivi une phase de sédimentation de calcaires récifaux puis un soulèvement au dessus du niveau de la mer. La série de Sainte Anne s'est donc mise en place de façon aérienne, au début du Miocène. Elle est principalement constituée de petits volcans stromboliens.

L'échantillonnage du complexe de base a été délicat du fait de l'altération extensive de cette formation. Nous n'avons donc que trois échantillons de cette phase : un basalte andésitique et deux andésites. Ces laves sont porphyriques à plagioclase, clinopyroxène et orthopyroxène (Voir Tableau III.1 du chapitre « Résultats »). Le basalte andésitique contient des olivines argilisées. Les laves de la série de Sainte Anne forment une série complète, des basaltes jusqu'aux rhyolites. Les termes évolués contiennent très peu de phénocristaux alors que les termes plus basiques sont porphyriques. Le plagioclase est majoritaire (comme dans toutes les laves martiniquaises) et, selon les laves, clinopyroxène, orthopyroxène ou olivine altérées sont présents. Ainsi, d'un point de vue pétrographique, les laves du complexe de base sont similaires aux laves de la série de Sainte Anne. Les diagrammes de la Figure V.13 montrent que les laves du complexe de base et de la série de Sainte Anne semblent être sur les mêmes tendances de fractionnement. Un échantillon du complexe basal sort de la tendance dans un diagramme MgO en fonction de SiO₂ peut-être à cause de l'altération des olivines dans cet échantillon.

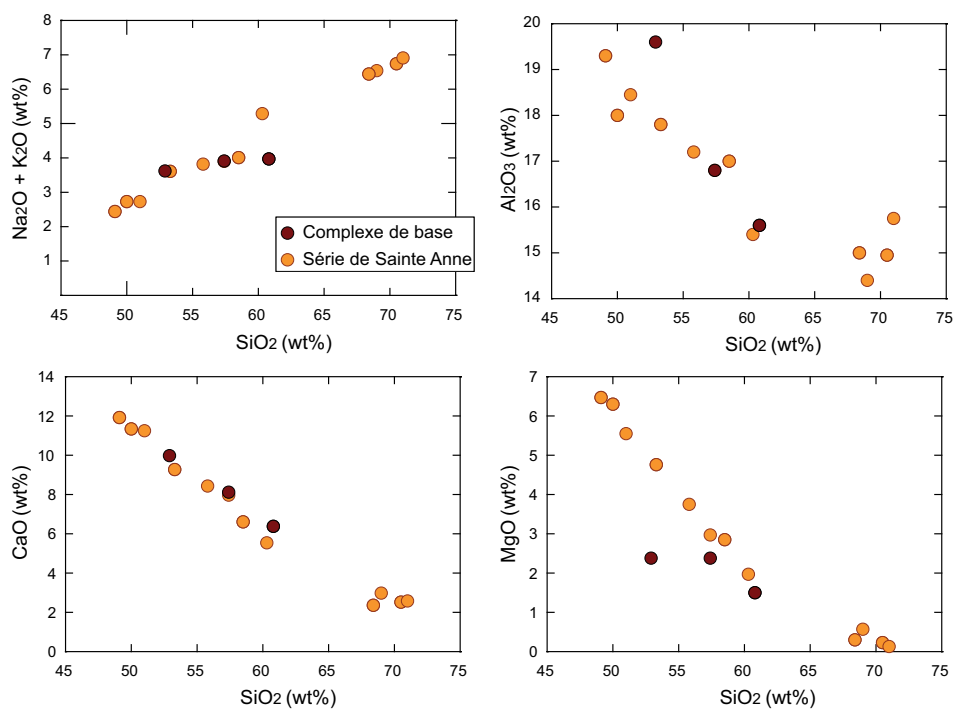


Figure V.13: Diagrammes d'éléments majeurs en fonction de SiO₂.

L'enrichissement en FeO^* (calculé à partir des concentrations en Fe_2O_3) et en TiO_2 des termes basiques montre que les laves de l'arc ancien sont des tholéiites d'arcs (Figure V.14).

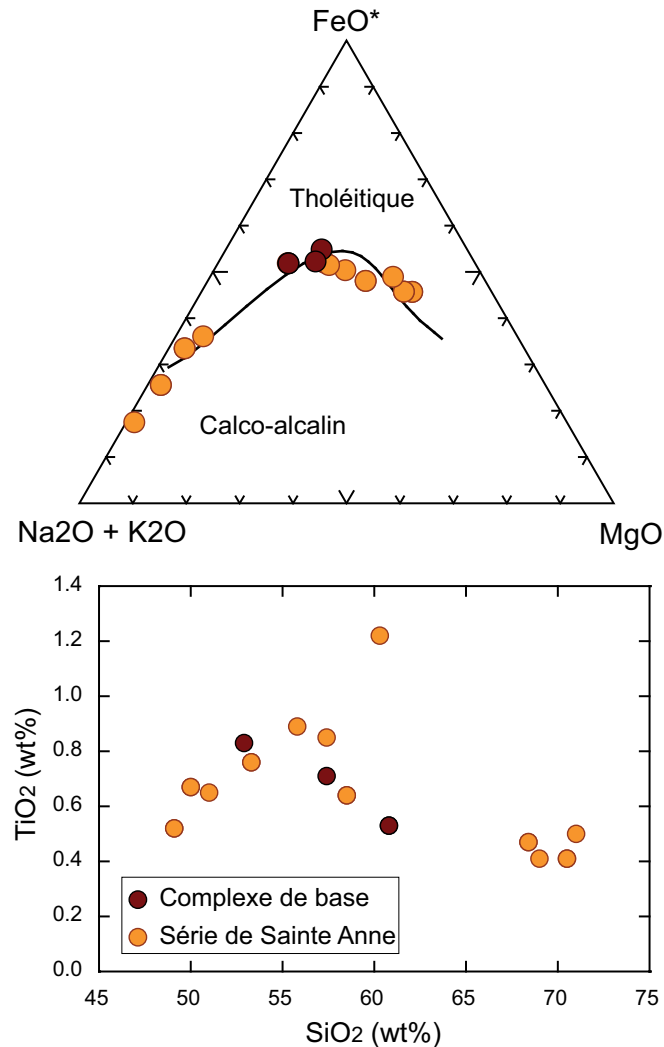


Figure V.14: Diagrammes AFM d'après Irvine et Baragar (1971) et TiO_2 en fonction de SiO_2 .

Dans la partie précédente, nous avons considéré toutes les laves de l'arc ancien comme issues d'une même source magmatique car elles présentent un enrichissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes similaires. Cependant, les spectres d'éléments traces (Figure V.8) montrent un enrichissement en toutes les terres rares très variables et l'anomalie en Eu est anti-corrélée avec la teneur en SiO_2 (Figure V.7). Ces caractéristiques dévoilent l'importance de la différenciation au sein de ce groupe de laves.

L'enrichissement des laves en éléments mobiles (LILE : Cs, Rb, Ba) est variable (Figure V.15) au sein des deux phases volcaniques. Le reste des spectres d'éléments trace est comparable pour le complexe basal et la série de Sainte Anne.

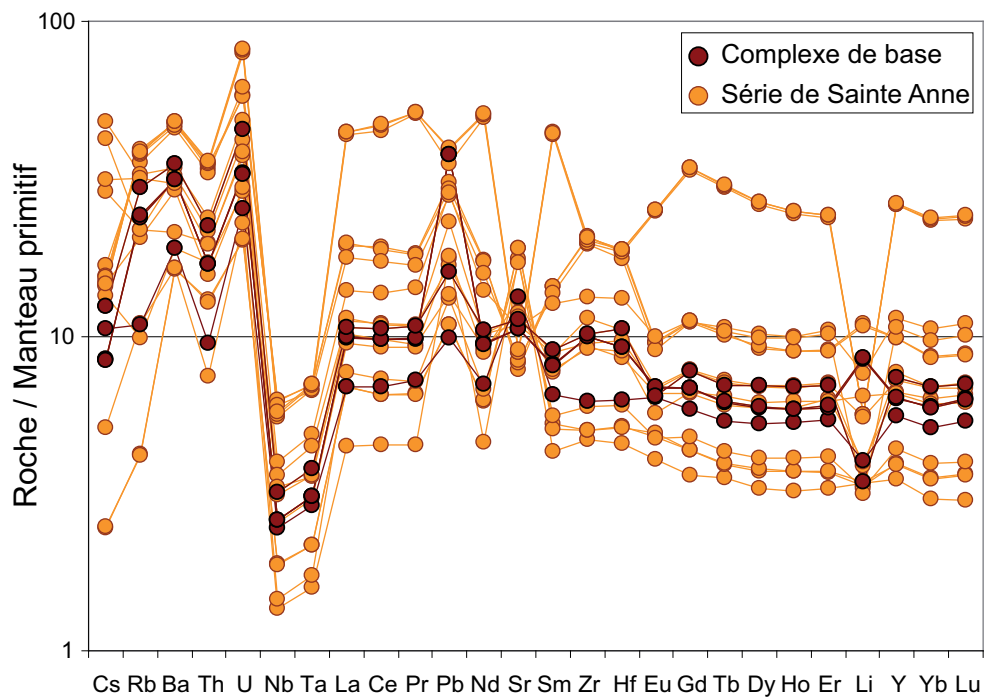


Figure V.15: Spectres d'éléments traces des laves anciennes normalisés au manteau primitif de McDonough et Sun (1995).

Une comparaison plus détaillée du complexe de base et de la série de Sainte Anne est délicate puisque nous n'avons que trois échantillons sur le complexe de base. Toutefois, en première approximation, il semble que complexe de base et série de Sainte Anne suivent les mêmes tendances, les caractéristiques chimiques des deux séries sont homogènes. La raison pour laquelle ces deux séries sont différenciées par Westercamp et al. (1989) est que des sédiments sont intercalés entre ces deux unités. Or, les microfaciès et débris d'organisme calcaires contenus dans les sédiments indiquent que la première phase de la sédimentation intercalée entre complexe de base et série de Sainte Anne est d'âge Oligocène alors que la deuxième phase de sédimentation est d'âge Miocène. Cela implique que le complexe de base s'est mis en place à la fin de l'Oligocène alors que la série de Sainte Anne s'est mise en place au début du Miocène. Ainsi, si l'activité volcanique entre le complexe basal et la série de Sainte Anne est continue, une datation fine des laves du complexe de base et des laves de la série de Sainte Anne permet de dater la limite Oligocène – Miocène. C'est ce que nous proposons dans un article soumis à International Journal of Earth Sciences (Voir l'annexe « Datation de l'arc ancien et limite Oligocène - Miocène»). L'âge proposé pour la transition Oligocène – Miocène est de 24.5 ± 0.3 Ma.

Nous avons calculé l'assemblage minéralogique ayant cristallisé à partir du magma primaire et qui a généré les laves de l'arc ancien. La nature des phénocristaux contenus dans les laves nous permet d'avoir une idée des minéraux qui ont cristallisé dans la chambre magmatique. Comme

dans toutes les laves martiniquaises, le plagioclase est la phase minéralogique principale. Il y a donc eu cristallisation de plagioclase. De plus, la formation de cumulat de ce minéral est attestée par la présence d'une anomalie négative en Eu dans les laves différenciées de l'arc ancien (Figure V.7). Les laves contiennent aussi des phénocristaux d'olivine, de clinopyroxène et d'orthopyroxène. Ces minéraux font donc certainement partie de l'assemblage minéralogique qui fractionne le magma. Enfin, des oxydes sont aussi présents dans les laves et font probablement partie de l'assemblage minéralogique qui fractionne, mais nous n'en tiendrons pas compte dans la modélisation de la cristallisation fractionnée car les proportions de ces minéraux sont relativement faibles et leur effet sur des éléments majeurs tels que Al_2O_3 , CaO , Na_2O ou encore K_2O est négligeable. Il s'agit tout de même d'une approximation car l'effet de la cristallisation de ces oxydes (probablement des magnétites ou des ilménites) n'est pas négligeable sur la teneur en Fer des laves. L'assemblage minéralogique que nous allons considérer est donc constitué de plagioclase, clinopyroxène, orthopyroxène et olivine. Les compositions chimiques des minéraux que nous allons utiliser sont les moyennes des données de la littérature (compilée sur le site de Georoc en mai 2008 (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/Start.asp>)) sur des compositions chimiques de minéraux des Petites Antilles (Figure V.16).

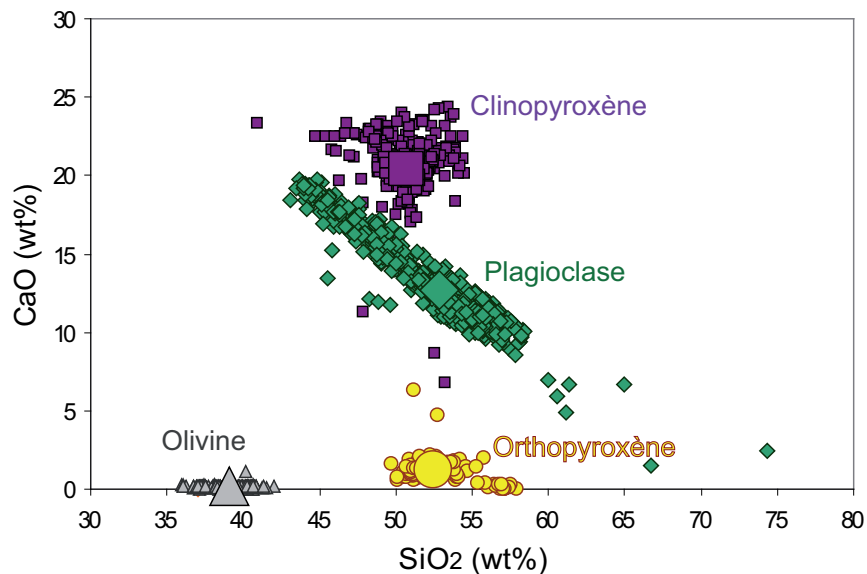


Figure V.16: Compositions des minéraux utilisés pour les modélisations de cristallisation fractionnée. Données issues de Georoc en mai 2008

Pour déterminer les proportions des quatre minéraux dans l'assemblage minéralogique nous utilisons la méthode décrite dans Ragland (1989). Pour cela nous devons considérer un assemblage de trois minéraux seulement. Nous faisons l'hypothèse que la proportion en orthopyroxène est liée à la proportion de clinopyroxène par un rapport 1:2. Cette approximation peut être justifiée par l'observation des lames minces. Globalement, les laves de l'arc ancien contiennent deux fois plus de phénocristaux de clinopyroxène que d'orthopyroxène. Des

diagrammes Al_2O_3 , CaO , $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ et $\text{MgO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ en fonction de SiO_2 (Figure V.17) permettent de déterminer les proportions minéralogiques entre deux minéraux dans chacun de ces systèmes. Par exemple dans le diagramme Al_2O_3 en fonction de SiO_2 , la droite de régression passant par les mesures sur les laves coupe le triangle formé par les pôles Plagioclase (Pl), Olivine (Ol) et Pyroxène (Px). L'intersection entre la droite de régression et la droite Pl-Px indique les pourcentages entre ces deux minéraux. De même, l'intersection entre la droite de régression et la droite Pl-Ol indique les proportions entre ces deux minéraux. Nous pouvons ensuite reporter ces proportions dans un diagramme triangulaire Olivine – Plagioclase – Pyroxène (Figure V.18). Nous obtenons une droite qui décrit l'assemblage minéralogique qui peut avoir formé nos laves d'après la teneur en Al_2O_3 . Nous faisons de même avec les autres éléments. On obtient donc quatre droites dans le diagramme triangulaire qui définissent un champ de composition en olivine, plagioclase et pyroxène. L'assemblage minéralogique ayant cristallisé pour donner les laves de l'arc ancien se trouve dans ce champ et contient approximativement 63% de plagioclase, 10% d'olivine et 27% de pyroxène, ou encore 63% de plagioclase, 18% de clinopyroxène, 10% d'olivine et 9% d'orthopyroxène.

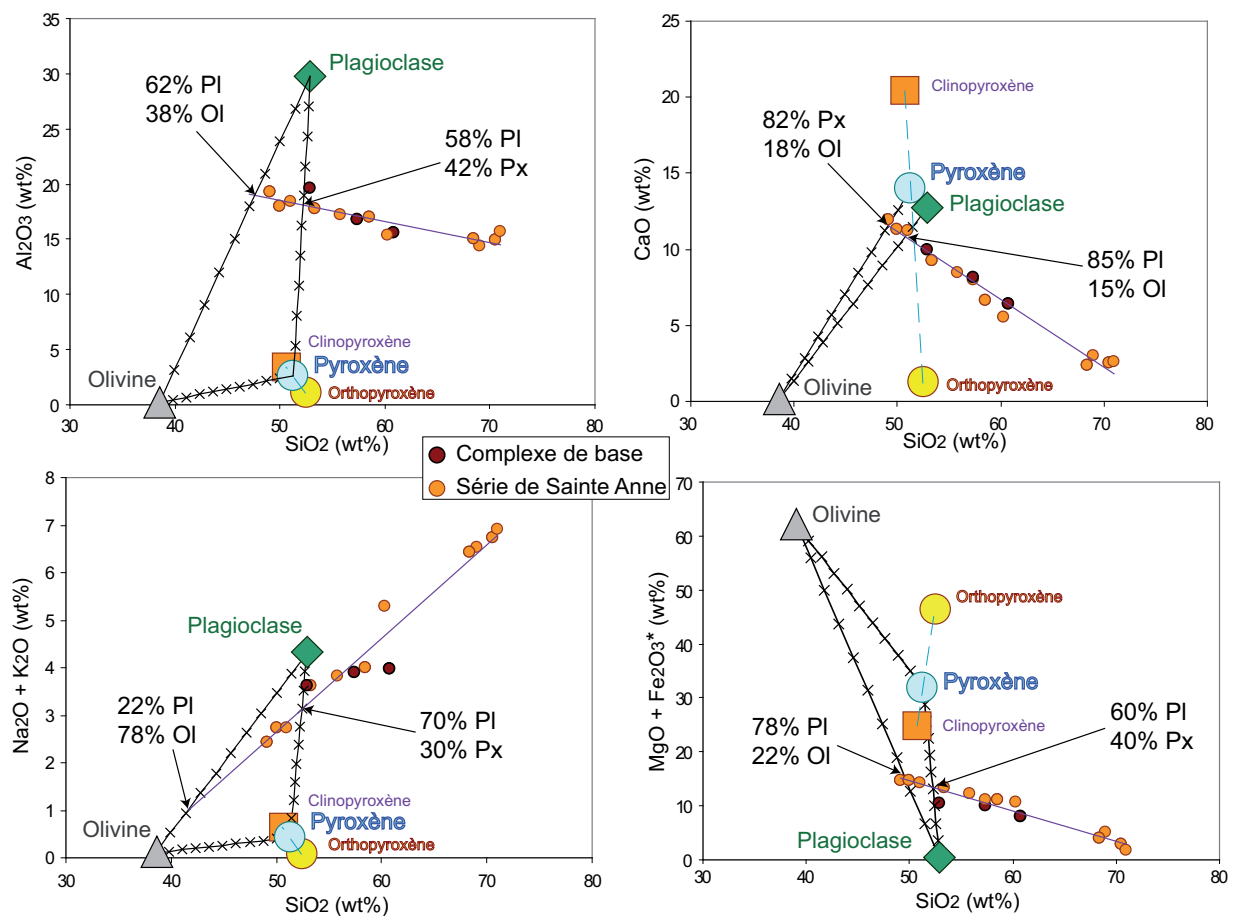


Figure V.17: Diagrammes d'éléments majeurs en fonction de SiO_2 . Les droites de régression recoupent les triangles définis par les pôles Olivine, Plagioclase et Pyroxène.

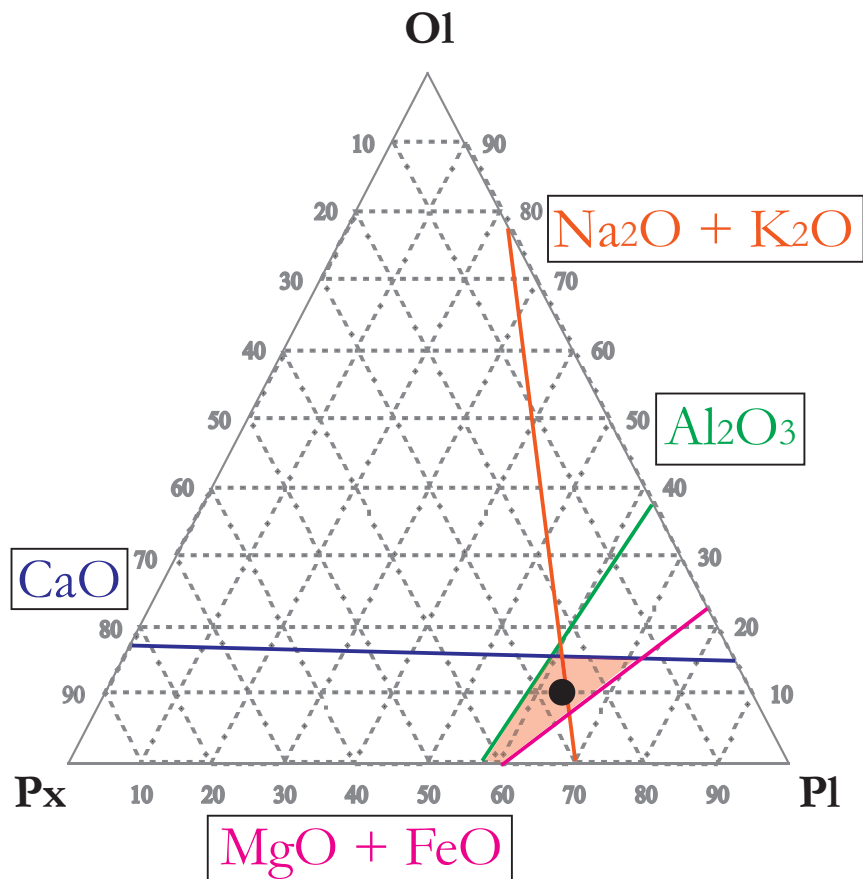


Figure V.18: Diagramme triangulaire Olivine - Plagioclase - Pyroxène. Les droites sont définies par les recoupements entre droites de régression des laves et triangle Ol-Pl-Px dans les diagrammes de la **Figure V.17**. Le champ rouge délimite les compositions possibles du cumulat qui a fractionné à partir du magma primaire. Le point noir représente la composition que nous utilisons dans la suite du manuscrit.

Les proportions de l'assemblage minéralogique permettent de calculer le taux de cristallisation partielle en utilisant les teneurs en terres rares des laves anciennes. Nous modélisons la cristallisation fractionnée d'un assemblage minéralogique constitué de 63% de plagioclase, 18% de clinopyroxène, 10% d'olivine et 9% d'orthopyroxène à partir du magma primaire modélisé dans la partie précédente dans le but de retrouver les spectres de terres rares des laves anciennes. L'équation de cristallisation fractionnée utilisée est celle de Gast (1968) :

$$C_L = C_O * (1 - X)^{(D-1)}$$

Où C_L est la composition du liquide après la cristallisation, C_O est la composition du magma primaire, X est la fraction qui cristallise et D est le coefficient de partage global des minéraux qui cristallisent. Les coefficients de partage utilisés sont donnés dans l'annexe « Coefficients de partage ». D'après ces modèles, il faut 20% de matériel cristallisé à partir du magma primaire pour modéliser la lave la moins différenciée (Figure V.19). La plupart des autres laves sont modélisées par un taux de cristallisation allant jusqu'à 82% et la lave la plus riche en terres rares est modélisée par un taux de cristallisation fractionnée de 94%. L'anomalie en Eu créée dans le modèle

impliquant un taux de cristallisation de 94% est trop importante ce qui suggère que le coefficient de partage de l'Eu dans le plagioclase considéré est légèrement trop élevé.

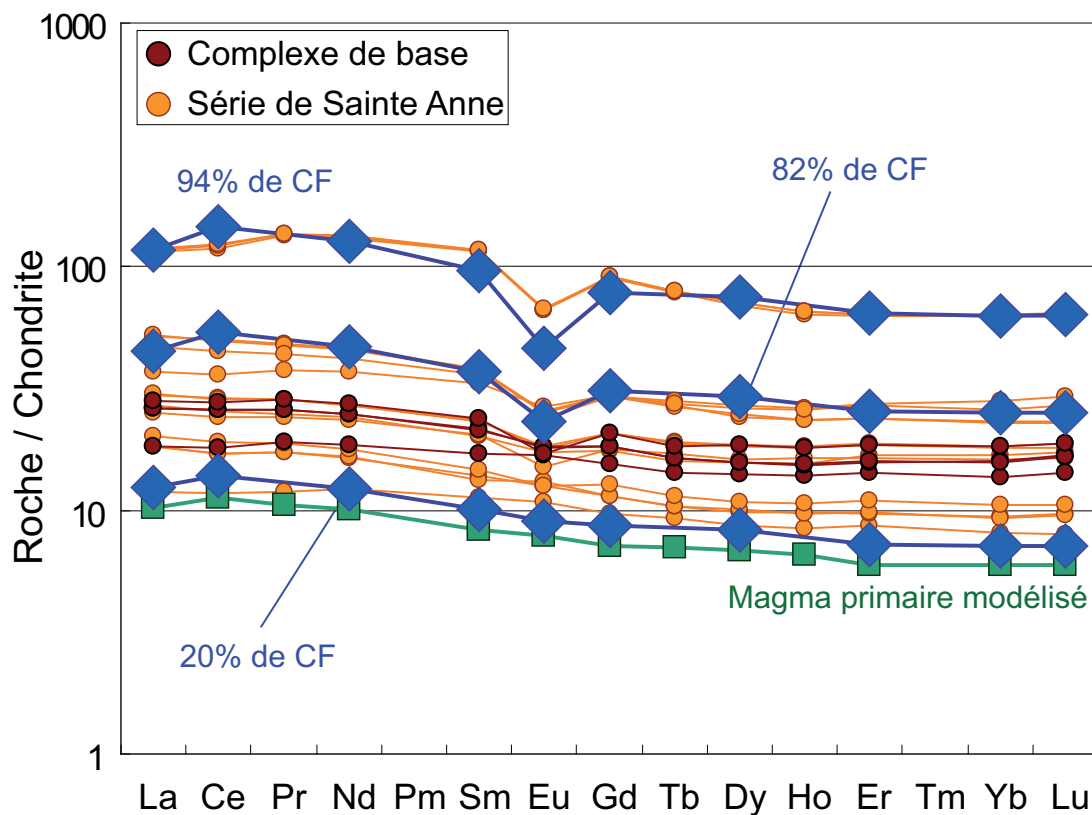


Figure V.19: Spectres de Terres Rares normalisés aux chondrites d'Evensen et al. (1978). La composition des laves les plus extrêmes (la moins et la plus différenciée) sont modélisée par de cristallisation fractionnée de 20 à 94% à partir du magma primaire modélisé (Figure V.10).

III.2. L'arc intermédiaire (16,1 à 7,1 Ma)

D'après la carte géologique de Westercamp et al. (1989), l'arc intermédiaire est divisé en sept grandes phases volcaniques. Les trois premières phases se sont mises en place sous le niveau de la mer, elles constituent la chaîne Vauclin-Pitault sous-marine. Les deux phases suivantes se sont mises en place pendant et suite à un soulèvement tectonique, ces phases forment donc la chaîne Vauclin-Pitault aérienne. Les laves du S et SW martiniquais et de Gros Ilet se mettent ensuite en place sur la péninsule des Trois Ilets, au-dessus du niveau marin.

En fait les différentes phases volcaniques définies par Westercamp et al. (1989) ne correspondent pas tout à fait aux groupes de laves issus de magmas primaires similaires, que nous avons définis dans la partie précédente (Figure V.20 et Figure V.21). Les laves du groupe 1 (spectres plats) ne sont constitués que de laves sous-marines de Vauclin-Pitault, les laves du groupe 2 (spectres

légèrement enrichis en LREE) sont constitués de laves des phases sous-marine et aérienne de Vauclin-Pitault et le groupe 3 (spectres très enrichis en LREE) est constitué de laves aériennes de Vauclin-Pitault et de laves de la phase S et SW martiniquais. Il apparaît que la classification des laves intermédiaires selon leur rapport La/Yb est en meilleur accord avec la nature pétrologique des laves puisque toutes les laves des groupes 1 et 2 sont de nature tholéiitique et toutes les laves du groupe 3 ainsi que les deux laves formant le groupe 4 sont de nature calco-alkaline (Figure V.20). De plus, la nature pétrologique de chacun des groupe est homogène : par exemple, aucune des lave du groupe 2 ne contient de phénocristaux d'opx alors que toutes les laves du groupe 3 en contiennent. Ainsi, il semble que la classification des laves de l'arc intermédiaire basée sur leur rapport La/Yb soit justifiée et les modèles de cristallisation fractionnée ne doivent pas être appliqués aux phases volcaniques définis par Westercamp et al. (1989) mais bien aux différents groupes de laves définis précédemment.

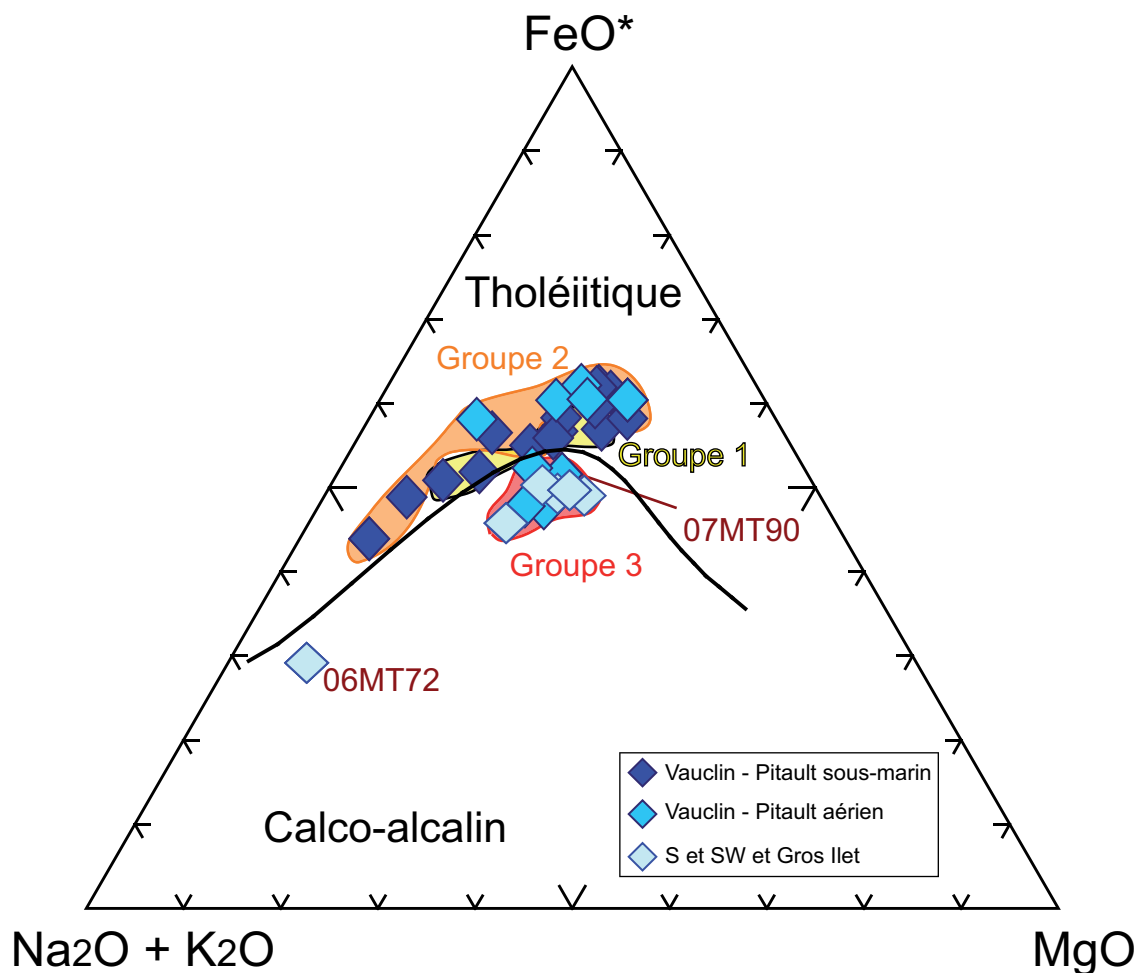


Figure V.20: Diagramme AFM d'après Irvine et Baragar (1971) des laves intermédiaires. Les champs jaune, orange et rouge délimitent les laves des groupes 1 (spectres plats), 2 (spectres légèrement enrichis) et 3 (spectres très enrichis).

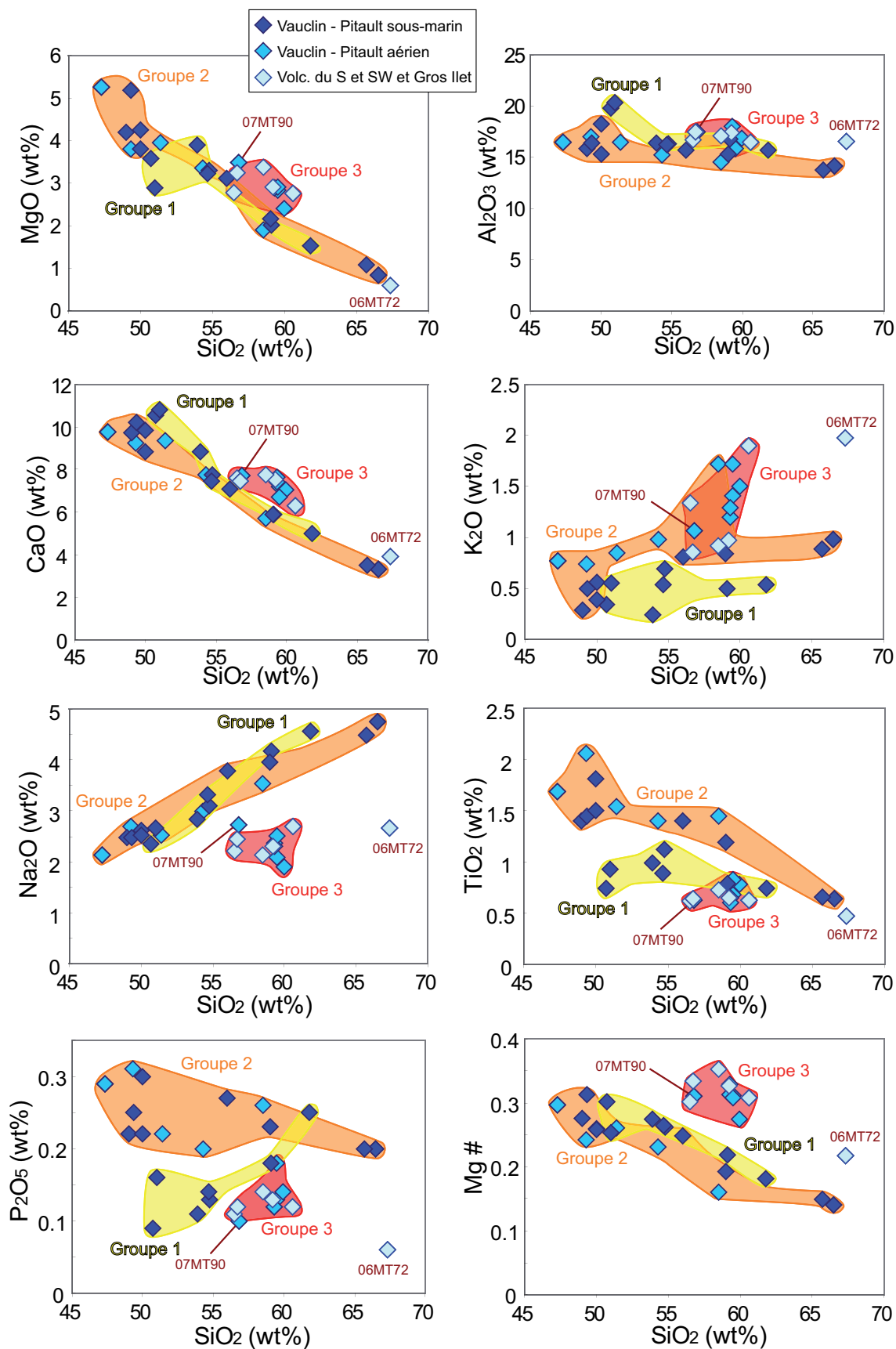


Figure V.21 : Diagrammes d'éléments majeurs en fonction de SiO₂. Les champs jaune, orange et rouge délimitent les laves des groupes 1 (spectres plats), 2 (spectres légèrement enrichis) et 3 (spectres très enrichis).

Modèle de différenciation des laves intermédiaires du groupe 1

La méthode utilisée pour retrouver l'assemblage minéralogique et le taux de cristallisation qui fractionne les laves à spectres plats est la même que celle présentée pour les laves anciennes. L'assemblage minéralogique ayant fractionné les laves du premier groupe est probablement constitué de plagioclase, d'olivine, de clinopyroxène et d'orthopyroxène puisque ce sont ces phénocristaux que nous trouvons dans les laves. Nous considérons ici aussi que clinopyroxène et orthopyroxène sont liés par un facteur 2:1. Les diagrammes d'éléments majeurs en fonction de la silice et le diagramme triangulaire (Figure V.22 et Figure V.23) nous permettent de trouver les proportions de l'assemblage minéralogique.

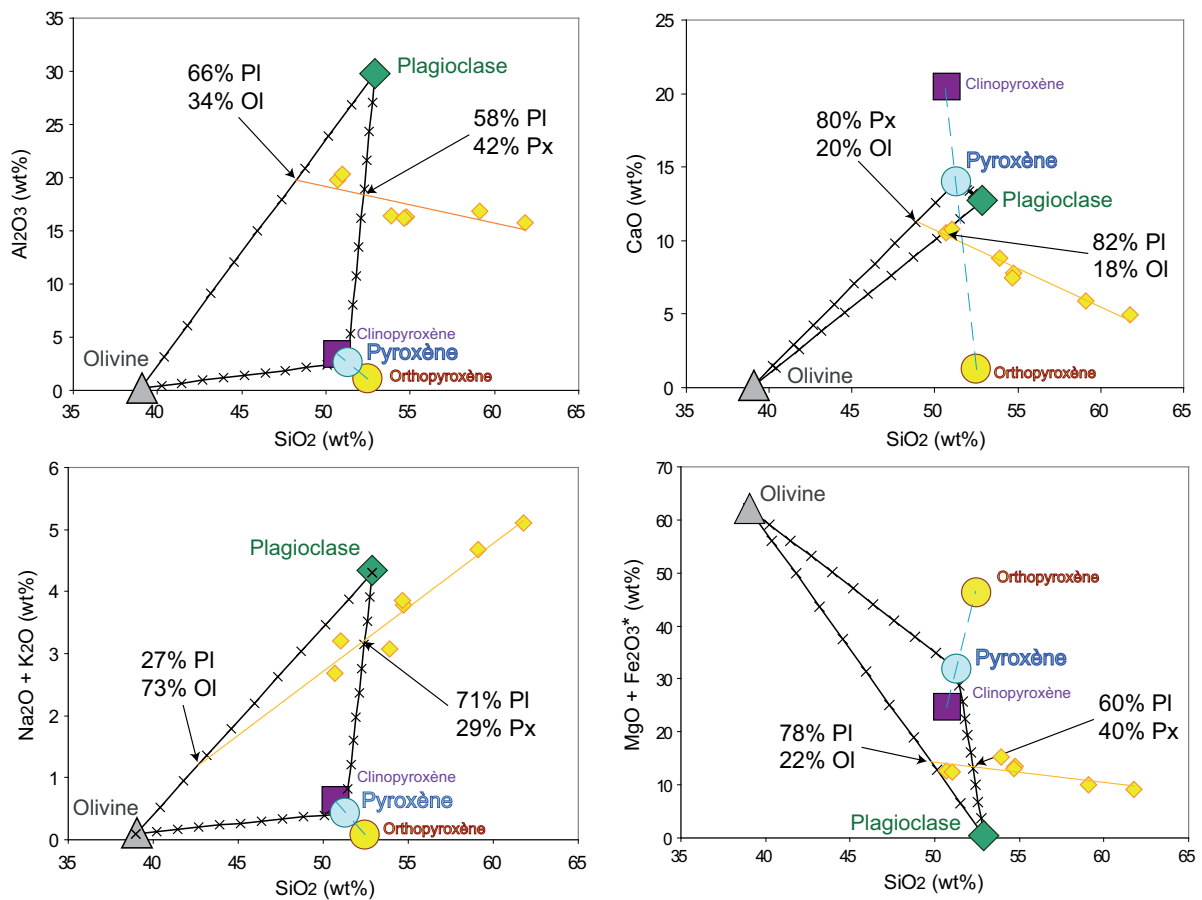


Figure V.22: Diagrammes d'éléments majeurs en fonction de SiO₂. Les droites de régression recouperent les triangles définis par les pôles Olivine, Plagioclase et Pyroxène.

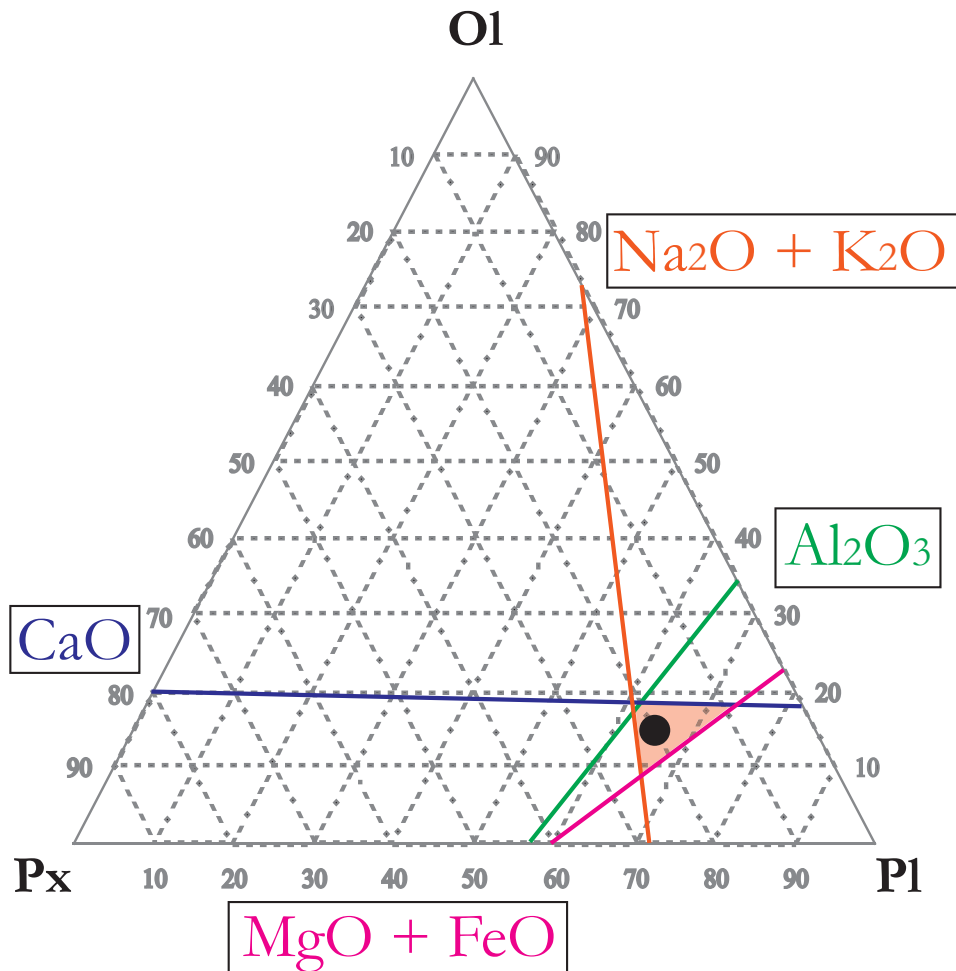


Figure V.23: Diagramme triangulaire Olivine - Plagioclase - Pyroxène. Les droites sont définies par les recoupements entre droites de régression des laves et triangle Ol-P1-Px dans les diagrammes de la **Figure V.22**. Le champ rouge délimite les compositions possibles du cumulat qui a fractionné à partir du magma primaire. Le point noir représente la composition que nous utilisons dans la suite du manuscrit.

L'assemblage minéralogique qui cristallise et fractionne le magma pour donner les laves à faibles rapports La/Yb est composé de 65% de plagioclase, 15% d'olivine, 14% de clinopyroxène et 6% d'orthopyroxène. La proportion de plagioclase dans l'assemblage minéralogique est importante mais n'est pas couplée à une anomalie négative en Eu. Cela implique que la fugacité de l'oxygène au sein des magmas ayant généré les laves du premier groupe était probablement assez faible. Cette caractéristique soulève un problème pour la modélisation du processus de cristallisation fractionnée sur les spectres de terres rares car les coefficients de partage de l'Eu dans le plagioclase utilisés ont été calculés pour des plagioclases qui concentrent l'Eu (voir le spectre du plagioclase dans l'annexe « coefficients de partage »). La Figure V.24 montre l'effet de 45% et 77% de cristallisation de l'assemblage minéralogique 65% Pl + 15% Ol + 14% Cpx + 6% Opx à partir du magma primaire modélisé en première partie du chapitre. L'anomalie en Eu créée dans le modèle est effectivement bien trop importante.

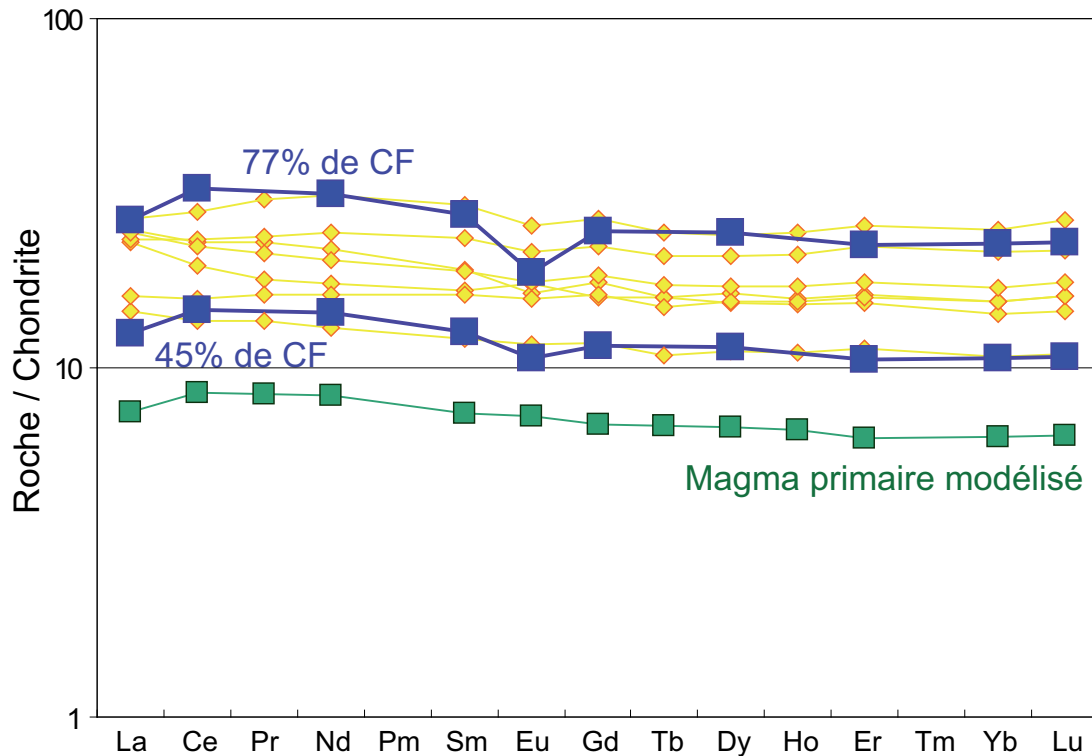


Figure V.24: Spectres de terres rares normalisés aux chondrites d'Evensen et al. (1978). Les spectres à carrés bleus sont les résultats des modèles de 45% et 77% de cristallisation fractionnée d'un assemblage Pl + Ol + Cpx + Opx à partir du magma primaire modélisé (Figure V.11) **Figure V.10.** Les laves du groupe 1 sont représentées par les spectres jaunes.

Ainsi, nous ne pouvons modéliser de manière exacte la cristallisation fractionnée de ce groupe de laves car nous ne connaissons pas les variations de coefficients de partage de l'Eu dues à la fugacité de l'O dans le magma. Nous obtenons tout de même une assez bonne approximation des spectres de terres rares des laves intermédiaires à spectres plats.

Modèle de différenciation des laves intermédiaires du groupe 2

Les laves intermédiaires du deuxième groupe sont caractérisées par un léger enrichissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes et la présence d'une anomalie négative en Eu. Les phases minéralogiques contenues dans ces laves sont le plagioclase, le clinopyroxène, l'olivine et les oxydes. Nous utilisons donc la méthode de Ragland (1989) avec les pôles plagioclase, olivine et clinopyroxène (Figure V.25 et Figure V.26) afin de reproduire les spectres de terres rares des laves intermédiaires légèrement enrichies en terres rares légères.

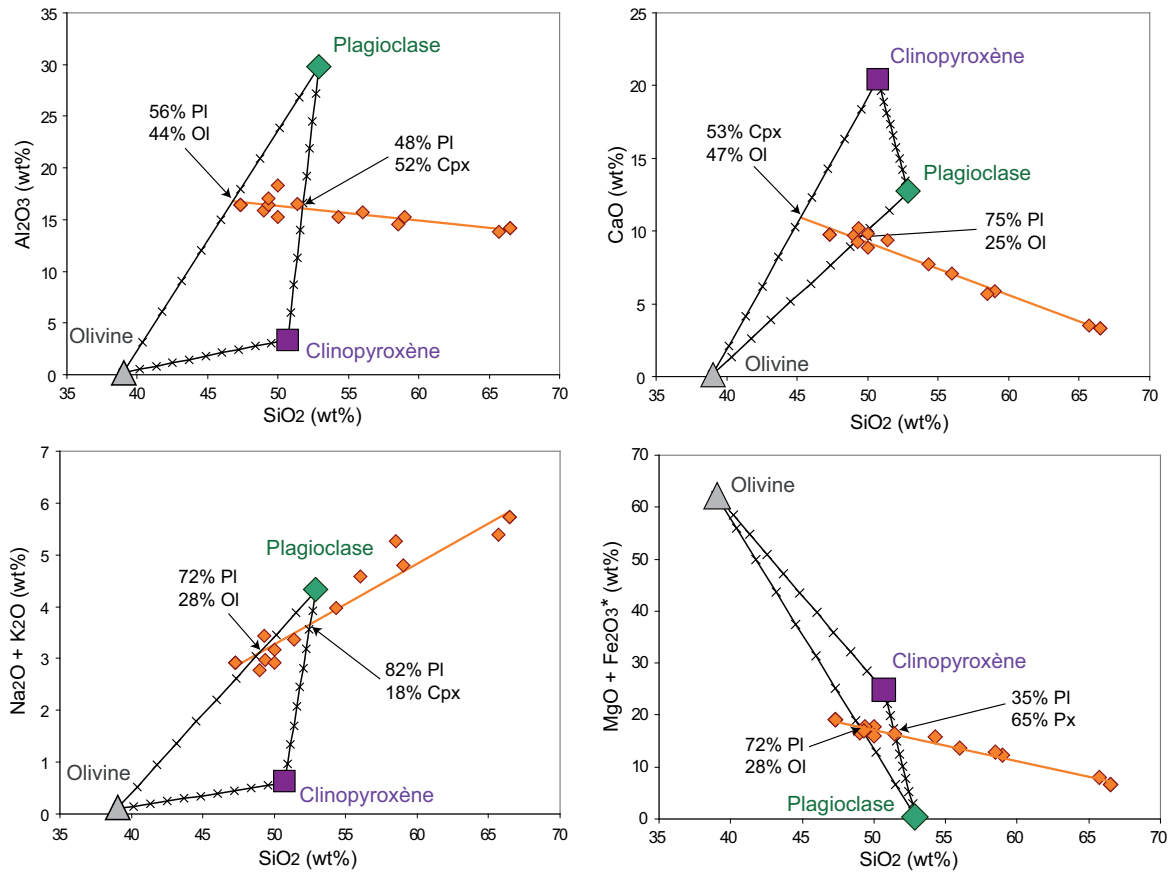


Figure V.25: Diagrammes d'éléments majeurs en fonction de SiO₂. Les droites de régressions recouperent les triangles définis par les pôles Olivine, Plagioclase et Clinopyroxène.

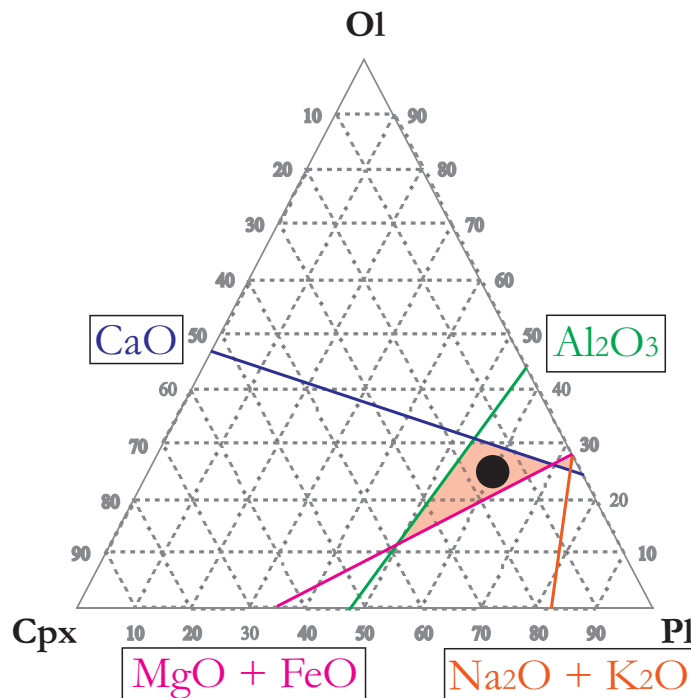


Figure V.26: Diagramme triangulaire Ol - Pl - Cpx. Les droites sont définies par les recoupements entre droites de régression des laves et triangle Ol-Pl-Px dans les diagrammes de la Figure V.25. Même représentation que dans la Figure V.23.

L'assemblage minéralogique indiqué par les éléments majeurs est constitué de 60% de plagioclase, 25% d'olivine et 15% de clinopyroxène. La Figure V.27 montre l'effet de 73% et de 84% de cristallisation fractionnée de l'assemblage minéralogique ci dessus (spectres à carrés bleus) sur le magma primaire modélisé précédemment pour les laves légèrement enrichies en terres rares légères (spectre à carrés verts). Les spectres modélisés correspondent bien aux laves les moins et les plus différenciées du groupe 2.

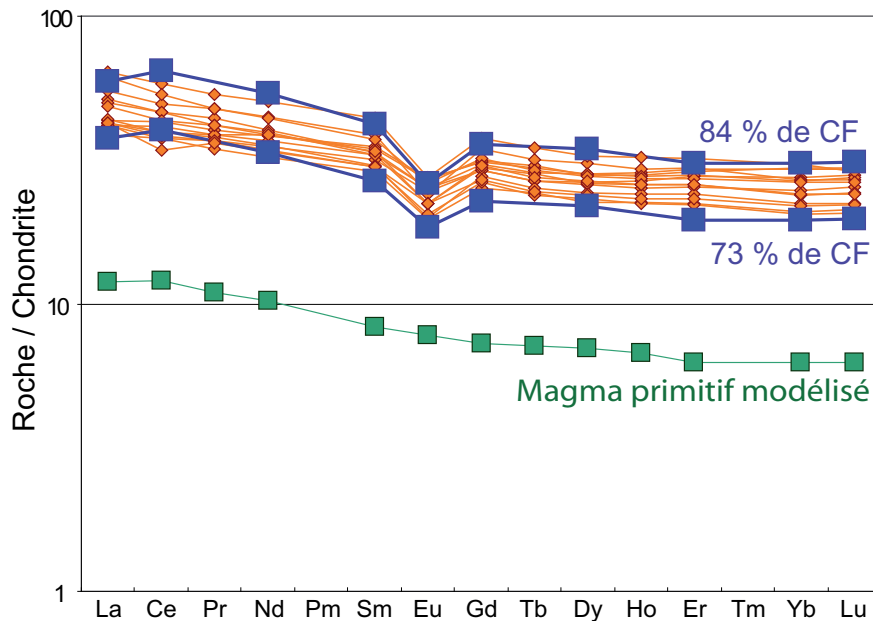


Figure V.27: Spectres de terres rares des laves intermédiaires du groupe 2 normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978) et modélisation de 73% et de 84% de cristallisation à partir d'un magma primaire (**Figure V.11**).

Modélisation des processus de fractionnement des laves du groupe 3

Les laves du troisième groupe sont caractérisées par un fort enrichissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes et une anomalie négative en Eu relativement importante. Ici, l'assemblage minéralogique observé dans les laves est constitué de plagioclase, de clinopyroxène, d'orthopyroxène et d'oxydes. Les laves sont trop différenciées pour contenir de l'olivine. Bien qu'il soit probable que l'olivine ait cristallisé en début de fractionnement, nous allons considérer que les effets de la cristallisation du plagioclase, du clinopyroxène et de l'orthopyroxène sont majoritaires par rapport à l'effet de la cristallisation de l'olivine. Ainsi, nous allons appliquer la méthode de Ragland (1989) avec les pôles plagioclase, clinopyroxène et orthopyroxène (Figure V.28 et Figure V.29). Il est important de noter que les tendances de fractionnement définies par les laves du groupe 3 ne sont pas aussi précises que celles des groupes 1 et 2 car l'intervalle de différenciation des roches est petit. Les laves du groupe 3 ont des teneurs en SiO₂ qui ne varient que très peu, de 56.5% à 60.6%.

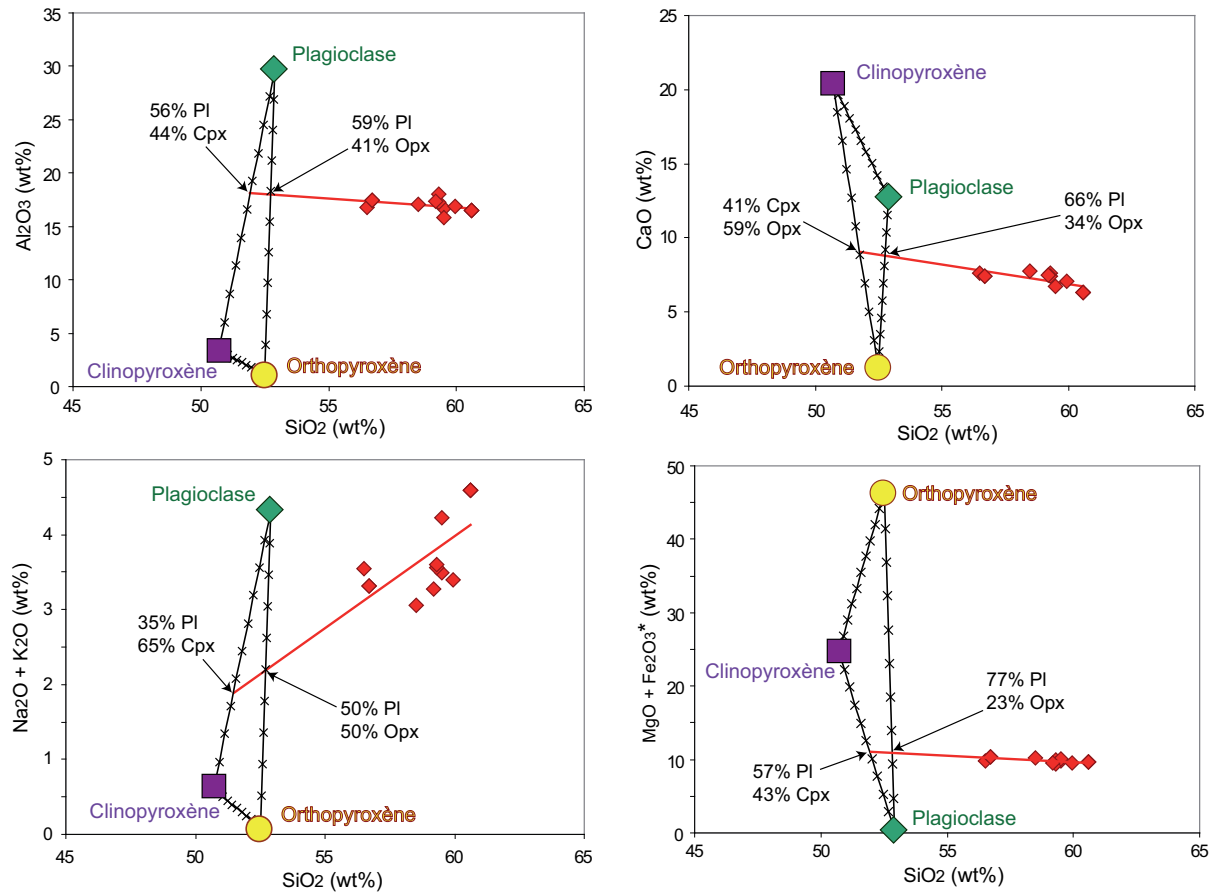


Figure V.28: Diagrammes binaires d'éléments majeurs et tendances de fractionnement des laves du groupe 3 de l'arc intermédiaire.

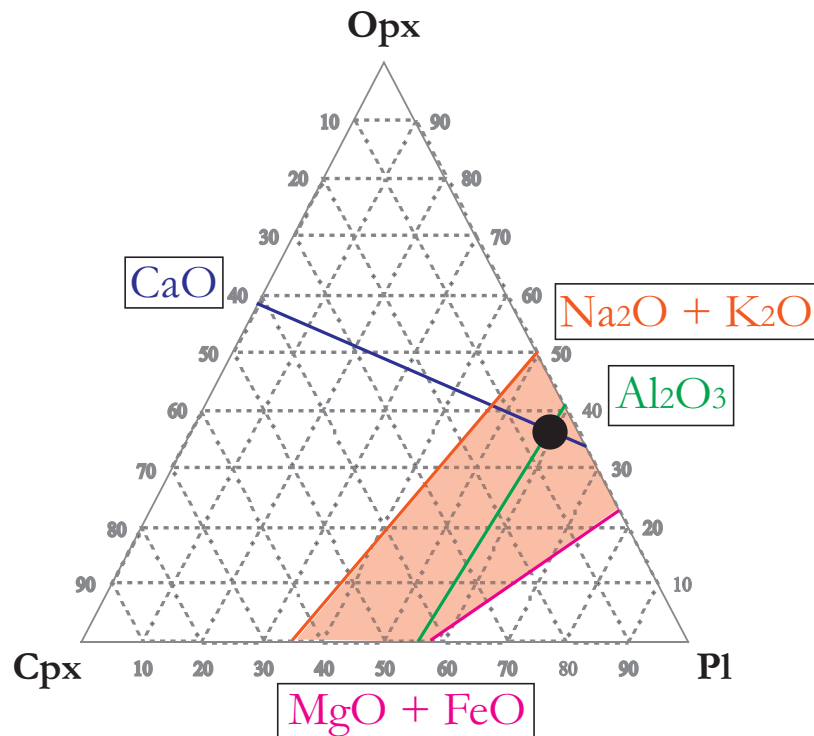


Figure V.29: Diagramme ternaire Opx-Cpx-Pl permettant de déterminer la composition de l'assemblage minéralogique qui fractionne le magma primaire des laves du groupe 3.

Le champ défini par les quatre droites d'éléments majeurs est très large. Comme nous l'avons dit, l'intervalle de différenciation des roches est petit et les tendances de fractionnement sont mal définies. Les droites définies par les sommes $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ et $\text{MgO}+\text{FeO}$ indiquent des proportions de plagioclase très différentes et nous nous fions donc aux droites de CaO et Al_2O_3 pour déterminer les proportions des minéraux dans l'assemblage minéralogique. Nous considérons un assemblage minéralogique constitué de 60% de plagioclase, 35% d'orthopyroxène et 5% de clinopyroxène pour tester l'effet de la cristallisation fractionnée sur les terres rares. 45% de cristallisation de l'assemblage 60% Pl + 35% Opx + 5% Cpx permet de reproduire la lave la moins différenciée du groupe 3 et 73% de cristallisation reproduit la lave la plus différenciée (Figure V.30). Ainsi, malgré la faible différence de fractionnement entre la lave la plus basique et la lave la plus différenciée du groupe 3 et un assemblage minéralogique difficilement défini par les éléments majeurs, nous arrivons à modéliser les spectres de terres rares grâce à un assemblage de 60% de plagioclase, de 35% d'orthopyroxène et de 5% de clinopyroxène.

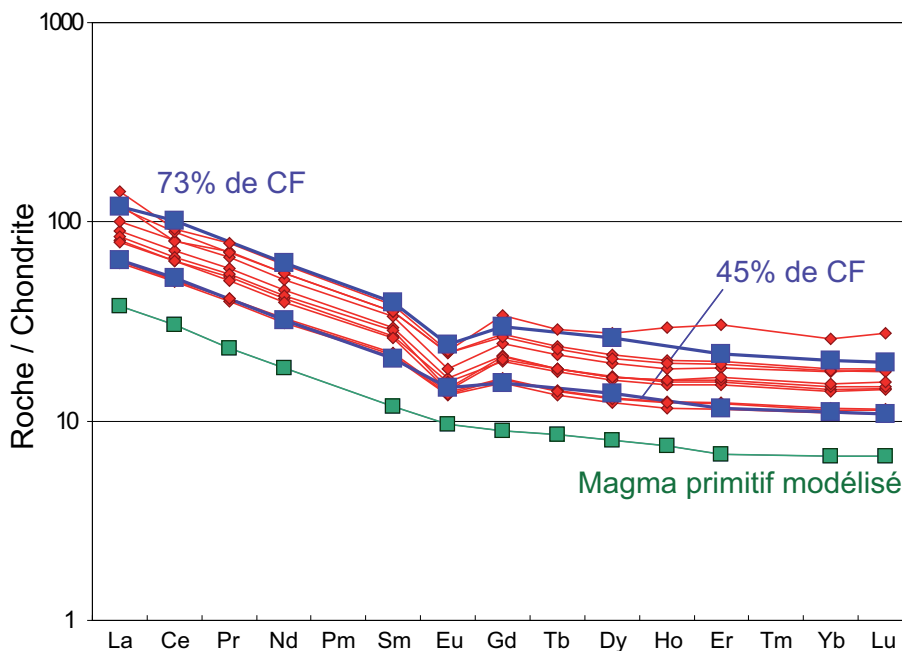


Figure V.30: Modélisation de la cristallisation fractionnée des laves du groupe 3 de l'arc intermédiaire à partir du magma primaire modélisé (Figure V.11).

Modélisation des processus de fractionnement de l'échantillon 07MT90

Nous nous basons sur l'assemblage minéralogique des laves du groupe 3 pour caractériser l'échantillon 07MT90 : comme toutes les laves du groupe 3, la lave 07MT90 est une roche porphyrique contenant des phénocristaux de plagioclase, d'orthopyroxène et de clinopyroxène et les compositions en éléments majeurs de l'échantillon 07MT90 sont similaires aux compositions des laves du groupe 3 (Figure V.21). Le spectre de terres rares de la lave 07MT90 est reproduit en cristallisant 37% de l'assemblage minéralogique constitué de 60% de plagioclase, 35%

d'orthopyroxène et de 5% de clinopyroxène à partir du magma primaire modélisé dans la partie précédente (Figure V.31). Finalement, l'échantillon 07MT90 est très proche des laves intermédiaires du groupe 3 : il est issu d'un taux de fusion partielle un peu plus élevé ou d'une proportion de sédiments à la source un peu plus faible que les laves du groupe 3, ce qui implique un rapport La/Yb légèrement plus faible. De plus, le taux de cristallisation fractionnée subit par le magma primaire de 07MT90 est plus faible que les taux de cristallisation fractionnée subit par les magmas primaires du groupe 3, ce qui explique l'absence d'anomalie en Eu dans la lave.

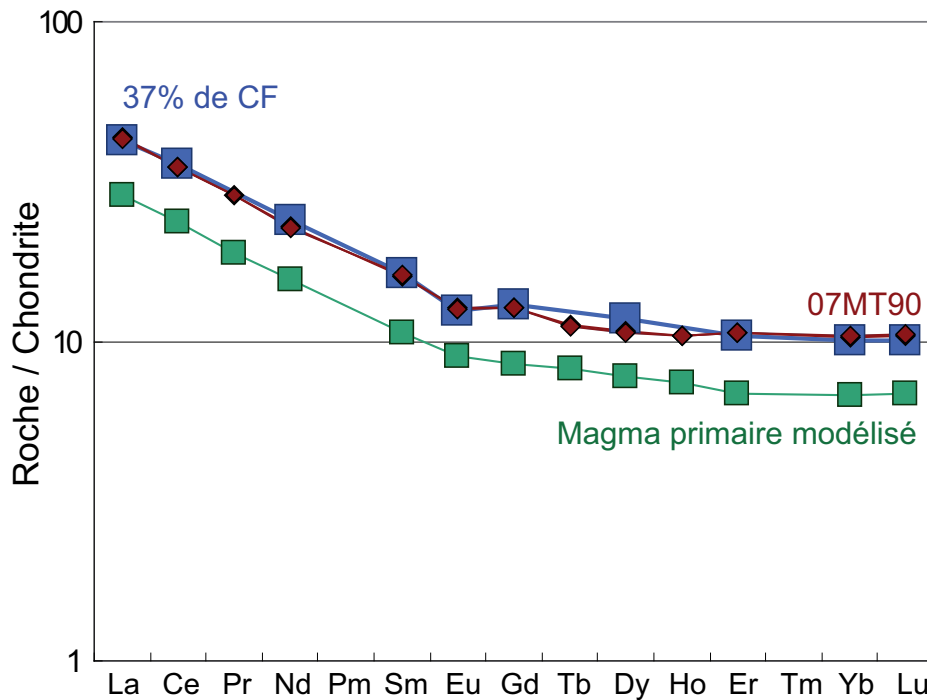


Figure V.31 : Modélisation de la cristallisation fractionnée de la lave 07MT90 de l'arc intermédiaire à partir du magma primaire modélisé (Figure V.11).

Modélisation des processus de fractionnement de l'échantillon 06MT72

L'échantillon 06MT72 est délicat à étudier. Il représente une exception en terme d'éléments majeurs, d'éléments traces et de rapports isotopiques. L'assemblage minéralogique constituant la lave est unique en Martinique. Nos observations pétrographiques nous permettent de distinguer trois types de phénocristaux : du plagioclase, du quartz et de la biotite. Toutefois, la phase volcanique de Gros Ilet, où nous avons échantillonné la lave 06MT72, est connue pour la présence dans sa minéralogie de grenat. Westercamp (1976) décrit les roches de Gros Ilet comme des laves porphyriques, composées d'environ 55% de phénocristaux de plagioclases, de quartz, de biotites, de rares hornblendes vertes, de fantômes de pyroxènes, de minéraux opaques et de grenat almandin très dispersés. Le modèle de fusion partielle d'un manteau enrichi de 20% de sédiments peut reproduire le rapport La/Yb de cette lave mais le spectre obtenu est différent du spectre de la lave (Figure V.11) certainement à cause des coefficients de partage peu appropriés à

une source très enrichie en matériel crustal. De plus, le magma primaire que nous avons modélisé est trop riche en terres rares par rapport à la lave et ne peut représenter le magma primaire de la lave 06MT72. Ainsi, la modélisation du processus de cristallisation fractionnée ne peut être faite sans avoir une composition de magma primaire adéquate. Afin de mener à bien une telle modélisation, il faudrait connaître les coefficients de partage pour chaque élément entre un liquide magmatique et les minéraux d'une source mantellique fortement enrichie par des sédiments de la plaque plongeante.

III.3. L'arc récent (5,1 Ma à l'actuel)

Edifice volcanique du Jacob

L'arc récent est constitué de cinq grands édifices : Jacob, Trois Ilets, Carbet, Conil et Pelée. Le volcan-bouclier du Morne Jacob est le plus vaste édifice de la Martinique. L'activité se met d'abord en place sous le niveau marin avant de devenir aérienne. La phase sous-marine est décrite comme étant de nature tholéiitique alors que la phase aérienne serait de nature calco-alcaline (Westercamp et Mervoyer, 1976; Pelletier, 1976). Nos données confirment la nature tholéiitique des laves de la phase sous-marine et la nature calco-alcaline des laves de la phase aérienne (Figure V.32).

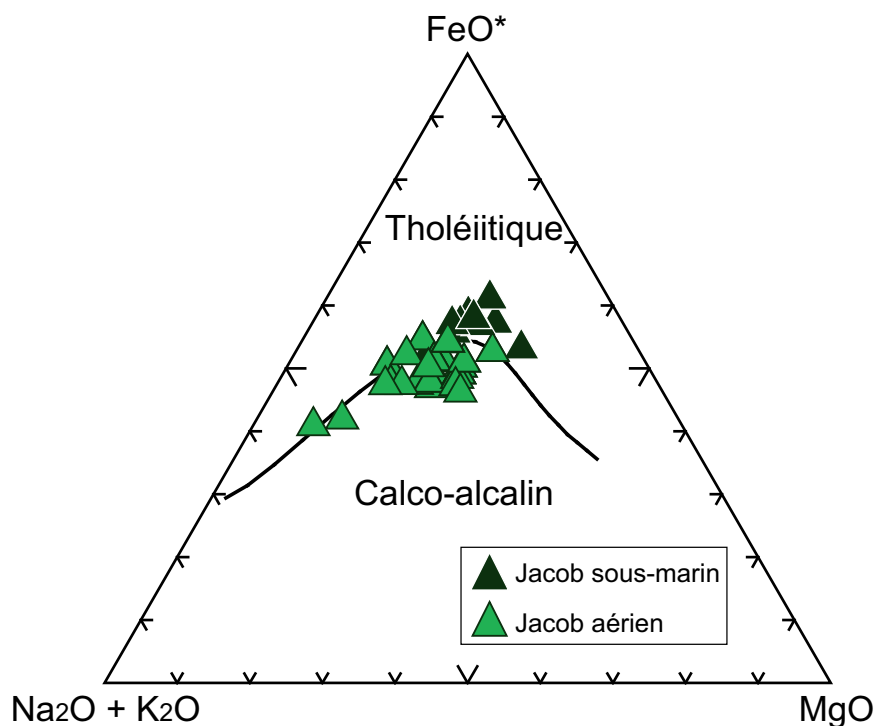


Figure V.32: Diagramme AFM selon Irvine et Baragar (1971). Les laves de la phase sous-marine de Jacob sont figurées en vert foncé et les laves de la phase aérienne en vert plus clair.

Les laves de la phase Jacob sous-marin présentent des teneurs en silice et en éléments alcalins plus faibles que les laves de la phase Jacob aérien (Figure V.33). Globalement, les deux phases volcaniques ont des caractéristiques chimiques différentes et décrivent des tendances de fractionnement bien distinctes (Figure V.34).

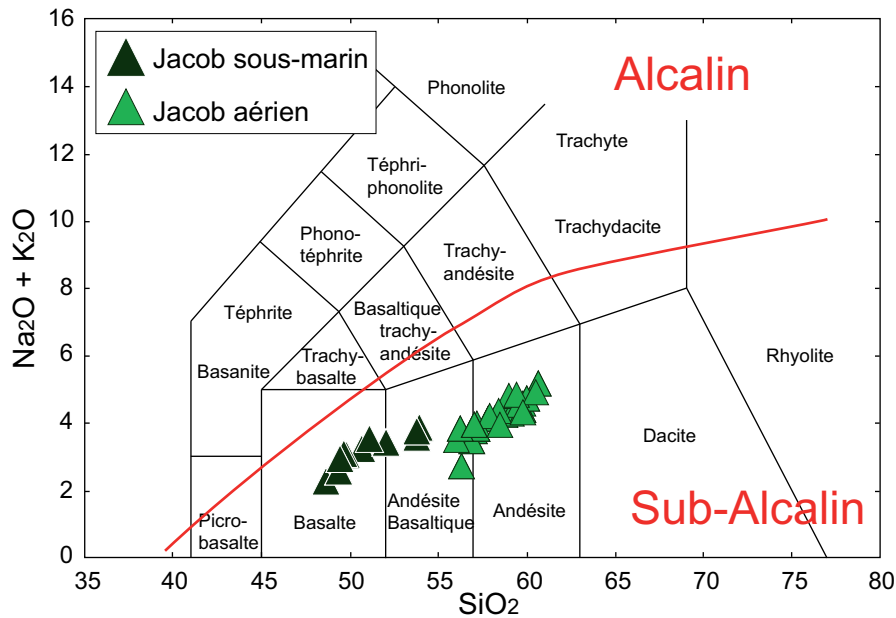


Figure V.33: Diagramme TAS selon Le Bas et al. (1991)

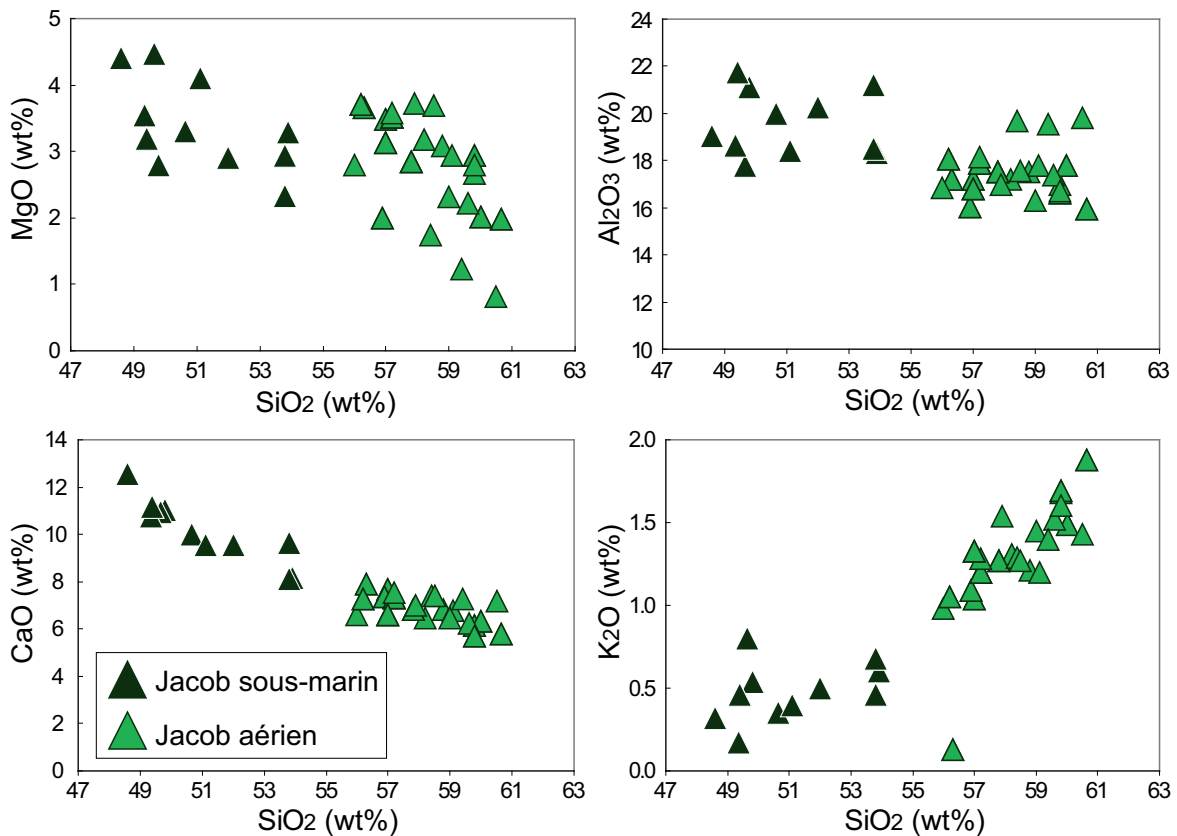


Figure V.34: Diagrammes d'éléments majeurs en fonction de SiO₂.

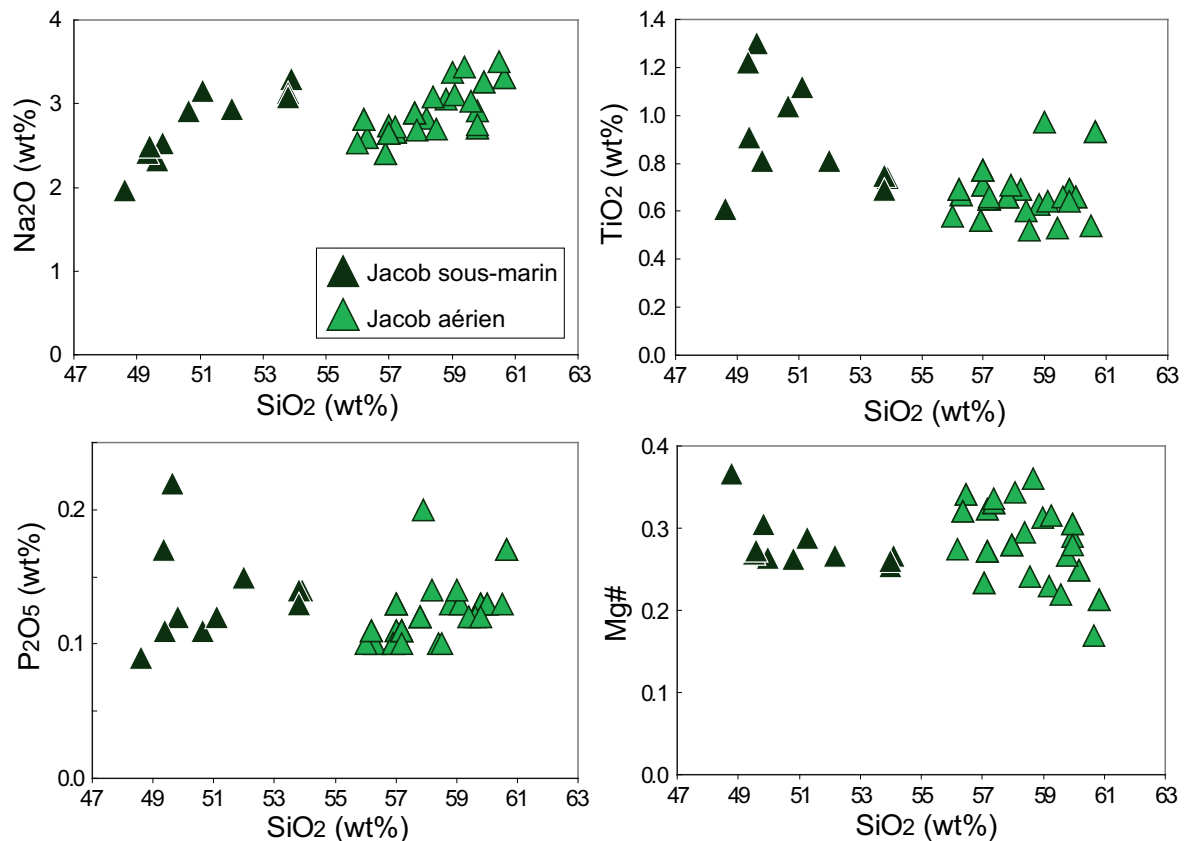


Figure V.34 (Suite)

Les assemblages minéralogiques ayant cristallisé à partir d'un magma primaire pour obtenir les tendances de fractionnement des laves des phases Jacob sous-marin et Jacob aérien ont été déterminés grâce à la méthode de Ragland (1989) décrite précédemment. Conformément à la minéralogie des laves, les pôles considérés sont le plagioclase, l'olivine et le clinopyroxène pour les laves de la phase sous-marine et le plagioclase, le clinopyroxène et l'orthopyroxène pour les laves de la phase aérienne. Les figures Figure V.35 et Figure V.36 se rapportent aux laves de la phase sous-marine de Jacob et les figures Figure V.37 et Figure V.38 aux laves de la phase aérienne de Jacob. L'assemblage minéralogique qui fractionne les laves sous-marines est constitué d'environ 68% de plagioclase, 18% d'olivine et 14% de clinopyroxène. L'assemblage minéralogique qui fractionne les laves aériennes est mal contraint par les sommes d'éléments majeurs Na₂O+K₂O et MgO+Fe₂O₃*. Si l'on se fie aux éléments CaO et Al₂O₃, l'assemblage minéralogique fractionnant les laves aériennes est constitué de 58% de plagioclase, 39% d'orthopyroxène et 3% de clinopyroxène.

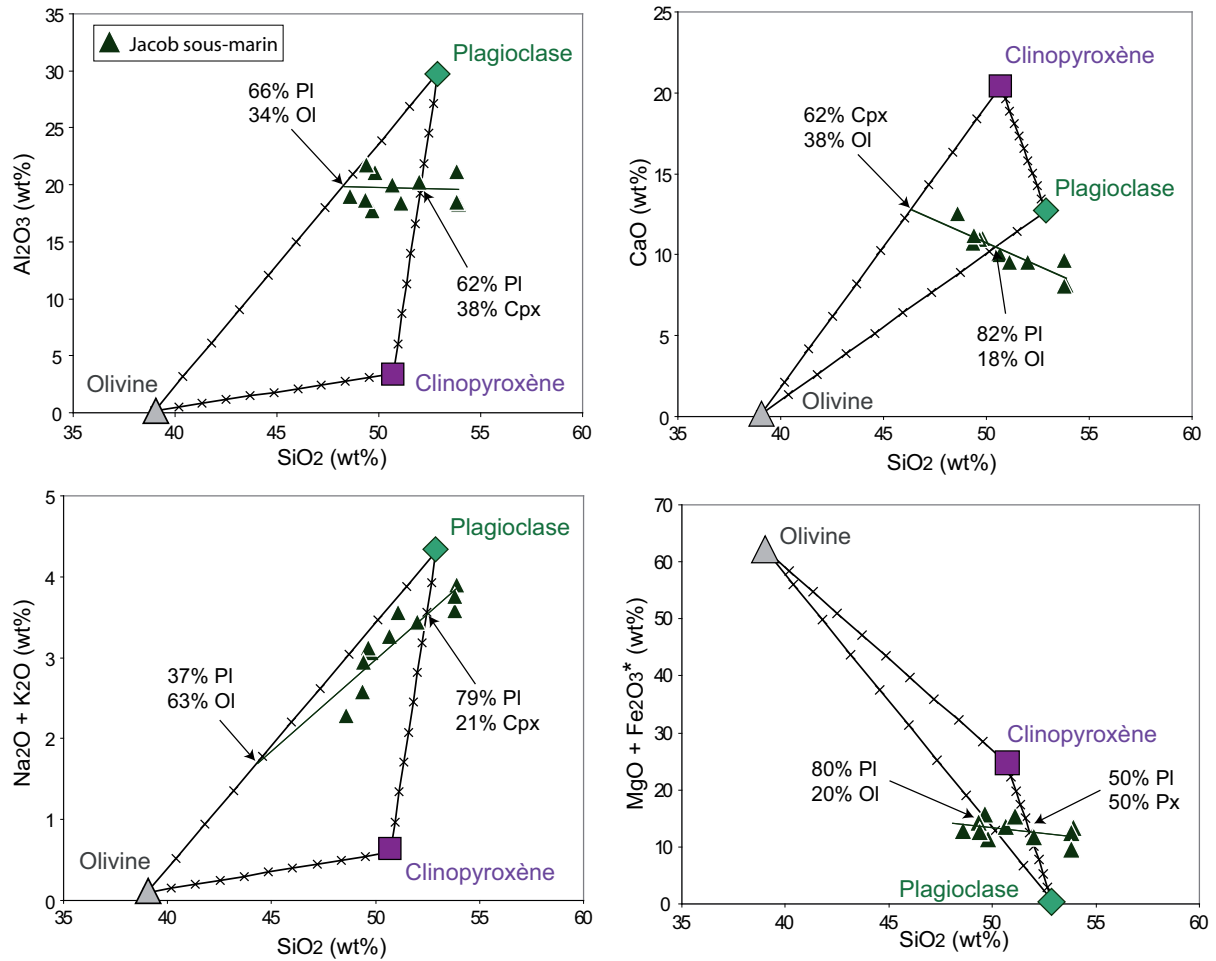


Figure V.35: Diagrammes binaires d'éléments majeurs et tendance de fractionnement des laves de la phase sous-marine Jacob.

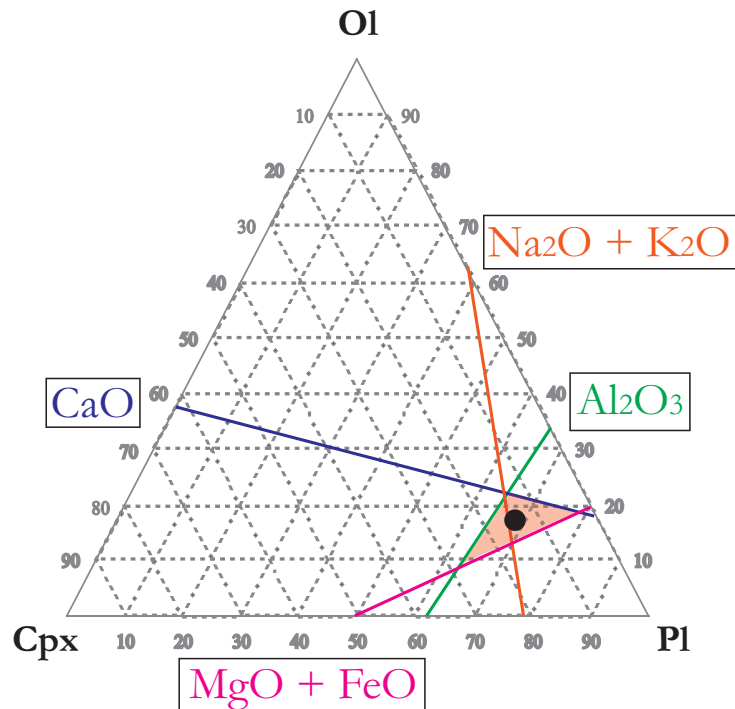


Figure V.36: Diagramme ternaire Cpx-OI-Pl permettant de déterminer la composition de l'assemblage minéralogique qui fractionne le magma primaire des laves de la phase Jacob sous-marine.

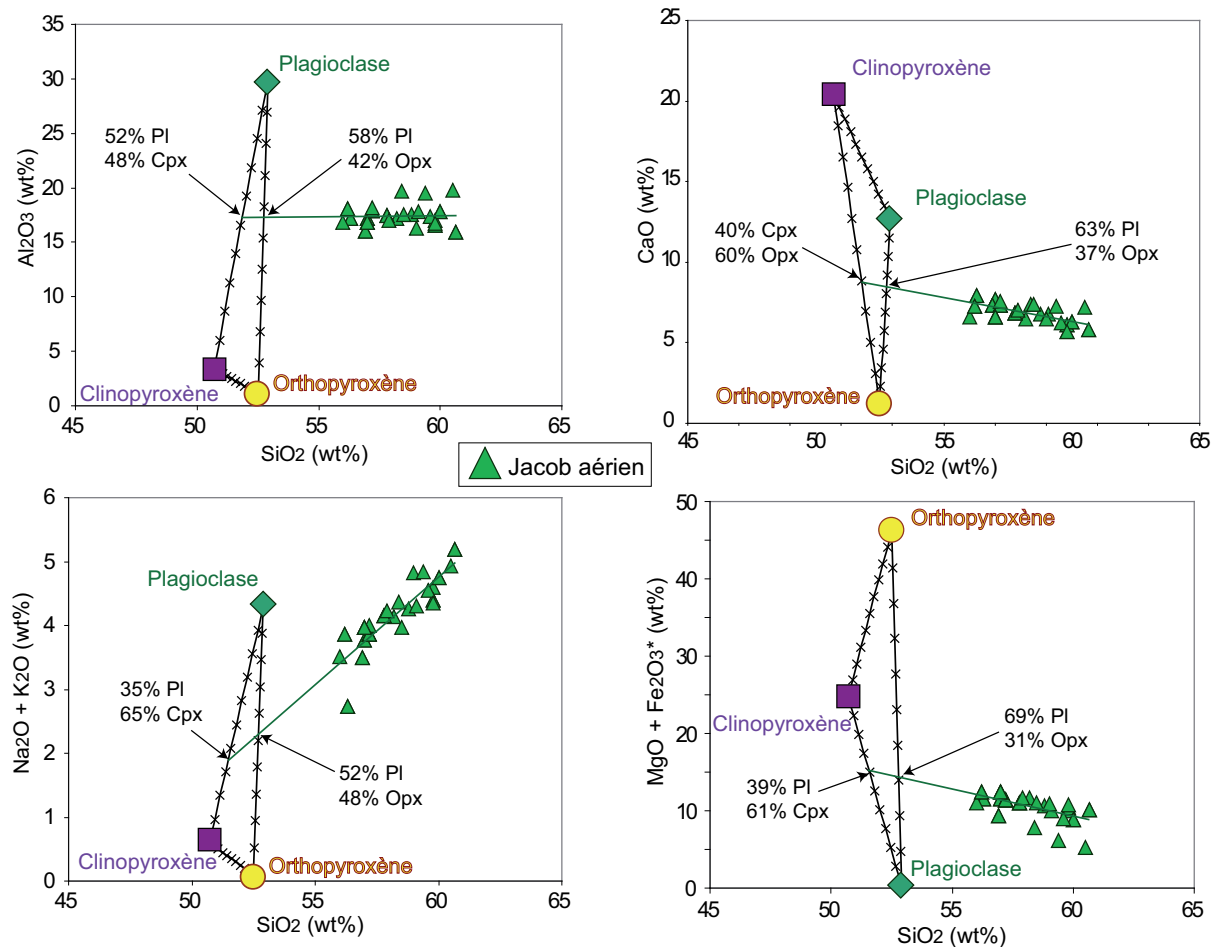


Figure V.37: Diagrammes binaires d'éléments majeurs et tendance de fractionnement des laves de la phase aérienne Jacob.

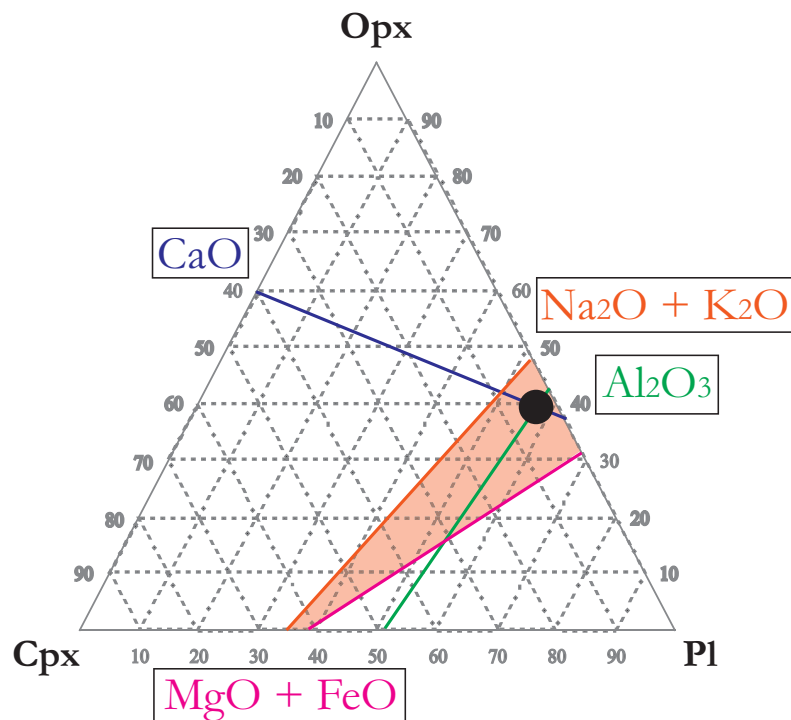


Figure V.38: Diagramme ternaire Opx-Cpx-Pl permettant de déterminer la composition de l'assemblage minéralogique qui fractionne le magma primaire des laves de la phase Jacob aérienne.

Nous n'apportons pas de contraintes sur les taux de cristallisation fractionnée car nous n'avons pas modélisé les magmas primaires des phases volcaniques récentes. Toutefois, nous pouvons indiquer, grâce aux rapports isotopiques mesurés sur les phases Jacob (Figure V.39), que la source de la phase aérienne de Jacob contient plus de sédiments (environ 0.5% d'après les hyperboles de mélanges) que la source de la phase sous-marine (environ 2%) et que cette caractéristique est ici encore retranscrite par l'enrichissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes (Figure V.40). La modélisation de l'effet de la cristallisation fractionnée doit donc être appliquée à des magmas primaires diversement enrichis en terres rares par une composante crustale.

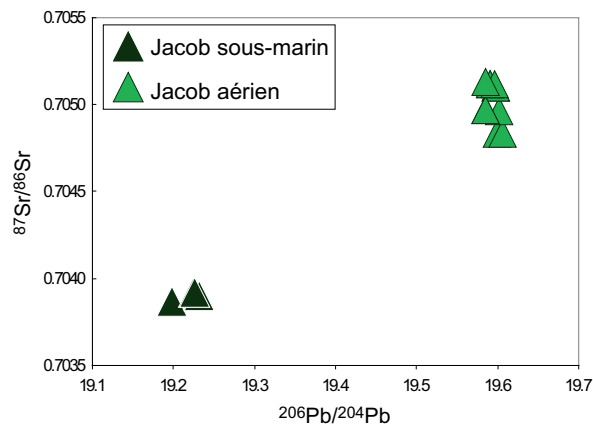


Figure V.39: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

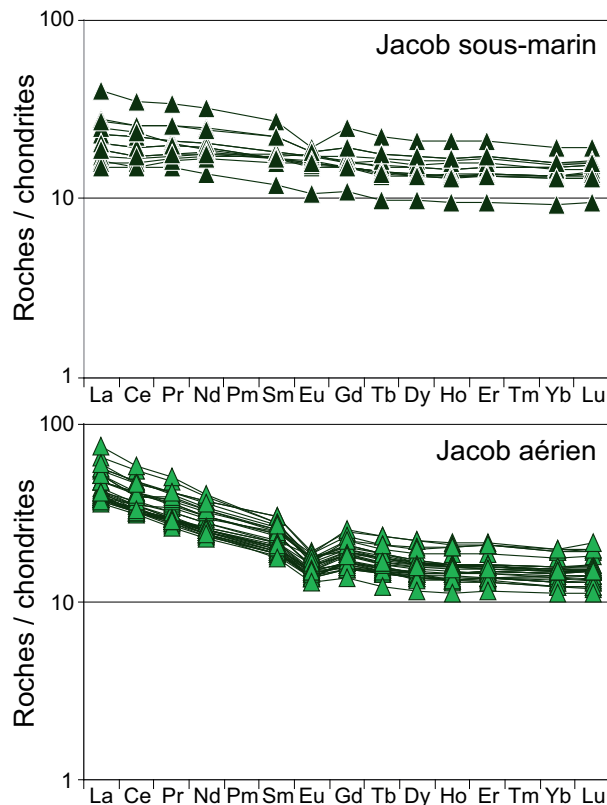


Figure V.40: Spectres de terres rares normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978) des phases sous-marine et aérienne de Jacob.

Phases Trois Ilets – Carbet – Conil - Pelée

Les quatre dernières phases de l'arc récent présentent de nombreuses similarités géochimiques. Toutes les laves des phases Trois Ilets, Carbet, Conil et Pelée sont de nature calco-alcalines (Figure V.41). La majorité des laves sont des andésites basaltiques et des andésites. Une lave de la phase Carbet est une dacite et une lave de la phase Trois Ilets est un basalte. Ce basalte (échantillon IAR dans la Figure V.41) a été échantillonné sur l'Ilet à Ramiers. Cette phase volcanique est reconnue comme étant représentative du magma primaire par Macdonald et al. (2000). C'est effectivement la lave la plus basique que nous avons analysé et sa teneur élevée en Ni (255 ppm) semble indiquer que le basalte est représentatif d'un magma sinon primaire au moins primitif.

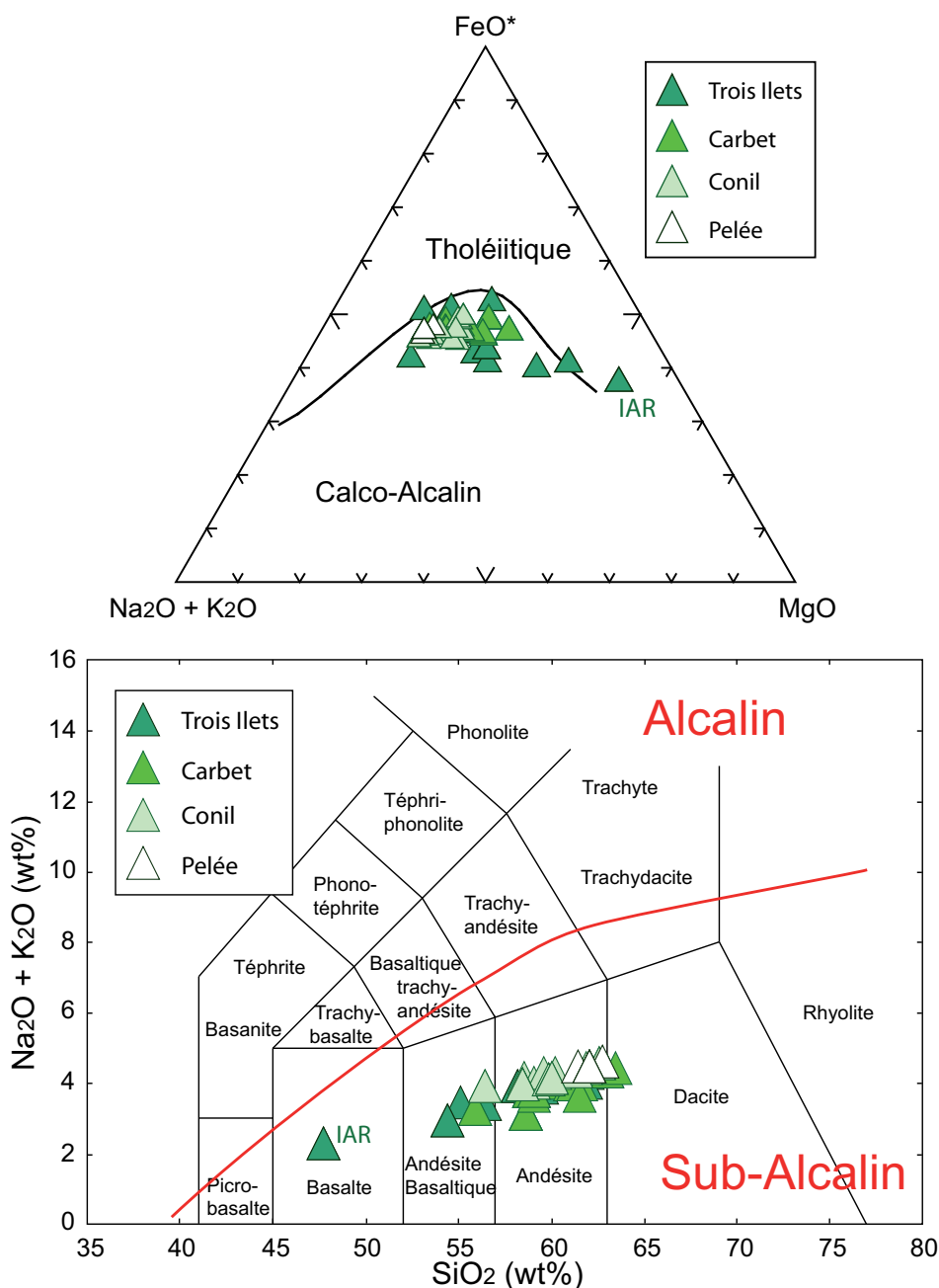


Figure V.41: Diagramme AFM (Irvine et Baragar, 1971) et diagramme TAS (Le Bas et al., 1991).

Les laves des quatre phases volcaniques forment approximativement les mêmes tendances de fractionnement (Figure V.42). Les assemblages minéralogiques retrouvés dans ces laves sont aussi similaires d'une phase à l'autre. Globalement, les minéraux présents sont le plagioclase, le clinopyroxène, l'orthopyroxène, les oxydes, l'amphibole et la biotite ainsi que des xénoctaux d'olivine et de quartz parfois dans un même échantillon.

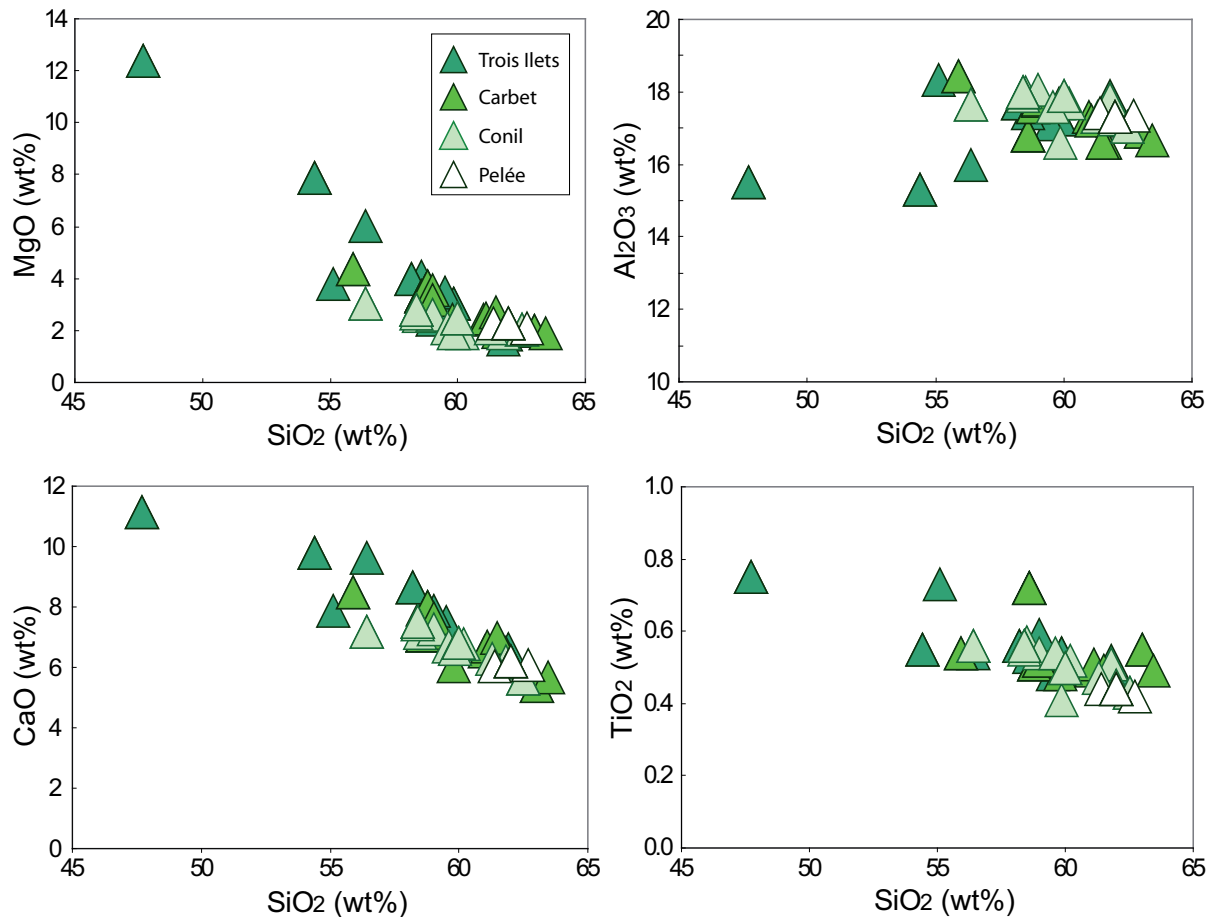


Figure V.42: Diagrammes d'éléments majeurs

Les spectres de terres rares de la phase Trois Ilets se distinguent des spectres des trois autres phases (Carbet, Conil et Pelée) par leur enrichissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes très variables (Figure V.43). Comme nous l'avons vu précédemment, l'enrichissement en LREE par rapport aux HREE, représentée par le rapport La/Yb, est contrôlé par la proportion de sédiments. Ainsi, il est important de noter que si l'échantillon IAR est représentatif d'un magma primaire, il ne peut être représentatif de magmas aux proportions en sédiments plus importantes. Aucun des spectres des quatre dernières phases de l'arc récent ne présente d'anomalie négative en Eu. Les laves des phases Carbet, Conil et Pelée ont des spectres très homogènes au sein d'une phase et considérablement similaires d'une phase à l'autre. La forme en U des spectres de ces trois phases est tout de même de plus en plus marquée avec le temps ce qui indique un fractionnement de l'amphibole de plus en plus important.

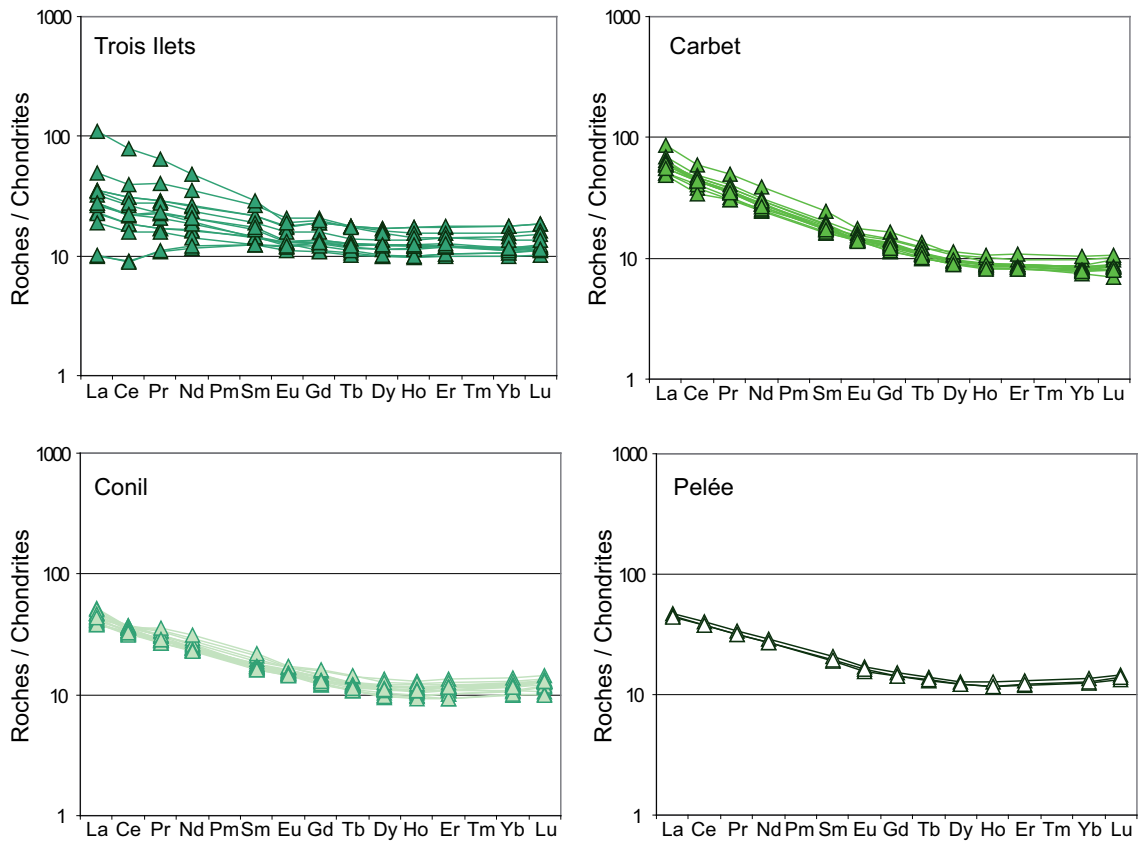


Figure V.43: Spectres de terres rares normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978).

L'assemblage minéralogique qui fractionne ces laves est retrouvé grâce à la méthode de Ragland (1989) avec les pôles plagioclase, amphibole et pyroxène. En se basant sur les pourcentages de phénocristaux de clinopyroxène et d'orthopyroxène dans les laves des quatre phases volcaniques, nous considérons que l'assemblage minéralogique ayant cristallisé à partir de magmas primaires contient deux fois plus d'orthopyroxène que de clinopyroxène. L'assemblage minéralogique qui fractionne les magmas primaires des phases Trois Ilets, Carbet, Conil et Pelée est approximativement constitué de 42% de plagioclase, 33% d'amphibole, 16% d'orthopyroxène et 8% de clinopyroxène (Figure V.44 et Figure V.45). Cet assemblage n'est qu'approximatif car nous ne tenons pas compte de la cristallisation primaire d'olivine qui devrait diminuer la teneur en MgO et FeO des liquides et nous ne tenons pas non plus compte de la cristallisation (probablement tardive) de biotite. De plus, les phases Trois Ilets, Carbet et Pelée ont subi des mélanges de magmas (Bourdier et al., 1985; Gourgaud et al., 1989; Gourgaud et Gerbe, 1991), ce ne sont donc pas des systèmes aussi simples que ceux présentés ici. Toutefois, les proportions obtenues grâce à ce modèle sont comparables aux proportions de Davidson (1986) qui indique que l'assemblage minéralogique fractionnant les laves de la phase Pelée est constitué de 50% de Plagioclase, 35% d'amphibole (hornblende), 10% d'orthopyroxène et 5% de clinopyroxène. Ici non plus, nous n'apportons pas de contraintes sur les taux de cristallisation fractionnée car nous n'avons pas modélisé les magmas primaires des phases volcaniques récentes.

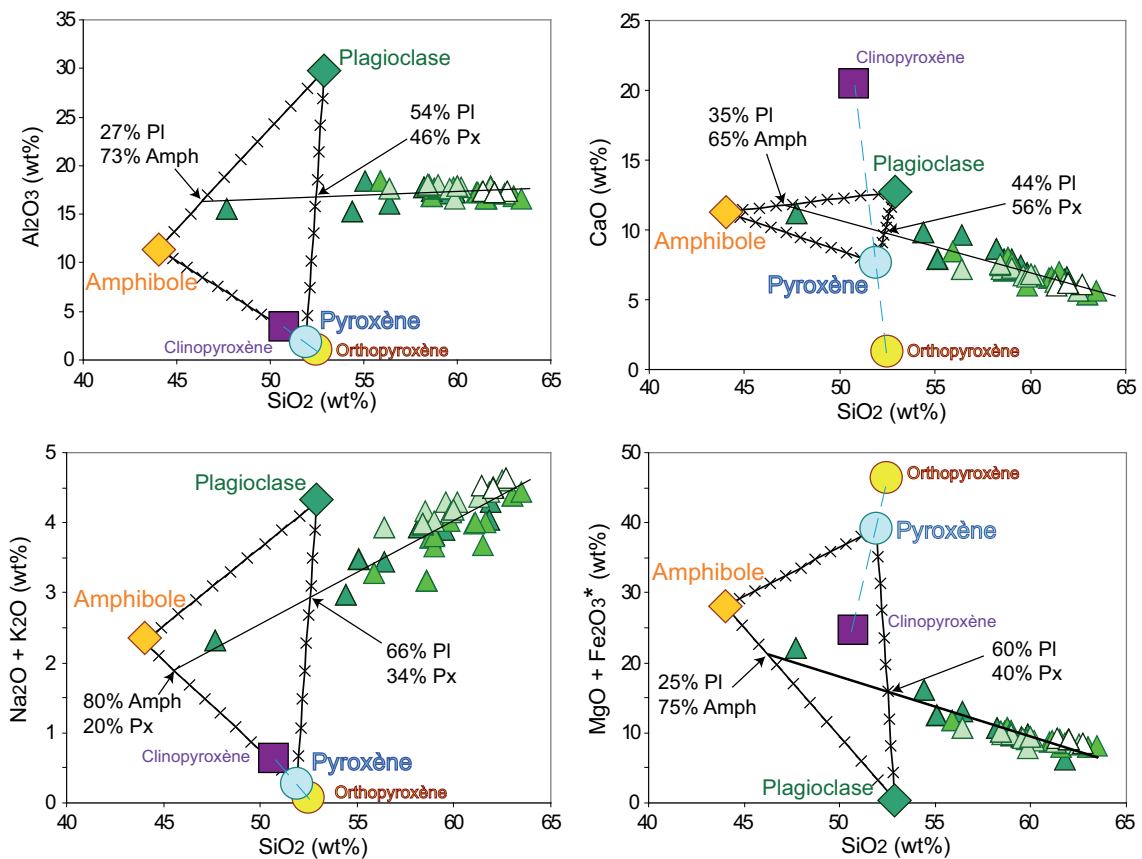


Figure V.44: Diagrammes d'éléments majeurs permettant de retrouver l'assemblage minéralogique ayant fractionné un magma primaire.

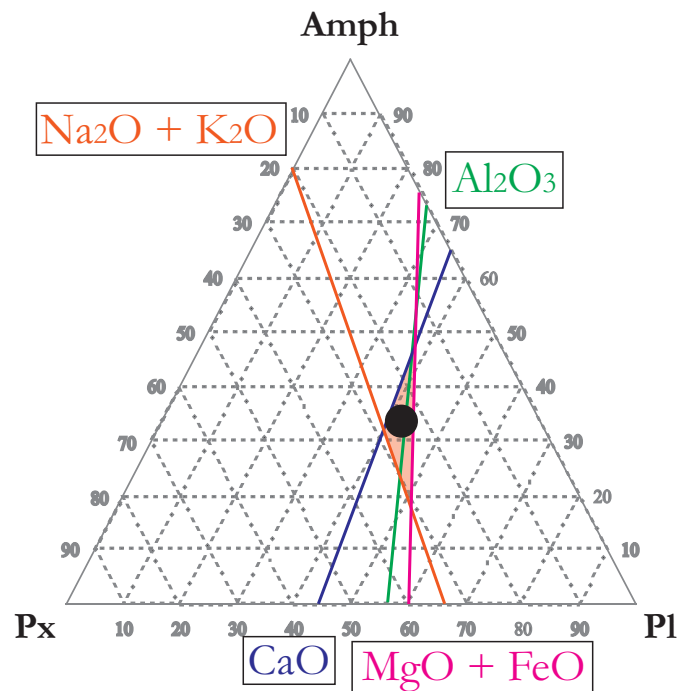


Figure V.45: Diagramme ternaire pyroxène - amphibole - plagioclase. Le champ rouge représente les compositions possibles de l'assemblage minéralogique qui cause le fractionnement des laves des phases volcaniques Trois Ilets, Carbet, Conil et Pelée.

IV. Les HFSE, source ou processus?

Ce paragraphe vise à présenter le comportement des High Field Strength Elements (HFSE : Nb, Ta, Zr et Hf) dans les laves martiniquaises. Les laves d'arcs volcaniques sont caractérisées par une anomalie négative en Nb et Ta par rapport aux éléments de même incompatibilité (Stolz et al., 1996). En fait, la plupart des éléments traces incompatibles sont enrichis par rapports aux MORB mais les concentrations de Nb et de Ta sont comparables et même parfois inférieures aux MORB (Stolz et al., 1996). Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer l'appauvrissement relatif en Nb et Ta par rapport aux terres rares: (1) les terres rares et les LILE sont enrichis par rapports aux HFSE dans les phases fluides relâchées par le slab (Saunders et al., 1980; Arculus et Powell, 1986; Thirlwall et al., 1994); (2) l'appauvrissement en HFSE est développé lors de la fusion partielle du coin mantellique (McKenzie et O'Nions, 1991) ou (3) lors de l'ascension des magmas vers la surface par interaction avec le manteau appauvri (Kelemen et al., 1990) ou encore qu'il existe un réservoir mantellique appauvri en HFSE (Salters et Shimizu, 1988). Le rôle du rutile est évoqué par de nombreux auteurs qui suggèrent que c'est la présence de ce minéral dans la plaque plongeante qui implique une rétention des HFSE lors de la déshydratation du slab (McCulloch et Gamble, 1991; Brenan et al., 1994; Münker, 1998; Stalder et al., 1998; Foley et al., 2000; Klemme et al., 2002). D'autres auteurs évoquent plutôt le rôle d'amphiboles peu magnésiennes dans la rétention du Nb et du Ta (mais pas du Zr et de l'Hf) dans la plaque plongeante (Bottazzi et al., 1999; Tiepolo et al., 2000; Tiepolo et al., 2001; Foley et al., 2002).

Les spectres d'éléments traces montrent bien une anomalie négative en Nb et en Ta pour toutes les laves martiniquaises (Figure V.46) mais cette anomalie n'a pas la même amplitude pour toutes les phases.

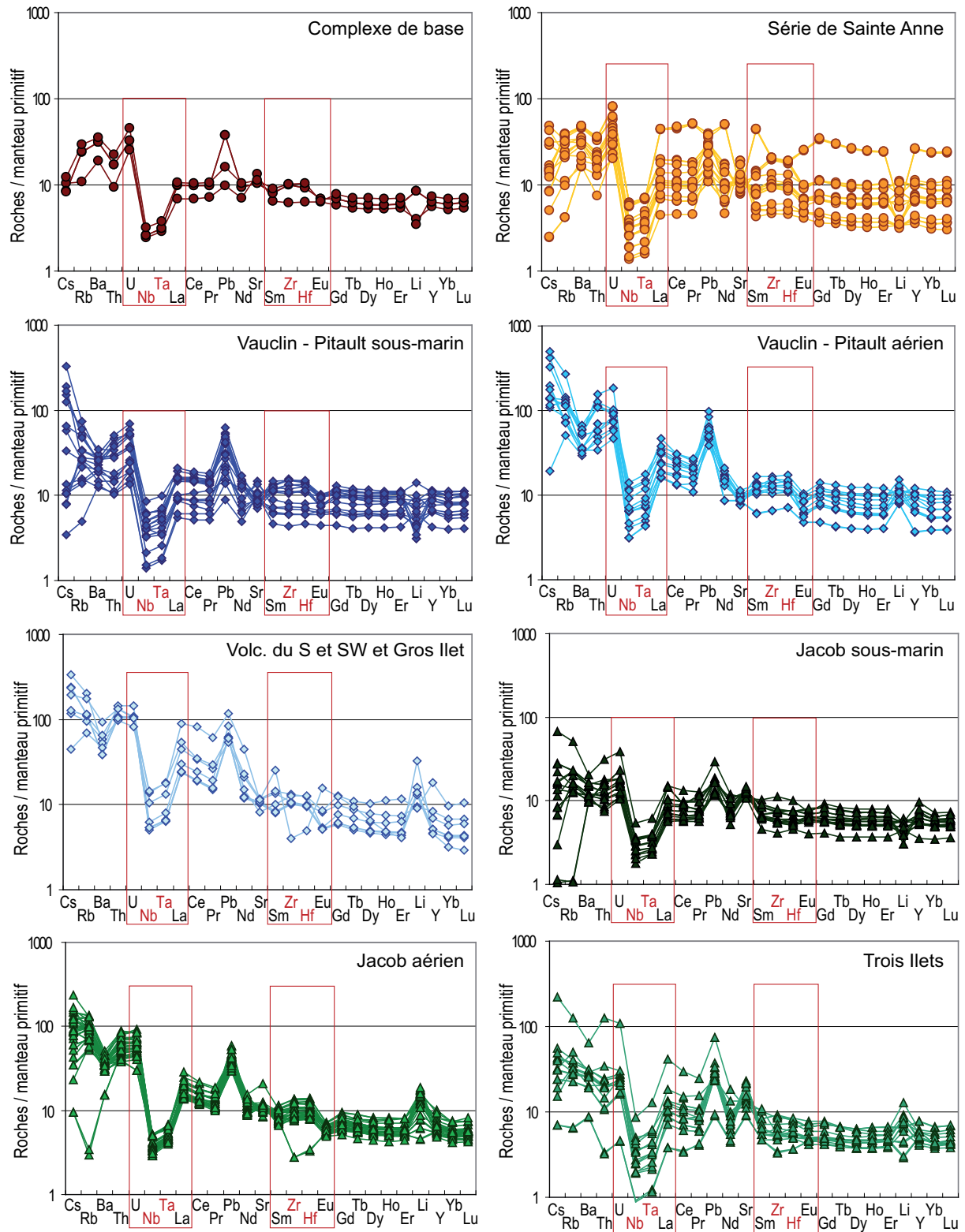


Figure V.46: Spectres d'éléments traces des laves martiniquaises normalisés au manteau primitif de McDonough et Sun (1995)

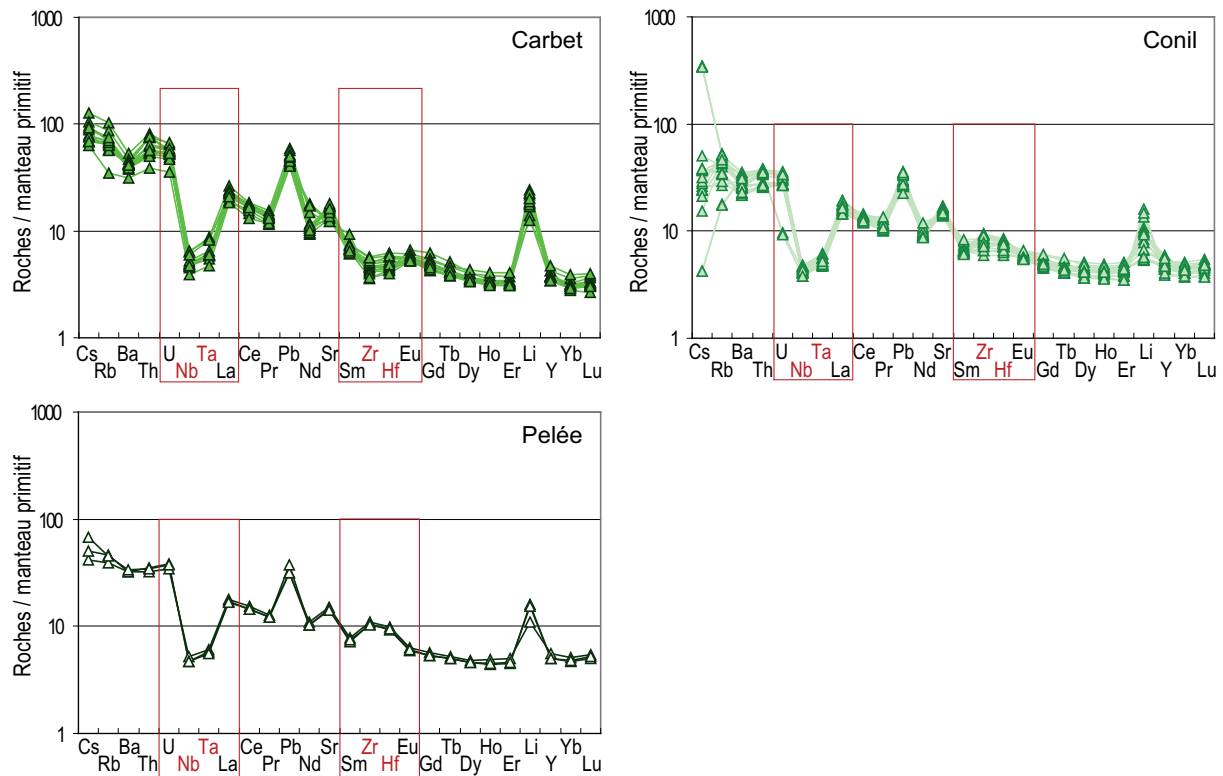


Figure 46 (suite)

L'anomalie en Nb par rapport aux éléments de même incompatibilité peut être représentée par le rapport Nb/La normalisé au manteau primitif (McDonough et Sun, 1995). Il apparaît sur un diagramme $(\text{Nb/La})_N$ en fonction des isotopes de l'Hf (Figure V.47) qu'il existe une vague corrélation entre l'anomalie en Nb et la proportion de sédiments dans la source des magmas. Or, nous avons vu dans le chapitre « Variabilité à grande échelle » que l'Hf n'était pas découplé du Nd, du Pb et du Sr lors de l'ajout de la signature crustale dans les laves, cette caractéristique étant probablement représentative d'un processus de fusion des sédiments du slab et non d'un processus de déshydratation de ceux-ci. Ainsi, l'anomalie en Nb (et en Ta) des laves martiniquaises n'est pas liée à un processus de déshydratation du slab. Marini (2004) constate que des laves de l'arc de Luzon ont une anomalie en Nb importante pour des rapports isotopique de l'Hf faibles. Il attribue cette caractéristique à la présence de rutile dans le résidu de fusion des sédiments entrants dans la subduction. La corrélation entre l'anomalie en Nb et la proportion de sédiments à la source des laves martiniquaises semble appuyer cette hypothèse. Toutefois, cette hypothèse ne peut être validée que par la modélisation du processus. Cette validation reste à effectuer, nous ne sommes pas encore en mesure de conclure sur les processus qui ont provoqué l'anomalie en Nb.

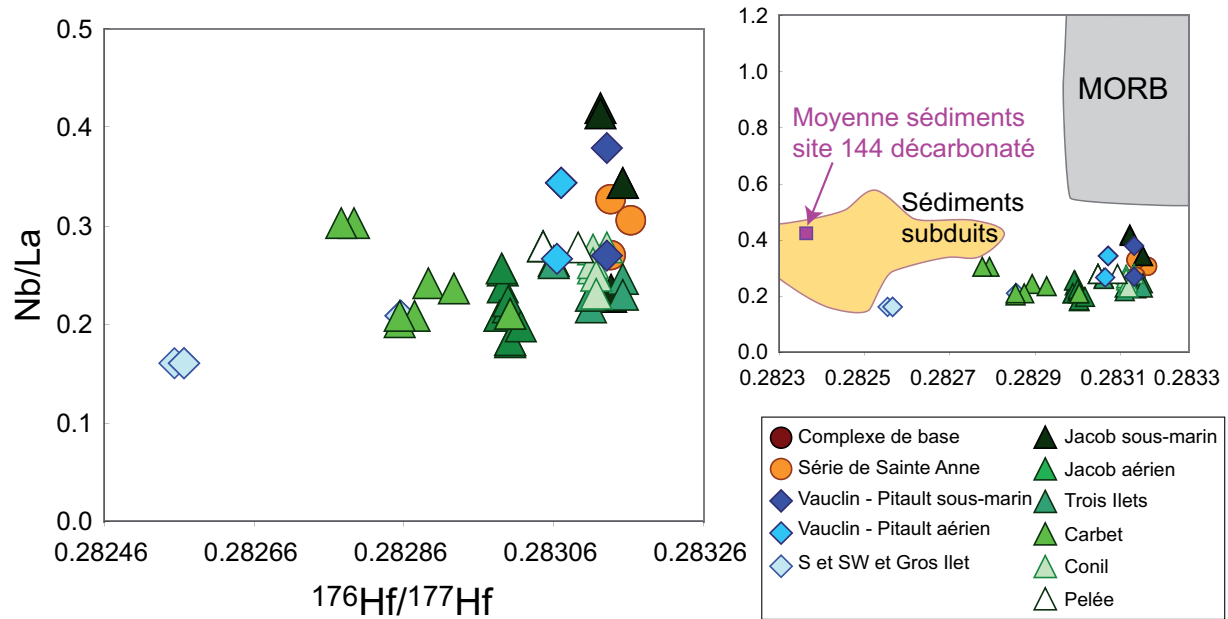


Figure V.47: Nb/La en fonction de $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ des laves martiniquaises.

Le couple Zr-Hf a un comportement assez hétérogène (Figure V.46). L'anomalie en Zr par rapport aux éléments de même incompatibilité peut être représentée par le rapport Zr/Sm normalisé au manteau primitif de McDonough et Sun (1995). Certaines phases volcaniques présentent des rapports $(\text{Zr}/\text{Sm})_{\text{N}}$ négatifs et d'autres positifs (Figure V.48). Les phases volcaniques Carbet, Conil et Pelée présentent des comportements sensiblement variables, le rapport $(\text{Zr}/\text{Sm})_{\text{N}}$ augmentant avec le temps (Figure V.48). Les spectres de terres rares de ces trois phases montrent un fractionnement de l'amphibole de plus en plus important (spectre en U de plus en plus marqué, voir la Figure V.43). Or, l'amphibole fractionne le rapport Zr/Sm (Thirlwall et al., 1994). Ainsi, l'anomalie en Zr (et en Hf) est probablement contrôlée par la cristallisation fractionnée. Ici encore, l'hypothèse doit être validée par la modélisation du processus que nous n'avons pas encore réalisé.

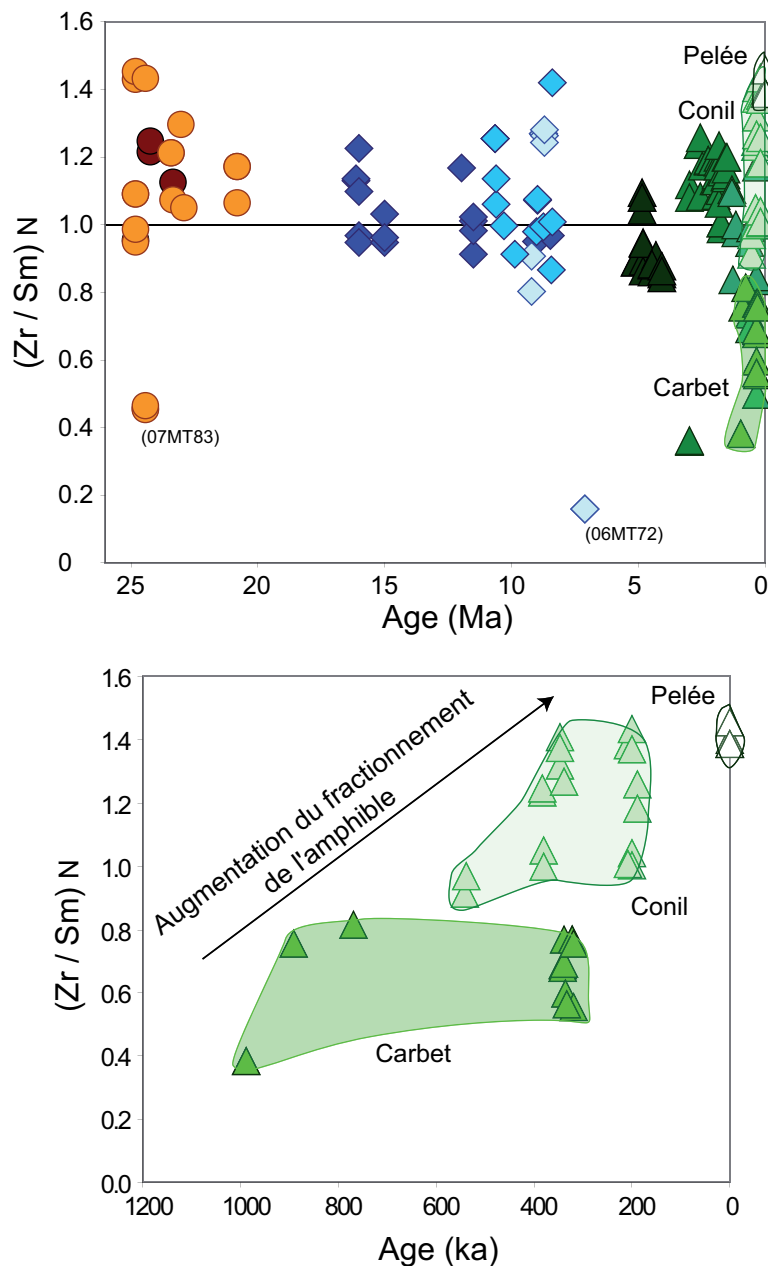


Figure V.48: Diagrammes Zr/Sm normalisé au manteau primitif (McDonough et Sun, 1995) en fonction de l'âge des roches.

Le comportement des HFSE dans les zones de subduction est encore obscur. Les laves martiniquaises peuvent sans doute apporter de nouvelles contraintes sur la formation de l'anomalie en Nb et en Ta ainsi que sur le comportement du couple Zr et Hf puisque ces éléments ne sont a priori pas découplés des terres rares ou même des éléments mobiles tels que le Sr et le Pb (cf. chapitre Variabilité à grande échelle). Il nous faut donc maintenant étudier plus en détail ces éléments, d'une part, en modélisant les effets de la fusion des sédiments du slab avec ou sans rutile résiduel afin de déterminer si un tel processus peut expliquer l'anomalie en Nb-Ta et, d'autre part, en modélisant l'effet de la cristallisation fractionnée de l'amphibole sur le Zr et l'Hf afin de comprendre les variations de ces éléments.

V. Conclusions du chapitre « Variabilité à petite échelle »

Les laves de la Martinique sont caractérisées par une grande variabilité chimique et isotopique. Nous avons suggéré dans le chapitre « Variabilité à grande échelle » qu'une partie de l'hétérogénéité isotopique des laves de la Martinique était due à des changements de compositions des sources mantelliques et sédimentaires qui génèrent les magmas. Nous avons aussi montré que les proportions de sédiments du slab participant aux mélanges à la source étaient très variables et induisait les grandes gammes de rapports isotopiques des laves martiniquaises. Au cours de ce chapitre « Variabilité à petite échelle », nous avons tenté d'expliquer les causes de l'hétérogénéité chimiques des laves. Pour cela, nous nous sommes concentré sur de plus petites échelles spatiales et temporelles afin d'aboutir, *in fine*, à des interprétations globales.

Nous nous sommes d'abord concentrés sur les processus à la source des magmas en identifiant les processus qui contrôlent l'enrichissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes des laves martiniquaises. La corrélation entre rapports isotopiques et rapports La/Yb suggère que parmi les trois paramètres pouvant faire varier le rapport La/Yb, ie. le taux de fusion partielle, la nature de la phase alumineuse du manteau et la proportion de sédiments à la source, c'est ce dernier paramètre qui semble avoir l'effet le plus marqué sur les laves. Nous espérons avoir montré, grâce à des modèles de fusion partielle, que non seulement l'enrichissement en terres rares légères des laves ne peut être reproduite sans que la source des magmas ne soit elle-même enrichie, mais que les conditions de fusion partielle ne changent pas de manière significative d'une phase à l'autre, et ce même si la fusion a lieu dans la zone de stabilité du grenat. Les modèles de fusion partielle confirment donc l'importance du contrôle du rapport La/Yb par la proportion de sédiments à la source. Or, les rapports La/Yb des laves martiniquaises semblent décrire un gradient géographique, avec des laves à faibles rapports La/Yb sur la côte NE de l'île et une augmentation progressive de ce rapport en allant vers le SW de l'île. Ainsi, si le rapport La/Yb est un indicateur de la proportion de sédiments à la source des magmas le gradient spatial du rapport La/Yb doit indiquer un gradient spatial de la proportion de sédiments. Nous montrons donc que la proportion de sédiments est probablement liée à la distance à la fosse.

Dans la suite du présent chapitre nous nous sommes intéressés aux processus de différenciation subis par les différentes phases volcaniques martiniquaises. Les laves de l'arc ancien, constituées de deux phases volcaniques, forment une seule et même série volcanique, de nature tholéïitique. Ces laves peuvent être expliquées par la cristallisation d'un assemblage minéralogique de 60% de plagioclase, 17% de clinopyroxène, 15% d'olivine et 8% d'orthopyroxène et des taux de cristallisation entre 20% et 94%. La continuité temporelle entre la phase volcanique du complexe

de base, mise en place sous le niveau marin au Miocène, et la phase volcanique de la série de Sainte Anne, mise en place au dessus du niveau marin à l'Oligocène, permet de dater la transition Miocène – Oligocène à 24.5 ± 0.3 Ma.

Les laves de l'arc intermédiaire, initialement subdivisées d'après la carte géologique de Westercamp et al. (1989) forment en fait quatre groupes distincts issus de magmas primaires différents. Les deux groupes de laves dont les sources sont faiblement enrichies par des sédiments du slab sont de nature tholéiitique et les laves dont les sources sont fortement enrichies par des sédiments du slab sont de nature calco-alkaline. Les spectres de terres rares de ces différents groupes de laves peuvent être reproduits grâce à une modélisation en plusieurs étapes : modélisation du magma primaire par fusion d'un manteau à grenat plus ou moins enrichis en sédiment du slab, modélisation de l'assemblage minéralogique qui fractionne le magma primaire et enfin modélisation du taux de cristallisation fractionnée nécessaire à reproduire les laves de l'arc intermédiaire.

L'activité volcanique récente fait suite au passage d'une ride asismique ayant probablement affecté le pendage du slab (Bouysse et Westercamp, 1990). La première phase volcanique qui suit ce changement de pendage est mise en place sous le niveau marin et est de nature tholéiitique (Jacob sous-marin). Cette phase volcanique ainsi que la suivante (Jacob aérien) constituent ensemble l'imposant édifice volcanique du Jacob. Pourtant ces deux phases volcaniques sont très dissemblables. La minéralogie ainsi que les tendances de fractionnement décrites par les laves de chacune des phases de Jacob indiquent que les assemblages minéralogiques ayant fractionné les magmas primaires étaient différents. Enfin, les édifices des Trois Ilets, du Carbet, du Conil et de la Pelée se mettent en place sur la presqu'île des Trois Ilets et dans la partie N de la Martinique. Ces laves sont toutes de nature calco-alkaline. Les tendances de fractionnement de ces quatre édifices sont similaires, ce qui implique que les assemblages minéralogiques qui fractionnent les magmas primaires des quatre phases volcaniques sont comparables. Toutefois, nous notons que l'enrichissement à la source par des sédiments du slab n'est pas le même pour ces quatre phases volcaniques et que même si les assemblages minéralogiques ayant fractionné les magmas primaires sont comparables d'une phase à l'autre, les magmas primaires, eux, ne sont pas identiques.

Toutes ces variations chimiques et isotopiques des laves martiniquaises ont des implications géodynamiques importantes. Si les caractéristiques isotopiques sont variables d'une phase volcanique à l'autre ou au sein même d'une phase volcanique, cela implique qu'il n'y a pas de contact entre les magmas issus d'une source peu enrichie en sédiment et les magmas issus d'une source très enrichie en sédiments. Nous ne pouvons pas considérer qu'il existe un magma

primaire à partir duquel les laves sont issues par différentes proportions de cristallisation fractionnée. En fait, les différentes phases volcaniques ont des sources magmatiques différentes et des chambres magmatiques différentes dans lesquels les assemblages minéralogiques qui fractionnent sont différents. Ainsi, l'hétérogénéité des laves martiniquaises est liée à de nombreux facteurs qui changent les magmas d'une phase volcanique à l'autre.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette étude était d'identifier les causes de la variabilité chimique et isotopique des laves martiniquaises et de caractériser les processus mis en jeu dans la formation de ces laves. Pour ce faire nous avons analysé la composition chimique en éléments majeurs et en éléments traces de 120 échantillons représentatifs des phases effusives de la Martinique. 30 de ces échantillons ont été sélectionnés afin de caractériser leurs compositions isotopiques en Pb, Sr, Nd et Hf. Une grande partie de ces échantillons a été datée par la méthode K-Ar lors des travaux de thèse d'Aurélie Germa.

Non seulement les laves de la Martinique ont enregistré l'histoire volcanique la plus complète de l'arc des Petites Antilles mais elles couvrent aussi la quasi-totalité du champ défini par les laves antillaises et même une grande partie du champ défini par les laves d'arcs intra-océaniques. Les laves martiniquaises sont également très radiogéniques. Les rapports isotopiques du Pb et du Sr atteignent des valeurs parmi les plus élevées des laves d'arc intra-océaniques. De même, les rapports isotopiques du Nd et de l'Hf atteignent des valeurs très faibles. La Martinique s'avère être un sujet d'étude idéal pour comprendre les causes de la variabilité chimique et isotopique de laves d'arcs et pour apprécier l'évolution temporelle de ce volcanisme.

Dans des diagrammes d'isotopes radiogéniques, les laves de la Martinique définissent des droites et des hyperboles particulièrement bien contraintes. Ces tendances sont caractéristiques de mélanges simples entre un pôle appauvri et un pôle enrichi. Deux tendances distinctes sont visibles : une tendance définie par les laves « anciennes » (entre 25 et 7 Ma) et une tendance définie par les laves « récentes » (entre 5 Ma et l'actuel). Ces deux mélanges se distinguent par leur pôle appauvri et par leur pôle enrichi. Les contraintes apportées par les droites et hyperboles de régression nous permettent de caractériser avec précision les pôles appauvris et enrichis impliqués dans les deux mélanges.

Les deux pôles appauvris ont des compositions isotopiques du Pb, du Nd et de l'Hf similaires aux MORB atlantiques, et sont probablement représentatifs du coin mantellique. Cependant, les compositions isotopiques du Sr des deux pôles mantelliques sont plus radiogéniques que les MORB atlantiques ce qui indique que le coin mantellique situé sous la Martinique a été contaminé en Sr radiogénique. Une comparaison entre les nouvelles données acquises sur la Martinique et l'ensemble des laves de l'arc des Petites Antilles (Figure 1) nous permet de proposer que la contamination en Sr radiogénique n'est pas limitée au coin mantellique situé sous la Martinique mais est bien une caractéristique globale du manteau sous-jacent à l'arc des Petites Antilles.

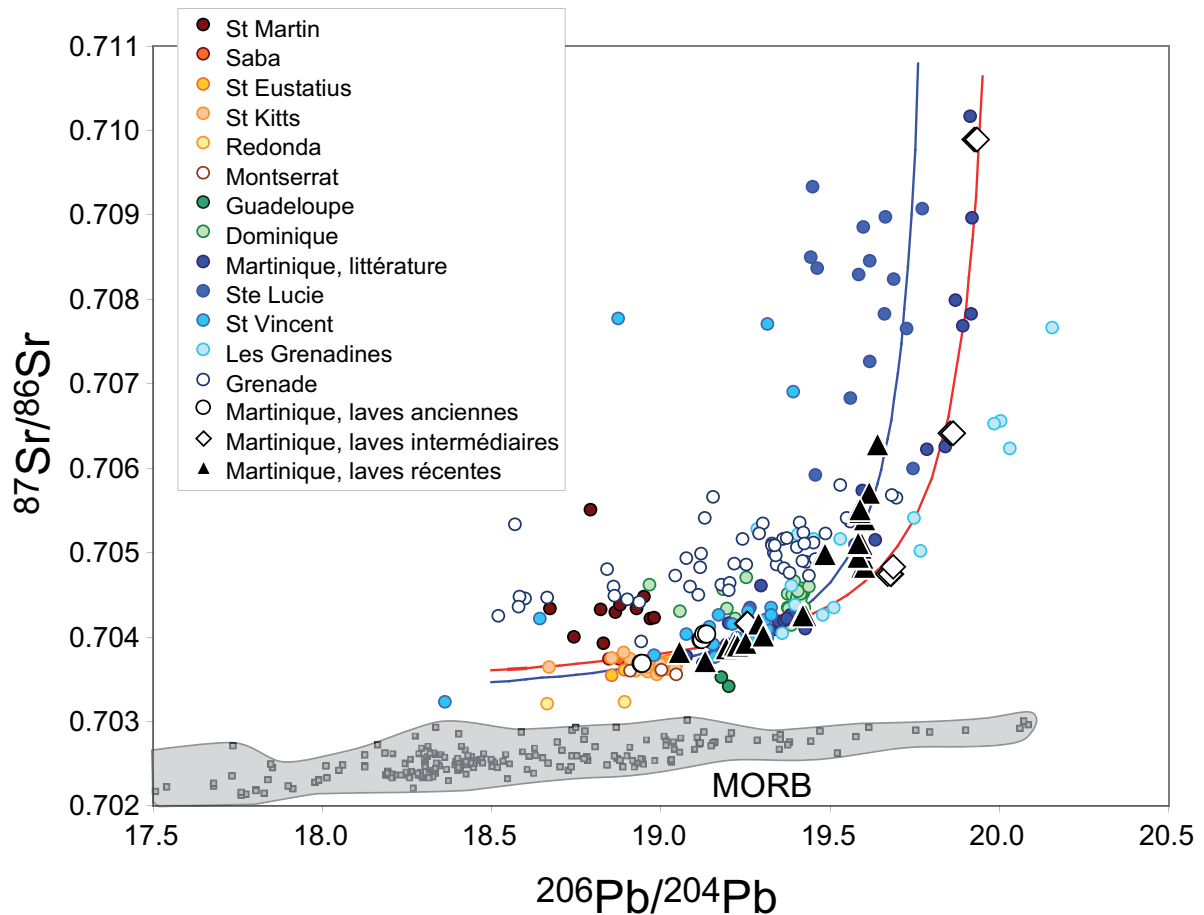


Figure 1: Diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des laves des Petites Antilles (Georoc, Juin 2007) et des nouvelles données sur la Martinique.

De plus, le pôle appauvri impliqué dans la genèse des laves récentes est plus radiogénique en $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ que le pôle appauvri impliqué dans la genèse des laves anciennes. Il est probable que les deux sources mantelliques aient eu, au cours de leur histoire, une teneur en Th distincte alors que leur teneur en U était similaire. Le changement de source mantellique impliquée dans la genèse des laves avant et après 6 Ma est probablement lié au passage de la ride asismique qui a décalé vers l'ouest le nord de l'arc des Petites Antilles. Il est fort probable que l'activité volcanique ait été décalée à cause d'une diminution du pendage du slab. Au niveau de la Martinique, ce changement de pendage n'a certainement pas été très important puisque l'activité volcanique n'a pas été déplacée de façon drastique comme dans les îles du nord de l'arc. Toutefois, le changement de pendage du slab au niveau de la Martinique a été suffisamment significatif pour qu'une autre zone du coin mantellique soit impliquée dans la formation des laves récentes (Figure 2). Ces observations impliquent que, même dans une zone de subduction active depuis plusieurs millions d'années, le manteau sous-jacent à un arc volcanique peut préserver une hétérogénéité isotopique significative. Les cellules de convection induites par le plongement du slab ne suffisent pas à homogénéiser le coin mantellique.

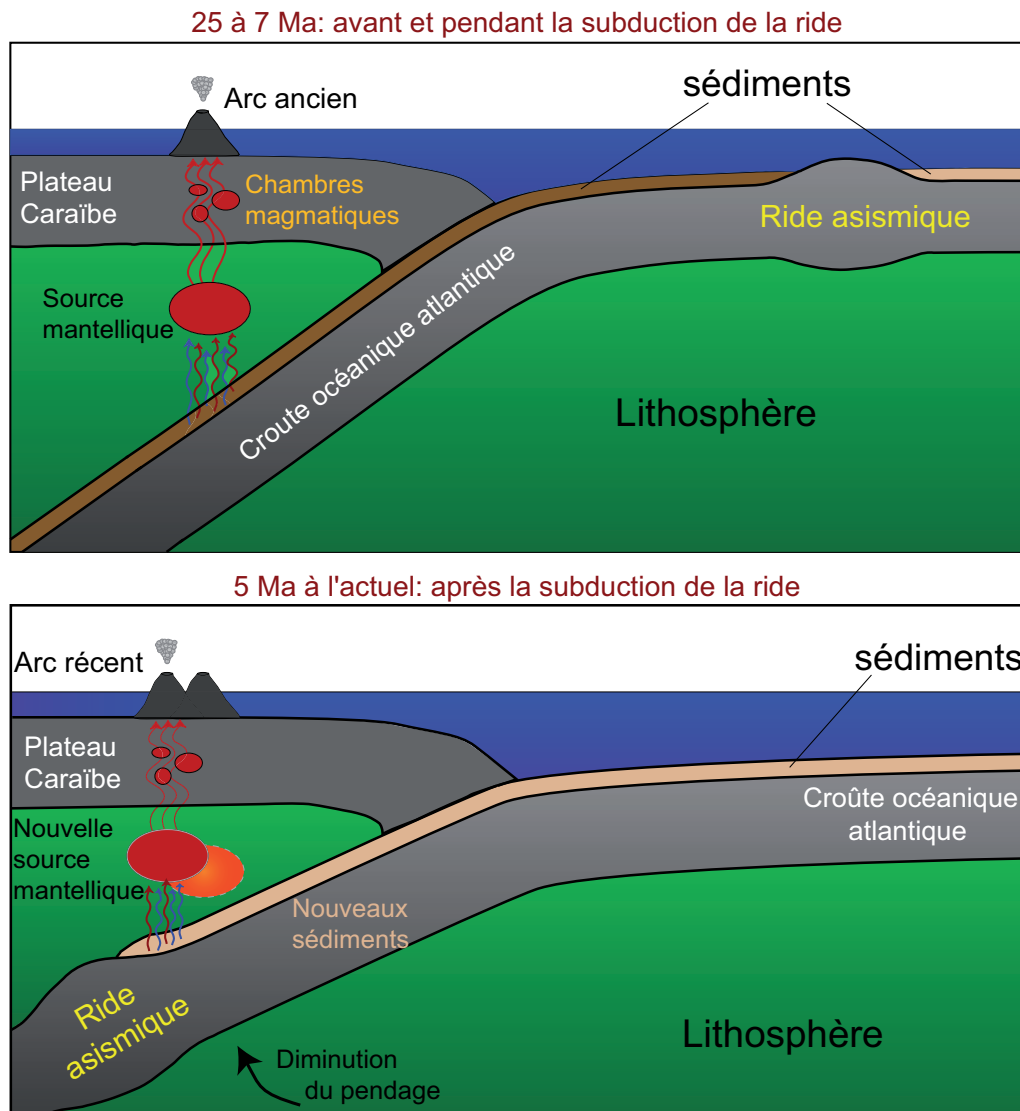


Figure 2: Schéma de la subduction des Petites Antilles et du changement de source mantellique dû au passage de la ride asismique.

Les deux pôles crustaux impliqués dans la genèse des laves anciennes et des laves récentes de la Martinique se distinguent l'un de l'autre par leurs rapports isotopiques du Pb et du Sr. Ainsi, la composition chimique et isotopique du matériel crustal qui entraîne la signature enrichie des laves martiniquaises n'est pas la même avant et après 6 Ma. Les laves des Petites Antilles font l'objet d'un débat portant sur la nature du processus qui donne aux laves antillaises leurs signatures radiogéniques. Certains auteurs évoquent la participation des sédiments entrants dans la subduction par déshydratation et/ou fusion alors que d'autres favorisent l'intervention de la croûte de l'arc qui contaminerait les magmas ascendants. Les caractéristiques des laves martiniquaises permettent d'écarter l'hypothèse de l'assimilation intra-crustale. Nous avons montré que la modélisation de ce processus ne permet pas de reproduire les hyperboles de mélange définies par les données dans des diagrammes d'isotopes radiogéniques et ne peut expliquer l'absence de corrélation entre rapports isotopiques et indices de fractionnement. Au

contraire, un processus de mélange à la source entre le manteau appauvri et les sédiments entrants dans la subduction explique parfaitement les caractéristiques des laves martiniquaises. Les rapports isotopiques de l'O pourraient être un argument solide permettant de discriminer les deux hypothèses, mais ce, uniquement si les mesures sont effectuées sur phénocristaux et non sur roche totale. Actuellement, seules deux mesures de $\delta^{18}\text{O}$ sur des phénocristaux de laves martiniquaises ont été reportées dans la littérature, il serait judicieux d'effectuer une étude extensive de l'O sur les phénocristaux des laves martiniquaises.

Notre étude montre également que les compositions chimique et isotopique des pôles crustaux impliqués dans la genèse des laves martiniquaises sont sensiblement similaires aux sédiments entrants dans la subduction. Cette observation implique qu'il n'y a pas ou peu de découplage entre l'Hf, le Nd, le Pb et le Sr lors du processus d'incorporation de la signature sédimentaire au niveau de la source des magmas. Ces quatre éléments ont pourtant des comportements très dissemblables vis-à-vis des fluides aqueux : l'Hf est un HFSE, c'est-à-dire un élément immobile vis-à-vis des phases fluides aqueuses tandis que le Pb, le Sr et le Nd sont diversement mobiles. Ainsi, les sédiments du slab sont probablement incorporés à la source des magmas martiniquais par un processus de fusion partielle et non de déshydratation. Ces observations impliquent que l'anomalie négative en Nb et en Ta ne peut être expliquée par le caractère immobile des HFSE vis-à-vis des phases fluides aqueuses. Il est probable qu'une phase minéralogique résiduelle lors de la fusion de sédiments concentre le Nb et le Ta et induise l'anomalie négative en Nb et en Ta typique des arcs volcaniques. Il est donc maintenant nécessaire d'effectuer une étude poussée sur l'implication possible du rutile lors de la fusion de sédiments comme évoqué par certains auteurs. D'autre part, le fait que les HFSE ne soient pas découplés des REE et des autres éléments traces va permettre de quantifier le flux de matériel crustal recyclé dans le manteau profond au niveau de l'île de la Martinique (et peut-être, par extension, au niveau de la subduction des Petites Antilles). En effet, les datations fines d'Aurélie Germa permettent de contraindre le volume de matériel volcanique émis en Martinique par million d'années, la composition chimique des sédiments entrants dans la subduction est bien caractérisée et la proportion de ces sédiments sortant au niveau de la Martinique est maintenant quantifiée. Cette quantification est de première importance pour la compréhension de la dynamique chimique à l'échelle de la Terre puisque seules les zones de subduction permettent un recyclage efficace du matériel crustal dans les profondeurs du manteau.

Cependant, il est important de noter que la proportion de matériel crustal impliqué dans la genèse des laves martiniquaises (et donc la proportion de matériel recyclé dans le manteau profond) est très variable. La composante crustale dans les laves anciennes augmente au cours du temps (de 0.1% à 20%), puis les laves récentes sont expliquées par des proportions de sédiments variables (de 0.2% à 5%) indépendamment du temps. Nous montrons que la proportion de sédiments à la

source des laves est en fait liée à la distance à la fosse. En effet, l'existence d'une nette corrélation entre rapports isotopiques et rapports La/Yb des laves suggère que le rapport La/Yb est un proxy de la proportion de sédiments dans la source. Cette observation est appuyée par la modélisation des processus de fusion partielle ayant généré les magmas anciens qui indique que les taux de fusion partielle ne sont que peu variables (autour de 10%) et que la nature de la phase alumineuse du manteau est toujours le grenat. Or, les données sur les rapports La/Yb des laves martiniquaises décrivent un gradient géographique, avec des laves à faibles rapports La/Yb sur la côte NE de l'île et une augmentation progressive de ce rapport en allant vers le SW de l'île. Ainsi, le gradient spatial du rapport La/Yb indique l'existence d'un gradient spatial de la proportion de sédiments. Il est donc possible que la proportion de sédiments à la source des magmas soit liée à la distance à la fosse. Une carte d'interpolation des rapports isotopiques des laves martiniquaises apporterait un argument solide pour confirmer ou infirmer cette hypothèse. Il faudrait, pour réaliser une telle carte, augmenter le nombre d'échantillons sur lesquels les rapports isotopiques ont été mesurés afin de densifier la répartition spatiale des données.

Enfin, une ultime source d'hétérogénéité des laves martiniquaises est liée aux processus de différenciation des magmas. La distinction entre laves anciennes et laves récentes est encore remarquée car les deux périodes sont caractérisées par une transition d'un volcanisme tholéïitique vers un volcanisme calco-alcalin.

Pour finir, la variabilité des laves martiniquaises est liée à de nombreux processus ayant lieu à la source des magmas et lors de la différenciation de ces magmas. Le fait que les hétérogénéités chimiques et isotopiques sont préservées de la source jusqu'à l'épanchement des laves implique qu'il existe de nombreux « systèmes de plomberie » indépendants les uns des autres.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- Aitchison, S.J. et Forrest, A.H., 1994. Quantification of crustal contamination in open magmatic systems. *Journal of Petrology*, 35(2): 461-488.
- Arculus, R.J. et Wills, K.J.A., 1980. The Petrology of Plutonic Blocks and Inclusions from the Lesser Antilles Island Arc. *Journal of Petrology*, 21(4): 743-799.
- Arculus, R.J. et Powell, R., 1986. Source component mixing in the regions of arc magma generation. *Journal of Geophysical Research*, 91(B6): 5913-5926.
- Arculus, R.J., 1994. Aspects of Magma Genesis in Arcs. *Lithos*, 33(1-3): 189-208.

B

- Bacon, C.R. et Druitt, T.H., 1988. Compositional Evolution of the Zoned Calcalkaline Magma Chamber of Mount-Mazama, Crater Lake, Oregon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98(2): 224-256.
- Biju-Duval, B., Le Quellec, P., Mascle, A., Renard, V. et Valery, P., 1982. Multibeam bathymetric survey and high resolution seismic investigations on the Barbados Ridge Complex (Eastern Caribbean): a key to the knowledge and interpretation of an accretionary wedge. *Tectonophysics*, 86: 275-304.
- Biju-Duval, B., 1984. Initial Report of the Deep Sea Drilling Project 78A, Washington.
- Blichert-Toft, J., Chauvel, C. et Albarède, F., 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 127: 248-260.
- Bottazzi, P., Tiepolo, M., Vannucci, R., Zanetti, A., Brumm, R., Foley, S. et Oberti, R., 1999. Distinct site preferences for heavy and light REE in amphibole and the prediction of $D_{\text{REE}}^{\text{Amph/L}}$. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 137: 36-45.
- Bougault, H., Joron, J.L., Maury, R.C., Bohn, M., Tardy, M. et Biju-Duval, B., 1984. Basalts from the Atlantic crust west of Barbados Ridge (site 543, Leg 78): geochemistry and mineralogy. In: B. Biju-Duval and J.C. Moore (Editors), Initial reports Deep Sea Drilling Project, 78A. U.S. Government Printing Office, Washington.
- Bourdier, J.L., Gourgaud, A. et Vincent, P.M., 1985. Magma mixing in a main stage of formation of Montagne Pelée: the Saint Vincent flow sequence (Martinique, F.W.I.). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 25: 309-332.
- Bouysse, P. et Martin, P., 1979. Caractères morpho-structuraux et évolution géodynamique de l'arc insulaire des Petites Antilles (Campagne Arcante 1). *Bulletin du B.R.G.M., Section IV(n° 3/4)*: 185-210.

- Bouysse, P., 1984. The Lesser Antilles island arc: structure and geodynamic evolution. In: B. Biju-Duval and J.C. Moore (Editors), Initial Report Deep Sea Drilling Project 78A. U.S. Government Printing Office, Washington.
- Bouysse, P. et Garrabé, F., 1984. Evolution tectonique néogène des îles calcaires de l'archipel de la Guadeloupe. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, 298 (17) (Série I): 763-766.
- Bouysse, P., Andreieff, P., Richard, M., Baubron, J.C., Mascle, A., R., M. et D., W., 1985. Aves swell and northern Lesser Antilles ridge: Rock-dredging results from Arcante 3 cruise. In: E. Technip (Editor), *Géodynamique des Caraïbes*, Paris.
- Bouysse, P., 1988. Opening of the Grenada Back-Arc Basin and Evolution of the Caribbean Plate during the Mesozoic and Early Paleogène. *Tectonophysics*, 149(1-2): 121-143.
- Bouysse, P. et Westercamp, D., 1988. Effets de la subduction de rides océaniques sur l'évolution d'un arc insulaire: l'exemple des Petites Antilles. *Géologie de la France*, 2-3: 3-38.
- Bouysse, P. et Westercamp, D., 1990. Subduction of Atlantic Aseismic Ridges and Late Cenozoic Evolution of the Lesser Antilles Island-Arc. *Tectonophysics*, 175(4): 349-390.
- Boynton, C.H., Westbrook, G.K., Bott, M.H.P. et Long, R.E., 1979. Seismic Refraction Investigation of Crustal Structure beneath the Lesser-Antilles Island Arc. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 58(2): 371-393.
- Briden, J.C., Rex, D.C., Faller, A.M. et Tomblin, J.F., 1979. K-Ar Geochronology and Paleomagnetism of Volcanic-Rocks in the Lesser Antilles Island Arc. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 57(1): 272-272.
- Brenan, J.M., Shaw, H.F., Phinney, D.L. et Ryerson, F.J., 1994. Rutile-aqueous fluid partitioning of Nb, Ta, Hf, Zr, U and Th: implications for high field strength element depletions in island-arc basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 128: 327-339.
- Brown, G.M., Holland, J.G., Sigurdsson, H., Tomblin, J.F. et Arculus, R.J., 1977. Geochemistry of Lesser Antilles Volcanic Island Arc. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 41(6): 785-801.

C

- Carpentier, M., 2007. Composition chimique des sédiments entrant dans la zone de subduction des Petites Antilles, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Carpentier, M., Chauvel, C. et Mattielli, N., 2008. Pb-Nd isotopic constraints on sedimentary input into the Lesser Antilles arc system. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1-2): 199-211.

- Carpentier, M., Chauvel, C., Maury, R. et Mattielli, N., soumis. The 'zircon effect' as recorded by the chemical and Hf isotopic compositions of Lesser Antilles forearc sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(1-2): 86-99.
- Chabaux, F., Hemond, C. et Allegre, C.J., 1999. U-238-Th-230-Ra-226 disequilibria in the Lesser Antilles arc: implications for mantle metasomatism. *Chemical Geology*, 153(1-4): 171-185.
- Chauvel, C. et Blichert-Toft, J., 2001. A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 190(3-4): 137-151.
- Class, C. et le Roex, A.P., 2008. Ce anomalies in Gough Island lavas - Trace element characteristics of a recycled sediment component *Earth and Planetary Science Letters*, 265(3-4): 475-486.
- Cotten, J., Ledez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R.C., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M. et Brousse, R., 1995. Origin of Anomalous Rare-Earth Element and Yttrium Enrichments in Subaerially Exposed Basalts - Evidence from French-Polynesia. *Chemical Geology*, 119(1-4): 115-138.
- Coulon, C., Dupuy, C., Dostal, J. et Escalant, M., 1990. Spatial and temporal evolution of the volcanism of Martinique (Lesser Antilles). Petrogenetic implications. *Bulletin de la Société géologique de France*, 162(6): 1037-1047.
- Cuttillo, P.A., Scream, E.J. et Ge, S.M., 2003. Three-dimensional numerical simulation of fluid flow and heat transport within the Barbados Ridge accretionary complex. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 108(B12): 14.

D

- Davidson, J.P., 1983. Lesser Antilles isotopic evidence of the role of subducted sediment in island arc magma genesis. *Nature*, 306: 253-256.
- Davidson, J., 1985. Mechanisms of contamination in Lesser Antilles island arc magmas from radiogenic and oxygen isotope relationships. *Earth and Planetary Science Letters*, 72: 163-174.
- Davidson, J., 1986. Isotopic and Trace element constraints on the petrogenesis of subduction-related lavas from Martinique, Lesser Antilles. *Journal of Geophysical Research*, 91(B6): 5943-5962.
- Davidson, J.P., 1987. Crustal contamination versus subduction zone enrichment: example from the lesser antilles and implications for mantle source compositions of island arc volcanic rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51(8), United States, pp. Pages: 2185-2198.

- Davidson, J. et Harmon, R.S., 1989. Oxygen isotope constraints on the petrogenesis of volcanic arc magmas from Martinique, Lesser Antilles. *Earth and Planetary Science Letters*, 95: 255-270.
- DePaolo, D.J., 1981. Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth and Planetary Science Letters*, 53: 189-202.
- Drake, M.J., 1975. The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(1): 55-64.
- Drake, M.J. et Weill, D.F., 1975. Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu²⁺, Eu³⁺, and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid: an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(5): 689-712.
- Draper, D.S. et Johnston, A.D., 1992. Anhydrous Pt Phase-Relations of an Aleutian High-Mg Basalt - an Investigation of the Role of Olivine-Liquid Reaction in the Generation of Arc High-Alumina Basalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112(4): 501-519.
- Dupré, B., White, W.M., Vidal, P. et Maury, R., 1985. Utilisation des traceurs couplés (Pb-Sr-Nd) pour déterminer le rôle des sédiments dans la genèse des basaltes de l'arc des Antilles. In: E. Technip (Editor), *Géodynamique des Caraïbes*, Paris, pp. 91-96.

E

- Eiler, J.M., Crawford, A., Elliott, T., Farley, K.A., Valley, J.W. et Stolper, E.M., 2000. *Journal of Petrology*, 41(2): 229-256.
- Evensen, N.M., Hamilton, P.J. et O'Nions, R.K., 1978. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(8): 1199-1212.
- Eggin, S.M., Woodhead, J.D., Kinsley, L.P.J., Mortimer, G.E., Sylvester, P., McCulloch, M.T., Hergt, J.M. et Handler, M.R., 1997. A simple method for the precise determination of >=40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology*, 134(4): 311-326.
- Escalant, M., 1988. Evolution spatiale et chronologique du volcanisme de l'île de la Martinique (Petites Antilles: implications pétrogénétiques). Université Aix - Marseille III, 188 pp.
- Ewart, A. et Griffin, W.L., 1994. Application of Proton-Microprobe Data to Trace-Element Partitioning in Volcanic-Rocks. *Chemical Geology*, 117(1-4): 251-284.

F

- Foley, S.F., Barth, M.G. et Jenner, G.A., 2000. Rutile/melt partition coefficients for trace elements and an assessment of the influence of rutile on the trace element

characteristics of subduction zone magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(5): 933-938.

Foley, S., Tiepolo, M. et Vannucci, R., 2002. Growth of early continental crust controlled by melting of amphibolite in subduction zones. *Nature*, 417: 837-840.

Fujimaki, H., Tatsumoto, M. et Aoki, K., 1984. Partition coefficients of Hf, Zr and REE between phenocrysts and groundmasses. Proceedings of the fourteenth lunar and planetary science conference, Part 2. *Journal of Geophysical Research*, 89: B662-B672.

G

Galer, S.J.G. et Abouchami, W., 1998. Practical application of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination. *Mineralogical Magazine*, 62A: 491-492.

Gast, P.W., 1968. Trace element fractionation and the origin of tholeiitic and alkaline magma types. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32: 1057-1086.

Germa, A., 2008. Evolution Volcano-tectonique de l'île de la Martinique (arc insulaire des Petites Antilles): Nouvelles contraintes géochronologiques et géomorphologiques, Université Paris XI, Orsay.

Gill, J.B., 1981. *Orogenic andesites and plate tectonics*. Springer-Verlag, Berlin, 390 pp. pp.

Gourgaud, A., Fichaut, M. et Joron, J.L., 1989. Magmatology of Mt. Pelée (Martinique, F.W.I.). I: Magma mixing and triggering of the 1902 and 1929 pelean nuées ardentes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 38: 143-169.

Gourgaud, A. et Gerbe, M.C., 1990. Mise en évidence de réalimentations magmatiques dans le système volcanique linéaire Burgos-Diamant (Martinique). *Bulletin de la Société géologique de France*, 162(6): 1017-1027.

H

Hart, S.R., 1984. A large-scale isotope anomaly in the Southern Hemisphere mantle. *Nature*, 309: 753-757.

Hawkesworth, C. et Powell, M., 1980. Magma genesis in the Lesser Antilles island arc. *Earth and Planetary Science Letters*, 51: 297-308.

Heath, E., MacDonald, R., Belkin, H., Hawkesworth, C. et Sigurdsson, H., 1998. Magmagenesis at Soufriere Volcano, St Vincent, Lesser Antilles arc. *Journal of Petrology*, 39(10): 1721-1764.

Hofmann, A.W. et White, W.M., 1982. Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 57(2): 421-436.

Hofmann, A.W., 2003. Sampling Mantle Heterogeneity through Oceanic Basalts: Isotopes and Trace Elements. In: R.W. Carlson (Editor), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 61-101.

I - J

Irvine, T.N. et Baragar, W.R.A., 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8: 523-548.

Irving, A.J. et Frey, F.A., 1978. Trace element abundances in megacrysts and their host basalts: Constraints on partition coefficients and megacryst genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(6): 1201-1221.

Jahn, B.M., Bernard-Griffiths, J., Charlot, R., Cornichet, J. et Vidal, F., 1980. Nd and Sr isotope compositions and REE abundances of Cretaceous MORB (Holes 417D and 418A, Legs 51, 52 and 53). *Earth and Planetary Science Letters*, 48: 171-184.

Jordan, T.H., 1975. The present-day motions of the Caribbean Plate. *Journal of Geophysical Research*, 80(32): 4433-4439.

K - L

Kelemen, P.B., Johnson, K.T.M., Kinzler, R.J. et Irving, A.J., 1990. High-field-strength element depletions in arc basalts due to mantle-magma interaction. *Nature*, 345: 521-524.

Kerr, A.C., Tarney, J., Marriner, G.F., Nivia, A., Klaver, G.T. et Saunders, A.D., 1996. The geochemistry and tectonic setting of late Cretaceous Caribbean and Colombian volcanism. *Journal of South American Earth Sciences*, 9(1-2): 111-120.

Kerrick, D.M. et Connelly, J.A.D., 2001. Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle. *Nature*, 411: 293-296.

Kinzler, R.J., 1997. Melting of mantle peridotite at pressures approaching the spinel to garnet transition: Application to mid-ocean ridge basalt petrogenesis. *Journal of Geophysical Research*, 102(B1): 853-874.

Klemme, S., Blundy, J.D. et Wood, B.J., 2002. Experimental constraints on major and trace element partitioning during partial melting of eclogite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(17): 3109-3123.

Langmuir, C.H., Vocke, R.D. et Hanson, G.N., 1978. A general mixing equation with applications to Icelandic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 37: 380-392.

Larue, D.K., Smith, A.L. et Schellekens, J.H., 1991. Oceanic island arc stratigraphy in the Caribbean region: don't take it for granite. *Sedimentary Geology*, 74: 289-308.

Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W. et Woolley, A.R., 1991. The construction of the Total Alkali-Silica chemical classification of volcanic rocks *Mineralogy and Petrology*, 46(1): 1-22.

M

Macdonald, R., Hawkesworth, C.J. et Heath, E., 2000. The Lesser Antilles volcanic chain: a study in arc magmatism. *Earth-Science Reviews*, 49(1-4): 1-76.

McDonough, W.F. et Chauvel, C., 1991. Sample Contamination Explains the Pb Isotopic Composition of Some Rurutu Island and Sasha Seamount Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 105(4): 397-404.

McDonough, W.F. et Sun, S.S., 1995. Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120: 223-253.

Marini, J.C., Chauvel, C., Maury, R.C., 2005. Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 149(2): 216-232.

Martinod, J., Funicello, F., Faccenna, C., Labanieh, S. et Regard, V., 2005. Dynamical effects of subducting ridges: insights from 3-D laboratory models. *Geophysical Journal International*, 163(3): 1137-1150.

Marty, B. et Tolstikhin, I.N., 1998. CO₂ fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes *Chemical Geology*, 145(3-4): 233-248.

Mascle, A., Cazes, M. et Le Quellec, P., 1985. Structure des marges et bassins caraïbes: une revue. In: E. Technip (Editor), *Géodynamique des Caraïbes*, Paris.

Manhes, G., Allegre, C.J. et Provost, A., 1984. U-Th-Pb Systematics of the Eucrite Juvinas - Precise Age-Determination and Evidence for Exotic Lead. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 48(11): 2247-2264.

Marini, J.C., 2004. L'Hafnium dans les zones de subduction: bilan isotopique des flux entrant et sortant.

Marini, J.C., Chauvel, C., Maury, R.C., 2005. Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 149(2): 216-232.

Maury, R., Westbrook, G.K., Baker, P.E., Bouysse, P. et D., W., 1990. Geology of the Lesser Antilles. In: G. Dengo and J.E. Case (Editors), *The Caribbean Region*. Geological Society of America, Guatemala.

- Maury, R. et Westercamp, D., 1985. Variations chronologiques et spatiales des basaltes néogènes des Petites Antilles, implications sur l'évolution de l'arc. In: E. Technip (Editor), Géodynamique des Caraïbes, Paris, pp. 77-89.
- McCann, W.R. et Sykes, L.R., 1984. Subduction of aseismic ridges beneath the caribbean plate: Implications from the tectonics and seismic potential of the northeastern Caribbean. *Journal of Geophysical Research*, 89(B6): 4493-4519.
- McCulloch, M.T. et Gamble, J.A., 1991. Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism. *Earth and Planetary Science Letters*, 102: 358-374.
- McDonough, W.F. et Sun, S.S., 1995. Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120: 223-253.
- McKenzie, D. et O'Nions, R.K., 1991. Partial melt distributions from inversion of rare-earth element concentrations. *Journal of Petrology*, 33(6): 1021-1091.
- Meschede, M. et Frisch, W., 1998. A plate-tectonic model for the Mesozoic and Early Cenozoic history of the Caribbean plate. *Tectonophysics*, 296(3-4): 269-291.
- Milliman, J.D. et Meade, R.H., 1983. World-Wide Delivery of River Sediment to the Oceans. *Journal of Geology*, 91(1): 1-21.
- Minster, J.F. et Jordan, T.H., 1978. Present-day plate motions. *Journal of Geophysical Research*, 83: 5331-5351.
- Münker, C., 1998. Nb/Ta fractionation in a Cambrian arc/back arc system, New Zealand: source constraints and application of refined ICPMS techniques. *Chemical Geology*, 144(1-2): 23-45.

N - O - P

- Nagle, F., Stipp, J.J. et Fisher, D.E., 1976. K/Ar Geochronology of the limestone Caribbees and Martinique, Lesser Antilles, West Indies. *Earth and Planetary Science Letters*, 29: 401-412.
- Niu, Y. et Hékinian, R., 1997. Basaltic liquids and harzburgitic residues in the Garrett Transform: a case study at fast-spreading ridges. *Earth and Planetary Science Letters*, 146: 243-258.
- Pelletier, B., 1976. Contribution à l'étude du volcanisme d'arcs insulaires, en Martinique. *Bulletin du B.R.G.M., Section IV (n°4): 267-296.*
- Perfit, M.R., Gust, D.A., Bence, A.E., Arculus, R.J. et Taylor, S.R., 1980. Chemical characteristics of island-arc basalts: implications for mantle sources. *Chemical Geology*, 30: 227-256.

- Pichavant, M. et Macdonald, R., 2003. Mantle genesis and crustal evolution of primitive calc-alkaline basaltic magmas from the Lesser Antilles. Geological society of London, Special Publication, 219: 239-254.
- Pindell, J.L. et Barrett, S.F., 1990. Geological evolution of the Caribbean region; A plate-tectonic perspective. In: G. Dengo and J.E. Case (Editors), The Caribbean Region. The Geological Society of America, Guatemala.
- Pinet, B., Lajat, D., Le Quellec, P. et Bouysse, P., 1985. Structure of Aves Ridge and Grenada Basin from multichannel seismic data. In: E. Technip (Editor), Géodynamique des Caraïbes, Paris.
- Pitman, W.C. et Talwani, M., 1972. Sea-Floor spreading in the North Atlantic. Geological society of America, 83(3): 619-646.
- Plank, T. et Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. Chemical Geology, 145(3-4): 325-394.
- Price, R.C. et al., 2007. U-Th-Ra fractionation during crustal-level andesite formation at Ruapehu volcano, New Zealand. Chemical Geology, 244: 437-451.

Q - R

- Ragland, P.C., 1989. Basic analytical petrology. Oxford University Press, 369 pp.
- Rea, W.J. et Baker, P.E., 1980. The geochemical characteristics and conditions of petrogenesis of the volcanic rocks of the Northern Lesser Antilles - A Review. Bulletin of Volcanology, 43(2): 325-336.
- Revillon, S., Chauvel, C., Arndt, N.T., Pik, R., Martineau, F., Fourcade, S. et Marty, B., 2002. Heterogeneity of the Caribbean plateau mantle source: Sr, O and He isotopic compositions of olivine and clinopyroxene from Gorgona Island. Earth and Planetary Science Letters, 205(1-2): 91-106.
- Richard, P., Shimizu, N. et Allegre, C.J., 1976. $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ a Natural Tracer - Application to Oceanic Basalts. Earth and Planetary Science Letters, 31(2): 269-278.

S

- Salters, V.J.M. et Shimizu, N., 1988. World-wide occurrence of HFSE-depleted mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52: 2177-2182.
- Salters, V.J.M. et Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. Geochemistry Geophysics Geosystems 5(5).
- Saunders, A.D., Tarneya, J. et Weaver, S.D., 1980. Transverse geochemical variations across the Antarctic Peninsula: Implications for the genesis of calc-alkaline magmas Earth and Planetary Science Letters, 46(3): 344-360.

- Shaw, D.M., 1970. Trace element fractionation during anatexis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34: 237-243.
- Sigmarsson, O., Condomines, O., Morris, J.D. et Harmon, R.S., 1990. Uranium and ^{10}Be enrichments by fluids in Andean magmas. *Nature*, 346(163-165).
- Smith, A.L. et Roobol, M.J., 1990. Mt. Pelée, Martinique: a study of an active volcano., *Memoir 175*. The Geological Society of America.
- Smith, H.J., Leeman, W.P., Davidson, J. et Spivack, A.J., 1997. The B isotopic composition of arc lavas from Martinique, Lesser Antilles. *Earth and Planetary Science Letters*, 146: 303-314.
- Smith, T.E., Thirlwall, M., Holm, P.E. et Harris, M.J., 2004. Petrogenesis of orthopyroxene- and amphibole-bearing andesites, Mustique, Grenadine Islands, Lesser Antilles Arc: Isotope, trace element and physical constraints. *Island Arc*, 13(1): 73-94.
- Smith, T.E., Thirlwall, M.F. et Macpherson, C., 1996. Trace element and isotope geochemistry of the volcanic rocks of Bequia, Grenadine Islands, Lesser Antilles arc: A study of subduction enrichment and intra-crustal contamination. *Journal of Petrology*, 37(1): 117-143.
- Speed, R.C., Smith-Horowitz, P.L., Perch-Nielson, K.S., Saunders, J.B. et Sanfilippo, A.B., 1993. Southern Lesser Antilles Arc Platform: Pre-Late Miocene Stratigraphy, Structure, and Tectonic Evolution. Geological Society of America, 98 pp.
- Speed, R.C. et Walker, J.A., 1991. Oceanic-Crust of the Grenada Basin in the Southern Lesser Antilles Arc Platform. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 96(B3): 3835-3851.
- Speed, R.C., Westbrook, G.K., Mascle, A., Biju-Duval, B., Ladd, J., Saunders, J., Stein, S., Schoonmaker, J. et Moore, J.C., 1984. Lesser Antilles arc and adjacent terranes: Atlas 10. Regional Atlas Series: Marine Science International. Ocean Margin Drilling Program, Woods Hole, Massachusetts.
- Stalder, R., Foley, S.F., Brey, G.P. et Horn, I., 1998. Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900–1200°C and 3.0–5.7 GPa: new experimental data for garnet, clinopyroxene, and rutile, and implications for mantle metasomatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(10): 1781-1801.
- Stolz, A.J., Jochum, K.P., Spettel, B. et Hofmann, A.W., 1996. Fluid- and melt-related enrichment in the subarc mantle: Evidence from Nb/Ta variations in island-arc basalts. *Geology* 24(7): 587-590.
- Stracke, A., Bourdon, B. et McKenzie, D., 2006. Melt extraction in the Earth's mantle: Constraints from U–Th–Pa–Ra studies in oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 244(1-2): 97-112.

T

- Tatsumi, Y., Hamilton, D.L. et Nesbitt, R.W., 1986. Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: evidence from high-pressure experiments and natural rocks. *Journal of volcanology and geothermal research*, 29(1-4): 293-309.
- Tatsumi, Y. et Eggins, S.M., 1995. *Subduction Zone Magmatism.*, Cambridge, 211 pp.
- Taylor, S.R. et McLennan, S.M., 1981. The composition and evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks. *Society of London Philosophical Transactions*, 301: 381-399.
- Taylor, S.R. et McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental-crust. *Reviews of geophysics*, 33(2): 241-265.
- Tegner, C., Wilson, J.R. et Robins, B., 2005. Crustal assimilation in basalts and jotunite: Constraints from layered intrusions. *Lithos*, 83: 299-316.
- Thirlwall, M.F. et Graham, A.M., 1984. Evolution of High-Ca, High-Sr C-Series Basalts from Grenada, Lesser Antilles - the Effects of Intra-Crustal Contamination. *Journal of the Geological Society*, 141: 427-445.
- Thirlwall, M.F., Smith, T.E., Graham, A.M., Theodorou, N., Hollings, P., Davidson, J.P. et Arculus, R.J., 1994. High field strength element anomalies in arc lavas: source or process? *Journal of Petrology*, 35(3): 819-838.
- Thirlwall, M.F., Graham, A.M., Arculus, R.J., Harmon, R.S. et Macpherson, C.G., 1996. Resolution of the effects of crustal assimilation, sediment subduction, and fluid transport in island arc magmas: Pb-Sr-Nd-O isotope geochemistry of Grenada, Lesser Antilles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(23): 4785-4810.
- Thirlwall, M.F., 2000. Inter-laboratory and other errors in Pb isotope analyses investigated using a ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike. *Chemical Geology*, 163: 299-322.
- Tiepolo, M., Bottazzi, P., Foley, S.F., Oberti, R., Vannucci, R. et Zanetti, A., 2001. Fractionation of Nb and Ta from Zr and Hf at mantle depths: the role of Titanian Pargasite and Kaersutite. *Journal of Petrology*, 42(1): 221-232.
- Tiepolo, M., Vannucci, R., Oberti, R., Foley, S., Bottazzi, P. et Zanetti, A., 2000. Nb and Ta incorporation and fractionation in titanian pargasite and kaersutite: crystal-chemical constraints and implications for natural systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 176: 185-201.
- Turner, S., Hawkesworth, C., van Calsteren, P., Heath, E., Macdonald, R. et Black, S., 1996. U-series isotopes and destructive plate margin magma genesis in the Lesser Antilles. *Earth and Planetary Science Letters*, 142(1-2): 191-207.

Turner, S. et Foden, J., 2001. U, Th and Ra disequilibria, Sr, Nd and Pb isotope and trace element variations in Sunda arc lavas: predominance of a subducted sediment component *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(1): 43-57.

U - V

Van Soest, M.C., Hilton, D.R., Macpherson, C.G. et Matthey, D.P., 2002. Resolving sediment subduction and crustal contamination in the Lesser Antilles arc: a combined He-O-Sr Isotope approach. *Journal of Petrology*, 43(1): 143-170.

Vannucci, R., Tiepolo, M., Defant, M.J. et Kepezhinskas, P., 2007. The metasomatic record in the shallow peridotite mantle beneath Grenada (Lesser Antilles arc). *Lithos*, 99(1-2): 25-44.

Vidal, P., Le Guen De Kerneizon, M., Maury, R., Dupré, B. et White, W.M., 1991. Large role of sediments in the genesis of some Lesser Antilles andesites and dacites (Soufrière, St Lucia): isotopic constraints. *Bulletin de la Société géologique de France*, 162(6): 993-1002.

Vogt, P.R., 1973. Subduction and Aseismic Ridges. *Nature*, 241(5386): 189-191.

W

Wadge, G., 1984. Comparison of Volcanic Production-Rates and Subduction Rates in the Lesser Antilles and Central America. *Geology*, 12(9): 555-558.

Wadge, G. et Shepherd, J.B., 1984. Segmentation of the Lesser Antilles Subduction Zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 71(2): 297-304.

Walter, M.J., 1998. Melting of Garnet Peridotite and the Origin of Komatiite and Depleted Lithosphere. *Journal of Petrology*, 39(1): 29-60.

Weill, D.F. et Drake, M.J., 1973. Europium Anomaly in Plagioclase Feldspar: Experimental Results and Semiquantitative Model. *Science*, 180: 1059 - 1060.

Westbrook, G.K., 1975. Structure of Crust and Upper Mantle in Region of Barbados and Lesser-Antilles. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 43(1): 201-242.

Westbrook, G.K., 1982. The Barbados Ridge Complex: tectonics of a mature forearc system. *Geological society of London, Special Publication*, 10: 275-290.

Westbrook, G.K., Ladd, J.W., Buhl, P., Bangs, N. et Tiley, G.J., 1988. Cross-Section of an Accretionary Wedge - Barbados Ridge Complex. *Geology*, 16(7): 631-635.

Westbrook, G.K., Mascle, A. et Biju-Duval, B., 1984. Geophysics of the structure of Lesser Antilles Forearc. In: B. Biju-Duval and J.C. Moore (Editors), *Initial Reports of the*

- Deep Sea Drilling Program 78A. U.S. Government Printing Office, Washington, pp. 23-28.
- Westercamp, D., 1976. Pétrologie de la dacite à grenat de Gros Ilet, Martinique, Petites Antilles françaises. Bulletin du B.R.G.M., Section IV (n°4): 253-265.
- Westercamp, D., 1979. Diversité, contrôle structural et origines du volcanisme récent dans l'arc insulaire des Petites Antilles. Bulletin du B.R.G.M., Section IV(n° 3/4): 211-226.
- Westercamp, D., Andreieff, P., Bouysse, P., Cottez, S. et Battistini, R., 1989. Martinique. In: BRGM (Editor), Carte géologique à 1/50 000.
- Westercamp, D. et Mervoyer, B., 1976. Les séries volcaniques de la Martinique et de la Guadeloupe. Bulletin du B.R.G.M., Section IV (n°4): 229-242.
- Westercamp, D. et Tomblin, J.F., 1979. Le volcanisme récent et les éruptions historiques dans la partie centrale de l'arc insulaire des Petites Antilles. Bulletin du B.R.G.M., Section IV(n° 3/4): 293-319.
- Westercamp, D. et Traineau, H., 1983. La Montagne Pelée, Martinique. In: BRGM (Editor), Carte géologique 1/20 000.
- White, W.M. et Dupré, B., 1986. Sediment Subduction and Magma Genesis in the Lesser Antilles - Isotopic and Trace-Element Constraints. Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets, 91(B6): 5927-5941.
- White, W.M., Dupré, B. et Vidal, P., 1985. Isotope and Trace-Element Geochemistry of Sediments from the Barbados Ridge Demerara Plain Region, Atlantic-Ocean. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 49(9): 1875-1886.
- White, W.M., Albarede, F. et Telouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. Chemical Geology, 167(3-4): 257-270.
- White, W.M., 2005. Geochemistry. John Hopkins University Press, Cornell, 721 pp.
- Woodhead, J.D., Hergt, J.M., Davidson, J.P. et Eggins, S.M., 2001. Hafnium isotope evidence for 'conservative' element mobility during subduction zone processes. Earth and Planetary Science Letters, 192(3): 331-346.

X – Y - Z

- Yokoyama, T., Kuritania, T., Kobayashia, K. et Nakamura, E., 2006. Geochemical evolution of a shallow magma plumbing system during the last 500 years, Miyakejima volcano, Japan: Constraints from ^{238}U – ^{230}Th – ^{226}Ra systematics. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 70(11): 2885-2901.

ANNEXE 1

SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Les sigles et abréviations utilisées dans ce manuscrit sont listés ci-dessous.

Sigles

MORB = Mid-Ocean Ridge Basalts
OIB = Ocean Island Basalts
NHRL = Northern Hemisphere Reference Line
LILE = Large Ion Lithophile Element
HFSE = High Field Strength Element
REE = Rare Earth Element
AFC = Assimilation Fractional Crystallization

Abréviations des noms de minéraux

Ol = Olivine
Cpx = Clinopyroxène
Opx = Orthopyroxène
Bt = Biotite
Cord = Cordiérite
Gt = Grenat
Pl = Plagioclase
Sp = Spinelle
Hb = Hornblende
Amph = Amphibole
Qz = Quartz

Abréviations des types de roches

Bas = Basalte
BA = Basalte andésitique
And = Andésite
Dac = Dacite
Rhy = Rhyolite

ANNEXE 2
DUPLIQUE, REPLIQUE ET RERUN

	BR Ref	IAR		04MT07		06MT18		06MT18		06MT18		06MT19		06MT22		06MT22	
		IAR	% diff	Dup	Dup	% diff	Dup	% diff	Dup	% diff	Dup	% diff	Dup	% diff	Dup	% diff	Dup
Li	14.9	4.69	4.83	2.93	27.3	28.8	5.49	8.75	8.5	-2.86	24.3	24.4	0.41	8.61	8.59	-0.23	
Rb	48.7	3.9	3.92	0.51	38.7	40.2	3.88	30.7	31.3	1.95	54.9	55.3	0.73	0.668	0.642	-3.89	
Sr	1364	178	184	3.37	334	346	3.59	323	341	5.57	219	225	2.74	267	267	0.00	
Y	31.5	21.4	21.9	2.34	15.9	16.5	3.77	20.2	20.9	3.47	28.8	28.4	-1.39	29.5	29.5	0.00	
Zr	283	36.2	34.6	-4.42	48.1	48.6	1.04	92	100	8.70	100	99.5	-0.50	78.4	77.3	-1.40	
Nb	119.3	0.61	0.583	-4.43	3.1	3.22	3.87	2.49	2.77	11.24	2.37	2.37	0.00	2.28	2.25	-1.32	
Cs	0.82	0.148	0.147	-0.68	1.45	1.48	2.07	7.25	7.22	-0.41	1.63	1.65	1.23	0.022	0.0239	8.64	
Ba	1082	56.9	58.7	3.16	262	277	5.73	167	170	1.80	257	259	0.78	64.8	63.7	-1.70	
La	82.1	2.45	2.49	1.63	14.6	15.7	7.53	9.56	9.89	3.45	12.8	12.7	-0.78	6.76	6.68	-1.18	
Ce	152.2	5.85	5.64	-3.59	27.5	28.6	4.00	20	21.7	8.50	25.3	25.1	-0.79	16.5	16.3	-1.21	
Pr	17.36	1.04	1.08	3.85	3.39	3.46	2.06	2.77	2.77	0.00	3.62	3.72	2.76	2.48	2.45	-1.21	
Nd	66.1	5.5	5.74	4.36	13.2	13.3	0.76	11.8	11.6	-1.69	15.7	15.7	0.00	11.8	11.6	-1.69	
Sm	12.11	1.9	1.93	1.58	2.74	2.74	0.00	2.7	2.75	1.85	3.91	3.83	-2.05	3.44	3.38	-1.74	
Eu	3.58	0.695	0.708	1.87	0.824	0.836	1.46	0.922	0.904	-1.95	1.03	1.02	-0.97	1.07	1.06	-0.93	
Gd	9.57	2.66	2.66	0.00	2.65	2.7	1.89	2.86	2.81	-1.75	4.11	4.03	-1.95	3.97	3.98	0.25	
Tb	1.29	0.47	0.456	-2.98	0.407	0.408	0.25	0.462	0.453	-1.95	0.694	0.679	-2.16	0.662	0.658	-0.60	
Dy	6.3	3.05	3.16	3.61	2.38	2.48	4.20	2.96	2.97	0.34	4.25	4.19	-1.41	4.34	4.37	0.69	
Ho	1.087	0.692	0.701	1.30	0.508	0.511	0.59	0.651	0.636	-2.30	0.917	0.918	0.11	0.96	0.951	-0.94	
Er	2.59	2.03	2.09	2.96	1.47	1.49	1.36	1.96	1.95	-0.51	2.65	2.64	-0.38	2.83	2.88	1.77	
Yb	1.806	1.82	1.91	4.95	1.4	1.4	0.00	2.02	2	-0.99	2.51	2.51	0.00	2.64	2.61	-1.14	
Lu	0.251	0.287	0.288	0.35	0.223	0.218	-2.24	0.337	0.33	-2.08	0.389	0.377	-3.08	0.415	0.406	-2.17	
Hf	5.62	1.04	1.03	-0.96	1.39	1.32	-5.04	2.35	2.32	-1.28	2.69	2.7	0.37	2.15	2.14	-0.47	
Ta	5.79	0.046	0.0432	-6.09	0.219	0.216	-1.37	0.179	0.181	1.12	0.173	0.174	0.58	0.143	0.138	-3.50	
Pb	4.77	1.34	1.41	5.22	7.04	6.9	-1.99	4.2	4.11	-2.14	7.11	7.01	-1.41	2.79	2.65	-5.02	
Th	10.87	0.269	0.259	-3.72	4.31	4.28	-0.70	2.24	2.24	0.00	4.46	4.56	2.24	1.33	1.32	-0.75	
U	2.46	0.091	0.0934	2.64	1.05	1.05	0.00	0.557	0.566	1.62	1.24	1.23	-0.81	0.382	0.374	-2.09	

Tableau I: Résultats sur les dupliqués de chimie et comparaison entre deux mesures effectuées sur le même échantillon.

	BR Ref	06MT29	06MT29 Dup	% diff	06MT30	06MT30 Dup	% diff	06MT40	06MT40 Dup	% diff	06MT46	06MT46 Dup	% diff
Li	14.9	9.8	9.98	1.84	7.16	7.33	2.37	15.5	14.7	-5.16	9.05	9.17	1.33
Rb	48.7	31.6	33.1	4.75	1.77	2.06	16.38	10.8	10.4	-3.70	21.2	20.6	-2.83
Sr	1364	236	242	2.54	243	249	2.47	304	291	-4.28	313	313	0.00
Y	31.5	23.4	23.2	-0.85	24.3	24.4	0.41	25.4	24	-5.51	20.5	20.2	-1.46
Zr	283	29	29.3	1.03	86.2	80.2	-6.96	82	75.8	-7.56	96.9	95	-1.96
Nb	119.3	2.81	2.79	-0.71	2.44	2.23	-8.61	2.86	2.49	-12.94	2.71	2.74	1.11
Cs	0.82	0.727	0.729	0.28	0.201	0.198	-1.49	0.0884	0.0882	-0.23	0.811	0.798	-1.60
Ba	1082	230	235	2.17	103	101	-1.94	209	203	-2.87	150	151	0.67
La	82.1	9.87	10	1.32	9.43	9.24	-2.01	11.3	10.6	-6.19	9.37	9.39	0.21
Ce	152.2	22.2	22.6	1.80	21.4	20.2	-5.61	22	20.7	-5.91	20.8	21.5	3.37
Pr	17.36	2.83	2.91	2.83	2.75	2.74	-0.36	2.75	2.73	-0.73	2.58	2.6	0.78
Nd	66.1	12.1	12.1	0.00	11.5	11.4	-0.87	11.2	10.9	-2.68	11.1	11	-0.90
Sm	12.11	3.12	3.12	0.00	2.98	2.87	-3.69	2.52	2.48	-1.59	2.61	2.68	2.68
Eu	3.58	0.861	0.83	-3.60	0.861	0.851	-1.16	0.869	0.831	-4.37	0.868	0.851	-1.96
Gd	9.57	3.4	3.29	-3.24	3.22	3.25	0.93	2.65	2.67	0.75	2.66	2.72	2.26
Tb	1.29	0.553	0.563	1.81	0.54	0.538	-0.37	0.441	0.426	-3.40	0.454	0.452	-0.44
Dy	6.3	3.63	3.65	0.55	3.56	3.5	-1.69	2.78	2.8	0.72	2.87	2.82	-1.74
Ho	1.087	0.754	0.736	-2.39	0.764	0.755	-1.18	0.618	0.621	0.49	0.621	0.634	2.09
Er	2.59	2.18	2.14	-1.83	2.29	2.25	-1.75	1.93	1.92	-0.52	1.91	1.91	0.00
Yb	1.806	2.01	2.01	0.00	2.12	2.12	0.00	1.94	1.92	-1.03	1.99	1.91	-4.02
Lu	0.251	0.302	0.306	1.32	0.331	0.334	0.91	0.326	0.325	-0.31	0.327	0.33	0.92
Hf	5.62	0.934	0.969	3.75	2.27	2.24	-1.32	2.16	2.11	-2.31	2.22	2.23	0.45
Ta	5.79	0.191	0.194	1.57	0.176	0.168	-4.55	0.205	0.194	-5.37	0.184	0.18	-2.17
Pb	4.77	4.5	4.37	-2.89	5.48	5.83	6.39	5.04	5.24	3.97	4.1	4.12	0.49
Th	10.87	3.09	3.11	0.65	3.83	3.88	1.31	2.75	2.79	1.45	2.08	2.1	0.96
U	2.46	0.609	0.605	-0.66	1.03	1.03	0.00	0.195	0.187	-4.10	0.549	0.541	-1.46

Tableau 1 (Suite)

	BR Ref	06MT55	06MT55 Dup	% diff	06MT61	06MT61 Dup	% diff	06MT73	06MT73 Dup	% diff	07MT83	07MT83 Dup	% diff
Li	14.9	10.4	10.6	1.92	6.95	7.29	4.89	5	4.97	-0.60	9.04	8.98	-0.66
Rb	48.7	22.2	22.6	1.80	13.7	13.7	0.00	20.3	20.1	-0.99	22.8	22.6	-0.88
Sr	1364	281	291	3.56	445	460	3.37	158	157	-0.63	176	176	0.00
Y	31.5	33.6	33.6	0.00	25.1	25.4	1.20	48.7	48	-1.44	112	112	0.00
Zr	283	95.6	95.6	0.00	55.4	57.1	3.07	159	156	-1.89	211	208	-1.42
Nb	119.3	2.34	2.31	-1.28	1.26	1.3	3.17	4.08	4.06	-0.49	3.69	3.65	-1.08
Cs	0.82	0.91	0.879	-3.41	0.503	0.504	0.20	0.168	0.166	-1.19	0.327	0.314	-3.98
Ba	1082	205	206	0.49	129	127	-1.55	186	180	-3.23	318	309	-2.83
La	82.1	8.72	8.68	-0.46	5.7	5.59	-1.93	10.6	10.2	-3.77	28.7	28.3	-1.39
Ce	152.2	19.7	19.6	-0.51	11.7	11.8	0.85	27.3	26.5	-2.93	78.2	75.2	-3.84
Pr	17.36	2.76	2.76	0.00	1.65	1.65	0.00	3.88	3.74	-3.61	13.1	12.9	-1.53
Nd	66.1	12.3	12.4	0.81	7.82	7.74	-1.02	18.2	18.4	1.10	63.2	61.7	-2.37
Sm	12.11	3.35	3.37	0.60	2.19	2.21	0.91	5.44	5.31	-2.39	18.1	17.7	-2.21
Eu	3.58	1.02	1.01	-0.98	0.757	0.745	-1.59	1.58	1.56	-1.27	3.86	3.84	-0.52
Gd	9.57	3.91	3.87	-1.02	2.63	2.58	-1.90	6.36	6.4	0.63	18.6	18.3	-1.61
Tb	1.29	0.67	0.664	-0.90	0.446	0.437	-2.02	1.11	1.13	1.80	2.97	2.92	-1.68
Dy	6.3	4.28	4.29	0.23	2.9	2.89	-0.34	7.16	7.12	-0.56	18	17.6	-2.22
Ho	1.087	0.975	0.973	-0.21	0.664	0.647	-2.56	1.62	1.59	-1.85	3.71	3.63	-2.16
Er	2.59	2.9	2.93	1.03	2	1.97	-1.50	4.89	4.8	-1.84	10.6	10.4	-1.89
Yb	1.806	2.94	2.92	-0.68	1.86	1.84	-1.08	4.87	4.89	0.41	10.4	10.3	-0.96
Lu	0.251	0.466	0.473	1.50	0.309	0.301	-2.59	0.748	0.752	0.53	1.61	1.58	-1.86
Hf	5.62	2.35	2.26	-3.83	1.43	1.43	0.00	4.12	3.98	-3.40	5.33	5.21	-2.25
Ta	5.79	0.153	0.152	-0.65	0.079	0.0832	5.32	0.247	0.243	-1.62	0.257	0.251	-2.33
Pb	4.77	4.39	4.53	3.19	3.88	3.93	1.29	8.02	7.83	-2.37	5.88	5.27	-10.37
Th	10.87	1.94	1.96	1.03	0.852	0.89	4.46	2.36	2.35	-0.42	2.82	2.79	-1.06
U	2.46	0.554	0.561	1.26	0.329	0.346	5.17	0.758	0.772	1.85	1.64	1.61	-1.83

Tableau 1 (Suite)

	07MT92		07MT92 % diff		07MT99		07MT99 % diff		07MT118		07MT118 % diff		07MT123		07MT123 % diff	
	BR Ref	Dup			Dup				Dup				Dup			
Li	14.9	21.9	22	0.46	25.5	25.6	0.39	19.2	19.4	22.4	22.6	0.89				
Rb	48.7	68.6	69.3	1.02	59.2	59.9	1.18	53.5	52.6	34.8	34.9	0.29				
Sr	1364	212	213	0.47	216	221	2.31	229	225	242	250	3.31				
Y	31.5	21.9	22.1	0.91	27.7	28.3	2.17	26.7	26.1	72.3	72.9	0.83				
Zr	283	109	110	0.92	96.7	97.3	0.62	89.4	87.4	83.2	78	-6.25				
Nb	119.3	3.53	3.54	0.28	2.21	2.21	0.00	2.22	2.16	7.48	7.46	-0.27				
Cs	0.82	5.02	4.98	-0.80	1.88	1.92	2.13	2.56	2.58	0.435	0.442	1.61				
Ba	1082	256	254	-0.78	232	233	0.43	202	203	282	289	2.48				
La	82.1	15.7	15.6	-0.64	9.16	9.33	1.86	9.47	9.43	23.5	24	2.13				
Ce	152.2	32.6	32.5	-0.31	20.4	20.6	0.98	21	21.1	38.3	37	-3.39				
Pr	17.36	3.99	3.99	0.00	2.79	2.82	1.08	2.84	2.83	5.35	5.54	3.55				
Nd	66.1	15.5	15.2	-1.94	12.3	12.4	0.81	12	11.9	21.6	22.4	3.70				
Sm	12.11	3.39	3.32	-2.06	3.28	3.28	0.00	3.05	2.99	4.71	4.89	3.82				
Eu	3.58	0.806	0.791	-1.86	0.887	0.861	-2.93	0.801	0.797	1.35	1.38	2.22				
Gd	9.57	3.34	3.32	-0.60	3.79	3.8	0.26	3.43	3.46	6.33	6.47	2.21				
Tb	1.29	0.532	0.526	-1.13	0.613	0.625	1.96	0.574	0.571	0.918	0.944	2.83				
Dy	6.3	3.31	3.28	-0.91	4.01	4.09	2.00	3.75	3.71	5.61	5.69	1.43				
Ho	1.087	0.713	0.7	-1.82	0.888	0.897	1.01	0.827	0.822	1.29	1.34	3.88				
Er	2.59	2.06	2.03	-1.46	2.61	2.69	3.07	2.48	2.49	3.5	3.65	4.29				
Yb	1.806	1.91	1.87	-2.09	2.44	2.47	1.23	2.39	2.39	1.96	2.05	4.59				
Lu	0.251	0.292	0.287	-1.71	0.378	0.391	3.44	0.382	0.382	0.307	0.319	3.91				
Hf	5.62	2.77	2.71	-2.17	2.71	2.73	0.74	2.51	2.49	2.16	2.19	1.39				
Ta	5.79	0.243	0.239	-1.65	0.166	0.167	0.60	0.167	0.169	0.524	0.525	0.19				
Pb	4.77	9.14	9.01	-1.42	7.93	7.92	-0.13	5.66	5.61	6.32	6.39	1.11				
Th	10.87	8.35	8.24	-1.32	4.06	4.18	2.96	4.2	4.23	6.03	6.12	1.49				
U	2.46	2.13	2.09	-1.88	1.13	1.13	0.00	1.12	1.12	1.14	1.13	-0.88				

Tableau 1 (Suite)

BR Ref	04MT07	04MT07 Rep	% diff	06MT08	06MT08 Rep	% diff	06MT18	06MT18 Rep	% diff	06MT20	06MT20 Rep	% diff	06MT34	06MT34 Rep	% diff
Li	14.9	28.8	-1.39	21.6	21.4	-0.93	8.5	8.69	2.24	12.4	12.7	2.42	4.84	4.82	-0.41
Rb	48.7	40.2	0.25	80.5	82.2	2.11	31.3	30.6	-2.24	40.1	41.2	2.74	13.5	13.9	2.96
Sr	1364	344	-0.58	168	171	1.79	341	330	-3.23	222	228	2.70	245	253	3.27
Y	31.5	16.5	0.00	34.9	35.1	0.57	20.9	20.3	-2.87	23.7	24.3	2.53	33.6	34.5	2.68
Zr	283	48.6	-1.65	142	143	0.70	100	99.4	-0.60	91.3	91.6	0.33	81.7	83.7	2.45
Nb	119.3	3.22	0.62	3.22	3.27	1.55	2.77	2.72	-1.81	2.34	2.34	0.00	2.19	2.28	4.11
Cs	0.82	1.48	-2.03	3.1	3.13	0.97	7.22	7.18	-0.55	1.85	1.83	-1.08	0.587	0.583	-0.68
Ba	1082	277	-2.17	297	299	0.67	170	169	-0.59	233	229	-1.72	109	109	0.00
La	82.1	15.7	-2.55	13.6	13.7	0.74	9.89	10.2	3.13	9.2	9.18	-0.22	9.44	9.53	0.95
Ce	152.2	28.6	-0.70	29.6	30.1	1.69	21.7	21.5	-0.92	20.6	20.7	0.49	15	15.2	1.33
Pr	17.36	3.46	0.29	4.04	4.01	-0.74	2.77	2.7	-2.53	2.67	2.63	-1.50	2.99	2.91	-2.68
Nd	66.1	13.3	3.01	17.6	17.7	0.57	11.6	11.7	0.86	11.2	11	-1.79	13.5	13.4	-0.74
Sm	12.11	2.74	-0.36	4.61	4.65	0.87	2.75	2.8	1.82	2.85	2.86	0.35	3.69	3.69	0.00
Eu	3.58	0.836	-0.48	1.1	1.09	-0.91	0.904	0.939	3.87	0.792	0.807	1.89	1.2	1.24	3.33
Gd	9.57	2.7	-3.70	5.11	5.18	1.37	2.81	2.82	0.36	3.13	3.1	-0.96	4.49	4.49	0.00
Tb	1.29	0.408	-0.25	0.89	0.891	0.11	0.453	0.466	2.87	0.55	0.546	-0.73	0.764	0.75	-1.83
Dy	6.3	2.48	-2.42	5.58	5.58	0.00	2.97	2.99	0.67	3.45	3.48	0.87	4.88	4.86	-0.41
Ho	1.087	0.511	-1.37	1.21	1.2	-0.83	0.636	0.656	3.14	0.771	0.761	-1.30	1.08	1.08	0.00
Er	2.59	1.49	-1.34	3.53	3.49	-1.13	1.95	1.98	1.54	2.26	2.24	-0.88	3.05	3.16	3.61
Yb	1.806	1.4	-0.71	3.31	3.21	-3.02	2	2.07	3.50	2.24	2.22	-0.89	2.85	2.84	-0.35
Lu	0.251	0.218	3.67	0.502	0.493	-1.79	0.33	0.329	-0.30	0.342	0.348	1.75	0.458	0.459	0.22
Hf	5.62	1.32	-0.76	3.96	3.92	-1.01	2.32	2.4	3.45	2.42	2.43	0.41	2.11	2.12	0.47
Ta	5.79	0.216	1.85	0.251	0.238	-5.18	0.181	0.182	0.55	0.166	0.171	3.01	0.147	0.144	-2.04
Pb	4.77	6.9	-1.45	6.91	6.62	-4.20	4.11	4.15	0.97	5.69	5.84	2.64	2.49	2.48	-0.40
Th	10.87	4.28	1.40	6.39	6.36	-0.47	2.24	2.23	-0.45	3.33	3.57	7.21	1.24	1.24	0.00
U	2.46	1.05	1.90	1.87	1.76	-5.88	0.566	0.554	-2.12	0.885	0.92	3.95	0.471	0.47	-0.21

Tableau 2: Résultats sur les répliqués et comparaison entre deux mesures effectuées sur la même solution mère.

	BR Ref	06MT45	06MT45	% diff	06MT66	06MT66	% diff	07MT83	07MT83	% diff	07MT90	07MT90	% diff
		Rep	Rep		Rep	Rep		Rep	Rep		Rep	Rep	
Li	14.9	25.5	23.8	-6.67	17.6	17.2	-2.27	9.04	8.97	-0.77	12.6	12.8	1.59
Rb	48.7	30.1	31.1	3.32	23.1	23.5	1.73	22.8	23	0.88	69.6	70.2	0.86
Sr	1364	277	282	1.81	155	163	5.16	176	179	1.70	170	171	0.59
Y	31.5	16.6	17.4	4.82	42.3	42.2	-0.24	112	114	1.79	15.7	15.8	0.64
Zr	283	69.7	69.1	-0.86	216	218	0.93	211	215	1.90	68.7	68.4	-0.44
Nb	119.3	3.07	3.14	2.28	4.07	4.1	0.74	3.69	3.76	1.90	2.06	2.04	-0.97
Cs	0.82	0.59	0.61	3.39	0.305	0.301	-1.31	0.327	0.322	-1.53	2.87	2.86	-0.35
Ba	1082	232	234	0.86	315	315	0.00	318	317	-0.31	234	235	0.43
La	82.1	11.6	11.6	0.00	12.6	12.8	1.59	28.7	28.9	0.70	10.5	10.6	0.95
Ce	152.2	23	23.6	2.61	32.2	31.6	-1.86	78.2	78.8	0.77	22.5	22.5	0.00
Pr	17.36	3.01	3.04	1.00	4.63	4.59	-0.86	13.1	13.1	0.00	2.75	2.77	0.73
Nd	66.1	12.2	12.3	0.82	21.8	21.6	-0.92	63.2	63.4	0.32	10.7	10.8	0.93
Sm	12.11	2.59	2.66	2.70	5.85	5.81	-0.68	18.1	17.9	-1.10	2.48	2.46	-0.81
Eu	3.58	0.856	0.916	7.01	1.48	1.46	-1.35	3.86	3.88	0.52	0.733	0.743	1.36
Gd	9.57	2.59	2.53	-2.32	6.1	6.01	-1.48	18.6	18.7	0.54	2.59	2.59	0.00
Tb	1.29	0.404	0.406	0.50	1.01	0.999	-1.09	2.97	2.99	0.67	0.419	0.422	0.72
Dy	6.3	2.44	2.45	0.41	6.17	6.28	1.78	18	18	0.00	2.7	2.72	0.74
Ho	1.087	0.546	0.527	-3.48	1.33	1.33	0.00	3.71	3.72	0.27	0.587	0.593	1.02
Er	2.59	1.53	1.54	0.65	3.95	3.93	-0.51	10.6	10.6	0.00	1.76	1.77	0.57
Yb	1.806	1.63	1.66	1.84	3.81	3.75	-1.57	10.4	10.5	0.96	1.71	1.7	-0.58
Lu	0.251	0.258	0.252	-2.33	0.592	0.584	-1.35	1.61	1.63	1.24	0.267	0.263	-1.50
Hf	5.62	1.79	1.88	5.03	5.32	5.24	-1.50	5.33	5.34	0.19	2.01	2.01	0.00
Ta	5.79	0.228	0.224	-1.75	0.261	0.258	-1.15	0.257	0.26	1.17	0.161	0.159	-1.24
Pb	4.77	5.15	5.23	1.55	4.64	4.4	-5.17	5.88	5.91	0.51	7.31	7.26	-0.68
Th	10.87	2.92	2.96	1.37	2.7	2.77	2.59	2.82	2.86	1.42	5.61	5.59	-0.36
U	2.46	0.624	0.642	2.88	1.18	1.17	-0.85	1.64	1.65	0.61	1.47	1.48	0.68

Tableau 2 (Suite)

BR Ref	07MT99		07MT106		07MT113		07MT123	
	07MT99 Rep	% diff	07MT106 Rep	% diff	07MT113 Rep	% diff	07MT123 Rep	% diff
Li	25.5	0.00	6.32	0.95	13.5	0.74	22.4	0.89
Rb	59.2	0.00	9.98	-1.20	14.3	1.40	34.8	-1.15
Sr	216	-0.93	262	-1.91	209	0.00	242	2.07
Y	27.7	0.00	22.6	-0.44	27.3	0.37	72.3	-2.90
Zr	96.7	0.41	63.2	-0.47	104	0.96	83.2	-7.09
Nb	2.21	0.90	1.9	-2.11	1.71	0.00	7.48	-0.80
Cs	1.88	-0.53	0.141	1.42	0.178	-1.69	0.435	-0.46
Ba	232	-1.72	80.7	-0.12	208	0.00	282	-0.71
La	9.16	-1.75	4.95	0.40	6.39	0.47	23.5	0.43
Ce	20.4	0.00	12.4	0.00	16.4	0.00	38.3	-4.18
Pr	2.79	0.00	1.91	-0.52	2.49	0.80	5.35	2.62
Nd	12.3	-2.44	9.14	-1.31	11.8	-0.85	21.6	1.39
Sm	3.28	-1.83	2.58	-0.39	3.31	-1.51	4.71	0.21
Eu	0.887	-1.69	0.884	3.39	1.05	0.95	1.35	0.74
Gd	3.79	-3.17	3.06	0.98	3.72	0.00	6.33	-0.47
Tb	0.613	0.82	0.523	0.00	0.61	0.33	0.918	0.76
Dy	4.01	-0.25	3.4	0.59	3.97	1.26	5.61	0.18
Ho	0.888	-1.69	0.745	0.67	0.871	0.34	1.29	0.78
Er	2.61	-1.53	2.26	-1.33	2.6	1.54	3.5	0.57
Yb	2.44	-0.41	2.2	-0.45	2.63	-0.76	1.96	0.00
Lu	0.378	0.00	0.348	-2.59	0.425	-0.47	0.307	0.65
Hf	2.71	-0.37	1.69	-1.18	2.6	0.00	2.16	-0.46
Ta	0.166	0.60	0.119	-0.84	0.115	0.00	0.524	-1.34
Pb	7.93	0.88	1.75	0.00	5.64	0.18	6.32	-3.16
Th	4.06	1.48	0.886	2.37	1.35	0.00	6.03	0.17
U	1.13	0.88	0.298	1.34	0.667	-0.90	1.14	0.88

Tableau 2 (Suite)

BR Ref	06MT04	06MT04 Bis	% diff	06MT16	06MT16 Bis	% diff	06MT23	06MT23 Bis	% diff	06MT35	06MT35 Bis	% diff	06MT56	06MT56 Bis	% diff
Li	14.9	28.3	27.6	-2.47	23.4	23.2	-0.85	8.79	8.79	0.00	7.82	7.79	13.7	13.8	0.73
Rb	48.7	62.8	64.1	2.07	41.4	42.1	1.69	13.3	13.7	3.01	7.46	7.66	16.3	16.8	3.07
Sr	1364	208	213	2.40	227	235	3.52	275	286	4.00	281	293	430	435	1.16
Y	31.5	26.6	26.8	0.75	258	260	0.78	26.3	26.6	1.14	23.4	23.6	20.4	20.9	2.45
Zr	283	112	114	1.79	79.5	81.2	2.14	75.3	79	4.91	57	57.4	55.7	57.8	3.77
Nb	119.3	2.61	2.66	1.92	1.9	1.89	-0.53	2.38	2.36	-0.84	1.66	1.69	1.63	1.67	2.45
Cs	0.82	2.81	2.79	-0.71	1.27	1.28	0.79	0.343	0.361	5.25	0.177	0.176	0.65	0.649	-0.15
Ba	1082	260	259	-0.38	195	194	-0.51	98.7	99.1	0.41	76.9	75.3	170	168	-1.18
La	82.1	11.8	11.7	-0.85	72.5	73.6	1.52	5.58	5.61	0.54	4.6	4.58	6.8	6.71	-1.32
Ce	152.2	26.1	26.1	0.00	25.3	25.4	0.40	14.2	14.2	0.00	11	10.9	13.8	14	1.45
Pr	17.36	3.46	3.39	-2.02	25.2	25.1	-0.40	2.03	2.04	0.49	1.73	1.72	2.2	2.22	0.91
Nd	66.1	14.4	14.4	0.00	111	112	0.90	9.65	9.59	-0.62	8.65	8.45	9.8	9.77	-0.31
Sm	12.11	3.61	3.72	3.05	30.6	30	-1.96	2.79	2.79	0.00	2.61	2.57	2.58	2.64	2.33
Eu	3.58	0.929	0.923	-0.65	9.77	9.63	-1.43	0.994	0.999	0.50	0.94	0.93	0.758	0.774	2.11
Gd	9.57	3.91	3.92	0.26	34.5	33.7	-2.32	3.29	3.26	-0.91	3.07	3.06	2.8	2.79	-0.36
Tb	1.29	0.654	0.659	0.76	5.78	5.78	0.00	0.556	0.579	4.14	0.537	0.518	0.476	0.47	-1.26
Dy	6.3	4.19	4.12	-1.67	35.3	34.7	-1.70	3.82	3.79	-0.79	3.48	3.41	3.12	3.14	0.64
Ho	1.087	0.897	0.919	2.45	7.25	7.22	-0.41	0.835	0.837	0.24	0.751	0.738	0.683	0.689	0.88
Er	2.59	2.6	2.64	1.54	20.5	19.7	-3.90	2.5	2.51	0.40	2.22	2.2	1.98	2.01	1.52
Yb	1.806	2.53	2.5	-1.19	17.9	17.2	-3.91	2.5	2.46	-1.60	2.15	2.13	1.96	1.91	-2.55
Lu	0.251	0.387	0.407	5.17	2.78	2.69	-3.24	0.391	0.393	0.51	0.327	0.333	0.303	0.317	4.62
Hf	5.62	3.1	3.15	1.61	2.26	2.21	-2.21	1.88	1.84	-2.13	1.51	1.44	1.6	1.63	1.87
Ta	5.79	0.2	0.199	-0.50	0.185	0.185	0.00	0.144	0.137	-4.86	0.101	0.101	0.117	0.125	6.84
Pb	4.77	8.71	8.9	2.18	5.16	5.16	0.00	2.54	2.55	0.39	1.9	1.83	4.96	5.06	2.02
Th	10.87	5.46	5.69	4.21	3.32	3.24	-2.41	1.01	1.02	0.99	0.817	0.831	1.57	1.53	-2.55
U	2.46	1.43	1.49	4.20	0.936	0.884	-5.56	0.337	0.33	-2.08	0.249	0.259	0.474	0.446	-5.91

Tableau 3: Résultats et comparaison de deux mesures effectuées sur une même solution fille.

	BR Ref	07MT78		07MT118		07MT118		07MT118		07MT123		07MT123	
		Bis		Bis		Dup	Dup Bis	% diff		Bis		% diff	
Li	14.9	5.34	5.5	3.00	19.2	19.2	19.4	19.1	-1.55	22.4	22.8	1.79	
Rb	48.7	2.52	2.51	-0.40	53.5	54	52.6	53.2	1.14	34.8	35	0.57	
Sr	1364	377	378	0.27	229	229	225	227	0.89	242	243	0.41	
Y	31.5	16.9	16.8	-0.59	26.7	26.5	26.1	26.2	0.38	72.3	72.6	0.41	
Zr	283	52.5	52.5	0.00	89.4	89	87.4	88.1	0.80	83.2	83.6	0.48	
Nb	119.3	1.24	1.23	-0.81	2.22	2.22	2.16	2.18	0.93	7.48	7.51	0.40	
Cs	0.82	0.0513	0.0519	1.17	2.56	2.57	2.58	2.58	0.00	0.435	0.428	-1.61	
Ba	1082	107	108	0.93	202	202	203	203	0.00	282	282	0.00	
La	82.1	4.46	4.46	0.00	9.47	9.55	9.43	9.55	1.27	23.5	23.5	0.00	
Ce	152.2	10.9	10.9	0.00	21	20.9	21.1	21.1	0.00	38.3	37.9	-1.04	
Pr	17.36	1.67	1.66	-0.60	2.84	2.82	2.83	2.85	0.71	5.35	5.38	0.56	
Nd	66.1	7.78	7.84	0.77	12	11.9	11.9	12.1	1.68	21.6	21.7	0.46	
Sm	12.11	2.14	2.06	-3.74	3.05	3	2.99	3.13	4.68	4.71	4.71	0.00	
Eu	3.58	0.733	0.757	3.27	0.801	0.787	0.797	0.784	-1.63	1.35	1.35	0.00	
Gd	9.57	2.35	2.35	0.00	3.43	3.45	3.46	3.51	1.45	6.33	6.24	-1.42	
Tb	1.29	0.388	0.391	0.77	0.574	0.567	0.571	0.584	2.28	0.918	0.913	-0.54	
Dy	6.3	2.5	2.55	2.00	3.75	3.7	3.71	3.67	-1.08	5.61	5.53	-1.43	
Ho	1.087	0.555	0.552	-0.54	0.827	0.819	0.822	0.811	-1.34	1.29	1.28	-0.78	
Er	2.59	1.61	1.63	1.24	2.48	2.45	2.49	2.47	-0.80	3.5	3.48	-0.57	
Yb	1.806	1.56	1.54	-1.28	2.39	2.4	2.39	2.38	-0.42	1.96	1.94	-1.02	
Lu	0.251	0.245	0.244	-0.41	0.382	0.391	0.382	0.389	1.83	0.307	0.3	-2.28	
Hf	5.62	1.46	1.44	-1.37	2.51	2.47	2.49	2.5	0.40	2.16	2.13	-1.39	
Ta	5.79	0.0798	0.0803	0.63	0.167	0.163	0.169	0.169	0.00	0.524	0.516	-1.53	
Pb	4.77	1.63	1.63	0.00	5.66	5.68	5.61	5.74	2.32	6.32	6.19	-2.06	
Th	10.87	1.04	1.02	-1.92	4.2	4.23	4.23	4.28	1.18	6.03	6.01	-0.33	
U	2.46	0.409	0.412	0.73	1.12	1.13	1.12	1.13	0.89	1.14	1.13	-0.88	

Tableau 3 (Suite)

ANNEXE 3

TABLEAUX DE DONNEES

	Complexe de Base				Série de Sainte Anne				
Echantillons	07MT82	07MT113	07MT115	06MT66	06MT68	07MT78			
Latitude	14.450	14.780	14.759	14.474	14.452	14.397			
Longitude	-60.863	-60.888	-60.933	-60.859	-60.856	-60.864			
Altitude (m)	13	13		28	100	6			
Age en ka	24800±400	24200±400	24200	24800±400	24800	24800			
%									
SiO2	52.9	60.8	57.4	70.5	49.1	50			
TiO2	0.83	0.53	0.71	0.41	0.52	0.67			
Al2O3	19.6	15.6	16.8	14.95	19.3	18			
Fe2O3	8.1	6.55	7.65	2.66	8.33	8.46			
MnO	0.19	0.17	0.15	0.02	0.14	0.16			
MgO	2.38	1.5	2.38	0.23	6.47	6.3			
CaO	9.98	6.38	8.12	2.52	11.92	11.34			
Na2O	3.19	3.29	3.18	5.42	1.95	2.32			
K2O	0.43	0.68	0.73	1.32	0.49	0.41			
P2O5	0.13	0.16	0.13	0.11	0.07	0.09			
LOI	1.7	4.33	2.51	2.02	1.47	2.21			
Total	99.43	99.99	99.76	100.16	99.76	99.96			
	07MT82	07MT113	07MT113	07MT115	06MT66	06MT66	06MT68	07MT78	07MT78
			Dup			Dup			Dup
ppm									
Sr	265	203	203	213	155	163	349	377	378
Sc	27	13	13	19	17	17	36	35	35
V	205	57	57	135	12	12	212	225	225
Cr	15	3	3	11	3	3	38	144	144
Co	19	12	12	18	2.5	2.5	35	34	34
Ni	9	3	3	7	2	2	28	42	42
Li	6.41	13.5	13.6	5.53	17.6	17.2	5.46	5.34	5.5
Rb	6.5	14.3	14.5	17.7	23.1	23.5	6.59	2.52	2.51
Y	24	27.3	27.4	31.8	42.3	42.2	15.1	16.9	16.8
Zr	64.9	104	105	107	216	218	49.1	52.5	52.5
Nb	1.61	1.71	1.71	2.09	4.07	4.1	0.897	1.24	1.23
Cs	0.221	0.178	0.175	0.26	0.305	0.301	0.107	0.0513	0.0519
Ba	125	208	208	233	315	315	109	107	108
La	4.47	6.39	6.42	6.87	12.6	12.8	2.9	4.46	4.46
Ce	11.5	16.4	16.4	17.6	32.2	31.6	7.54	10.9	10.9
Pr	1.83	2.49	2.51	2.73	4.63	4.59	1.15	1.67	1.66
Nd	8.78	11.8	11.7	13	21.8	21.6	5.77	7.78	7.84
Sm	2.63	3.31	3.26	3.68	5.85	5.81	1.74	2.14	2.06
Eu	0.982	1.05	1.06	0.995	1.48	1.46	0.625	0.733	0.757
Gd	3.18	3.72	3.72	4.22	6.1	6.01	1.97	2.35	2.35
Tb	0.532	0.61	0.612	0.69	1.01	0.999	0.349	0.388	0.391
Dy	3.56	3.97	4.02	4.7	6.17	6.28	2.2	2.5	2.55
Ho	0.79	0.871	0.874	1.03	1.33	1.33	0.481	0.555	0.552
Er	2.37	2.6	2.64	3.06	3.95	3.93	1.44	1.61	1.63
Yb	2.26	2.63	2.61	3.03	3.81	3.75	1.34	1.56	1.54
Lu	0.363	0.425	0.423	0.476	0.592	0.584	0.203	0.245	0.244
Hf	1.78	2.6	2.6	2.98	5.32	5.24	1.29	1.46	1.44
Ta	0.107	0.115	0.115	0.14	0.261	0.258	0.059	0.0798	0.0803
Pb	1.48	5.64	5.65	2.4	4.64	4.4	2.63	1.63	1.63
Th	0.754	1.35	1.35	1.78	2.7	2.77	0.59	1.04	1.02
U	0.516	0.667	0.661	0.919	1.18	1.17	0.464	0.409	0.412

Tableau 1 : Tableau de données d'éléments majeurs et éléments traces

Série de Sainte Anne

Echantillons	06MT67	07MT83	06MT53	07MT80	07MT81	07MT79	07MT114	06MT54
Latitude	14.474	14.488	14.757	14.467	14.469	14.468	14.760	14.739
Longitude	-60.859	-60.820	-60.901	-60.819	-60.840	-60.825	-60.873	-60.910
Altitude (m)	28	45	123	9	112	80	7	53
Age en ka	24400±400	24400	23400±400	23300±400	23000	22900±400	20800±400	20800

	06MT67	07MT83	07MT83 Dup	06MT53	07MT80	07MT81	07MT79	07MT114	06MT54	06MT54 Dup
%										
SiO ₂	69	71	68.4	58.5	51	55.8	60.3	57.4	53.3	53.3
TiO ₂	0.41	0.5	0.47	0.64	0.65	0.89	1.22	0.85	0.76	0.76
Al ₂ O ₃	14.4	15.75	15	17	18.45	17.2	15.4	16.8	17.8	17.8
Fe ₂ O ₃	4.46	1.66	3.77	8.26	8.82	8.54	8.7	8.1	8.61	8.61
MnO	0.11	0.03	0.03	0.17	0.18	0.2	0.23	0.18	0.2	0.2
MgO	0.57	0.13	0.3	2.85	5.55	3.75	1.97	2.97	4.76	4.76
CaO	2.98	2.58	2.36	6.61	11.25	8.43	5.54	7.97	9.27	9.27
Na ₂ O	5.3	5.54	5.15	3.44	2.36	3.36	4.29	3.2	2.75	2.75
K ₂ O	1.24	1.37	1.29	0.57	0.37	0.46	1	0.7	0.86	0.86
P ₂ O ₅	0.11	0.04	0.06	0.15	0.1	0.14	0.21	0.14	0.1	0.1
LOI	1.46	1.22	2.75	1.36	1.16	1.03	1.15	1.15	1.23	1.23
Total	100.04	99.82	99.58	99.55	99.89	99.8	100.01	99.46	99.64	99.64

	06MT67	07MT83	07MT83 Dup	07MT83 Ter	06MT53	07MT80	07MT81	07MT79	07MT114	06MT54	06MT54 Dup
ppm											
Sr	166	176	176	179	224	339	216	211	211	248	248
Sc	18	21	19.5	19.5	17.5	37	33	31	25	34	34
V	13	15	14	14	120	226	224	73	205	256	256
Cr	2.5	2.5	2.5	2.5	8	49	20	3	9.5	22.5	22.5
Co	3.5	2.5	3	3	17.5	33	26	15	20	27	27
Ni	1.5	2	2.5	2.5	6	21	12.5	2	5.5	16.5	16.5
Li	12.2	8.98	9.04	8.97	6.34	5.27	6.17	5.04	8.8	10.3	10.3
Rb	21.4	22.6	22.8	23	12.3	5.92	13.1	19.6	13.1	19	19
Y	49	112	112	114	28.5	18.8	32.9	45.8	31.1	28.2	28.2
Zr	206	208	211	215	97.4	62.9	120	139	99.1	96	96
Nb	3.95	3.65	3.69	3.76	2.18	0.956	2.37	2.61	2.06	1.68	1.68
Cs	0.353	0.314	0.327	0.322	0.307	0.282	0.602	1.01	0.888	0.659	0.659
Ba	303	309	318	317	191	126	141	227	214	202	202
La	11.5	28.3	28.7	28.9	6.57	4.96	7.26	9.02	7.37	6.14	6.14
Ce	28.9	75.2	78.2	78.8	16.3	12.2	18.4	22.9	18.1	15.5	15.5
Pr	4.24	12.9	13.1	13.1	2.39	1.82	2.75	3.61	2.74	2.33	2.33
Nd	19.8	61.7	63.2	63.4	11.4	8.45	12.7	17.5	12.7	11.1	11.1
Sm	5.56	17.7	18.1	17.9	3.11	2.27	3.58	5.12	3.6	3.17	3.17
Eu	1.39	3.84	3.86	3.88	1.01	0.731	1.06	1.54	1.04	0.874	0.874
Gd	6	18.3	18.6	18.7	3.58	2.6	4.26	6.06	4.21	3.62	3.62
Tb	1.05	2.92	2.97	2.99	0.598	0.427	0.717	1.02	0.701	0.637	0.637
Dy	6.83	17.6	18	18	3.98	2.76	4.71	6.65	4.66	4.12	4.12
Ho	1.49	3.63	3.71	3.72	0.884	0.609	1.04	1.47	1.02	0.924	0.924
Er	4.56	10.4	10.6	10.6	2.78	1.81	3.11	4.45	3.07	2.72	2.72
Yb	4.63	10.3	10.4	10.5	2.79	1.73	3.04	4.28	3	2.67	2.67
Lu	0.743	1.58	1.61	1.63	0.441	0.269	0.479	0.681	0.46	0.415	0.415
Hf	4.96	5.21	5.33	5.34	2.42	1.71	2.96	3.71	2.74	2.53	2.53
Ta	0.248	0.251	0.257	0.26	0.132	0.064	0.165	0.181	0.133	0.112	0.112
Pb	4.18	5.27	5.88	5.91	2.04	1.98	2.52	4.26	3.45	2.69	2.69
Th	2.61	2.79	2.82	2.86	1.24	1.36	1.57	1.89	1.72	1.55	1.55
U	1.25	1.61	1.64	1.65	0.603	0.586	0.758	0.981	0.849	0.782	0.782

Tableau 1 (suite)

Vauclin Pitault sous-marin

Echantillons	06MT73	06MT70	07MT104	07MT116	07MT103	07MT95	07MT108	06MT64	07MT96	
Latitude	14.596	14.584	14.625	14.563	14.605	14.520	14.717	14.604	14.576	
Longitude	-60.898	-60.856	-60.903	-60.927	-60.911	-60.843	-60.984	-60.955	-60.857	
Altitude (m)	101	84	52	54	35	30	118	108	40	
Age en ka	16120±230	16000	16000	16000	16000	15000	15000	15000	11980±390	
%										
SiO ₂	66.5	54.75	56	50.7	65.7	50	51	49	49.35	
TiO ₂	0.64	1.12	1.4	0.74	0.66	1.81	0.93	1.4	1.45	
Al ₂ O ₃	14.2	16.3	15.7	19.8	13.8	15.3	20.35	15.88	16.4	
Fe ₂ O ₃	5.71	10.3	10.45	9.18	6.85	13.45	9.45	12.28	12.6	
MnO	0.14	0.2	0.2	0.19	0.13	0.22	0.19	0.22	0.2	
MgO	0.84	3.3	3.11	3.57	1.08	4.24	2.88	4.2	5.18	
CaO	3.31	7.75	7.08	10.54	3.52	8.85	10.8	9.72	10.22	
Na ₂ O	4.75	3.1	3.78	2.35	4.49	2.61	2.66	2.48	2.47	
K ₂ O	0.98	0.69	0.81	0.34	0.89	0.56	0.55	0.29	0.5	
P ₂ O ₅	0.2	0.13	0.27	0.09	0.2	0.3	0.16	0.22	0.25	
LOI	2.94	2.21	1.21	2.46	2.51	2.76	0.73	4.02	0.82	
Total	100.21	99.85	100.01	99.96	99.83	100.1	99.7	99.71	99.44	
06MT73 06MT73 Dup										
ppm										
Sr	158	157	195	199	199	150	172	292	140	155
Sc	22	22	44	31.5	30	22	48	30	47	48
V	5	5	297	230	260	13	410	275	380	350
Cr	2.5	2.5	3.4	7	4.5	2.5	14.5	5	12	27
Co	5	5	19	21	24	7	34	26.5	34	36
Ni	1.5	1.5	1	8	5	2	14	5.5	10	13
Li	5	4.97	8.46	5.56	9.74	7.43	14	7.3	11.5	14
Rb	20.3	20.1	15.4	29.5	9.33	16.6	44.8	15.2	16	31.5
Y	48.7	48	28.1	43.7	18.5	44.1	48.7	27.4	32.9	39.7
Zr	159	156	64.4	164	45.8	138	159	72.1	111	141
Nb	4.08	4.06	2.67	5.57	0.922	3.3	3.89	2.21	2.86	3.28
Cs	0.168	0.166	1.21	1.38	0.284	0.219	6.91	0.704	4.02	3.15
Ba	186	180	122	175	81.2	175	202	97.2	152	165
La	10.6	10.2	5.59	12.6	3.54	9.46	13.5	6.1	10.2	10.4
Ce	27.3	26.5	12.5	29.5	8.68	24	31.7	14.6	24	25.1
Pr	3.88	3.74	1.73	4.26	1.31	3.54	4.6	2.21	3.34	3.65
Nd	18.2	18.4	8.28	19.1	6.16	16.6	21.1	10.4	15.3	16.8
Sm	5.44	5.31	2.57	5.17	1.87	4.86	5.95	2.94	4.46	4.67
Eu	1.58	1.56	1.01	1.46	0.679	1.42	1.39	0.949	1.14	1.15
Gd	6.36	6.4	3.24	5.97	2.41	5.92	7.07	3.58	5.15	5.65
Tb	1.11	1.13	0.596	1	0.405	1	1.19	0.595	0.914	0.949
Dy	7.16	7.12	4.17	6.57	2.83	6.74	7.8	3.9	5.73	6.19
Ho	1.62	1.59	0.894	1.43	0.624	1.51	1.66	0.86	1.28	1.36
Er	4.89	4.8	2.68	4.24	1.88	4.59	4.91	2.55	3.7	3.98
Yb	4.87	4.89	2.55	4.08	1.78	4.52	4.47	2.36	3.46	3.68
Lu	0.748	0.752	0.406	0.646	0.278	0.714	0.687	0.37	0.538	0.565
Hf	4.12	3.98	1.7	4.01	1.3	3.79	4.25	1.92	3.25	3.61
Ta	0.247	0.243	0.128	0.366	0.0642	0.23	0.26	0.139	0.206	0.216
Pb	8.02	7.83	3.3	4.71	1.32	4.03	9.29	2.99	6.03	6.84
Th	2.36	2.35	1.26	3.67	0.849	2.18	4	1.16	2.99	3.18
U	0.758	0.772	0.494	1.06	0.31	0.716	1.42	0.384	1.06	1.19

Tableau 1 (suite)

Vauclin Pitault sous-marin

Vauclin Pitault aérien

Echantillons	07MT98	06MT63	07MT110	07MT111	07MT97	07MT105	06MT69	07MT86	07MT89
Latitude	14.707	14.717	14.664	14.647	14.562	14.618	14.557	14.495	14.541
Longitude	-60.936	-60.930	-60.935	-60.940	-60.853	-60.948	-60.885	-60.988	-61.053
Altitude (m)	55	16	28	43	49	355	485	23	60
Age en ka	11500	11500	11500	11500	9030±180	8480±140	10640±200	10600	10600
%									
SiO ₂	61.8	59.1	53.9	54.65	59	50	47.3	59.5	59.3
TiO ₂	0.74	0.79	0.99	0.89	1.19	1.5	1.69	0.68	0.65
Al ₂ O ₃	15.75	16.8	16.4	16.22	15.3	18.3	16.46	16.7	17.25
Fe ₂ O ₃	7.61	8	11.41	9.95	10.03	12.1	13.82	6.95	7.05
MnO	0.2	0.23	0.25	0.24	0.23	0.2	0.21	0.1	0.16
MgO	1.52	2.02	3.89	3.22	2.16	3.8	5.25	2.83	2.89
CaO	4.98	5.88	8.84	7.46	5.87	9.82	9.75	7.21	7.65
Na ₂ O	4.56	4.17	2.84	3.31	3.95	2.52	2.14	2.08	2.36
K ₂ O	0.54	0.5	0.24	0.54	0.84	0.39	0.77	1.41	1.2
P ₂ O ₅	0.25	0.18	0.11	0.14	0.23	0.22	0.29	0.13	0.12
LOI	1.9	2.08	0.97	3.34	0.65	1.02	1.95	1.82	1.06
Total	99.85	99.75	99.84	99.96	99.45	99.87	99.63	99.41	99.69
ppm									
Sr	219	269	181	173	168	208	155	191	210
Sc	20	22	44	34	40	37	46.5	25.5	24
V	33	54	320	183	86	322	385	111	123
Cr	2	2.5	13	5.5	2	8	20	44	21
Co	9	12	28	21	18	29	38	15	19
Ni	1.5	1.5	6.5	3.5	1.5	10.5	15	5	5
Li	10.4	7.32	6.79	16.1	22.5	12.5	18.2	19.5	15.5
Rb	8.89	8.34	2.94	12.8	35.7	28.3	30.6	86.4	81.2
Y	43	37.6	27.7	28.9	47.3	37.6	45.4	28.5	27.2
Zr	118	85.3	63.2	77.2	125	115	165	125	121
Nb	2.6	2.15	1.01	1.4	2.62	2.92	4.26	7.74	6.01
Cs	0.24	0.221	0.0725	0.219	2.64	3.49	0.4	8.86	2.96
Ba	139	125	87.2	137	227	170	193	393	350
La	6.52	5.71	3.93	5.97	10.7	10.4	12.2	22	19.7
Ce	17.8	14.9	10.1	14.2	25.1	24.5	29.6	45.5	40.7
Pr	2.93	2.28	1.56	2.05	3.72	3.56	4.04	5.63	5.11
Nd	14.8	11.6	7.69	9.62	17.4	16.2	18.6	21.5	19.5
Sm	4.51	3.61	2.49	2.92	5.08	4.6	5.08	4.55	4.12
Eu	1.48	1.25	0.914	1.02	1.47	1.19	1.3	0.95	0.914
Gd	5.45	4.57	3.3	3.77	6.26	5.43	6.08	4.35	4.09
Tb	0.911	0.782	0.557	0.646	1.07	0.894	1.06	0.686	0.66
Dy	6.11	5.29	3.92	4.36	7.22	5.9	6.67	4.25	4.08
Ho	1.38	1.2	0.88	0.969	1.58	1.27	1.47	0.888	0.861
Er	4.22	3.69	2.64	2.92	4.67	3.66	4.32	2.61	2.52
Yb	4.1	3.55	2.56	2.79	4.4	3.38	3.95	2.38	2.33
Lu	0.673	0.552	0.407	0.446	0.699	0.525	0.615	0.368	0.364
Hf	3.02	2.25	1.68	2.03	3.57	3.21	3.89	3.09	3.1
Ta	0.154	0.128	0.0674	0.0955	0.178	0.195	0.262	0.551	0.441
Pb	2.25	2.76	2.08	4.48	7.28	6.25	6.87	8.35	9.07
Th	1.14	0.882	0.823	1.43	2.72	2.98	3.85	9.04	8.89
U	0.522	0.391	0.273	0.489	1	1.08	1.26	1.93	1.92

Tableau 1 (suite)

Vauclin Pitault aérien

Echantillons	06MT71	07MT94	06MT74	07MT90	07MT75	06MT65	07MT85	07MT84
Latitude	14.546	14.523	14.497	14.538	14.531	14.470	14.500	14.508
Longitude	-60.832	-60.895	-60.875	-61.043	-60.949	-60.892	-60.951	-60.878
Altitude (m)	20	337	170	35	94	270	86	154
Age en ka	10300	9890±140	9000	8980±180	8760±140	8440±120	8400	8400

%								
SiO ₂	49.3	54.3	58.5	56.8	59.95	59.3	59.5	51.4
TiO ₂	2.06	1.4	1.45	0.63	0.78	0.6	0.83	1.54
Al ₂ O ₃	17.05	15.25	14.52	17.5	16.85	18	15.85	16.5
Fe ₂ O ₃	13.2	12.4	11.03	8.6	7.07	6.53	7.25	12.45
MnO	0.2	0.21	0.2	0.18	0.16	0.12	0.14	0.2
MgO	3.8	3.36	1.9	3.48	2.4	2.88	2.9	3.95
CaO	9.25	7.74	5.7	7.7	7.05	7.42	6.7	9.36
Na ₂ O	2.7	2.99	3.54	2.72	1.9	2.31	2.51	2.52
K ₂ O	0.74	0.98	1.72	1.07	1.5	1.29	1.72	0.85
P ₂ O ₅	0.31	0.2	0.26	0.1	0.14	0.12	0.18	0.22
LOI	0.93	1.08	0.93	0.7	1.35	1.37	1.85	0.86
Total	99.54	99.91	99.75	99.48	99.15	99.94	99.43	99.85

07MT90 Dup									
ppm									
Sr	176	178	152	170	171	198	228	168	175
Sc	42	48	37	59	59	21.5	21	24	47
V	400	375	68	197	197	104	97	170	395
Cr	21	14	2.5	11	11	15	20	18	13
Co	35	29	20	27	27	17	15	20	32
Ni	23	7.5	2	9	9	4	4.5	12.5	10.5
Li	16.7	24.2	18.1	12.6	12.8	20.8	13.3	17.5	13.7
Rb	43.7	49.4	75.2	69.6	70.2	73.9	67.4	162	42.4
Y	52.4	40.1	43.7	15.7	15.8	32.5	39.8	27.2	43.5
Zr	175	109	145	68.7	68.4	133	122	162	136
Nb	4.25	2.72	4.35	2.06	2.04	9.24	7.41	4.72	3.07
Cs	4.17	2.3	6.85	2.87	2.86	2.43	2.97	10.4	3.73
Ba	239	225	336	234	235	440	396	359	206
La	15.7	10.4	15	10.5	10.6	24.6	30	20.7	11.9
Ce	37	21.9	34	22.5	22.5	51.6	51.2	42.6	27.7
Pr	5.14	3.49	4.6	2.75	2.77	6.42	6.83	5.29	4.01
Nd	23.9	16.1	20.9	10.7	10.8	24.3	26.1	20.1	18.4
Sm	6.79	4.62	5.73	2.48	2.46	5.17	5.45	4.41	5.21
Eu	1.59	1.3	1.52	0.733	0.743	1.06	1.27	0.846	1.3
Gd	7.66	5.51	6.54	2.59	2.59	5.02	5.6	4.3	6.2
Tb	1.3	0.923	1.09	0.419	0.422	0.809	0.889	0.683	1.03
Dy	8.25	6.07	7.06	2.7	2.72	4.95	5.44	4.22	6.79
Ho	1.84	1.32	1.55	0.587	0.593	1.04	1.14	0.914	1.47
Er	5.32	3.83	4.5	1.76	1.77	3.07	3.32	2.66	4.33
Yb	5.02	3.6	4.39	1.71	1.7	2.93	3.02	2.45	3.99
Lu	0.733	0.56	0.672	0.267	0.263	0.458	0.465	0.376	0.612
Hf	4.91	3.06	4.17	2.01	2.01	3.52	3.18	4.25	3.76
Ta	0.278	0.183	0.305	0.161	0.159	0.658	0.517	0.34	0.207
Pb	9.66	5.82	12.7	7.31	7.26	9.7	9.07	14.7	7.53
Th	4.46	2.7	4.55	5.61	5.59	9.96	8.7	12.5	3.4
U	1.55	0.941	1.74	1.47	1.48	2.08	1.87	3.72	1.17

Tableau 1 (suite)

	S et SW					Gros Ilet	
Echantillons	07MT93	07MT76	06MT60	07MT91	07MT92		
Latitude	14.476	14.516	14.501	14.524	14.524	06MT72	
Longitude	-60.939	-60.944	-61.017	-61.051	-61.051	14.539	
Altitude (m)	146	93	380	45	45	-61.022	
Age en ka	9230±140	9200	8760±130	8700	8700	2	
						7100±100	
%							
SiO2	59.2	58.5	60.6	56.5	56.7	67.35	
TiO2	0.65	0.73	0.63	0.62	0.64	0.47	
Al2O3	17.4	17.1	16.5	16.75	17.5	16.6	
Fe2O3	6.66	6.87	6.88	7.1	7.18	2.4	
MnO	0.11	0.12	0.12	0.11	0.12	0.02	
MgO	2.9	3.37	2.75	2.77	3.24	0.6	
CaO	7.52	7.75	6.29	7.6	7.45	3.9	
Na2O	2.3	2.14	2.69	2.21	2.45	2.67	
K2O	0.97	0.92	1.9	1.34	0.86	1.98	
P2O5	0.13	0.14	0.12	0.11	0.12	0.06	
LOI	1.33	2.02	1.29	3.97	3.62	3.8	
Total	99.17	99.16	99.77	99.08	99.88	99.85	
					07MT92		
					Dup		
ppm							
Sr	229	234	161	204	212	213	229
Sc	22	25	24	23	24.5	24.5	8
V	102	111	153	155	155	155	24
Cr	25	55	11	11	11	11	4
Co	16	15	18	21	20.5	20.5	3
Ni	6	5	6.5	7	6.5	6.5	2
Li	15.2	14.6	25.7	20.8	21.9	22	52.4
Rb	57.2	66.4	121	41.5	68.6	69.3	106
Y	36.1	78.4	29.7	19.8	21.9	22.1	19.5
Zr	113	138	133	106	109	110	42.3
Nb	6.91	9.14	4.12	3.34	3.53	3.54	9.54
Cs	2.46	2.71	7	0.93	5.02	4.98	4.05
Ba	391	427	348	311	256	254	610
La	29	34.9	19.4	15.3	15.7	15.6	58.4
Ce	56.8	58.6	40.6	32	32.6	32.5	139
Pr	6.75	7.53	4.86	3.85	3.99	3.99	15.4
Nd	26.2	28.8	18.8	14.8	15.5	15.2	55.7
Sm	5.45	5.88	4.05	3.24	3.39	3.32	10.3
Eu	1.27	1.3	0.829	0.787	0.806	0.791	2.4
Gd	5.39	6.94	4.17	3.17	3.34	3.32	6.72
Tb	0.857	1.08	0.683	0.503	0.532	0.526	0.927
Dy	5.23	7	4.2	3.13	3.31	3.28	4.34
Ho	1.11	1.68	0.911	0.659	0.713	0.7	0.719
Er	3.2	5.07	2.76	1.91	2.06	2.03	1.77
Yb	2.95	4.26	2.54	1.81	1.91	1.87	1.41
Lu	0.452	0.702	0.398	0.277	0.292	0.287	0.195
Hf	2.81	3.52	3.58	2.69	2.77	2.71	1.39
Ta	0.488	0.673	0.296	0.236	0.243	0.239	0.655
Pb	8.09	9.37	12.5	9.02	9.14	9.01	17.8
Th	7.74	10.6	11.5	8.5	8.35	8.24	10.5
U	1.66	2.19	2.93	2.18	2.13	2.09	2.11

Tableau 1 (suite)

Jacob sous-marin

Echantillons	06MT32	06MT23	07MT117	06MT39	07MT106	07MT112	06MT33	07MT107		
Latitude	14.835	14.799	14.707	14.706	14.775	14.624	14.809	14.764		
Longitude	-61.063	-61.050	-61.074	-61.074	-60.991	-61.026	-61.008	-60.990		
Altitude (m)	46	146			78	39	31	198		
Age en ka	5130±80	4863±72	4800	4800	4800	4860±72	4480±69	4300		
%										
SiO2	50.65	53.90	48.6	49.80	52	49.65	51.10	53.8		
TiO2	1.04	0.74	0.61	0.81	0.81	1.3	1.12	0.75		
Al2O3	20.00	18.31	19.03	21.10	20.25	17.77	18.44	18.5		
Fe2O3	10.30	10.08	8.45	8.66	8.85	11.31	11.24	9.62		
MnO	0.21	0.22	0.23	0.20	0.16	0.29	0.23	0.18		
MgO	3.30	3.29	4.41	2.79	2.9	4.48	4.11	2.94		
CaO	10.00	8.16	12.55	11.05	9.56	10.94	9.56	8.1		
Na2O	2.92	3.30	1.97	2.53	2.94	2.32	3.16	3.13		
K2O	0.35	0.60	0.32	0.54	0.5	0.8	0.40	0.46		
P2O5	0.11	0.14	0.09	0.12	0.15	0.22	0.12	0.14		
LOI	0.70	1.16	3.98	2.41	1.57	0.87	0.01	2.47		
Total	99.58	99.90	100.24	100.01	99.69	99.95	99.54	100.09		
ppm										
			06MT23 Dup				07MT106 Dup			
Sr	250	275	286	219	277	262	257	215	255	241
Sc	32	14	14	31.5	31	21	21	44	34	22
V	302	136	136	216	264	191	191	340	320	150
Cr	3	3.5	3.5	14	3.5	2.5	2.5	50	2.5	2.5
Co	25.5	20	20	28.5	22	21	21	54	28.5	21
Ni	1	1.5	1.5	8.5	3	4.5	4.5	26	2	2
Li	6.13	8.79	8.79	7.1	9.03	6.32	6.38	8.84	6.13	9.78
Rb	8.38	13.3	13.7	9.02	12.1	9.98	9.86	30.9	7.67	9.72
Y	32.2	26.3	26.6	15.1	23.5	22.6	22.5	41.9	27.1	23.1
Zr	63.3	75.3	79	42.9	57.4	63.2	62.9	117	58.8	57.9
Nb	1.48	2.38	2.36	1.16	2.24	1.9	1.86	3.59	1.52	1.33
Cs	0.334	0.343	0.361	0.471	0.241	0.141	0.143	1.43	0.288	0.0629
Ba	64	98.7	99.1	72.5	101	80.7	80.6	135	67.7	73.6
La	4.24	5.58	5.61	4.02	6.05	4.95	4.97	9.7	3.93	3.68
Ce	10.6	14.2	14.2	9.57	14.8	12.4	12.4	22.5	10.2	9.66
Pr	1.65	2.03	2.04	1.43	1.95	1.91	1.9	3.25	1.61	1.56
Nd	8.39	9.65	9.59	6.48	8.95	9.14	9.02	15	8.13	7.87
Sm	2.75	2.79	2.79	1.86	2.57	2.58	2.57	4.18	2.64	2.46
Eu	0.992	0.994	0.999	0.618	0.861	0.884	0.914	1.13	1.02	0.922
Gd	3.48	3.29	3.26	2.23	3.02	3.06	3.09	5.05	3.27	3.09
Tb	0.62	0.556	0.579	0.364	0.498	0.523	0.523	0.823	0.602	0.525
Dy	4.1	3.82	3.79	2.5	3.36	3.4	3.42	5.39	3.97	3.49
Ho	0.933	0.835	0.837	0.548	0.778	0.745	0.75	1.19	0.889	0.767
Er	2.82	2.5	2.51	1.6	2.28	2.26	2.23	3.52	2.63	2.28
Yb	2.53	2.5	2.46	1.51	2.23	2.2	2.19	3.16	2.42	2.23
Lu	0.407	0.391	0.393	0.242	0.36	0.348	0.339	0.496	0.375	0.349
Hf	1.58	1.88	1.84	1.3	1.48	1.69	1.67	2.87	1.55	1.59
Ta	0.0911	0.144	0.137	0.0844	0.138	0.119	0.118	0.226	0.0976	0.0843
Pb	1.83	2.54	2.55	2.59	2.74	1.75	1.75	4.43	1.98	1.93
Th	0.67	1.01	1.02	1.06	1.42	0.886	0.907	2.47	0.633	0.594
U	0.223	0.337	0.33	0.36	0.367	0.298	0.302	0.787	0.228	0.214

Tableau 1 (suite)

	Jacob sous-marin						Jacob aérien			
Echantillons	06MT22		06MT34		06MT35		06MT30		06MT29	
Latitude	14.768		14.806		14.808		14.745		14.748	
Longitude	-61.054		-61.008		-61.008		-61.092		-61.089	
Altitude (m)	146		108		61		460		345	
Age en ka	4460±103		4100±60		4100		3010±189		3000	
%										
SiO2	49.35		53.80		49.40		56.30		57.00	
TiO2	1.22		0.69		0.91		0.67		0.71	
Al2O3	18.65		21.20		21.75		17.20		17.20	
Fe2O3	10.70		7.36		9.44		7.88		8.11	
MnO	0.21		0.14		0.16		0.17		0.16	
MgO	3.55		2.33		3.20		3.66		3.49	
CaO	10.75		9.65		11.18		7.90		7.66	
Na2O	2.41		3.08		2.49		2.60		2.73	
K2O	0.17		0.68		0.46		0.13		1.04	
P2O5	0.17		0.13		0.11		0.10		0.11	
LOI	3.12		0.64		0.96		3.10		1.41	
Total	100.30		99.70		100.06		99.71		99.62	
	06MT22		06MT34		06MT35		06MT30		06MT29	
	Dup		Dup		Dup		Dup		Dup	
ppm										
Sr	267	267	245	253	281	293	243	249	236	242
Sc	41	41	22	22	33	33	27	27	29	29
V	318	318	157	157	320	320	208	208	207	207
Cr	4	4	6	6	3.5	3.5	9	9	7	7
Co	27	27	18	18	27.5	27.5	20.5	20.5	20	20
Ni	2.5	2.5	3.5	3.5	3.5	3.5	5	5	3.5	3.5
Li	8.61	8.59	4.84	4.82	7.82	7.79	7.16	7.33	9.8	9.98
Rb	0.668	0.642	13.5	13.9	7.46	7.66	1.77	2.06	31.6	33.1
Y	29.5	29.5	33.6	34.5	23.4	23.6	24.3	24.4	23.4	23.2
Zr	78.4	77.3	81.7	83.7	57	57.4	86.2	80.2	29	29.3
Nb	2.28	2.25	2.19	2.28	1.66	1.69	2.44	2.23	2.81	2.79
Cs	0.022	0.024	0.587	0.583	0.177	0.176	0.201	0.198	0.727	0.729
Ba	64.8	63.7	109	109	76.9	75.3	103	101	230	235
La	6.76	6.68	9.44	9.53	4.6	4.58	9.43	9.24	9.87	10
Ce	16.5	16.3	15	15.2	11	10.9	21.4	20.2	22.2	22.6
Pr	2.48	2.45	2.99	2.91	1.73	1.72	2.75	2.74	2.83	2.91
Nd	11.8	11.6	13.5	13.4	8.65	8.45	11.5	11.4	12.1	12.1
Sm	3.44	3.38	3.69	3.69	2.61	2.57	2.98	2.87	3.12	3.12
Eu	1.07	1.06	1.2	1.24	0.94	0.93	0.861	0.851	0.861	0.83
Gd	3.97	3.98	4.49	4.49	3.07	3.06	3.22	3.25	3.4	3.29
Tb	0.662	0.658	0.764	0.75	0.537	0.518	0.54	0.538	0.553	0.563
Dy	4.34	4.37	4.88	4.86	3.48	3.41	3.56	3.5	3.63	3.65
Ho	0.96	0.951	1.08	1.08	0.751	0.738	0.764	0.755	0.754	0.736
Er	2.83	2.88	3.05	3.16	2.22	2.2	2.29	2.25	2.18	2.14
Yb	2.64	2.61	2.85	2.84	2.15	2.13	2.12	2.12	2.01	2.01
Lu	0.415	0.406	0.458	0.459	0.327	0.333	0.331	0.334	0.302	0.306
Hf	2.15	2.14	2.11	2.12	1.51	1.44	2.27	2.24	0.934	0.969
Ta	0.143	0.138	0.147	0.144	0.101	0.101	0.176	0.168	0.191	0.194
Pb	2.79	2.65	2.49	2.48	1.9	1.83	5.48	5.83	4.5	4.37
Th	1.33	1.32	1.24	1.24	0.817	0.831	3.83	3.88	3.09	3.11
U	0.382	0.374	0.471	0.47	0.249	0.259	1.03	1.03	0.609	0.605

Tableau 1 (suite)

Jacob aérien

Echantillons	06MT20	06MT13	06MT13b	06MT12	06MT08	07MT120	06MT25	06MT10	06MT15		
Latitude	14.733	14.728	14.728	14.729	14.718	14.651	14.769	14.736	14.772		
Longitude	-61.118	-61.079	-61.079	-61.088	-61.160	-61.134	-61.132	-61.059	-61.101		
Altitude (m)			734	575				634	585		
Age en ka	2650±39	2550±38	2550	2500	2270±32	2250	2120±30	2111±30	2040±29		
%											
SiO ₂	56.90	58.80	59.10	56.00	60.65	59	59.80	59.80	58.20		
TiO ₂	0.56	0.63	0.64	0.58	0.93	0.97	0.66	0.69	0.69		
Al ₂ O ₃	16.05	17.52	17.78	16.85	15.95	16.3	17.00	16.60	17.20		
Fe ₂ O ₃	7.30	7.54	7.10	8.23	8.12	8.63	7.28	7.45	8.45		
MnO	0.11	0.13	0.13	0.22	0.13	0.14	0.16	0.13	0.14		
MgO	2.00	3.08	2.94	2.80	1.98	2.32	2.67	2.94	3.18		
CaO	7.35	6.80	6.77	6.61	5.80	6.45	5.72	6.13	6.45		
Na ₂ O	2.40	3.05	3.10	2.53	3.31	3.37	2.92	2.71	2.82		
K ₂ O	1.09	1.21	1.20	0.98	1.88	1.45	1.68	1.69	1.31		
P ₂ O ₅	0.10	0.13	0.13	0.10	0.17	0.14	0.13	0.13	0.14		
LOI	6.10	1.17	1.09	5.00	1.14	1.14	1.48	1.85	1.45		
Total	99.96	100.06	99.98	99.90	100.06	99.91	99.50	100.12	100.03		
ppm											
		06MT20 Dup				06MT08 Dup					
Sr	222	228	245	238	217	168	171	203	196	191	220
Sc	16	16	19	19	19	26	26	32	20.5	22	22
V	118	118	145	147	146	178	178	238	149	158	165
Cr	3	3	4	4	4	2	2	2.5	8.5	28	9
Co	15.5	15.5	19	18	18	17	17	15.5	17	19	20
Ni	2.5	2.5	4.5	5	4	2	2	3	7	9	9
Li	12.4	12.7	19.9	20.8	14	21.6	21.4	20	25.2	26	25.3
Rb	40.1	41.2	44.7	45.6	34.6	80.5	82.2	60.9	77.4	77.4	57.5
Y	23.7	24.3	24.8	30.1	28.5	34.9	35.1	32.5	86.6	27.6	28.3
Zr	91.3	91.6	98.6	95.9	88.4	142	143	117	140	133	117
Nb	2.34	2.34	2.5	2.5	2.19	3.22	3.27	2.5	3.34	3.42	3.35
Cs	1.85	1.83	0.902	1.1	0.486	3.1	3.13	1.88	2.46	4.97	1.77
Ba	233	229	223	230	203	297	299	229	338	304	248
La	9.2	9.18	9.6	10.7	9.74	13.6	13.7	10.3	39.7	16.1	13.8
Ce	20.6	20.7	22.1	23	20.5	29.6	30.1	22.2	47.7	35	30.2
Pr	2.67	2.63	2.8	3.08	2.65	4.04	4.01	3.25	9.73	4.58	3.91
Nd	11.2	11	11.9	13.1	11.6	17.6	17.7	14	42.1	18.5	16.3
Sm	2.85	2.86	3.03	3.42	2.91	4.61	4.65	3.8	9.89	4.33	4
Eu	0.792	0.807	0.898	1.04	0.864	1.1	1.09	1.02	2.99	0.996	0.959
Gd	3.13	3.1	3.32	3.88	3.43	5.11	5.18	4.5	11.5	4.31	4.04
Tb	0.55	0.546	0.56	0.644	0.583	0.89	0.891	0.744	1.82	0.698	0.669
Dy	3.45	3.48	3.62	4.12	3.63	5.58	5.58	4.79	10.9	4.31	4.19
Ho	0.771	0.761	0.795	0.917	0.817	1.21	1.2	1.05	2.43	0.918	0.888
Er	2.26	2.24	2.28	2.72	2.38	3.53	3.49	3.09	7.1	2.71	2.57
Yb	2.24	2.22	2.34	2.61	2.23	3.31	3.21	2.89	6.11	2.6	2.46
Lu	0.342	0.348	0.362	0.408	0.36	0.502	0.493	0.455	0.972	0.395	0.377
Hf	2.42	2.43	2.55	2.47	2.27	3.96	3.92	3.09	3.8	3.6	3.02
Ta	0.166	0.171	0.178	0.173	0.156	0.251	0.238	0.187	0.252	0.245	0.226
Pb	5.69	5.84	4.8	5.7	5.15	6.91	6.62	6.03	6.5	6.28	5.62
Th	3.33	3.57	3.48	3.5	3.02	6.39	6.36	4.77	6.89	7.05	5.24
U	0.885	0.92	0.986	0.983	0.827	1.87	1.76	1.31	1.72	1.69	1.31

Tableau 1 (suite)

Jacob aérien

Echantillons	07MT118	06MT04	06MT38	07MT101	07MT100	06MT19
Latitude	14.690	14.626	14.678	14.624	14.624	14.720
Longitude	-61.019	-61.102	-61.094	-61.066	-61.065	-61.161
Altitude (m)	121	80		113		190
Age en ka	1930±28	1870±27	1860±27	1810±26	1800	1750±25

%						
SiO ₂	57.2	60.00	59.60	59.4	60.5	57.80
TiO ₂	0.65	0.66	0.66	0.53	0.54	0.66
Al ₂ O ₃	17.9	17.80	17.40	19.55	19.8	17.50
Fe ₂ O ₃	7.9	6.80	6.77	4.86	4.4	8.15
MnO	0.29	0.12	0.14	0.09	0.07	0.13
MgO	3.52	2.02	2.22	1.23	0.81	2.84
CaO	7.3	6.32	6.25	7.28	7.18	6.82
Na ₂ O	2.66	3.26	3.03	3.44	3.5	2.89
K ₂ O	1.2	1.49	1.52	1.4	1.43	1.27
P ₂ O ₅	0.11	0.13	0.12	0.12	0.13	0.12
LOI	1.18	1.33	2.30	1.73	1.28	1.40
Total	99.91	99.93	100.01	99.63	99.64	99.58

ppm	07MT118			06MT04				06MT19			
	Dup	Ter	Qua	Dup				Dup			
Sr	229	229	227	225	208	213	206	241	245	219	225
Sc	23	23	23	23	20	20	20.5	15.5	15.5	21	21
V	170	170	170	170	137	137	134	61	63	162	162
Cr	4.5	4.5	4.5	4.5	3	3	4	3	2.5	3	3
Co	22	22	22	22	14.5	14.5	15	8	8	18	18
Ni	6	6	6	6	4	4	6	2	2	4	4
Li	19.2	19.2	19.1	19.4	28.3	27.6	28	29.1	23.6	24.3	24.4
Rb	53.5	54	53.2	52.6	62.8	64.1	70.8	59.4	61.4	54.9	55.3
Y	26.7	26.5	26.2	26.1	26.6	26.8	26.9	25.1	43.2	28.8	28.4
Zr	89.4	89	88.1	87.4	112	114	113	107	112	100	99.5
Nb	2.22	2.22	2.18	2.16	2.61	2.66	2.72	2.42	2.47	2.37	2.37
Cs	2.56	2.57	2.58	2.58	2.81	2.79	3.33	1.5	2	1.63	1.65
Ba	202	202	203	203	260	259	258	247	251	257	259
La	9.47	9.55	9.55	9.43	11.8	11.7	11.7	10.1	12.9	12.8	12.7
Ce	21	20.9	21.1	21.1	26.1	26.1	26	23.3	26.7	25.3	25.1
Pr	2.84	2.82	2.85	2.83	3.46	3.39	3.47	3.13	3.57	3.62	3.72
Nd	12	11.9	12.1	11.9	14.4	14.4	14.5	13.1	15.3	15.7	15.7
Sm	3.05	3	3.13	2.99	3.61	3.72	3.72	3.35	3.93	3.91	3.83
Eu	0.801	0.787	0.784	0.797	0.929	0.923	0.923	0.928	1.09	1.03	1.02
Gd	3.43	3.45	3.51	3.46	3.91	3.92	3.84	3.7	4.83	4.11	4.03
Tb	0.574	0.567	0.584	0.571	0.654	0.659	0.661	0.606	0.781	0.694	0.679
Dy	3.75	3.7	3.67	3.71	4.19	4.12	4.13	3.88	5.17	4.25	4.19
Ho	0.827	0.819	0.811	0.822	0.897	0.919	0.887	0.84	1.17	0.917	0.918
Er	2.48	2.45	2.47	2.49	2.6	2.64	2.56	2.43	3.52	2.65	2.64
Yb	2.39	2.4	2.38	2.39	2.53	2.5	2.47	2.31	3.18	2.51	2.51
Lu	0.382	0.391	0.389	0.382	0.387	0.407	0.375	0.359	0.508	0.389	0.377
Hf	2.51	2.47	2.5	2.49	3.1	3.15	3.1	2.88	2.96	2.69	2.7
Ta	0.167	0.163	0.169	0.169	0.2	0.199	0.204	0.185	0.186	0.173	0.174
Pb	5.66	5.68	5.74	5.61	8.71	8.9	6.28	6.62	6.94	7.11	7.01
Th	4.2	4.23	4.28	4.23	5.46	5.69	5.46	4.87	4.98	4.46	4.56
U	1.12	1.13	1.13	1.12	1.43	1.49	1.44	1.29	1.33	1.24	1.23

Tableau 1 (suite)

Jacob aérien

Echantillons	06MT24	06MT01	06MT16	06MT17	06MT31	07MT99	06MT14			
Latitude	14.785	14.752	14.737	14.737	14.841	14.720	14.769			
Longitude	-61.070	-61.164	-61.145	-61.141	-61.064	-61.013	-61.086			
Altitude (m)	578	173	504	445	60	169	827			
Age en ka	1720±25	1710±24	1610±23	1600	1550	1550	1530±33			
%										
SiO2	57.20	58.40	56.20	57.90	59.80	57	58.50			
TiO2	0.66	0.60	0.69	0.71	0.64	0.77	0.52			
Al2O3	18.15	19.70	18.05	17.00	16.70	16.8	17.55			
Fe2O3	7.88	6.10	8.73	7.90	8.00	9.3	7.30			
MnO	0.16	0.11	0.16	0.14	0.13	0.25	0.15			
MgO	3.58	1.74	3.71	3.73	2.80	3.13	3.69			
CaO	7.56	7.40	7.25	7.00	5.71	6.6	7.40			
Na2O	2.72	3.08	2.81	2.69	2.75	2.64	2.70			
K2O	1.28	1.29	1.05	1.54	1.60	1.33	1.27			
P2O5	0.10	0.10	0.11	0.20	0.12	0.13	0.10			
LOI	0.60	1.73	1.22	0.91	1.71	1.83	0.99			
Total	99.89	100.25	99.98	99.72	99.96	99.78	100.17			
ppm										
			06MT16 Dup			07MT99 Dup	07MT99 Ter			
Sr	227	228	227	235	418	195	216	221	214	227
Sc	23.5	18	25	25	25	19.5	21.5	21.5	21.5	20
V	180	116	189	189	182	145	175	175	175	134
Cr	6	3	27	27	76	11	3	3	3	43
Co	21.5	12	23	23	21	20	20	20	20	20
Ni	8	3	13	13	27	10	4	4	4	16
Li	17.3	24.8	23.4	23.2	23.9	26.2	25.5	25.6	25.5	29.8
Rb	49.3	54.7	41.4	42.1	62.4	77.2	59.2	59.9	59.2	59.7
Y	22.6	21.4	258	260	29.7	40.2	27.7	28.3	27.7	20.6
Zr	84.1	85.6	79.5	81.2	125	128	96.7	97.3	97.1	84.4
Nb	1.94	2.05	1.9	1.89	3.37	3.31	2.21	2.21	2.23	2.05
Cs	3.53	2.27	1.27	1.28	2.33	2.6	1.88	1.92	1.87	2.58
Ba	210	231	195	194	257	271	232	233	228	224
La	8.82	9.34	72.5	73.6	18.5	14.7	9.16	9.33	9	10.2
Ce	19.7	20.4	25.2	25.3	36.7	30	20.4	20.6	20.4	21.3
Pr	2.54	2.76	25.2	25.1	4.82	4.04	2.79	2.82	2.79	2.75
Nd	10.9	11.9	111	112	19.2	17	12.3	12.4	12	11.4
Sm	2.81	3.11	30.6	30	4.23	4.12	3.28	3.28	3.22	2.72
Eu	0.787	0.83	9.77	9.63	1.02	0.979	0.887	0.861	0.872	0.756
Gd	3.16	3.25	34.5	33.7	4.33	4.5	3.79	3.8	3.67	2.8
Tb	0.538	0.558	5.78	5.78	0.691	0.783	0.613	0.625	0.618	0.46
Dy	3.43	3.42	35.3	34.7	4.4	5	4.01	4.09	4	2.96
Ho	0.762	0.744	7.25	7.22	0.919	1.14	0.888	0.897	0.873	0.635
Er	2.24	2.14	20.5	19.7	2.71	3.49	2.61	2.69	2.57	1.93
Yb	2.14	2.03	17.9	17.2	2.59	3.28	2.44	2.47	2.43	1.83
Lu	0.331	0.314	2.78	2.69	0.398	0.555	0.378	0.391	0.378	0.285
Hf	2.44	2.44	2.26	2.21	3.31	3.38	2.71	2.73	2.7	2.29
Ta	0.148	0.157	0.185	0.185	0.222	0.247	0.166	0.167	0.167	0.155
Pb	6.69	6.88	5.16	5.16	6.64	7.15	7.93	7.92	8	6.37
Th	3.97	4.17	3.32	3.24	5.82	6.79	4.06	4.18	4.12	4.87
U	1.06	1.1	0.936	0.884	1.52	1.73	1.13	1.13	1.14	1.33

Tableau 1 (suite)

Trois Ilets

Echantillons	06MT62	06MT55	07MT88	06MT61	IAR	06MT57	07MT87	06MT58			
Latitude	14.514	14.470	14.527	14.507	14.533	14.497	14.480	14.496			
Longitude	-61.069	-61.055	-61.088	-61.062	-61.067	-61.086	-61.071	-61.087			
Altitude (m)	447	102	44	375		34	226	32			
Age en ka	2358±34	1332±30	1300	1175±20	640	617±52	600	400			
%											
SiO ₂	55.1	59.85	61.9	54.4	47.70	59.5	59	56.4			
TiO ₂	0.73	0.54	0.5	0.55	0.75	0.48	0.59	0.54			
Al ₂ O ₃	18.35	17.25	17.2	15.3	15.50	17.1	17.6	16			
Fe ₂ O ₃	8.8	6.84	6.95	8.3	9.65	6.02	7.18	6.95			
MnO	0.18	0.14	0.18	0.17	0.16	0.16	0.22	0.15			
MgO	3.79	3.02	1.84	7.9	12.40	3.46	2.42	6.03			
CaO	7.88	6.89	6.6	9.8	11.15	7.5	7.89	9.65			
Na ₂ O	2.73	3.28	3.27	2.34	2.03	2.99	3.08	2.67			
K ₂ O	0.75	0.87	1.03	0.64	0.29	0.91	0.74	0.77			
P ₂ O ₅	0.15	0.14	0.12	0.11	0.07	0.07	0.13	0.09			
LOI	1.34	1.19	0.59	0.1	-0.01	1.46	1.15	0.61			
Total	99.8	100.01	100.18	99.61	99.69	99.65	100	99.86			
ppm											
		06MT55 Dup		06MT61 Dup		IAR Dup					
Sr	247	281	291	264	445	460	178	184	307	253	421
Sc	25	17.5	17.5	9	33.5	33.5	54	54	18	14.5	43
V	170	143	143	55	197	197	315	315	139	145	256
Cr	7	56	56	3	346	346	875	875	66	13.5	202
Co	21	16	16	10	33	33	47	47	16	15	24
Ni	6.5	16	16	2.5	67	67	255	255	21	6.5	42
Li	13.4	10.4	10.6	20.6	6.95	7.29	4.69	4.83	11.8	14.8	9.44
Rb	20.2	22.2	22.6	30.2	13.7	13.7	3.93	3.92	24.4	19.6	17.6
Y	122	33.6	33.6	26.6	25.1	25.4	21.4	21.9	18.6	24.9	17.6
Zr	93	95.6	95.6	89.1	55.4	57.1	36.2	34.6	54	74.4	49.2
Nb	3.29	2.34	2.31	2.81	1.26	1.3	0.613	0.583	2.2	3.01	1.29
Cs	0.402	0.91	0.879	0.685	0.503	0.504	0.148	0.147	1.17	0.317	0.843
Ba	135	205	206	190	129	127	56.9	58.7	207	183	168
La	23.2	8.72	8.68	12	5.7	5.59	2.450	2.49	7.9	8.38	4.65
Ce	24.4	19.7	19.6	25.4	11.7	11.8	5.85	5.64	16.7	17.7	10.2
Pr	7.67	2.76	2.76	3.92	1.65	1.65	1.04	1.08	2.17	2.64	1.52
Nd	36.3	12.3	12.4	16.9	7.82	7.74	5.50	5.74	9.2	11.3	6.77
Sm	10.3	3.35	3.37	4.11	2.19	2.21	1.90	1.93	2.2	2.9	1.9
Eu	3.92	1.02	1.01	1.21	0.757	0.745	0.695	0.708	0.736	0.91	0.643
Gd	13.8	3.91	3.87	4.25	2.63	2.58	2.66	2.66	2.29	3.24	2.24
Tb	2.3	0.67	0.664	0.663	0.446	0.437	0.470	0.456	0.398	0.524	0.382
Dy	14.5	4.28	4.29	4.14	2.9	2.89	3.05	3.16	2.53	3.41	2.52
Ho	3.25	0.975	0.973	0.883	0.664	0.647	0.692	0.701	0.557	0.775	0.554
Er	9.56	2.9	2.93	2.57	2	1.97	2.03	2.09	1.72	2.34	1.66
Yb	8.37	2.94	2.92	2.57	1.86	1.84	1.82	1.91	1.75	2.4	1.64
Lu	1.43	0.466	0.473	0.414	0.309	0.301	0.287	0.288	0.285	0.384	0.26
Hf	2.25	2.35	2.26	2.41	1.43	1.43	1.04	1.03	1.59	2.05	1.38
Ta	0.205	0.153	0.152	0.218	0.079	0.0832	0.0461	0.0432	0.164	0.229	0.0951
Pb	3.44	4.39	4.53	3.7	3.88	3.93	1.34	1.41	4.21	3.56	5.62
Th	1.63	1.94	1.96	2.73	0.852	0.89	0.269	0.259	1.88	1.63	1.15
U	0.42	0.554	0.561	0.62	0.329	0.346	0.0905	0.0934	0.519	0.41	0.512

Tableau 1 (suite)

	Trois Ilets				Carbet						
Echantillons	06MT59	06MT56	07MT77	06MT36	06MT21	06MT06	07MT123				
Latitude	14.466	14.462	14.535	14.668	14.747	14.735	14.676				
Longitude	-61.052	-61.048	-60.986	-61.083	-61.124	-61.102	-61.107				
Altitude (m)	250	31	25	550	473	546					
Age en ka	346±27	340	340	998±14	893±13	770±11	603±11				
%											
SiO2	58.6	58.2	61.8	63.00	63.45	59.80	58.6				
TiO2	0.53	0.56	0.52	0.55	0.49	0.48	0.72				
Al2O3	17.4	17.7	17.9	16.90	16.65	17.70	16.8				
Fe2O3	6.15	6.68	4.53	5.98	6.18	6.72	6.84				
MnO	0.15	0.15	0.08	0.12	0.12	0.13	0.13				
MgO	4.07	3.98	1.68	2.01	1.90	2.42	3.3				
CaO	7.91	8.65	6.5	5.38	5.68	6.04	7.07				
Na2O	3.12	3.09	2.66	2.91	3.11	2.92	2.18				
K2O	0.86	0.84	1.38	1.47	1.33	1.10	0.99				
P2O5	0.09	0.11	0.11	0.12	0.13	0.12	0.14				
LOI	0.67	0.27	2.6	1.55	0.92	2.61	2.64				
Total	99.55	100.23	99.76	99.99	99.96	100.04	99.41				
ppm											
		06MT56					07MT123	07MT123	07MT123		
		Dup					Dup	Ter	Qua		
Sr	390	430	435	221	238	247	263	242	250	247	243
Sc	29.5	32	32	17	11.4	11	12.5	17.5	17.5	17.5	17.5
V	216	233	233	79	67	72	91	107	107	107	107
Cr	62	39	39	7	6	4	5	74	74	74	74
Co	19	19	19	10.5	11	11	14	13	13	13	13
Ni	26	18	18	4	3	3	4.5	5	5	5	5
Li	11.7	13.7	13.8	12.3	38.4	36.5	29.3	22.4	22.6	22.6	22.8
Rb	19.4	16.3	16.8	74.8	61.7	51.9	43.6	34.8	34.9	34.4	35.0
Y	18.8	20.4	20.9	24.9	18.3	18.1	16	72.3	70.9	70.2	72.6
Zr	67.5	55.7	57.8	56.8	37.2	60	52.1	83.2	78	77.3	83.6
Nb	1.78	1.63	1.67	5.69	6.53	4.2	3	7.48	7.46	7.42	7.51
Cs	1.02	0.65	0.649	4.63	2.67	2.19	1.87	0.435	0.442	0.433	0.428
Ba	175	170	168	421	349	306	249	282	289	280	282
La	6.47	6.8	6.71	26.9	21.2	17.1	12.5	23.5	24	23.6	23.5
Ce	14.1	13.8	14	50	38.1	31	24.4	38.3	37	36.7	37.9
Pr	2.01	2.2	2.22	6.19	4.75	3.92	2.94	5.35	5.54	5.49	5.38
Nd	8.81	9.8	9.77	22.7	18.6	14.8	11.6	21.6	22.4	21.9	21.7
Sm	2.23	2.58	2.64	4.41	3.75	3.07	2.47	4.71	4.89	4.72	4.71
Eu	0.7	0.758	0.774	1.11	1.03	0.934	0.811	1.35	1.38	1.36	1.35
Gd	2.47	2.8	2.79	4.09	3.4	2.96	2.33	6.33	6.47	6.3	6.24
Tb	0.413	0.476	0.47	0.647	0.507	0.46	0.376	0.918	0.944	0.925	0.913
Dy	2.6	3.12	3.14	3.92	2.76	2.67	2.27	5.61	5.69	5.62	5.53
Ho	0.567	0.683	0.689	0.807	0.524	0.574	0.486	1.29	1.34	1.3	1.28
Er	1.73	1.98	2.01	2.33	1.37	1.62	1.41	3.5	3.65	3.52	3.48
Yb	1.75	1.96	1.91	2.23	1.23	1.59	1.42	1.96	2.05	1.96	1.94
Lu	0.282	0.303	0.317	0.342	0.178	0.255	0.245	0.307	0.319	0.309	0.3
Hf	1.67	1.6	1.63	1.86	1.23	1.76	1.46	2.16	2.19	2.15	2.13
Ta	0.123	0.117	0.125	0.475	0.447	0.326	0.227	0.524	0.525	0.517	0.516
Pb	4.29	4.96	5.06	11.3	8.82	8.53	6.1	6.32	6.39	6.12	6.19
Th	1.59	1.57	1.53	10.1	6.46	5.93	4.21	6.03	6.12	6.04	6.01
U	0.481	0.474	0.446	2.23	1.3	1.36	0.997	1.14	1.13	1.15	1.13

Tableau 1 (suite)

Carbet

Echantillons	04MT07	07MT122	ALMA	04MT02	06MT37	07MT102	07MT119	07MT121		
Latitude	14.725	14.724	14.700	14.713	14.675	14.717	14.705	14.715		
Longitude	-61.115	-61.105	-61.103	-61.122	-61.085	-61.148	-61.123	-61.099		
Altitude (m)		498			460	280				
Age en ka	341±5	340	338±5	336±5	322±9	320	320	332±5		
%										
SiO ₂	58.80	61.6	59.00	59.00	55.90	61	61.1	61.5		
TiO ₂	0.51	0.47	0.52	0.52	0.54	0.49	0.51	0.49		
Al ₂ O ₃	17.60	16.6	17.75	17.80	18.45	17.3	17.2	16.6		
Fe ₂ O ₃	7.00	5.95	6.85	6.75	7.42	6.32	6.33	6.39		
MnO	0.15	0.11	0.15	0.15	0.16	0.14	0.14	0.14		
MgO	3.69	1.96	3.54	3.18	4.36	2.42	2.47	2.69		
CaO	8.01	6.2	7.65	7.15	8.48	6.53	6.68	6.98		
Na ₂ O	2.72	2.82	2.65	2.73	2.53	2.88	2.85	2.62		
K ₂ O	1.07	1.18	1.01	1.08	0.74	1.11	1.16	1.06		
P ₂ O ₅	0.12	0.12	0.12	0.13	0.10	0.13	0.12	0.13		
LOI	0.46	2.68	0.81	1.52	1.12	1.65	0.92	0.7		
Total	100.13	99.69	100.05	100.01	99.80	99.97	99.48	99.3		
ppm										
		04MT07 Dup	04MT07 Ter							
Sr	334	346	344	270	343	327	357	310	299	324
Sc	24	24	24	12	23.5	19	25.5	16	14.5	16.5
V	152	152	152	78	160	140	170	114	97	120
Cr	54	54	54	5	47	27	85	29	10	21
Co	17.5	17.5	17.5	12	18	17	20.5	13.5	13	15.5
Ni	10	10	10	4	10	8	20	10	5.5	7.5
Li	27.3	28.8	28.4	21.5	29.8	32.7	19.9	35.1	36.3	32.1
Rb	38.7	40.2	40.3	41.6	38.2	40.5	20.8	42.5	45	41
Y	15.9	16.5	16.5	14.9	14.9	16.4	20.3	16	15.7	14.7
Zr	48.1	48.6	47.8	53.2	45.1	43.5	55.6	58.5	42	38.5
Nb	3.1	3.22	3.24	4.24	3.08	3.33	2.57	3.46	3.93	3.08
Cs	1.45	1.48	1.45	2.02	1.62	1.68	1.32	1.6	1.96	1.45
Ba	262	277	271	280	255	278	206	286	273	271
La	14.6	15.7	15.3	13.5	12.5	14.4	12	14.9	14.8	13.5
Ce	27.5	28.6	28.4	27.7	26.2	28.3	21.7	30	29.5	27.6
Pr	3.39	3.46	3.47	3.35	3.09	3.5	2.96	3.71	3.65	3.35
Nd	13.2	13.3	13.7	12.7	12	13.4	12.2	14.3	14.2	12.7
Sm	2.74	2.74	2.73	2.68	2.53	2.82	2.8	2.99	2.92	2.65
Eu	0.824	0.836	0.832	0.825	0.801	0.828	0.896	0.86	0.852	0.804
Gd	2.65	2.7	2.6	2.55	2.36	2.59	2.86	2.74	2.7	2.45
Tb	0.407	0.408	0.407	0.393	0.374	0.406	0.455	0.415	0.416	0.378
Dy	2.38	2.48	2.42	2.29	2.29	2.39	2.9	2.42	2.49	2.27
Ho	0.508	0.511	0.504	0.467	0.482	0.501	0.608	0.493	0.499	0.461
Er	1.47	1.49	1.47	1.34	1.4	1.44	1.79	1.42	1.4	1.34
Yb	1.4	1.4	1.39	1.29	1.34	1.38	1.71	1.32	1.32	1.29
Lu	0.223	0.218	0.226	0.207	0.214	0.222	0.269	0.209	0.214	0.202
Hf	1.39	1.32	1.31	1.6	1.24	1.2	1.49	1.64	1.36	1.13
Ta	0.219	0.216	0.22	0.312	0.203	0.223	0.174	0.241	0.304	0.219
Pb	7.04	6.9	6.8	7.77	6.95	7.59	6.11	6.74	7.26	7.53
Th	4.31	4.28	4.34	5.01	4.01	4.49	3.08	4.92	5.13	4.54
U	1.05	1.05	1.07	1.12	0.955	1.1	0.729	1.18	1.2	1.08

Tableau 1 (suite)

Conil

Echantillons	06MT28	06MT27	06MT42a	06MT42b	06MT41	06MT43	06MT18		06MT44	06MT48
Latitude	14.872	14.870	14.857	14.859	14.855	14.860	14.837		14.844	14.849
Longitude	-61.182	-61.183	-61.194	-61.194	-61.195	-61.194	-61.218		-61.213	-61.208
Altitude (m)	47	80			340		95		90	120
Age en ka	543±8	540	384±6	384	380	380	346±4		340	207±2
%										
SiO2	58.50	61.80	59	58.40	60.20	59.60	58.40		59.85	62
TiO2	0.57	0.51	0.54	0.55	0.52	0.54	0.56		0.41	0.45
Al2O3	18.00	17.80	18.05	17.90	17.70	17.58	18.00		16.6	17.25
Fe2O3	7.17	6.64	7.2	7.45	7.00	7.15	7.38		5.84	6.35
MnO	0.16	0.14	0.16	0.16	0.13	0.18	0.18		0.16	0.16
MgO	2.58	1.90	2.61	2.68	1.91	2.09	2.78		1.89	2.14
CaO	7.15	6.20	7.25	7.44	6.76	6.70	7.52		6.62	6.15
Na2O	3.22	3.54	3.26	3.20	3.32	3.31	3.26		3.24	3.44
K2O	0.95	0.90	0.77	0.77	0.97	0.99	0.73		0.9	1.07
P2O5	0.13	0.15	0.16	0.16	0.16	0.13	0.15		0.17	0.13
LOI	1.20	0.15	1	1.21	1.46	1.88	1.03		4.35	0.52
Total	99.63	99.73	100	99.92	100.13	100.15	99.99		100.03	99.66
ppm										
								06MT18 Dup	06MT18 Ter	
Sr	320	322	333	333	331	299	323	341	330	303
Sc	14.5	12.5	15	15.6	15	12.5	15.8	15.8	15.8	10
V	135	100	122	125	107	113	133	133	133	74
Cr	4	5	6	6	6.5	4	7	7	7	7.5
Co	15	12	15	16	14.5	15.5	17	17	17	10
Ni	4	4	4.5	5.5	5	3.5	6	6	6	4
Li	13.3	15.7	9.36	10.6	12.6	10.7	8.75	8.5	8.69	17.1
Rb	27.4	16.1	17.5	20.1	24.2	28.8	30.7	31.3	30.6	25.3
Y	20.3	19.8	19.1	21.7	21.4	22.4	20.2	20.9	20.3	18.8
Zr	62.9	76	82.8	86.4	79.3	83	92	100	99.4	83.9
Nb	2.88	3.01	2.64	2.66	3.15	2.91	2.49	2.77	2.72	3.01
Cs	0.776	0.553	0.516	0.789	1.06	0.499	7.25	7.22	7.18	0.444
Ba	177	197	142	144	180	182	167	170	169	173
La	10.2	12.6	9.62	9.65	11	11.6	9.56	9.89	10.2	10.5
Ce	21.9	23.4	20.2	20.3	23.5	24	20	21.7	21.5	23.1
Pr	2.84	3.22	2.58	2.68	2.95	3.3	2.77	2.77	2.7	2.93
Nd	11.5	13.3	11.2	11.6	12.8	13.8	11.8	11.6	11.7	11.5
Sm	2.66	3.03	2.6	2.68	2.92	3.21	2.7	2.75	2.8	2.56
Eu	0.878	0.982	0.894	0.926	0.974	0.982	0.922	0.904	0.939	0.865
Gd	2.7	3.05	2.68	2.84	2.97	3.25	2.86	2.81	2.82	2.45
Tb	0.446	0.465	0.442	0.47	0.475	0.53	0.453	0.453	0.466	0.404
Dy	2.81	2.95	2.81	3	3.1	3.42	2.96	2.97	2.99	2.5
Ho	0.6	0.594	0.612	0.644	0.679	0.734	0.651	0.636	0.656	0.553
Er	1.86	1.8	1.8	1.96	2.03	2.22	1.96	1.95	1.98	1.69
Yb	1.91	1.79	1.91	2	2.06	2.26	2.02	2	2.07	1.77
Lu	0.308	0.271	0.319	0.336	0.328	0.366	0.337	0.33	0.329	0.292
Hf	1.68	1.86	2.01	2.02	2.05	2.07	2.35	2.32	2.4	2.02
Ta	0.193	0.21	0.176	0.174	0.206	0.194	0.179	0.181	0.182	0.194
Pb	3.93	4.36	3.88	3.99	5.34	3.36	4.2	4.11	4.15	4.49
Th	2.8	3.04	2.05	2.12	2.14	2.88	2.24	2.24	2.23	2.66
U	0.7	0.675	0.541	0.557	0.601	0.677	0.557	0.566	0.554	0.618

Tableau 1 (suite)

	Conil				Pelée					
Echantillons	06MT45	06MT47	06MT46	06MT40	06MT52	06MT50	06MT51			
Latitude	14.850	14.851	14.851	14.849	14.807	14.811	14.812			
Longitude	-61.211	-61.206	-61.205	-61.198	-61.155	-61.167	-61.165			
Altitude (m)	245	95	95	155						
Age en ka	207	207±3	200	189±3	15	1.902	1.929			
%										
SiO2	62.50	61.3	56.40	60.00	61.4	62	62.7			
TiO2	0.43	0.47	0.56	0.50	0.44	0.44	0.42			
Al2O3	17.05	17.3	17.65	17.90	17.4	17.3	17.35			
Fe2O3	6.22	6.65	7.69	6.89	7.02	6.71	6.5			
MnO	0.15	0.16	0.18	0.17	0.2	0.18	0.17			
MgO	2.05	2.08	3.02	2.49	2.3	2.27	2.09			
CaO	5.65	6.29	7.18	6.80	6.03	6.22	6.09			
Na2O	3.46	3.28	3.09	3.33	3.6	3.51	3.63			
K2O	1.14	1.09	0.84	0.85	0.92	0.98	1.01			
P2O5	0.12	0.13	0.14	0.12	0.18	0.16	0.16			
LOI	1.02	1.35	3.17	0.82	0.46	0.23	-0.02			
Total	99.79	100.1	99.92	99.87	99.95	100	100.1			
	06MT45		06MT46		06MT40					
	Dup		Dup		Dup					
ppm										
Sr	277	282	287	313	313	304	291	301	282	285
Sc	12	12	14	16.5	16.5	14.5	14.5	11.4	12.5	11.5
V	88	88	103	136	136	126	126	67	77	69
Cr	4	4	5	4	4	6.5	6.5	3	4	3.5
Co	13	13	14	18	18	16	16	12	12	12
Ni	3.5	3.5	4.5	6	6	5	5	2	3.5	2.5
Li	25.5	23.8	16	9.05	9.17	15.5	14.7	17.4	24.4	25.5
Rb	30.1	31.1	27.5	21.2	20.6	10.8	10.4	23.3	27.3	27.6
Y	16.6	17.4	22.7	20.5	20.2	25.4	24	24	21.6	21.7
Zr	69.7	69.1	88.6	96.9	95	82	75.8	115	108	110
Nb	3.07	3.14	2.99	2.71	2.74	2.86	2.49	3.42	3.09	3.11
Cs	0.59	0.61	0.669	0.811	0.798	0.0884	0.0882	0.882	1.41	1.06
Ba	232	234	218	150	151	209	203	215	224	211
La	11.6	11.6	12.3	9.37	9.39	11.3	10.6	11.6	10.9	11
Ce	23	23.6	22.7	20.8	21.5	22	20.7	25.5	24.1	24.2
Pr	3.01	3.04	3.46	2.58	2.6	2.75	2.73	3.26	3.08	3.07
Nd	12.2	12.3	14.9	11.1	11	11.2	10.9	13.8	12.8	12.9
Sm	2.59	2.66	3.4	2.61	2.68	2.52	2.48	3.18	3.01	2.92
Eu	0.856	0.916	1.01	0.868	0.851	0.869	0.831	0.979	0.937	0.91
Gd	2.59	2.53	3.32	2.66	2.72	2.65	2.67	3.11	2.92	2.92
Tb	0.404	0.406	0.547	0.454	0.452	0.441	0.426	0.521	0.496	0.493
Dy	2.44	2.45	3.25	2.87	2.82	2.78	2.8	3.26	3.1	3.07
Ho	0.546	0.527	0.701	0.621	0.634	0.618	0.621	0.727	0.667	0.659
Er	1.53	1.54	2.08	1.91	1.91	1.93	1.92	2.18	2.03	1.98
Yb	1.63	1.66	2.14	1.99	1.91	1.94	1.92	2.24	2.12	2.06
Lu	0.258	0.252	0.346	0.327	0.33	0.326	0.325	0.369	0.352	0.337
Hf	1.79	1.88	2.23	2.22	2.23	2.16	2.11	2.77	2.67	2.6
Ta	0.228	0.224	0.205	0.184	0.18	0.205	0.194	0.222	0.208	0.213
Pb	5.15	5.23	4.5	4.1	4.12	5.04	5.24	4.72	5.57	4.78
Th	2.92	2.96	2.82	2.08	2.1	2.75	2.79	2.59	2.76	2.8
U	0.624	0.642	0.683	0.549	0.541	0.195	0.187	0.703	0.756	0.774

Tableau 1 (suite)

Annexe 3 : Tableaux de données

Roche	Latitude	Longitude	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2 σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2 σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2 σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 2 σ	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 2 σ	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 2 σ	
Laves de l'arc ancien									
Bas	14.4520	-60.8556	18.9866 \pm 6	15.6428 \pm 4	38.5581 \pm 11	0.703701 \pm 5	0.513030 \pm 6	0.283163 \pm 26	
06MT68			18.9888 \pm 11	15.6434 \pm 10	38.5617 \pm 27		0.513016 \pm 8		
06MT68 Dup									
And	14.7570	-60.9010	19.1900 \pm 5	15.6941 \pm 5	38.8461 \pm 10	0.704014 \pm 4	0.512967 \pm 9	0.283137 \pm 13	
06MT53			19.1913 \pm 13	15.6954 \pm 10	38.8467 \pm 30	0.704010 \pm 4	0.512976 \pm 8		
06MT53 Rerun									
06MT53 Dup									
BA	14.7391	-60.9095	19.1876 \pm 13	15.6937 \pm 10	38.8448 \pm 27	0.704092 \pm 7	0.512973 \pm 14	0.283137 \pm 17	
06MT54			19.1955 \pm 9	15.7001 \pm 10	38.8645 \pm 29		0.512980 \pm 11		
06MT54 Dup									
Laves de l'arc intermédiaire									
Dac	14.5959	-60.8975	19.2678 \pm 7	15.7212 \pm 6	38.9891 \pm 15	0.704244 \pm 7	0.512922 \pm 11	0.283131 \pm 12	
06MT73			19.2724 \pm 14	15.7223 \pm 11	38.9963 \pm 31		0.512929 \pm 9		
06MT73 Rerun									
06MT73 Dup									
Bas	14.5575	-60.8846	19.6896 \pm 9	15.8011 \pm 8	39.4801 \pm 19	0.704831 \pm 7	0.512837 \pm 8	0.283070 \pm 12	
06MT69			19.6994 \pm 10	15.8091 \pm 9	39.5025 \pm 25				
06MT69 Dup			19.6985 \pm 6	15.8085 \pm 5	39.4989 \pm 16				
06MT69 Dup Rerun									
Bas	14.5456	-60.8324	19.7037 \pm 6	15.8098 \pm 5	39.5078 \pm 12	0.704936 \pm 6	0.512806 \pm 8	0.283064 \pm 12	
06MT71			19.8770 \pm 10	15.8385 \pm 9	39.7143 \pm 20	0.706689 \pm 4	0.512318 \pm 8	0.282856 \pm 12	
06MT60			19.8853 \pm 18	15.8452 \pm 20	39.7304 \pm 59		0.512317 \pm 8		
06MT60 Rerun							0.512314 \pm 16		
06MT60 Dup									
Dac	14.5394	-61.0224	19.9352 \pm 4	15.8571 \pm 4	39.8096 \pm 10	0.710033 \pm 6	0.511967 \pm 7	0.282554 \pm 19	
06MT72			19.9389 \pm 8	15.8580 \pm 11	39.8153 \pm 20		0.282566 \pm 12		
06MT72 Rerun			19.9428 \pm 15	15.8600 \pm 6	39.8193 \pm 16				
06MT72 Dup									
06MT72 Dup Rerun									
Laves de l'arc récent									
Bas	14.8354	-61.0635	19.1985 \pm 11	15.6916 \pm 10	38.9276 \pm 26	0.703867 \pm 6	0.512941 \pm 8	0.283152 \pm 19	
06MT32			19.2318 \pm 10	15.7002 \pm 8	38.9746 \pm 21	0.703901 \pm 5	0.512921 \pm 9	0.283122 \pm 14	
06MT32 Rerun			19.2247 \pm 9	15.6949 \pm 7	38.9435 \pm 18	0.703920 \pm 5	0.512910 \pm 7	0.283137 \pm 26	
06MT23			19.2264 \pm 10	15.6968 \pm 11	38.9501 \pm 35				
06MT34			19.5997 \pm 7	15.7792 \pm 6	39.4065 \pm 18	0.704836 \pm 6	0.512627 \pm 7	0.282992 \pm 15	
06MT34 Rerun			19.6066 \pm 5	15.7838 \pm 6	39.4238 \pm 19		0.512610 \pm 6		
06MT30									
06MT30 Rerun									
06MT30 Dup									

Tableau 2: Tableau de données des types de roches, localisations géographiques et rapports isotopiques des laves martiniquaises.

	Roche	Latitude	Longitude	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2σ					
Lave de l'arc récent (suite)															
06MT13	And	14.7278	-61.0786	19.6018	± 8	15.7789	± 7	39.4086	± 18	0.704960	± 7	0.512650	± 5	0.282991	± 19
06MT10	And	14.7361	-61.0591	19.5970	± 8	15.7789	± 7	39.4112	± 19	0.705098	± 4	0.512558	± 18	0.282987	± 13
06MT10 Dup												0.512564	± 10		
06MT04	And	14.6257	-61.1016	19.5847	± 9	15.7762	± 7	39.3983	± 23	0.704972	± 4	0.512629	± 6	0.282999	± 13
06MT19	And	14.7199	-61.1605	19.5904	± 10	15.7783	± 6	39.4112	± 16	0.705120	± 7	0.512612	± 7	0.283002	± 9
06MT19 Rerun				19.5906	± 12	15.7781	± 10	39.4098	± 35						
06MT19 Dup				19.5956	± 11	15.7811	± 10	39.4186	± 29						
06MT14	And	14.7686	-61.0863	19.5857	± 7	15.7772	± 6	39.4074	± 20	0.705131	± 4	0.512616	± 7	0.283016	± 17
06MT55	And	14.4705	-61.0548	19.2893	± 9	15.7111	± 7	39.0518	± 21	0.704157	± 9	0.512782	± 8	0.283060	± 18
06MT61	BA	14.5070	-61.0620	19.1318	± 5	15.6679	± 4	38.8510	± 12	0.703716	± 6	0.512818	± 7	0.283110	± 18
06MT36	And	14.6676	-61.0831	19.6448	± 6	15.7924	± 5	39.4814	± 16	0.706307	± 5	0.512293	± 16	0.282793	± 14
06MT36 Rerun														0.282776	± 21
06MT36 Dup				19.6422	± 8	15.7909	± 6	39.4771	± 16	0.706296	± 7	0.512296	± 9		
06MT21	And	14.7472	-61.1240	19.6166	± 8	15.7848	± 7	39.4436	± 18	0.705718	± 6	0.512410	± 9	0.282893	± 16
06MT06	And	14.7350	-61.1020	19.6027	± 7	15.7806	± 8	39.4217	± 36	0.705400	± 9	0.512470	± 14	0.282927	± 16
IAR	Bas	14.5334	-61.0668	19.0545	± 8	15.662	± 30	38.802	± 20	0.703821	± 8	0.512951	± 6	0.283152	± 5
06MT28	And	14.8717	-61.1820	19.2263	± 8	15.6977	± 7	38.9764	± 15	0.703901	± 6	0.512882	± 8	0.283131	± 15
06MT18	And	14.8372	-61.2177	19.2506	± 4	15.7038	± 4	39.0035	± 9	0.703931	± 5	0.512853	± 5	0.283113	± 12
04MT07	And	14.7248	-61.1153	19.5894	± 5	15.7791	± 4	39.4184	± 27	0.705482	± 5	0.512359	± 10	0.282874	± 17
04MT07 Dup				19.5838	± 14	15.7749	± 13	39.4011	± 23	0.705518	± 4	0.512321	± 6	0.282854	± 15
04MT07 Dup 2				19.5880	± 5	15.7782	± 4	39.4149	± 11						
06MT37	BA	14.6751	-61.0845	19.4802	± 6	15.7520	± 5	39.2872	± 14	0.704986	± 8	0.512426	± 9	0.283002	± 24
06MT37 Dup				19.4857	± 15	15.7549	± 13	39.2979	± 36						
06MT40	And	14.8488	-61.1976	19.3014	± 6	15.7134	± 4	39.0634	± 14	0.704014	± 7	0.512832	± 7	0.283117	± 17
06MT40 Rerun				19.3017	± 7	15.7147	± 6	39.0631	± 20	0.704021	± 6				
06MT40 Dup												0.512836	± 6		
06MT50	And	14.8109	-61.1673	19.4160	± 10	15.7383	± 7	39.1959	± 24	0.704269	± 4	0.512744	± 7	0.283046	± 20
06MT50 Rerun				19.4194	± 11	15.7420	± 8	39.2040	± 20	0.704259	± 4				
06MT50 Dup				19.4287	± 13	15.7433	± 8	39.2155	± 25						
06MT51	And	14.8123	-61.1646	19.4235	± 8	15.7403	± 7	39.2042	± 17	0.704261	± 6	0.512766	± 10	0.283093	± 14

Tableau 2 (suite)

ANNEXE 4

COEFFICIENTS DE PARTAGE

Coefficients de partage utilisés dans la partie « Contamination crustale ou sédiments du slab ? » du chapitre « Variabilité à grande échelle »

Les coefficients de partage utilisés dans le chapitre « Variabilité à Grande échelle » sont donnés dans le Tableau 1 Les coefficients de partage du Sr et du Pb entre tous les minéraux considérés et un liquide andésitique sont d'après Ewart et Griffin (1994). Les coefficients de partage de l'Hf et du Nd entre l'olivine et un liquide basaltique sont d'après McKenzie et O'Nions (1991). Enfin, les coefficients de partage de l'Hf et du Nd entre plagioclase, clinopyroxène ou orthopyroxène et un liquide andésitique sont d'après Bacon et Druitt (1988). Ainsi, les coefficients de partage du Sr, du Pb, de l'Hf et du Nd entre un liquide magmatique et un assemblage minéralogique composé de 60% de plagioclase, 15% d'olivine, 13% de clinopyroxène et 12% d'orthopyroxène sont respectivement égaux à 3.2, 0.61, 0.093 et 0.22.

La deuxième série de coefficients de partage du Sr du Tableau 1 correspond aux valeurs conseillées par Bacon et Druitt (1988) pour les coefficients de partage du Sr entre un liquide andésitique et les minéraux Cpx, Pl et Opx. Avec ces valeurs ainsi que la valeur de coefficient de partage de l'olivine de Ewart et Griffin (1994), le coefficient de partage du Sr entre un liquide magmatique et le même assemblage minéralogique que décrit ci-dessus est égal à 2.1.

	KDol/liq	KDCpx/liq	KDPl/liq	KDopx/liq
Sr	0.07	0.28	5.28	0.13
Pb	0.43	0.87	0.61	0.52
Hf	0.01	0.46	0.03	0.11
Nd	0.001	0.86	0.09	0.47
Sr*		0.5	3.4	0.01

Tableau 1 : Coefficients de partage utilisés pour les modélisations d'assimilation intra-crustale.

Coefficients de partage utilisés dans les modèles de fusion partielle du chapitre « Variabilité à petite échelle »

Les coefficients de partage utilisés pour les modélisations de fusion partielle sont donnés dans le Tableau 2. Ces coefficients de partage entre minéral et liquide basique sont d'après Irving et Frey (1978) pour le grenat et d'après la compilation de Niu et Hekinian (1997) pour le spinelle, le clinopyroxène, l'orthopyroxène et l'olivine. La Figure 1 montre les coefficients de partage en fonction des éléments pour chaque minéral utilisé pour les modèles de fusion partielle.

	$K_{D_{Gt/liq}}$	$K_{D_{Sp/liq}}$	$K_{D_{Cpx/liq}}$	$K_{D_{Opx/liq}}$	$K_{D_{Ol/liq}}$
La	0.0010	0.0003	0.0560	0.0053	0.0067
Ce	0.0070	0.0005	0.0920	0.0090	0.0060
Pr	0.0335	0.0007	0.1610	0.0127	0.0060
Nd	0.0600	0.0008	0.2300	0.0163	0.0059
Sm	0.1150	0.0009	0.4450	0.0200	0.0067
Eu	0.5000	0.0010	0.4740	0.0275	0.0074
Gd	0.8000	0.0011	0.5560	0.0350	0.0095
Tb	1.0000	0.0013	0.5700	0.0480	0.0115
Dy	1.4000	0.0018	0.5820	0.0610	0.0154
Ho	2.0000	0.0023	0.5825	0.0740	0.0193
Er	3.2000	0.0030	0.5830	0.0838	0.0256
Tm	3.6900	0.0038	0.5625	0.0935	0.0374
Yb	4.1800	0.0045	0.5420	0.1033	0.0491
Lu	4.5000	0.0050	0.5060	0.1130	0.0600

Tableau 2: Coefficients de partage utilisés dans les modèles de fusion partielle

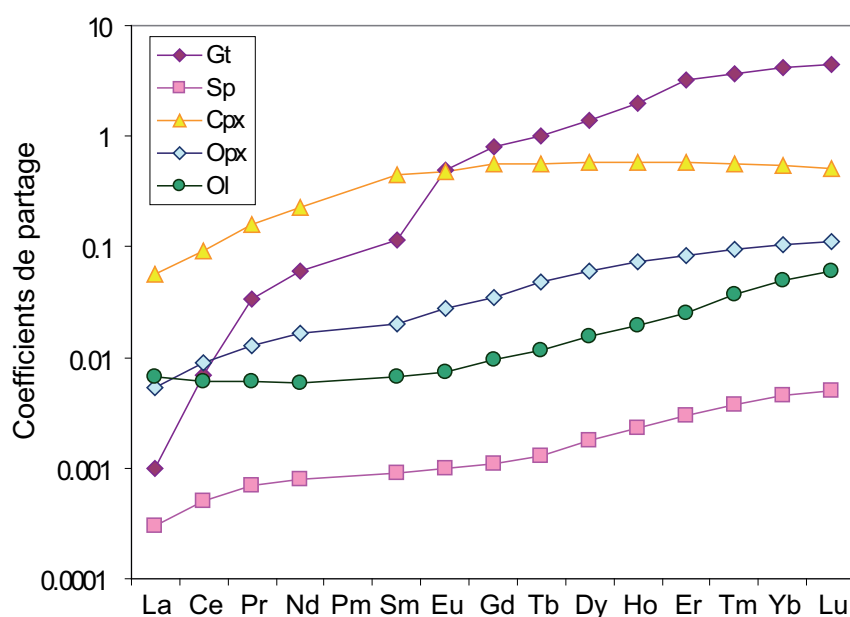


Figure 1 : Coefficients de partage des minéraux utilisés pour les modèles de fusions du chapitre Variabilité à Petite échelle

Coefficients de partage utilisés dans les modèles de cristallisation fractionnée du chapitre « Variabilité à petite échelle »

Les coefficients de partage utilisés pour les modélisations de cristallisation fractionnée sont donnés dans le Tableau 3. Les coefficients de partage entre olivine et liquide basique et clinopyroxène et liquide basique sont d'après la compilation de Niu et Hekinian (1997). Les coefficients de partage entre plagioclase et liquide andésitique et orthopyroxène et liquide andésitique sont d'après Fujimaki et al. (1984). La Figure 2 montre les coefficients de partage en fonction des éléments pour chaque minéral utilisé pour les modèles de cristallisation fractionnée.

	$K_{D_{Ol/liq}}$	$K_{D_{Cpx/liq}}$	$K_{D_{Pl/liq}}$	$K_{D_{Opx/liq}}$
La	0.0067	0.0560	0.190	0.031
Ce	0.0060	0.0920	0.111	0.028
Pr	0.0060	0.1610		
Nd	0.0059	0.2300	0.09	0.028
Sm	0.0067	0.4450	0.072	0.028
Eu	0.0074	0.4740	0.443	0.028
Gd	0.0095	0.5560	0.071	0.039
Tb	0.0115	0.5700		
Dy	0.0154	0.5820	0.063	0.076
Ho	0.0193	0.5825		
Er	0.0256	0.5830	0.057	0.153
Tm	0.0374	0.5625		
Yb	0.0491	0.5420	0.056	0.254
Lu	0.0600	0.5060	0.053	0.323

Tableau 3 : Coefficients de partage utilisés dans les modèles de cristallisation fractionnée

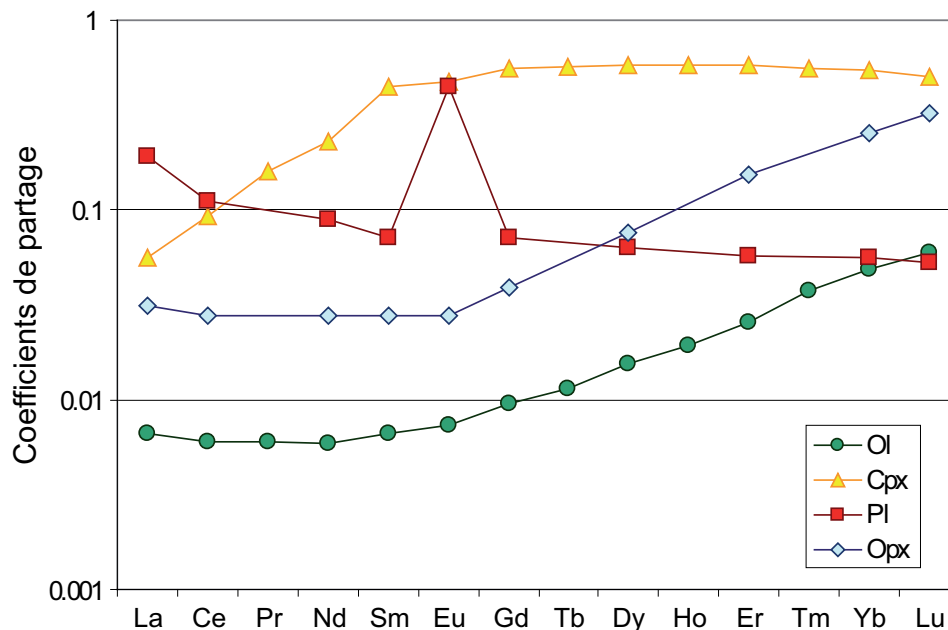


Figure 2 : Coefficients de partage des minéraux utilisés pour les modèles de cristallisation fractionnée du chapitre Variabilité à Petite échelle

ANNEXE 5

DATATION DE L'ARC ANCIEN ET DE LA

LIMITE OLIGOCENE - MIOCENE

First radiometric (K-Ar) ages of the oldest volcanism of Martinique Island: Insights about the onset of arc volcanism in the Lesser Antilles, and calibration of the Oligocene / Miocene boundary.

Aurélie Germa*¹ ; Xavier Quidelleur¹ ; Shasa Labanieh² ; Catherine Chauvel²

1: Laboratoire de Géochronologie Multi-Techniques, UMR CNRS-UPS11 8148 IDES, Département des Sciences de la Terre ; Bâtiment 504; Université Paris-Sud 11 ; 91405 ORSAY Cedex, France.

2: Laboratoire de Géodynamique des Chaines Alpines, Université Joseph Fourier, Maison des Géosciences, 38400 Saint Martin d'Hères, France.

* Corresponding author.

E-mail adress: aurelie.germa@u-psud.fr

To be submitted to International Journal of Earth Sciences

Word count:

- abstract: 145
- text: 4147

Abstract

The present study investigates the timing of emplacement of the oldest volcanic units from Martinique Island in order to constrain the earliest activity of the Older Lesser Antilles Arc, as recorded in this island. The Basal Complex was emplaced between 24.8 ± 0.4 and 24.2 ± 0.4 Ma, and the Sainte Anne Series between 24.8 ± 0.4 and 20.8 ± 0.4 Ma, which, from biostratigraphic data, have been emplaced during Late Oligocene to the Early Miocene. Since lavas bracketing the Oligocene-Miocene boundary yield undistinguishable ages and have homogeneous geochemical features, we tentatively propose an age of 24.5 ± 0.3 Ma for this boundary. Although, it is older than the age of 23.03 Ma used in the last geologic time scale, it is compatible with the age of 24.0 ± 0.1 Ma (Wilson et al. 2002) derived from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of tephra from Antarctica (McIntosh 2000).

Keywords

Lesser Antilles volcanism, Martinique Island, Oligocene-Miocene boundary, K-Ar dating

Introduction

Due to its particular location where the Older and Recent Lesser Antilles arcs diverge, Martinique Island displays the most diverse geologic history of the arc (Fig. 1). Although the island has been mapped in detail by Westercamp et al. (1989) and dated by whole-rock K-Ar and biostratigraphical methods (Andreieff et al. 1976, 1988; Bellon et al. 1974; Briden et al. 1979; Coulon et al. 1991; Nagle et al. 1976), few absolute ages are available for the oldest volcanic deposits. Furthermore, recent geochronological studies on Basse Terre de Guadeloupe (Carlut et al. 2000; Samper et al. 2007), and in other Lesser Antilles Islands

(Harford et al. 2002; Samper et al. 2008), have shown large discrepancies, both regarding magnetic polarity and geological evolution, within the results published during the eighties (Bouysse et al. 1985; Briden et al. 1979; Gadalia et al. 1988), most probably due to the use of whole-rock K-Ar dating and/or analyses of weathered samples. Regarding the oldest volcanic units in Martinique Island, Westercamp et al. (1989) have rejected their own radiometric ages because of their inconsistency with the local biostratigraphy. Thus, the purpose of this paper is to provide a reliable time framework for the early volcanic activity in Martinique Island based on new K-Ar ages.

Geologic setting of the Lesser Antilles Island arc

Two hypotheses have been proposed for the origin of the Caribbean plate. The first hypothesis suggests for the Caribbean plate a Pacific origin over the Galapagos hot-spot between 91 and 73 Ma (Duncan et al. 1984; Pindell et al. 2001), while the second favours its formation between the two American plates over several spreading centres (James 2006; Meschede et al. 1998).

The Lesser Antilles Island arc, which results from the westward subduction of the Atlantic plate under the Caribbean plate, has been active since the Early Eocene, based on fossil evidence (Nagle et al. 1976). Southward of Martinique Island, volcanic activity has been almost continuous along the same arc line from the Oligocene to the present. Consequently, the oldest deposits are buried under Plio-Pleistocene volcanics (Fig. 1) and thus do not outcrop. Northward from Martinique, the Lesser Antilles island arc is double (Fink 1972; Martin-Kaye 1969), with the outer older arc to the north-east and the inner active arc to the north-west. The north-eastern branch, the so-called Limestone Caribbees, consists of low-

lying islands without recent volcanic centres (Fig. 1), but volcanism may have been active there from Oligocene to Miocene (Briden et al. 1979), with apparent decreasing ages from north to south. After several million years of repose, volcanism resumed westward along the recent arc (Fig. 1), which is still active today.

The Limestone Caribbees

A limestone plateau that contains nannofossils of Pliocene age constitutes the islet of Sombrero (Bouysse et al. 1985; Fig. 1), whereas Dog islet's basement is composed of altered volcanic deposits covered by Miocene limestones (Maury et al. 1990). On Anguilla Island (91 km²), black shales of upper Paleocene age are overlain by middle Eocene volcanoclastics and limestones of middle Miocene age (Maury et al. 1990). The basement of Saint Martin (100 km²) is composed of the Eocene Pointe Blanche formation, which is made of siliceous tuffs and calcareous intercalations (Maury et al. 1990). This formation has been intruded by basalts, andesites and quartz-diorites during the lower Oligocene (Nagle et al. 1976), and covered by limestones of upper Miocene age (Lowlands Formation; Maury et al. 1990). Saint Bartholomew (25 km²) is mainly composed of submarine volcanic products and calcareous horizons ascribed by Maury et al. (1990) to the middle Eocene, followed by a second volcanic cycle that may have occurred between 36 and 24 Ma (Briden et al. 1979; Maury et al. 1990; Nagle et al. 1976). Barbuda is a low-lying island (174 km²) composed of uplifted Pleistocene limestones (Maury et al. 1990). The volcanic basement of Antigua (280 km²), and the overlying unit made of volcanic conglomerates, have ages between 24 and 20 Ma with a surprisingly old age of 38 Ma (Briden et al. 1979; Nagle et al. 1976), but these former ages are suspect with respect to the uppermost limestones unit ascribed to the upper Oligocene (27 – 23 Ma; Maury et al. 1990). The island of Grande Terre (650 km²) is completely buried by

limestones, lying uncomfortably on weathered volcanic deposits (Bouysse et al. 1984; Maury et al. 1990). This Plio-Pleistocene carbonate platform is the thickest (120 m) and the most complete sequence of the Lesser Antilles (Léticée et al. 2005). The island of Marie Galante (150 km²) is a limestone table of Plio-Pleistocene age, tilted to the southwest due to recent normal faulting (Feuillet et al. 2002), and La Désirade (30 km²) has an igneous basement of Eocene age, capped by Pliocene limestones (Maury et al. 1990).

Martinique Island

The eastern (La Caravelle) and south-eastern (Sainte Anne) peninsulas of Martinique Island (Fig. 1) are remnants of the Basal Complex (BC) and Sainte Anne Series (SAS) volcanic units (Fig. 2), of Oligocene and Miocene ages, respectively (Andreieff et al. 1988; Grunevald 1965; Westercamp 1972; Westercamp et al. 1980, 1989). These lava flows and volcanic centres, interbedded with sedimentary deposits, were emplaced during the activity of the Older Arc. In order to propose a chronology for these deposits, Andreieff et al. (1988) used the biostratigraphic timescale of Berggren et al. (1985), which is based on the recognition of fossils determined in the Caribbean area.

A small bioclastic limestone deposit (referred as “g3” by Westercamp et al., 1989, Fig. 2a) located at the western end of La Caravelle peninsula directly overlays the Basal Complex at Morne Castagne. It has been determined as Late Chattian (Shallow Benthic zone SBZ23), in Late Oligocene, due to the presence of benthic foraminifera (*Miogypsinoides complanatus* and *Miogypsina panamensis*; Andreieff et al. 1988; Westercamp et al. 1989). Then, reef limestones (referred as “m1a” by Westercamp et al., 1989) with *Miogypsina panamensis*, *Cyphus*, *Heterostegina antillea* and *Lepidocyclina canellei* have been deposited during the

Early Aquitanian, and are characterized by the absence of *Miogypsinoides* (Andreieff et al. 1988). These 50 m thick limestones outcrop directly over the BC at Pointe la Table (La Caravelle peninsula; Fig. 2A), and between the town Le Marin and Macabou (Sainte Anne Peninsula; Fig. 2B). Their similarity with “g3” limestones could indicate a continuous deposition during a maximum of 1 Myr across the Oligocene-Miocene boundary (Westercamp et al. 1989). In continuity with the “m1a” limestones, the limestones “m1b” record the unrest of volcanic activity with the deposition of volcanic ash and debris into deposit areas located to the north of Sainte Anne peninsula, between Le Marin and Macabou. Their lower part, called Macabou’s tuffites, contain some benthic (*L. canelli*, *M. panamensis*, *H. antillea*, “*Operculinoides*” *panamensis*, *Spiroclypeus bullrooki*) and planctonic (*Globorotalia kugleri*, *G. mayeri*, *Globigerinoides primordius*, *G. immaturus*) foraminifera, which yield an Aquitanian age (upper Zone N4, Westercamp et al. 1989). A stratigraphic section at Morne Carrière (Fig.2B) shows that these tuffites are overlain by limestones, also referred as “m1b”, which are characterized by the same fauna, except the extinction of *Spiroclypeus*, the appearance of *Lepidocclina undosa*, and the presence of evolved Miogypsines (Westercamp et al. 1989). This stage “m1b” is accompanied by the eruption of Sainte Anne Series products, which starts with subaquatic basaltic tuff, followed by the emplacement of small basaltic to andesitic strombolian cones and lava flows, and which ends with dacitic intrusions (Westercamp et al. 1989). Finally, reef limestones (referred as “m1c” by Westercamp et al. 1989) overlie Morne Carrière limestones “m1b” and SAS products to the south of the city of Sainte Anne (Fig.2B). These “m1c” limestones do not have volcanoclastic debris, but contain a poor fauna, with some fragments of *Miogypsina Antillea*, *Archaias angulatus*, *Miosorites americanus*, *Globigerinoides* gr. *Trilobus*, “*Operculinoides*” *cojimarensis*, *Globigerinoides bisphaericus* and *Globoquadrina altispira*. This association of

foraminifera with the Zone N7-N8 (*Globigerinatella insieta*) allowed Westercamp et al. (1989) to propose a Burdigalian age for the end of the SAS activity.

Due to the weathering of volcanic deposits and the use of whole-rock material, no reliable radiometric age was previously available for BC and SAS lavas (Andreieff et al. 1988; Westercamp et al. 1989). Furthermore, the few radiometric ages obtained were in disagreement with biostratigraphic subdivisions based on the recovery of foraminifera, and were thus rejected by their authors (Westercamp et al. 1989). But, since the Oligocene and Aquitanian limestones overlie Basal Complex, and, since Sainte Anne Series volcanics outcrops as interbedded within Aquitanian and Burdigalian sedimentary deposits (“m1a-m1b”; Andreieff et al. 1988; Westercamp et al. 1989; Fig. 2), these authors attributed a Late Oligocene age to the BC, and a Late Aquitanian age to the SAS.

Material and method

Sampling

The Basal Complex (BC) and Sainte Anne series (SAS) volcanic deposits cover a total area of 61 km² on both La Caravelle and Sainte Anne peninsulas (Fig. 2a and b). Three samples were collected within the products of the BC (samples 07MT113 and 07MT115 on La Caravelle, and 07MT82 on Sainte Anne peninsula; squares in Fig. 2), and eleven within those of the SAS (samples 06MT53, 06MT54 and 07MT114 on Caravelle; samples 06MT66, 06MT67, 06MT68, 07MT78, 07MT79, 07MT80, 07MT81 and 07MT83 on Sainte Anne peninsula; circles in Fig. 2). These units are mainly composed of massive prismatic lava flows and small strombolian cones.

Geochronology: K-Ar dating

In order to provide reliable radiometric ages, hand-size samples without any trace of weathering were selected for unspiked K-Ar dating based on the Cassignol-Gillot technique, which is fully described elsewhere (Cassignol et al. 1982; Gillot et al. 1986). K and Ar were measured separately on the microcrystalline groundmass within the 125-250 μm size fraction, following the removal of phenocrysts using heavy liquids of appropriate densities and a Frantz magnetic separator. The determination of K was carried out by flame emission spectrometry with a relative uncertainty of 1%, and compared with reference material (Gillot et al. 1992). Isotopic analyses of argon were made using a multi-collector 180° sector mass spectrometer similar to the one described in Gillot and Cornette (1986), or using a VG quadrupole mass spectrometer (Rouchon et al. 2008). Both instruments yield identical results, as shown by duplicate analyses from Central Martinique (Germa 2008), as well as by age standards measurements (Rouchon et al. 2008). Both K and Ar were duplicated. The argon signal calibration was performed using the GL-O standard with its recommended value of 6.679×10^{14} atom/g of radiogenic ^{40}Ar , which is equivalent to an age of 95.0 Ma (Odin et al. 1982). The Cassignol-Gillot technique has been successfully applied to calco-alkaline lavas from the Lesser Antilles arc (Carlut et al. 2000; Samper et al. 2007, 2008), and to a wide range of Plio-Pleistocene lava flows to date paleomagnetic reversals and excursions (Quidelleur et al. 1999, 2002, 2003), and to reconstruct volcanic island evolutions (e.g., Tahiti; Hildenbrand et al. 2004). In addition, this technique has also been shown to be a powerful tool to constrain the stage durations of the lower Cretaceous from comparison with the astronomical time scale (Fiet et al. 2006), as well as the timing of large igneous provinces, such as Deccan (Chenet et al. 2007) and Ethiopian traps (Coulié et al. 2003).

Results

Petrology and Geochemistry

Petrological observations show that BC lavas are porphyritic, with 10 to 40 % vol. of medium sized crystals. Plagioclase is the main mineral, associated with clinopyroxene in a glassy groundmass containing plagioclase microliths. Lavas from SAS have a crystallinity ranging from 3 to 40 %. Grain size varies from a few microns to several millimetres, and mineralogical assemblage is principally made of plagioclase, clinopyroxene, orthopyroxene and rare serpentinized olivine within a glassy groundmass.

BC lavas have basaltic - andesites to andesites compositions with SiO₂ ranging from 52.9 to 60.8 wt%. Their alkaline contents are relatively low and uniform, from 3.62 to 3.97 wt%. SAS lavas vary from basalts to rhyolites with SiO₂ content ranging from 49.1 to 70.5 wt%. Their alkaline contents are low compared to their silica content and range from 2.44 to 6.74 wt%. BC and SAS lavas are part of the same fractionating trend (Fig. 3) and form a unique magmatic series of tholeiitic affinity, with FeO content increasing at the beginning of the differentiation.

K-Ar ages

For the BC, sample 07MT113 from La Pointe du Diable, on La Caravelle peninsula, yields an age of 24.2 ± 0.4 Ma, and, on the Sainte Anne peninsula, we have dated the sample 07MT82 at 24.8 ± 0.4 Ma (Table 1, Fig. 2).

Regarding the SAS, the two samples from the quarry "La Source", near the city of Le Marin, on Sainte Anne peninsula, yield undistinguishable ages of 24.8 ± 0.4 and 24.4 ± 0.3

Ma (Table 1, Fig. 2B). Also from the Sainte Anne peninsula, sample 07MT80 from the prismatic lava flows at Trou Cadia yields an age of 23.3 ± 0.4 Ma, and a lava flow near Anse La Rose (07MT79) has been dated at 22.9 ± 0.3 Ma (Table 1, Fig. 2B). On La Caravelle peninsula, sample 06MT53 has been dated at 23.4 ± 0.3 Ma. Finally, we have dated the “Orgues de la Caravelle” site from La Caravelle peninsula (07MT114) at 20.8 ± 0.4 Ma (Table 1 and Fig. 2a). With these results, we thus constrain the volcanic activity of the SAS between 24.8 and 22.9 Ma on Sainte Anne peninsula, and between 23.4 and 20.8 Ma on La Caravelle peninsula, where only a few lava flows of this formation outcrop (Fig. 2a).

Discussion

Onset of the older arc activity in the Lesser Antilles

Eight new radiochronologic ages and associated geochemical data on Martinique Island show that the earliest volcanic activity has been quite continuous on both southern and northern parts of the island. The continuous reef linking the two oldest peninsulas of Martinique, which is remnant of the old volcanic front now covered by later limestone deposits, extends northward, on the submarine banks of the Limestone Caribbees. The few available ages from these islands are in conflict with biostratigraphical data (e.g., Antigua; Maury et al. 1990), or considered as erroneous due to hydrothermal weathering (e.g., St Martin; Maury et al. 1990). Our new ages show that volcanism has been active in the 25 to 20 Ma time interval in Martinique (Table 1), and probably, within the whole older arc. This is in agreement with both main plate-tectonic models proposed for the Cenozoic history of the Caribbean plate (Meschede et al. 1998; Pindell et al. 2001), which suggest that the transition from the Aves Ridge to the Lesser Antilles magmatic arc activity occurred in the Eocene.

Only reef limestones of Burdigalian age (Early Miocene) are found in the oldest part of Martinique (Fig. 2), which is interpreted as evidence for the end of the older arc volcanic activity around 20 Ma, before it resumed westward at about 16 Ma (Germa 2008; Westercamp et al. 1989). These ages between 25 and 20 Ma obtained here from Martinique (Table 1) constrain the end of activity of the older arc and have broad consequences onto the geodynamic of the Caribbean Plate, more precisely on the migration from the older to the recent Lesser Antilles arc. The westward jump on the northern arc is supposed to have been triggered by the subduction of aseismic ridges, which flatten the slab (Bouysse et al. 1988; 1990). Alternatively, it could be attributed to the fracturing of the upper plate, with normal faults organized in horsts and grabens perpendicular to the arc, due to arc-parallel extension. This extension results from oblique convergence between the Caribbean and North American plates (Feuillet et al. 2002).

Insights on the Oligocene – Miocene boundary

Our ages, between 24.8 and 20.8 Ma, together with the Late Chattian to Late Aquitanian biostratigraphic constraints available for this early volcanic activity in Martinique are in conflict with the age of the Oligocene-Miocene boundary (OMB) from the most recent geological time scale (GTS2004; Gradstein et al. 2004). However, there is an ongoing regarding the age of this boundary and significant differences up to 1 Ma still remain. The OMB, which also marks the base of the Neogene System and the transition from a globally warm to colder climate, coincides at the stratotype section at Lemme-Carrosio, in Italy, with the older end of Chron C6Cn.2n (Steininger et al. 1997). It has been constrained at 23.8 ± 1.0 Ma from a dataset of nineteen K-Ar and one Rb-Sr ages from the Chattian, and five K-Ar ages from the Aquitanian Stages (Berggren et al. 1995; Harland et al. 1990). Although

associated with a rather large uncertainty, such age is used as the only tie point from early Oligocene to the mid Miocene interval (i.e., between 33.7 and 14.8 Ma) for calibration of the geomagnetic polarity time scale based on the seafloor-spreading model (Cande et al. 1992; 1995). Recently, this age has been challenged by astronomically derived ages (Shackleton et al. 2000) from deep-sea sediments of DSDP Holes 522 and 522A from the South Atlantic Ocean, with a rather low sedimentation rate of (<0.5 cm/kyr; Hsü et al. 1982). Using stable carbon isotopes, paleomagnetic and nannofossil data, tuned to the astronomical solution La93 (Laskar et al. 1993), these authors proposed a much younger age of 22.9 ± 0.1 Ma (Shackleton et al. 2000), which is now used in the GTS2004 (Gradstein et al. 2004). However, based on highly deposited sediments (>50 cm/kyr) and intercalated volcanic layers from CRP-2/2A core from beneath the Ross Sea (Cape Robert, Antarctica), Wilson et al. (2002) proposed a revision of the OMB age at 24.0 ± 0.1 Ma. They support their age obtained from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analyses of tephra horizons, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ages, diatom and calcareous nannofossils biostratigraphy and magnetostratigraphy, by suggesting a mismatch of three 406 ky eccentricity cycles in the previous astronomically derived age. Furthermore, the weighted mean $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of 23.98 ± 0.13 Ma ($n=19$) and 24.22 ± 0.03 Ma ($n=52$) considered by Wilson et al. (2002) were obtained by McIntosh (2000) from single crystal laser fusion of sanidine phenocrysts from tephra layers and volcanic clasts. All ages were calibrated relative to Fish Canyon Tuff sanidine (FCTs) using an age of 27.84 Ma (Deino et al. 1990). Although the FCTs is intensively used as a neutron flux monitor for the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating techniques, large discrepancies remain regarding its absolute age in the geochronological community. The presently most widely used value is 28.02 ± 0.16 Ma (Renne et al. 1998), but ages from 27.56 Ma (Lanphere et al. 2001) to 28.10 ± 0.04 Ma (Spell et al. 2003) have been proposed. Recently, Kuiper et al. (2008) revised the earlier astronomical calibration of FCTs (Renne et al. 1994) and assigned a new age significantly older of 28.20 ± 0.05 Ma. Such age proposed

for FCTs is 1.3% older than the one used by McIntosh (2000), thereby shifting the age of the OMB inferred by Wilson et al. (2002) at 24.3 Ma.

Since the geochemical signatures of both BC and SAS series do not show any major difference (Fig. 3), volcanic activity in Martinique was most probably continuous across the Chattian to Aquitanian interval. Therefore, we can extract interesting insights from our new age data from the BC and SAS regarding the timing of the OMB. Samples 07MT113 and 07MT82 from the BC, which are the youngest expression of Oligocene volcanism in Martinique, yield a weighted mean (Taylor 1982) age of 24.50 ± 0.28 Ma. Samples 06MT66 and 06MT67 from the SAS, attributed to the early Miocene from their intercalation within Aquitanian limestones (m1b), yield a weighted mean age of 24.54 ± 0.24 Ma. Since all these samples are undistinguishable at the 1-sigma level (Fig. 4), their weighted mean age of 24.52 ± 0.18 Ma provides our best analytical estimate for the OMB. In order to take into account the systematic uncertainty of about 1.4 % introduced by the argon and potassium calibrations (e.g., Gillot et al. 1986; Quidelleur et al. 2003), the age of the OMB derived from the early volcanic activity in Martinique is conservatively expressed at 24.5 ± 0.3 Ma.

Sample 06MT66, the oldest sample from the Miocene, is the key sample here. Fortunately, it is also the best-constrained age from our study because both groundmass and plagioclase phases yield fully consistent ages despite potassium content varying by a factor of 5 (Table 1). This provides an internal test to support that K loss due to weathering and that excess argon carried by plagioclase phenocrysts, are not a concern here. The ages of 24.9 ± 0.4 and 24.8 ± 0.4 Ma obtained for the groundmass, and 24.8 ± 0.4 Ma for plagioclase phase, yield a mean age of 24.8 ± 0.4 Ma (Table 1). An external test is provided by the agreement at the 1-sigma level with the age of 24.4 ± 0.3 Ma, obtained for 06MT67 (Table 1), sampled in the same quarry, but with clearly distinct petrological features.

When a 2 sigma uncertainty is considered, our age of 24.5 ± 0.3 Ma for the OMB in

Martinique island is compatible with the poorly defined age of 23.8 ± 1.0 Ma proposed for this boundary by Berggren et al. (1995), as well as with the most recently published age of 24.0 ± 0.1 Ma (Wilson et al. 2002). Furthermore, if a more realistic uncertainty of at least 1% is used for this latter age (Kuiper et al. 2008), or if is recalculated at 24.3 ± 0.1 Ma based on the newly proposed value for FCTs (Kuiper et al. 2008), it agrees with our new determination from Martinique at the 1-sigma level. On the other hand, our age is significantly older than the age obtained by astronomical calibration of South Atlantic Ocean deep-sea sediments (Shackleton et al. 2000). Because our age is obtained by a different approach and technique, we think that our new K-Ar data provides a strong support for an older age of the OMB. The discrepancy between our value and the age of Shackleton et al. (2000) could arise from eccentricity cycles mismatch as previously proposed (Wilson et al. 2002), and/or to the challenge of retrieving high resolution calibration in such a relatively low sedimentation rate environment.

Finally, note that the calibration of our K-Ar ages was recently checked using analyses of the MMhb-1 standard, first proposed at 520.4 ± 1.7 Ma (Samson et al. 1987). We obtained an age of 525.0 ± 2.1 Ma (Fiet et al. 2006), which is undistinguishable from the age of 523.1 ± 2.6 Ma proposed relative to 28.02 Ma for the FCTs standard (Renne et al. 1998), and, even, closer to the recalculated value of 526.5 Ma, if the newly proposed age of 28.20 Ma is considered for FCTs (Kuiper et al. 2008).

Conclusions

The K-Ar Cassinot-Gillot dating technique has been used on carefully separated groundmass from lava flows and domes from Martinique Island to better constrain the timing of the volcanic activity along the Older Lesser Antilles Island arc. We provide here the first

reliable radiometric ages from the Basal Complex and Sainte Anne Series units. Based on our dataset of eight new ages, the following interpretations arise. First, the activity of the old Lesser Antilles arc took place at least between 24.8 ± 0.3 to 20.8 ± 0.4 Ma, which yields a younger bound for the migration of the volcanic activity towards the younger, still active, Lesser Antilles arc. Second, our K-Ar ages show that these early lava flows and strombolian cones were emplaced from 24.8 ± 0.3 to 20.8 ± 0.4 Ma, i.e., from the Late Chattian (Oligocene) to the Late Aquitanian (Miocene), as previously inferred from field relationships between reefal limestones and volcanic products of the Basal Complex and the Sainte Anne Series (Andreieff et al. 1988; Westercamp et al. 1989). Moreover, the undistinguishable ages obtained here for the late Aquitanian and early Chattian lavas allow us to propose an age of 24.5 ± 0.3 Ma for the Oligocene-Miocene boundary. Such age is significantly older than the age of 23.03 Ma used in the recent GTS2004 (Gradstein et al. 2004), but is compatible at the 1-sigma-level with the more recent age of 24.0 ± 0.1 Ma (Wilson et al. 2002), although with a more reasonable uncertainty of 1% (i.e., 0.2 Ma) assigned to this value, or when it is shifted to 24.3 ± 0.1 Ma based on the newly proposed age of 28.20 Ma for the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ standard FCTs (Kuiper et al. 2008). The discrepancy between the two previously published ages highlights the need for additional constraints, such as that from the present study, to better define the age of the transition from the Paleogene to Neogene period.

Finally, we conclude that, when applied to carefully selected lavas, and on groundmass separated within a narrow density range, the K-Ar Cassinol-Gillot technique is a very powerful tool to reconstruct the past history of volcanic islands and to contribute to the calibration of the geologic time scale.

Acknowledgements

This work was supported by ANR Antilles CNRS-INSU. We are indebted to the PNRM (Parc Naturel Régional de la Martinique) for sampling permit within the Natural Park of La Caravelle, and to Patrick Marcial for assistance. The help of Pierre Lahitte and Sylvain Charbonnier during fieldwork was gratefully appreciated. This is LGMT contribution n° XXX.

References

- Andreieff P, Bellon H and Westercamp D (1976) Chronométrie et stratigraphie comparée des édifices volcaniques et formations sédimentaires de la Martinique (Antilles Françaises). Bulletin du BRGM (deuxième série) Section IV n° 4 : 335-346
- Andreieff P, Baubron JC and Westercamp D (1988) Histoire géologique de la Martinique (Petites Antilles): biostratigraphie (foraminifères), radiochronologie (potassium-argon), évolution volcano-structurale. Géologie de la France 2-3 : 39-70
- Bellon H, Pelletier B and Westercamp D (1974) Données géochronométriques relatives au volcanisme martiniquais. C.R.Acad. Sc. Paris (série D) 279 : 457-460
- Berggren WA, Kent DV, Swisher III CC and Aubry M-P (1995) A revised Cenozoic geochronology and chronostratigraphy. In : W. A. Berggren, D. V. Kent, C. C. Swisher III, et al. (eds) Geochronology, Time Scales and Global Stratigraphic correlation : SEPM. pp : 129-212
- Bouysse P and Garrabé F (1984) Neogene tectonic Evolution of the Limestone Caribbees in the Guadeloupe Archipelago. C.R.Acad. Sc. Paris (série I) 298 (17) : 763-766

- Bouysse P, Baubron JC, Richard M, Maury R, et al. (1985) Evolution de la terminaison nord de l'arc interne des Petites Antilles au Plio-Quaternaire. Bull. Soc. Géol. France Série 8 Tome I, n°2 : 181-188
- Bouysse P and Westercamp D (1988) Effets de la subduction de rides océaniques sur l'évolution d'un arc insulaire : l'exemple des Petites Antilles. Géologie de la France 2-3 : 3-38
- Bouysse P and Westercamp D (1990) Subduction of Atlantic aseismic ridges and Late Cenozoic evolution of the Lesser Antilles island arc. Tectonophysics 175 : 349-380
- Briden JC, Rex DC, Faller AM and Tomblin J-F (1979) K-Ar geochronology and palaeomagnetism of volcanic rocks in the Lesser Antilles island arc. Philos. Trans. R. Soc. London, A 291 A1383 : 485-528
- Cande SC and Kent DV (1992) A New Geomagnetic Polarity Time Scale for the Late Cretaceous and Cenozoic. J. Geophys. Res. 97 (B10) : 13917-13951
- Cande SC and Kent DV (1995) Revised calibration of the geomagnetic polarity time-scale for the Late Cretaceous and Cenozoic. J. Geophys. Res. 100 (B4) : 6093-6095
- Carlut J, Quidelleur X, Courtillot V and Boudon G (2000) Paleomagnetic directions and K/Ar dating of 0-1 Ma lava flows from La Guadeloupe Island (French West Indies): Implications for time averaged field models. J. Geophys. Res. 105 : 835-849
- Cassignol C and Gillot P-Y (1982) Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating: experimental groundwork and applications. In : G. S. Odin (eds) Numerical dating in Stratigraphy. John Wiley & sons, pp : 159-179
- Chenet AL, Quidelleur X, Fluteau F, Courtillot V, et al. (2007) K-40-Ar-40 dating of the Main Deccan large igneous province : Further evidence of KTB age and short duration. Earth Planet. Sci. Lett. 263 (1-2) : 1-15

- Coulié E, Quidelleur X, Gillot PY, Courtillot V, et al. (2003) Comparative K-Ar and Ar/Ar dating of Ethiopian and Yemenite Oligocene volcanism : implications for timing and duration of the Ethiopian traps. *Earth Planet. Sci. Lett.* 206 (3-4) : 477-492
- Coulon C, Dupuy C, Dostal J and Escalant M (1991) Spatial and temporal evolution of the volcanism of Martinique (Lesser Antilles). Petrogenetic implications. *Bull. Soc. Géol. France* t.162 n°6 : 1037-1047
- Deino A and Potts R (1990) Single-Crystal $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the Olorgesailie Formation, Southern Kenya Rift. *J. Geophys. Res.* 95 : 8453-8470
- Duncan R and Hargraves R (1984) Plate tectonic evolution of the Caribbean region in the mantle reference frame. In : W. E. Bonini, R. Hargraves and R. Shagam (eds) *The Caribbean-South American Plate Boundary and Regional Tectonics*. Geological Society of America Memoir, pp : 81-93
- Feuillet N, Manighetti I and Tapponier P (2002) Arc parallel extension and localization of volcanic complexes in Guadeloupe, Lesser Antilles. *J. Geophys. Res.* 107 (B12) : 29
- Fiet N, Quidelleur X, Parize O, Bulot LG, et al. (2006) Lower Cretaceous stage durations combining radiometric data and orbital chronology : Towards a more stable relative time scale? *Earth Planet. Sci. Lett.* 246 : 407-417
- Fink LK (1972) Bathymetric and geologic studies of the Guadeloupe region, Lesser Antilles island arc. *Mar. Geol.* 12 : 267-288
- Gadalia A, Gstalter N and Westercamp D (1988) La chaîne volcanique de Bouillante, Basse-Terre de Guadeloupe, (Petites Antilles): Identité pétrographique, volcanologique et géodynamique. *C.R.Acad. Sc. Paris, Géologie de la France* n°2-3 : 101-130
- Germa A (2008) Evolution volcano-tectonique de l'île de la Martinique (arc insulaire des Petites Antilles): nouvelles contraintes géochronologiques et géomorphologiques.

- Thèse de Doctorat. Département des Sciences de la Terre, Université Paris sud 11, Orsay. pp : 395
- Gillot P-Y and Cornette Y (1986) The Cassinot technique for potassium-argon dating, precision and accuracy : examples from the late pleistocene to recent volcanism from southern Italy. *Chem. Geol.* 59 : 205-222
- Gillot P-Y, Cornette Y, Max N and Floris B (1992) Two reference materials, trachytes MDO-G and and ISH-G, for argon dating (K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) of Pleistocene and Holocene rocks. *Geostandards Newsletter* 16 (1) : 55-60
- Gradstein FM, Ogg JG and Smith AG (2004) A Geologic Time Scale 2004. Cambridge University Press, pp : 589
- Grunevald H (1965) *Géologie de la Martinique*. Paris. pp : 144
- Harford C, Pringle M, Sparks RSJ and Young SR (2002) The volcanic evolution of Montserrat using $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. In : T. H. Druitt and B. P. Kokelaar (eds) *The Eruption of Soufrière Hills Volcan, Montserrat, from 1995 to 1999*. *Mem. Geol. Soc. London*, pp : 93-113
- Harland WB, Armstrong RL and Cox AV (1990) A Geologic Time Scale 1989. Cambridge University Press, pp : 279
- Hildenbrand A, Gillot P-Y and Le Roy I (2004) Volcano-tectonic and geochemical evolution of an oceanic intra-plate volcano : Tahiti-Nui (French Polynesia). *Earth Planet. Sci. Lett.* 217 : 349-365
- Hsü KJ, LaBrecque JL et al. (1982) Site 522. Initial Report, DSDP 73 : 187-210
- James K (2006) Arguments for and against the Pacific origin of the Caribbean Plate : discussion, finding an inter-American origin. *Geologica Acta* 4 (1-2) : 279-302
- Kuiper KF, Deino A, Hilgen FJ, Krijgsman W, et al. (2008) Synchronizing Rock Clocks of Earth History. *Science* 320 : 500-504

- Lanphere MA and Baadsgaard H (2001) Precise K/Ar, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, Rb/Sr and U/Pb mineral ages from the 27.5 Ma Fish Canyon Tuff reference standard. *Chem. Geol.* 175 (3-4) : 653-671
- Laskar J, Joutel F and Boudin F (1993) Orbital, Precessional, and Insolation Quantities for the Earth from -20 Myr to +10 Myr. *Astron. Astrophys.* 270 (1-2) : 522-533
- Léticée JL, Randrianasolo A, Cornée JJ, Münch P, et al. (2005) Mise en évidence d'une discontinuité émersion majeure au sein de la plate-forme récifale plio-pléistocène de l'avant-arc des Petites Antilles. *C.R. Geoscience* 337 : 617-624
- Martin-Kaye PHA (1969) A summary of the geology of the Lesser Antilles. *Overseas Geology and Mineral Resources* 10 : 172-206
- Maury R, Westbrook GK, Baker PE, Bouysse P, et al. (1990) Chapter 5 : Geology of the Lesser Antilles. In : G. Dengo and J. E. Case (eds) *The Geology of North America*. Geological Society of America, Boulder, Colorado. pp : 141-166
- McIntosh WC (2000) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Geochronology of Tephra and Volcanic Clasts in CRP-2A, Victoria Land Basin, Antarctica. *Terra Antarctica* 7 (4) : 621-630
- Meschede M and Frish W (1998) A plate-tectonic model for the Mesozoic and Early Cenozoic history of the Caribbean plate. *Tectonophysics* 296 : 269-291
- Nagle F, Stipp JJ and Fisher DE (1976) K-Ar geochronology of the Limestone Caribees and Martinique, Lesser Antilles, West Indies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 29 : 401-412
- Odin GS, Adams CJ, Armstrong RL, Bagdasaryan GP, et al. (1982) Interlaboratory standards for dating purposes. In : G. S. Odin (eds) *Numerical dating in stratigraphy*. John Wiley and Sons, Chichester. pp : 123-150
- Pindell J and Kennan L (2001) Kinematic Evolution of the Gulf of Mexico and Caribbean. *Transactions of the Gulf Coast Section Society of Economic Paleontologists and Mineralogists (GCSSEPM)*. Houston, Texas

- Quidelleur X, Gillot PY, Carlut J and Courtillot V (1999) Link between excursions and paleointensity inferred from abnormal field directions recorded at La Palma around 600 ka. *Earth Planet. Sci. Lett.* 168 (3-4) : 233-242
- Quidelleur X, Carlut J, Gillot P-Y and Soler V (2002) Evolution of the geomagnetic field prior to the Matuyama-Brunhes transition : radiometric dating of a 820 ka excursion at La Palma. *Geophys. J. Int.* 151 : F6-F10
- Quidelleur X, Carlut J, Soler V, Valet J-P, et al. (2003) The age and duration of the Matuyama-Brunhes transition from new K-Ar data from La Palma (Canary Islands) and revisited $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages. *Earth Planet. Sci. Lett.* 208 : 149-163
- Renne PR, Deino AL, Walter RC, Turrin BD, et al. (1994) Intercalibration of Astronomical and Radioisotopic Time. *Geology* 22 (9) : 783-786
- Renne PR, Swisher CC, Deino A, Karner DB, et al. (1998) Intercalibration of standards, absolute ages and uncertainties in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. *Chem. Geol.* 145 : 117-152
- Rouchon V, Lefèvre J-C, Quidelleur X, Guérin G, et al. (2008) Nonspiked ^{40}Ar and ^{36}Ar quantification using a quadrupole mass spectrometer : A potential for K-Ar geochronology. *Int. J. Mass Spectrom.* 270 : 52-61
- Samper A, Quidelleur X, Lahitte P and Mollex D (2007) Timing of effusive volcanism and collapse events within an oceanic arc island : Basse-Terre, Guadeloupe archipelago (Lesser Antilles Arc). *Earth Planet. Sci. Lett.* 258 (1-2) : 175-191
- Samper A, Quidelleur X, Boudon G, Le Friant A, et al. (2008) Radiometric dating of three large volume flank collapses in the Lesser Antilles Arc. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 176 (4) : 485-492
- Samson SD and Alexander ECJ (1987) Calibration of the interlaboratory $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standard, MMhb-1. *Chem. Geol.* 66 : 27-34

- Shackleton NJ, Hall MA, Raffi I, Tauxe L, et al. (2000) Astronomical calibration age for the Oligocene-Miocene boundary. *Geology* 28 (5) : 447-450
- Spell TL and McDougall I (2003) Characterization and calibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standards. *Chem. Geol.* 198 : 189-211
- Steininger FF, Aubry MP, Berggren WA, Biolzi M, et al. (1997) The Global Stratotype Section and Point (GSSP) for the base of the Neogene. *Episodes* 20 (1) : 23-28
- Taylor JR (1982) An introduction to Error Analysis. *The study of Uncertainties in Physical Measurements*. University Science Books, Oxford University Press, pp : 270
- Westercamp D (1972) Contribution à l'étude du volcanisme en Martinique. Université de Paris-Sud, centre d'Orsay, Université de Paris-Sud, Orsay. pp : 278
- Westercamp D and Tazieff H (1980) Martinique, Guadeloupe, Saint-Martin, La Désirade. Masson, Paris. pp : 135
- Westercamp D, Andreieff P, Bouysse P, Cottez S, et al. (1989) Martinique, Notice explicative de la carte géologique au 1/50 000e. Editions du BRGM, Orléans. pp : 246
- Wilson GS, Lavelle M, McIntosh WC, Roberts AP, et al. (2002) Integrated chronostratigraphic calibration of the Oligocene-Miocene boundary at 24.0 ± 0.1 Ma from the CRP-2A drill core, Ross Sea, Antarctica. *Geology* 30 (11) : 1043-1046

Figures and Table captions

Figure 1 : (A) Map of the Lesser Antilles Island arc. Location of the Older volcanic arc is shown by the black dashed line, and the Active arc by the grey dashed line.

(B) Zoom on Martinique Island, French West Indies. The different main volcanic units are distinguished, and main volcanoes are indicated. Traces of Older and Active Arcs are shown, as well as the intermediate arc (Vauclin-Pitault chain).

Figure 2 : Location of samples from Basal Complex (black symbols) and Sainte Anne Series (white symbols) volcanic units within (A) La Caravelle (squares) and (B) Sainte Anne (circles) peninsulas. Big symbols correspond to dated samples with K-Ar ages obtained in this study. Non-dated samples are shown with smaller symbols and written in italic.

Figure 3 : TAS diagram of samples from Basal Complex from La Caravelle (open squares) and Saint Anne (open circles) peninsulas, and from Sainte Anne Series from La Caravelle peninsula (black squares) and from Sainte Anne peninsula (black circles). Data from Labanieh, thesis in progress.

Figure 4 : K-Ar ages with 1-sigma error bars of samples dated in this study for the Basal Complex and Sainte Anne Series versus the geologic time scale 2004 (Gradstein et al. 2004) and the one from Berggren et al. (1995). Circles correspond to samples from Sainte Anne Peninsula, squares represent samples from La Caravelle peninsula, black symbols are for BC samples and white symbols for SAS samples.

Table 1 : K-Ar ages obtained in this study on groundmass separates. Column headings indicate sample name, name of the site location, geographic coordinates (latitude and longitude) in degrees, the material molten (gms: groundmass, fdpr: feldspar), potassium concentration in percent, type of used spectrometer (QMS: quadrupole mass spectrometer, SMS: sector mass spectrometer, see text), concentration of radiogenic (*) $^{40}\text{Ar}^*$ in percent, number of atoms/g of radiogenic $^{40}\text{Ar}^*$, age and one sigma (σ) uncertainty in Ma. For each sample, mean age and uncertainty, calculated by weighting each analysis with the amount of $^{40}\text{Ar}^*$ (%), are also indicated (in Ma).

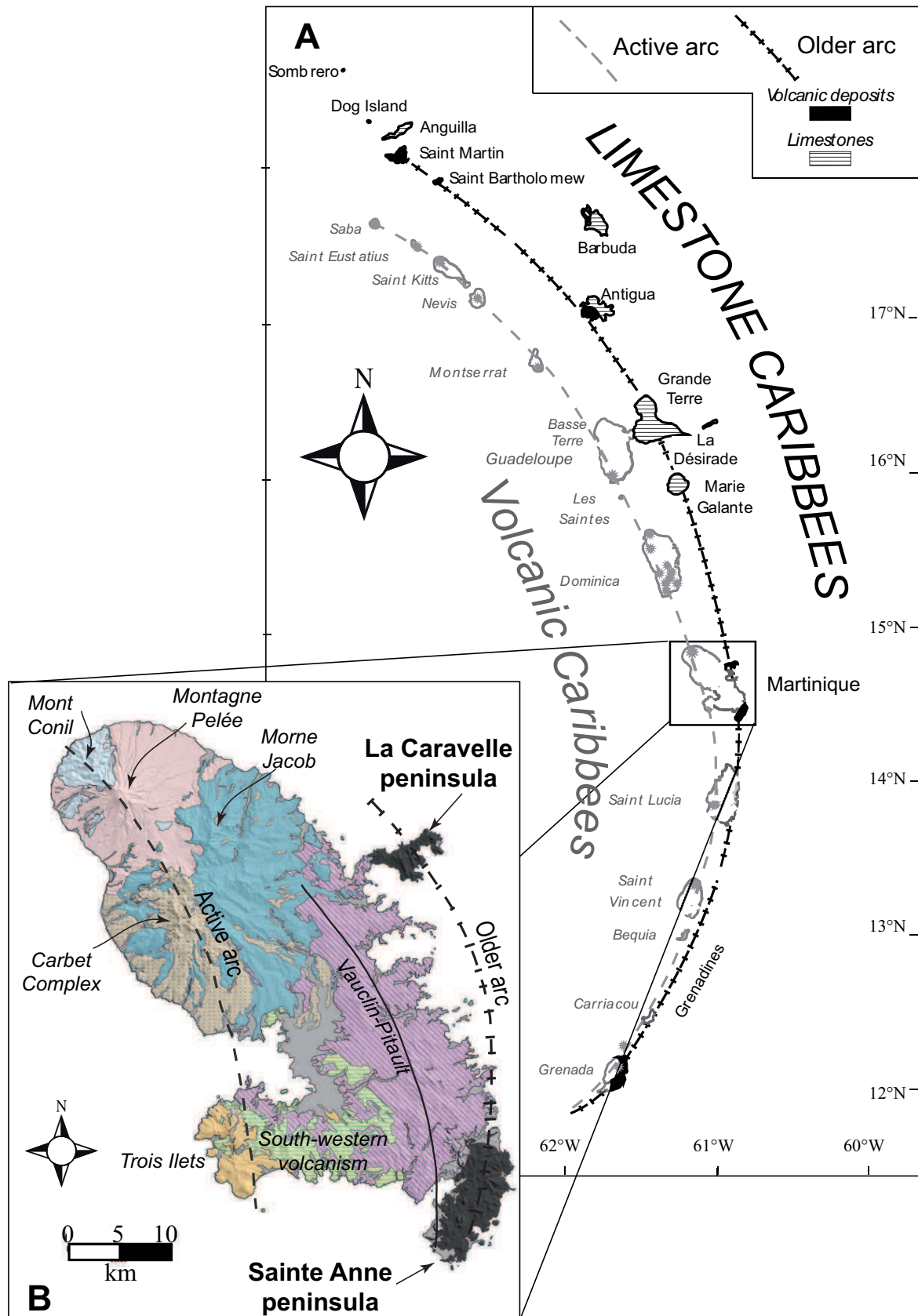


Figure 1
Germa et al., 2009

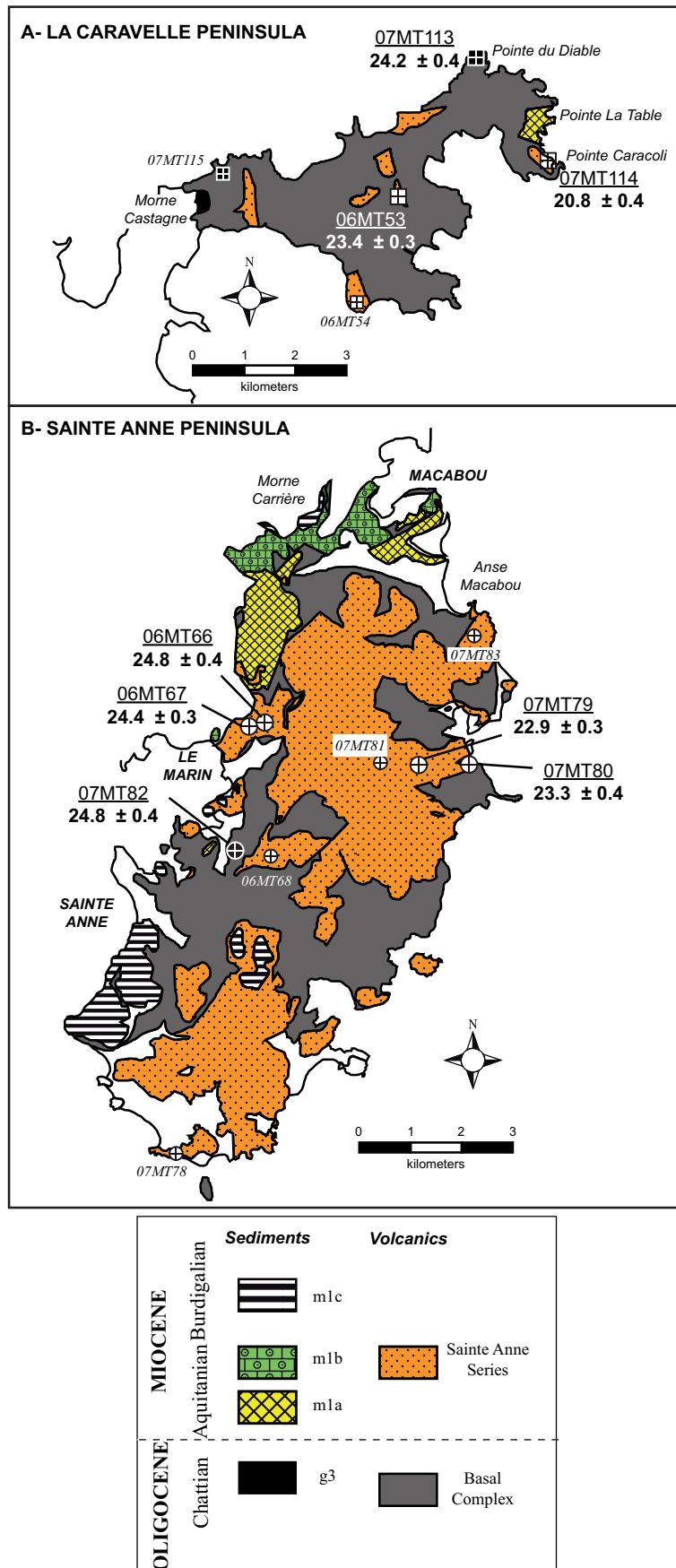


Figure 2
Germa et al., 2009

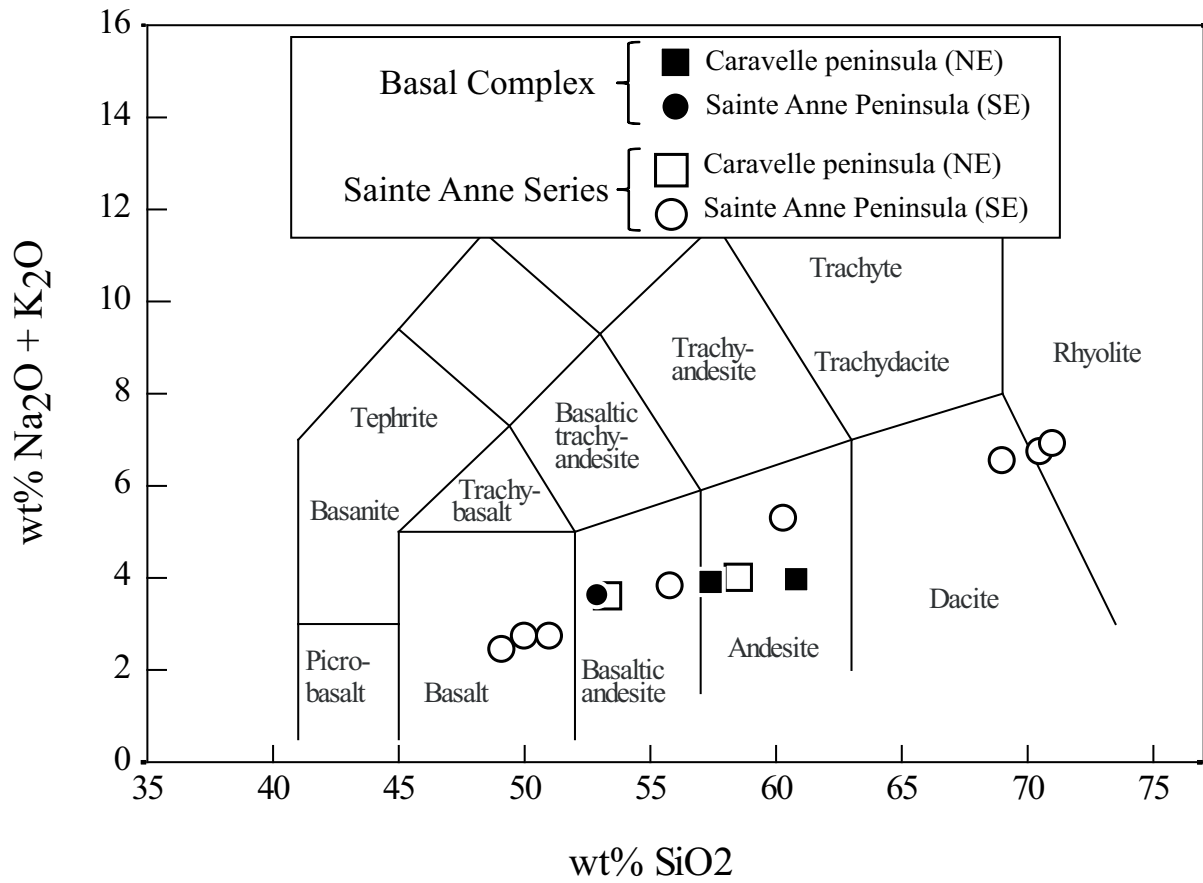


Figure 3

Germa et al., 2009

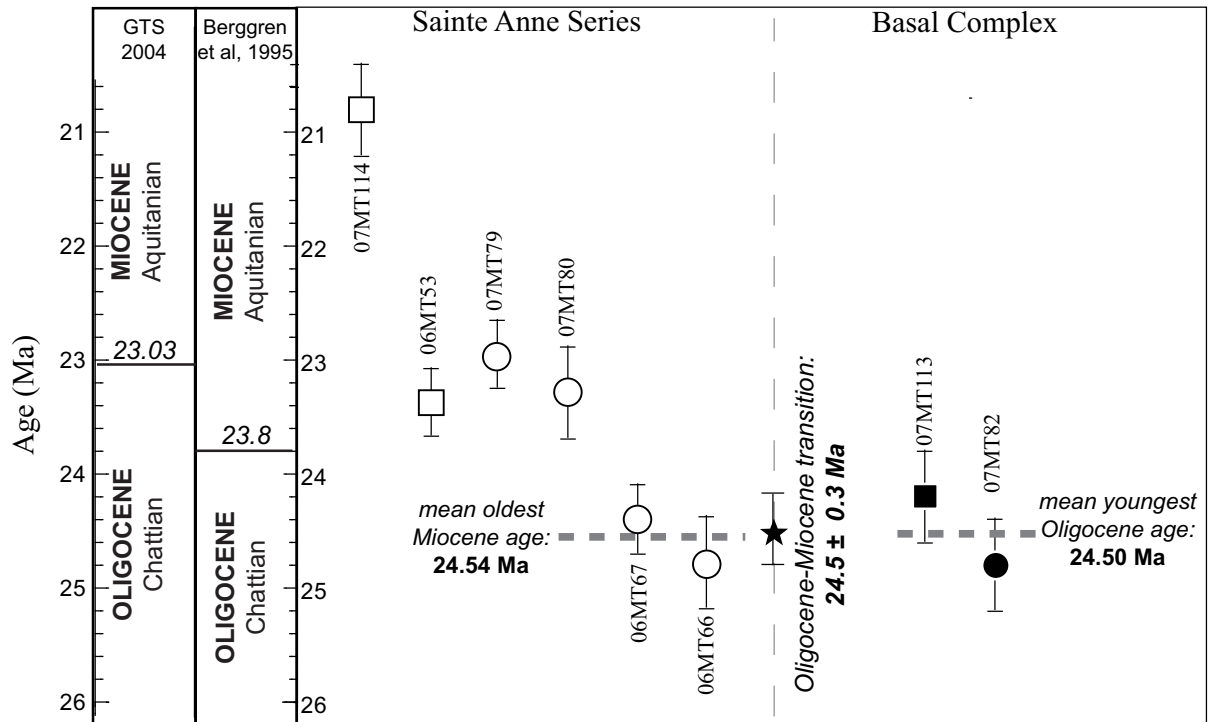


Figure 4
Germa et al., 2009

Annexe 5 : Datation de l'arc ancien et de la limite Oligocène - Miocène

Sample	Location	Lat °N	Lon °W	Material	K (%)	Spectro- meter	⁴⁰ Ar* (%)	⁴⁰ Ar* (at/g)	Age ± 1σ (Ma)	Mean age ± 1σ (Ma)
Basal Complex										
07MT113	Pte du Diable	14.779	60.888	gms	0.831	QMS	39.4	2.117E+13	24.2 ± 0.4	
						QMS	42.0	2.104E+13	24.1 ± 0.4	24.2 ± 0.4
07MT82	Montdésir	14.449	60.863	gms	0.488	QMS	22.5	1.307E+13	25.5 ± 0.4	
						QMS	31.5	1.250E+13	24.4 ± 0.4	24.8 ± 0.4
Sainte Anne Series										
07MT114	Pte Caracoli	14.760	60.873	gms	0.923	QMS	13.6	2.026E+13	20.9 ± 0.4	
						QMS	13.1	2.014E+13	20.8 ± 0.4	20.8 ± 0.4
07MT79	Anse La Rose	14.468	60.827	gms	0.852	QMS	28.6	2.044E+13	22.8 ± 0.4	
						QMS	28.7	2.062E+15	23.0 ± 0.3	22.9 ± 0.3
07MT80	Trou Cadia	14.467	60.818	gms	0.409	QMS	32.2	1.030E+13	24.0 ± 0.4	
						QMS	41.6	9.808E+12	22.8 ± 0.4	23.3 ± 0.4
06MT53	H° Balata	14.757	60.901	gms	0.653	SMS	46.5	1.612E+13	23.5 ± 0.3	
						SMS	41.2	1.598E+13	23.3 ± 0.3	23.4 ± 0.3
06MT67	La Source	14.474	60.859	gms	1.173	SMS	68.9	2.989E+13	24.2 ± 0.3	
						SMS	64.7	3.038E+13	24.6 ± 0.4	24.4 ± 0.3
06MT66	La Source	14.474	60.859	fdpr	0.212	SMS	73.1	5.543E+12	24.9 ± 0.4	
				gms	1.166	SMS	82.9	3.052E+13	24.9 ± 0.4	
							81.9	3.036E+13	24.8 ± 0.4	24.8 ± 0.4

Table 1
Germa et al. 2009

