



HAL
open science

L'alignement volcanique de Pitcairn-Gambier : étude pétrologique et géochimique de la partie sud-est du panache polynésien

Helene Delavault

► **To cite this version:**

Helene Delavault. L'alignement volcanique de Pitcairn-Gambier : étude pétrologique et géochimique de la partie sud-est du panache polynésien. Sciences de la Terre. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENU020 . tel-01552780

HAL Id: tel-01552780

<https://theses.hal.science/tel-01552780>

Submitted on 3 Jul 2017

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Science de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Hélène DELAVault

Thèse dirigée par **Catherine CHAUVEL**

codirigée par **Alexander SOBOLEV**

préparée au sein de l' **Institut des Sciences de la Terre de Grenoble**
et de l'**École Doctorale Terre Univers Environnement**

L'alignement volcanique de Pitcairn-Gambier : étude pétrologique et géochimique couplée de la partie sud-est du panache polynésien

Thèse soutenue publiquement le « **3 octobre 2014** »,
devant le jury composé de :

Mme Laurie REISBERG

Rapporteur

M. Pierre SCHIANO

Rapporteur

M. Tim ELLIOTT

Examinateur

Mme Delphine BOSCH

Examinateur

Mme Anne-Marie BOULLIER

Président du jury

Mme Catherine CHAUVEL

Directrice de thèse

M. Alexander SOBOLEV

Codirecteur de thèse



UNIVERSITÉ DE GRENOBLE



*Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France /
Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP*

*« C'est le temps que tu as perdu pour ta rose qui fait ta rose
si importante »*

Le petit prince, Antoine de Saint-Exupéry

A papa...

Remerciements

Je tenais tout d'abord à remercier Ma chef Catherine Chauvel qui m'a guidée pendant ces 3 années de thèse. Catherine tu as toujours été un soutien aussi bien scientifique que moral. Grâce à toi j'ai appris beaucoup quant à la critique des données acquises, mais également à devenir plus patiente face aux problèmes qui se présentaient, et qu'avec le temps et du recul, tout devient souvent plus clair ! Je te remercie également pour les soirées passées avec toi, ce fut toujours un plaisir !

Thanks to Alex Sobolev. You have always been there when I had a question. Thank you for your patience all along my PhD and moreover, at first, when my English comprehension was really bad! I am really glad to have worked with you!

Merci à mes rapporteurs Laurie Reisberg et Pierre Schiano ainsi qu'à mes examinateurs Tim Elliott, Delphine Bosh et Anne-Marie Boullier d'avoir accepté de relire et de juger mon travail de thèse. Ce fut un réel plaisir de vous rencontrer.

Merci à René Maury et Gérard Guille tout d'abord pour leur sympathie, mais également de m'avoir aidée à collecter tous les échantillons dont j'ai eu besoin pour réaliser ce travail de thèse. Gérard toutes tes histoires sur la Polynésie m'ont fait voyager jusque là-bas ! Je suis vraiment heureuse de vous avoir rencontrés !

Je remercie également Colin Devy sans qui je n'aurais pu récupérer les échantillons provenant des volcans sous-marins de Pitcairn et sans qui je n'aurais pu réaliser ces données isotopiques du soufre qui amènent une nouvelle facette à cette thèse. Je remercie également Emilie Thomassot d'avoir accepté de collaborer pour analyser les sulfures contenus dans ces échantillons !

Merci à Valentina Batanova d'avoir toujours été là pour mes questions (récurrentes) à propos de la microsonde, et nos discussions autour de la microsonde (au sens propre). J'espère que tu auras pu pratiquer un peu ton Français et quand on se recroisera tu parleras mieux que moi !! Merci également à Valérie pour son aide quant à l'acquisition des données microsonde et sa gentillesse !

Merci à Sylvain Campillo, Sarah Bureau et Christelle Poggi de m'avoir aidée à l'acquisition de mes données. Vous avez toujours été présents quand j'en ai eu besoin et donc d'une grande aide. C'était un réel plaisir de collaborer avec vous.

Merci aux deux Philippe (Télouk et Nonnotte) qui à Lyon et à Brest m'ont laissée utiliser leur MC-ICP-MS et TIMS et grâce à qui j'ai obtenu des super données ! Merci pour votre sympathie et vos connaissances. C'était toujours un réel plaisir de vous croiser !

Merci aux personnes d'ISTerre que j'ai croisées et avec qui j'ai passé quelques moments. Merci à SHWARTZ 2000 faut que tu arrêtes de fumer maintenant ! Merci à Karim c'était cool tous ces moments ! Merci à Mélanie et à Carole c'était

cool de passer quelques temps avec vous, j'espère qu'on se recroisera ! Merci à Glenn d'être toujours de bonne humeur et de m'avoir soutenue à la toute fin de la rédaction ! Merci à carcaille d'être carcaille ! Merci à John et Xavier les plus greloux des greloux du monde entier des greloux, mais des greloux gentils quand même ! Merci à Jean Braun pour son aide, sa gentillesse et ses conseils avisés ! Merci Jacques pour tous ces services ! Merci Sandra tu es la meilleure secrétaire du monde ! Merci Pascale ma bibliothécaire préférée ! Merci Johannes, tu as toujours eu un « smiley-bonjour » !

Merci à tous mes co-bureaux qui se sont succédés grâce à vous j'ai fait un tour du monde ! Merci à ma copine Irene-Irene qui m'a fait découvrir Barcelona et manger des calchos (ça se dit comme ça en tout cas !) ! Merci à Fanny qui m'a fait découvrir la Guadeloupe en voilier c'était trop cool ! Merci à Juliana-Juliana j'ai passé de très bons moments avec toi bleubleubl bleu tour Eiffel ! Merci à Hi-Chi ! Merci à Quan-cheng ! Merci à Carlos ! Merci à Benjamin L. qui a su m'accueillir comme il se doit !

Enfin merci à Benjamin M.. J'ai passé de super moments avec toi dans notre bureau. Tu as réussi à me supporter ce qui n'est pas chose facile !

Merci à Nick Arndt d'avoir essayé de me faire prendre une autre voie en me donnant l'adresse pour le casting du nouveau Star Wars ! Merci Nick pour ton aide et toutes ces discussions de tous ordres que nous avons eues ! Merci pour ta bonne humeur et ton accessibilité !

Merci à Eric Lewin, j'ai adoré toutes les discussions que l'on a eues les soirs tard au labo à la fin de ma thèse ! Tu connais plein d'histoires passionnantes, merci de les avoir partagées avec moi !

Un très GRAND MERCI à mes trois compères Baptiste, Alexis et Pinus, sans qui ces années à ISTERre n'auraient certainement pas été les mêmes ! Merci Baptiste, pour ton humour, ta grande aide (notamment 1 semaine avant de rendre ce manuscrit...), ton non-apriorisme, et toutes ces pauses terrasse à parler de tout et n'importe quoi ! C'était cool, c'était même plus que cool, c'était bath. Parce que toi, t'es OK, t'es Bath et t'es In aussi ! C'est vraiment cool de te connaître ! Merci Alexis pour ton café gringo, mais également pour toutes ces soirées autour d'un barbecue machine à laver et de Ricard-Suze, ça me fait des millions de souvenirs dans ma tête. Mais promets moi de ne pas grimper à la balustrade quand tu es tout seul !! Merci Pinus (ou Tonioss ou Anthony) tu es le mec le plus patient que j'ai jamais croisé dans ma vie... pourtant j'ai tout essayé pour te voir t'énerver mais ça te faisait toujours marrer (en plus ça rime) ! T'es poseyyy mec !

Comment vous remercier tous les trois sans remercier également Julie, Marion et Simone (bon d'accord Simone je ne l'ai vue qu'une fois). Merci Julie, ça a toujours été un plaisir de te croiser et de discuter avec toi ! Et ta rougaille saucisse est absolument délicieuse ! Merci Marion, ca va me manquer de ne plus te croiser autour d'un barbecue et d'une Margarita ! J'espère bien que tu viendras chez moi essayer mon Margaritor !

Je remercie la police Century qui transforme mes figures en de véritables œuvres d'art !!

Merci à Sylvain, Mélanie, François, Pascale et Francis pour le café de 8h30. C'était vraiment super toutes ces discussions et ces rigolades ! Spéciale dédicace à Sylvain, un grand merci t'es super, je suis vraiment contente de te connaître.

Merci à Marion et Lucie ! C'était tellement bien ces soirées passées ensemble ! Je n'oublierai jamais celle du karaoké (elle est mythique) ! Mais également ce WE au ski et ces vacances à Cassis (Mojitoss) ! Et bien sûr « La descente bidon » à Clamecy (Nievre 58). Vous êtes vraiment trop cools ! En espérant vous croiser aussi tôt que possible !

Je remercie la ville de Clamecy de m'avoir donné envie de partir et d'explorer le monde !

Merci à Bruno qui m'a soutenue (ou plutôt supportée) pendant ces 6 derniers mois de thèse. Heureusement que tu étais là ! Sans toi je ne sais pas si à l'heure actuelle je n'aurai pas tout quitté pour aller vivre en Polynésie plutôt que de l'étudier...

Merci à mes copains de Brest ! Merci Elsa et Vanesse nos réunions thé me manquent tellement ! Merci d'être toujours là ! Merci à Antoine nos longues conversations sont toujours un succès ! Merci Clarence ma colloque favorite en espérant te croiser bientôt ! Merci à Dame Beatrice mon capitaine quand tu veux on se refait le tour de l'Ecosse !

Merci à Maman, ma sœur Marie (et Pierre-Jean, Louis et Nino), mon frère François (et Pamela et Lyah), mon oncle Pierre et tout le reste de mon immense famille !! Même si vous êtes tous loin, vous étiez toujours présents dans les moments où j'ai eu besoin de vous. Merci d'accepter mon caractère de cochon et mes sautes d'humeurs (positives ou négatives). Merci d'être là...

Résumé

Le volcanisme de point chaud est l'une des activités les plus intrigantes de la Terre. L'origine de ce type de volcanisme est encore débattue mais il est largement admis que les panaches sont formés de matériel chaud qui peut potentiellement entraîner avec lui des matériaux recyclés. La plupart des études se concentrent sur les panaches puissants montrant une forte production magmatique comme Hawaï ou la Réunion, mais les panaches montrant une plus faible production magmatique comme la Polynésie (Pacifique sud), peuvent apporter des informations complémentaires.

Ce travail consiste en une étude pétrologique et géochimique de la chaîne de Pitcairn-Gambier, située au sud-est du panache Polynésien. Ce travail s'organise autour de mesures en éléments majeurs et en trace, de compositions isotopiques en Pb, Sr, Nd et Hf sur une centaine d'échantillons, et autour d'analyses ponctuelles sur olivines et sulfures contenus dans certains échantillons.

Les compositions isotopiques et élémentaires montrent une évolution systématique avec le temps (de Mururoa, île la plus vieille, aux monts sous-marins de Pitcairn les plus jeunes), depuis des compositions isotopiques « HIMU jeunes » avec une forte anomalie positive en Nb (1.8) jusqu'à des compositions isotopiques EMI typiques avec une faible anomalie négative en Nb (0.8). Les différents modèles développés dans cette thèse ont permis de dater, contraindre la lithologie et la proportion des composants recyclés dans la source de ces îles. Les îles de Mururoa, Fangataufa et Gambier possèdent dans leur source de la croûte basaltique recyclée de 1.5 Ga ainsi que des sédiments âgés de 1-1.5 Ga (<0.36%). L'étude ciblée de l'île de Gambier met en évidence une source plutôt froide (~1450°C) comparée aux autres panaches comme Hawaï (1550°C). La source de l'île de Pitcairn et de ses monts sous-marins se révèle extrêmement différente car elle contient non seulement de la croûte basaltique recyclée (1.5 Ga) mais également jusqu'à ~18% de cherts archéens (~2.5 Ga). La présence inattendue de cherts archéens dans la source des îles de Pitcairn qui ont les valeurs EMI les plus prononcées des OIB, remet en cause les autres théories développées pour tenter de contraindre ce composant.

Les anomalies positives en Nb indiquent la présence dans la source de croûte basaltique recyclée. La diminution de cette anomalie au cours du temps le long de la chaîne est expliquée par l'augmentation progressive du taux de sédiments dans la source du panache, les sédiments possédant une anomalie négative en Nb.

Les hétérogénéités isotopiques et élémentaires mises en évidence dans cette étude sont expliquées par fusion, sous chaque île, de matériel de composition et d'âge différents. Un modèle possible pour expliquer la structure de l'ensemble du panache polynésien, consiste en de «petits panaches» générés à partir d'un super-panache. Ces petits panaches produisent alors de petits alignements, et échantillonnent de manière imprévisible les différents matériels présents dans le super-panache. L'ensemble des données et modèles proposés dans cette thèse offre un nouvel angle pour apprécier la variabilité géochimique du panache Polynésien et à plus grande échelle de nouvelles perspectives pour comprendre les processus de recyclage au sein du manteau terrestre.

Abstract

Plume volcanism is one of the most puzzling features of present-day activities of the Earth. The origin of this type of volcanism remains a matter of debate, but it is generally agreed that its source is hot material containing some potentially recycled material. Most studies have focused on 'strong' plumes with high magmatic production, e.g. Hawaii or Réunion, but weaker plumes such as Polynesia (South Pacific) may provide useful complementary information.

This work presents a petrological and geochemical study of the Pitcairn-Gambier chain, situated at the South East of the Polynesian plume. I report major and trace element concentrations and Pb, Sr, Nd and Hf isotopic measurements of ~100 samples as well as probe analyses on olivine and sulphides in a few selected samples.

Both isotopes and trace elements show a strong correlation with the age of the volcanoes (from the oldest island of Mururoa to the younger Pitcairn Seamounts), from « Young HIMU » isotopic compositions associated with high positive Nb anomalies (1.8), to typical EMI compositions with a slight negative anomaly (0.8). Geochemical modeling enables to constrain the age, the nature and the proportion of the recycled components in the source. Mururoa, Fangataufa and Gambier show in their source, the presence of 1.5 Gy recycled oceanic crust, along with 1-1.5 Gy sediments (<0.36%). The source of Gambier Island basalts is 'cold' (~1450°C) compared to that of other plumes like Hawaii (1550°C). In contrast, the Pitcairn Island and Seamounts source is different as it contains 1.5 Gy recycled basaltic oceanic crust, as well as up to ~18% Archean (~2.5 Ga) cherts. The unexpected discovery of Archean cherts in the source of Pitcairn islands (which have the most extreme EMI compositions) is at odd with previous models on the origin of the EMI component.

Positive Nb anomalies indicate the presence of recycled oceanic crust in the source, and this anomaly decreases with time along the chain. This feature can be explained by the increasing contribution of the sediment input in the source of the plume, since sediments display a negative Nb anomaly.

The isotopic heterogeneities evidenced in this study are best explained by melting, beneath the islands, of different materials with various ages and compositions. The general structure of the Polynesian plume can be explained by the presence of small plumes generated from a superplume. These small plumes create small alignments, and they randomly sample various materials present in the plume. Overall the data and models in this study give new insights into the geochemical variations observed across the Polynesian plume, and at a larger scale they provide new perspectives to better understand crustal recycling processes and the evolution of the mantle through time.

Table des matières

Table des matières

Introduction **1**

| | |
|---|-----------|
| 1. Les panaches mantelliques: Généralités..... | 3 |
| 1.1. Importance des panaches..... | 3 |
| 1.2. Origine des panaches..... | 3 |
| 2. Géochimie des panaches..... | 4 |
| 2.1. Modèle de structure géochimique du manteau..... | 4 |
| 2.2. Hétérogénéités mantelliques et panaches: Apport des isotopes | 6 |
| 2.3. Signature de la source des magmas d'îles océaniques : complémentarité des éléments en trace et des isotopes | 8 |
| 2.4. Comprendre les données géochimiques et pétrologiques..... | 10 |
| 3. But de l'étude..... | 12 |

Chapitre 1: Contexte géologique et échantillonnage **17**

| | |
|---|-----------|
| 1. Le panache polynésien..... | 21 |
| 1.1. Généralités sur la Polynésie..... | 21 |
| 1.2. Contexte géographique et âges des alignements..... | 21 |
| 1.3. Production magmatique et imagerie géophysique..... | 22 |
| 1.4. Géochimie du panache polynésien..... | 23 |
| 2. L'alignement de Pitcairn-Gambier | 25 |
| 2.1. Contexte Géologique..... | 25 |
| 2.2. Caractéristiques géochimiques de l'alignement de Pitcairn-Gambier..... | 27 |
| 3. Notre étude..... | 29 |
| 3.1. Stratégie d'échantillonnage..... | 29 |
| 3.2. Echantillonnage des Atolls de Mururoa et Fangataufa..... | 30 |
| 3.2.1. L'atoll de Mururoa : le forage Viviane..... | 31 |
| 3.2.2. L'atoll de Fangataufa : le forage Echo1..... | 32 |
| 3.3. Echantillonnage de l'archipel des Gambier..... | 32 |
| 3.4. Echantillonnage de Pitcairn : île et volcans sous-marins..... | 34 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Analyses pétrologiques..... | 41 |
| 1.1 | Principe de la Microsonde | 41 |
| 1.2 | Préparation des lames minces et conditions d'analyses des olivines | 42 |
| 2 | Analyses géochimiques..... | 44 |
| 2.1 | Eléments majeurs | 44 |
| 2.1.1 | Protocole | 44 |
| 2.1.2 | Principe de la mesure sur ICP-AES et validation des données | 45 |
| 2.2 | Les éléments en trace..... | 46 |
| 2.2.1 | Protocole | 46 |
| 2.2.2 | Analyse des éléments en trace | 48 |
| 2.3 | Isotopie..... | 52 |
| 2.3.1 | Séparation des fractions pures d'éléments..... | 52 |
| 2.3.2 | Rendements..... | 57 |
| 2.3.3 | Blancs de chimie..... | 58 |
| 2.3.4 | Mesures sur MC-ICP-MS des rapports isotopiques du Pb, du Nd et de l'Hf..... | 59 |
| 2.3.5 | Mesures sur TIMS des rapports isotopiques du Sr | 65 |
| 2.3.6 | Dupliqués, Répliqués et bis | 68 |
| 2.4 | Détermination de la contamination en plomb induite par la pollution dans certains échantillons de l'alignement de Pitcairn-Gambier | 72 |
| 2.4.1 | But de l'étude..... | 72 |
| 2.4.2 | Protocole | 73 |
| 2.4.3 | Résultats et discussion | 74 |

*Melting of a cold “young HIMU” source in Gambier Island, Pitcairn chain
(to be submitted to Earth and Planetary Science Letters)*

Abstract

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 1. | Introduction..... | 85 |
| 2. | Geological setting and sampling..... | 86 |
| 3. | Analytical techniques..... | 88 |

| | |
|---|------------|
| 4. Results..... | 90 |
| 4.1. Olivine analyses | 90 |
| 4.2. Whole rock major and trace element data..... | 90 |
| 4.3. Sr, Nd, Hf and Pb isotopic data..... | 93 |
| 5. Discussion | 95 |
| 5.1. What melts in the rising plume and at which temperature? | 95 |
| 5.1.1. Using olivine analyses to characterize source components. | 96 |
| 5.1.2. Using REE data to model degrees of melting of the source components | 97 |
| 5.1.3. Temperature and amount of recycled material relative to Iceland and Hawaii . | 100 |
| 5.2. Pyroxenite and peridotite sources, the isotopic constraints..... | 102 |
| 5.2.1. Composition and age of the recycled basaltic crust and sediments | 103 |
| 5.2.2. Modeling the isotopic composition of the mantle plume..... | 107 |
| 5.3. Towards a better understanding of the HIMU component..... | 109 |
| 6. Conclusions..... | 111 |
| 7. Acknowledgments..... | 112 |
| 8. References..... | 112 |
| 9. Supplementary material..... | 121 |

Chapitre 4: Evolution isotopique de l’alignement

135

*Enriched-Mantle I (EMI) source revisited: A tale from Archean cherts
(to be submitted)*

Abstract

| | |
|--|------------|
| 1. Introduction..... | 141 |
| 2. Sampling Strategy..... | 143 |
| 3. Analytical methods..... | 144 |
| 3.1. Radiogenic isotopes | 144 |
| 3.2. Sulfur isotopes..... | 145 |
| 4. Results..... | 147 |
| 4.1. Radiogenic isotopes | 147 |
| 4.2. Sulfur isotopes: | 150 |
| 5. Discussion..... | 151 |
| 5.1. How many components mix to produce the observed isotopic variability?..... | 151 |
| 5.1.1. The case of the three oldest islands, Mururoa, Fangataufa and Gambier | 151 |
| 5.1.2. In search of the mysterious Pitcairn component | 154 |

| | |
|---|------------|
| 5.2. Age of the Pitcairn ‘best component’ | 156 |
| 5.3. Nature of the Pitcairn “best-fit” component..... | 163 |
| 5.3.1. Testing preexisting hypotheses for EMI component | 163 |
| 5.3.2. EMI, the unexpected Archean cherts | 165 |
| 5.3.3. Further constraints from sulfur isotopes | 166 |
| 5.4. How does this all fit with the Polynesian superplume? | 168 |
| 6. Conclusion..... | 170 |
| 7. Acknowledgments..... | 171 |
| 8. References..... | 171 |
| 9. Supplementary Files..... | 180 |

Chapitre 5: L’anomalie en Nb au cours du temps 185

*Nb anomaly in OIB as a proxy for the evolution of the source of plumes: A case study of the Pitcairn-Gambier chain
(in prep.)*

Abstract

| | |
|---|------------|
| 1. Introduction..... | 191 |
| 2. Geological setting and sampling..... | 193 |
| 3. Analytical methods..... | 194 |
| 4. Results..... | 195 |
| 4.1. Major elements | 195 |
| 4.2. Trace elements | 196 |
| 5. Discussion..... | 199 |
| 5.1. Origin of the Nb anomaly in the Pitcairn-Gambier Chain..... | 199 |
| 5.1.1. Nb anomaly as a melting/differentiation process feature?..... | 200 |
| 5.1.2. Nb anomaly as source feature? | 201 |
| 5.2. Nb anomaly as a subduction-inherited signal | 202 |
| 5.3. Positive Nb anomalies in recycled oceanic crust and evidence of recycled sediments | 203 |
| 5.3.1. Negative correlation between the amount of sediment and the Nb anomaly..... | 203 |
| 5.3.2. Role of basaltic crust versus sediment in generating Nb anomalies across the Pitcairn-Gambier chain..... | 206 |

| | |
|--|-----|
| 5.4. Global increase of positive Nb anomalies through time: clues from young HIMU and HIMU islands | 209 |
| 6. Conclusion..... | 211 |
| 7. Acknowledgments..... | 212 |
| 8. References..... | 212 |

Conclusions et Perspectives **223**

Bibliographie **231**

Annexes **255**

Introduction



1. Les panaches mantelliques: Généralités

1.1. Importance des panaches

La Terre est une planète vivante, en perpétuel changement. L'un des principaux moteurs de cette évolution au cours du temps est la convection mantellique, qui se traduit aussi bien au niveau des dorsales océaniques, des zones de subduction, qu'au niveau du volcanisme de point chaud. Alors que les volcanismes de dorsale et de subduction sont intimement liés à la tectonique des plaques, celui de point chaud se révèle indépendant des mouvements lithosphériques de la planète Terre. Le magmatisme de point chaud pouvant se produire aussi bien sur une croûte continentale qu'océanique.

Actuellement, les panaches donnent naissance à environ 20% de la croûte continentale, le reste de la croûte étant principalement formé au niveau des zones de subduction (Rudnick, 1995; Scholl and von Huene, 2009). Cependant ces proportions ont pu être extrêmement variables au cours du temps et de nombreux modèles suggèrent que d'importants volumes de croûte continentale ont été formés via des panaches mantelliques durant les premier milliards d'années de l'histoire de la Terre (Stein and Hofmann, 1994; Condie, 1998; Cawood et al., 2013). En conséquence, la compréhension des panaches mantelliques et de leur fonctionnement a des implications fondamentales au niveau des processus de formation et recyclage de l'écorce terrestre au cours du temps.

1.2. Origine des panaches

Un panache se traduit à la surface de la Terre par l'activité de points chauds. L'hypothèse d'une activité volcanique liée à un panache mantellique fut pour la première fois proposée il y a environ 40 ans par W. J. Morgan (1971b; 1972). Les panaches résulteraient de la remontée

adiabatique de matériel plus chaud que le manteau environnant. La remontée du panache entraîne une décompression à température constante, provoquant ainsi la fusion partielle du matériel mantellique inhérent au panache et l'émission en surface de magma. Morgan (1971a) proposa alors que le mouvement d'une plaque lithosphérique au-dessus d'un panache mantellique donne naissance à une chaîne de volcans à l'aplomb de cette plaque.

De récentes études suggèrent différentes origines mantelliennes pour les panaches. Par exemple ils prendraient leur source à la limite manteau-noyau (ou couche D'', à 2900 km de profondeur) et seraient stables dans le temps avec une longue durée de vie, comme par exemple Hawaii (Davies, 1988; Sleep, 1990; Weis et al., 2011); ou bien ils seraient formés à partir de la limite manteau supérieur-inferieur à 670 km de profondeur, parfois approvisionnés par un super panache profond (Campbell and Griffiths, 1990; Courtillot et al., 2003; Kumagai et al., 2007). Ces petits panaches montrent quant à eux des durées de vie plus courtes, comme dans le cas des Azores ou des alignements polynésiens.

L'origine des panaches reste encore très controversée, et bien que la majorité de la communauté reconnaisse aujourd'hui la présence de panaches au sein du manteau, de récentes études continuent à réfuter leur existence (Foulger and Natland, 2003; Foulger and Hamilton, 2014). D'une part, ceci s'explique car les panaches ne peuvent être directement échantillonnés, et d'autre part leur conduit étant très fin, les images produites par les bruits sismiques n'atteignent pas une résolution suffisante pour discerner/imager les anomalies thermiques (Nolet et al., 2007; Wolfe et al., 2009).

2. Géochimie des panaches

2.1. Modèle de structure géochimique du manteau

La convection thermique du manteau permet le brassage de matériels de nature, de compositions chimiques et d'âges différents (croûte océanique, lithosphère, sédiments, ...). Ce

mélange devrait engendrer un manteau de composition homogène si le brassage était efficace (Bennett, 2003; van Keken et al., 2007). Cependant, la variabilité géochimique des laves dérivées du manteau montre nettement que des hétérogénéités persistent. Ces dernières sont bien échantillonnées par les laves des OIB, qui trouvent leur origine dans les panaches thermiques du manteau. Plusieurs modèles de convection ont été proposés pour expliquer ces variations de composition (Figure 1): un modèle à une couche qui homogénéise intégralement le manteau (Figure 1a) (Albarède and van der Hilst, 2002) et un modèle à deux couches, manteau supérieur et manteau inférieur évoluant sur deux niveaux et de façon indépendante (Figure 1b,c&d) (Allègre, 1997; Becker et al., 1999; Kellogg et al., 1999; van der Hilst and Kárason, 1999; Albarède and van der Hilst, 2002; Bennett, 2003; Bercovici and Karato, 2003).

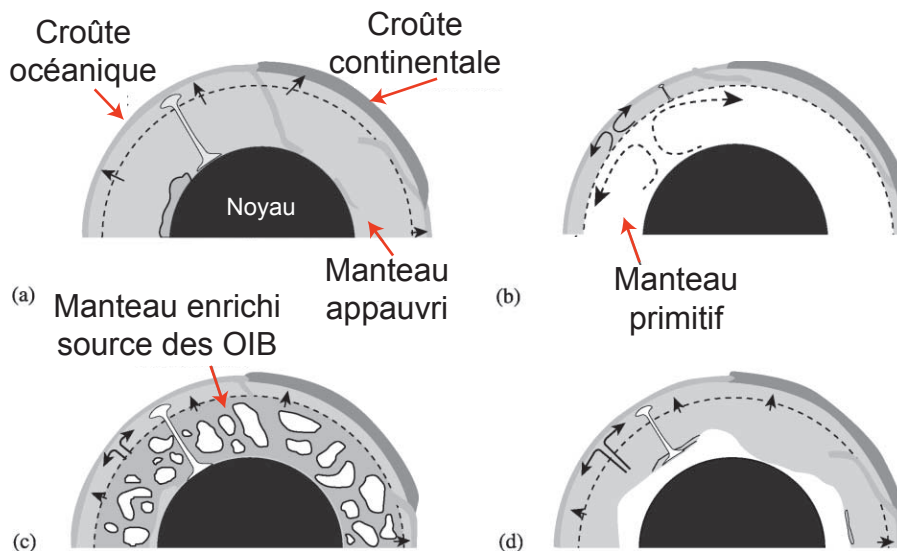


Figure 1 : Modèles de structure chimique du manteau terrestre (modifiés d'après Bennett (2003)). (a) Modèle de convection qui affecte l'intégralité du manteau tout en maintenant une zonation chimique due à la composition et à la profondeur du matériel subduit (Albarède and van der Hilst, 2002). (b) Modèle de convection à deux couches, avec un manteau appauvri jusqu'à la zone de transition à 660 km et un manteau inférieur qui a conservé une composition primitive (Allègre, 1997). (c) Modèle de manteau "blob" dans lequel des zones de matériel primitif sont préservées à l'intérieur d'un manteau inférieur par endroits appauvri et à d'autres endroits enrichi (Becker et al., 1999). (d) Manteau stratifié chimiquement. Le tiers inférieur se trouve au contact du noyau. Il est constitué d'un mélange hétérogène de composants recyclés dans le manteau et de composants de nature primitive. Les deux tiers supérieurs étant composés de manteau appauvri (Kellogg et al., 1999; van der Hilst and Kárason, 1999).

2.2. Hétérogénéités mantelliques et panaches: Apport des isotopes

L'une des clefs de la compréhension des panaches se fait à travers l'étude géochimique des laves d'îles océaniques. En effet, le manteau terrestre présente une grande variabilité géochimique, principalement visible à travers l'étude des isotopes radiogéniques. La géochimie isotopique a permis de discerner différents types de composants mantelliques caractérisés par des signatures singulières : le type manteau appauvri (ou DMM - 'depleted MORB mantle' - principalement échantillonné par le magmatisme de dorsale océanique (MORB)), le type HIMU (High "μ", c'est à dire un fort rapport $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$), et les types EMI et EMII correspondant à des composants enrichis du manteau (EM : enriched mantle) (Zindler and Hart, 1986). Alors que les MORB échantillonnent en grande partie le manteau appauvri, les roches issues des îles océaniques ont des rapports isotopiques évoluant entre ces grands composants mantelliques (Figure 2). Ces caractéristiques isotopiques résulteraient de l'assimilation de divers matériaux crustaux dans le manteau via subduction ou délamination de l'écorce terrestre. Néanmoins plusieurs études ont montré que la plupart des OIB ont des compositions isotopiques intermédiaires par rapport à ces composants. Ces compositions isotopiques semblent converger vers un même point. Cet espace isotopique a fait l'objet de nombreuses études mais n'a pourtant jamais été identifié avec certitude. Il porte aujourd'hui plusieurs noms: PREMA (« Primitive Mantle » (Zindler and Hart, 1986)), FOZO (« Focal Zone » (Hart et al., 1992)), PHEM (« Primitive Helium Mantle » (Farley et al., 1992)), ou encore C (« Common component » (Hanan and Graham, 1996)). Ce composant aurait pour source un manteau n'ayant pas/peu été affecté par la convection mantellique et l'extraction de l'écorce terrestre.

Il est largement admis aujourd'hui que les panaches mantelliques peuvent incorporer des matériaux recyclés dans des proportions variables (Zindler and Hart, 1986; Weaver, 1991a; Chauvel et al., 1992; Hofmann, 1997). Alors que l'origine du composant HIMU est relativement bien acceptée comme étant de la croûte océanique recyclée au niveau des zones de subduction (Hofmann and White, 1982; Chauvel et al., 1992; Woodhead, 1996), l'origine des composants enrichis (EMI et EMII) fait encore l'objet de nombreux débats et de nombreuses hypothèses ont été avancées. Parmi les origines possibles on trouve: la croûte océanique recyclée avec des sédiments (Hofmann and White, 1982; White and Hofmann, 1982; Woodhead and McCulloch, 1989; Weaver, 1991a; Chauvel et al., 1992; Eisele et al., 2002; Chauvel et al., 2008), la lithosphère sous-continentale délaminée (Hart et al., 1986; Mahoney et al., 1991), la croûte inférieure continentale délaminée (Tatsumi, 2000; Borisova et al., 2001; Frey et al., 2002; Willbold and Stracke, 2010; Janin et al., 2012), ou encore le recyclage de plateau océanique (Gasperini et al., 2000).

L'origine des différents composants présents au sein du manteau terrestre reste encore extrêmement débattue. Il subsiste encore beaucoup de travail afin de déterminer quels matériaux peuvent engendrer de telles compositions isotopiques dans les laves d'îles océaniques.

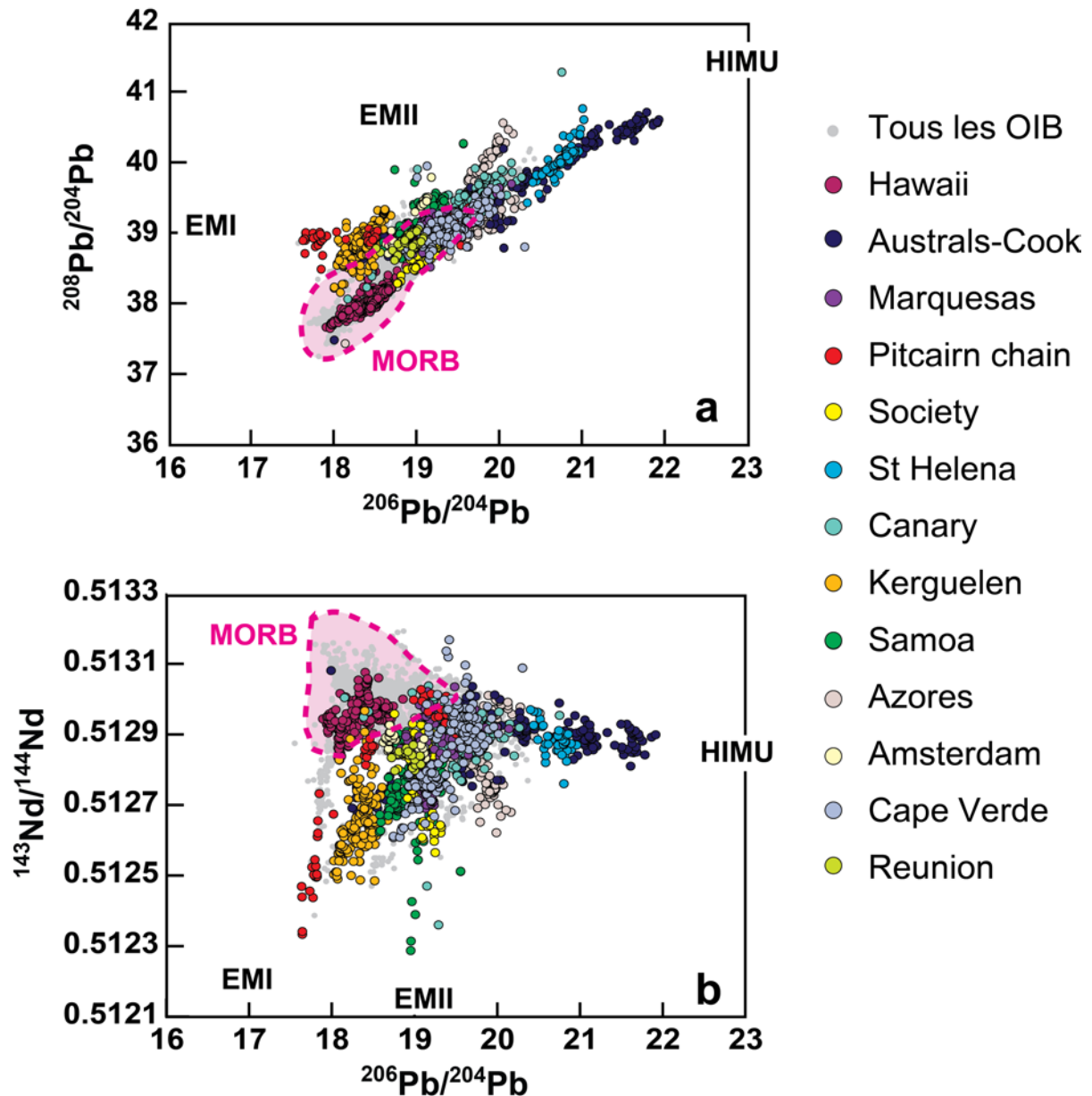


Figure 2 : Diagrammes (a) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ & (b) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ représentant les îles océaniques (OIB). Le champ en pointillés roses représente les MORB mondiaux (champs dessinés d'après les données compilées de Gale (2013)). Les principaux pôles isotopiques mantelliques (HIMU, EMI et EMII) sont reportés d'après Zindler et Hart (1986).

2.3. Signature de la source des magmas d'îles océaniques : complémentarité des éléments en trace et des isotopes

Certains rapports d'éléments traces incompatibles, qui ne sont pas ou très peu affectés par un fractionnement dû à la fusion partielle (ex., Ce/Pb, Th/Nb, Th/La, ...), montrent des

corrélations avec les systèmes isotopiques préalablement utilisés pour définir les principaux composants mantéliques (Figure 3) (Weaver, 1991a; Weaver, 1991b; Hofmann, 1997; Willbold and Stracke, 2010).

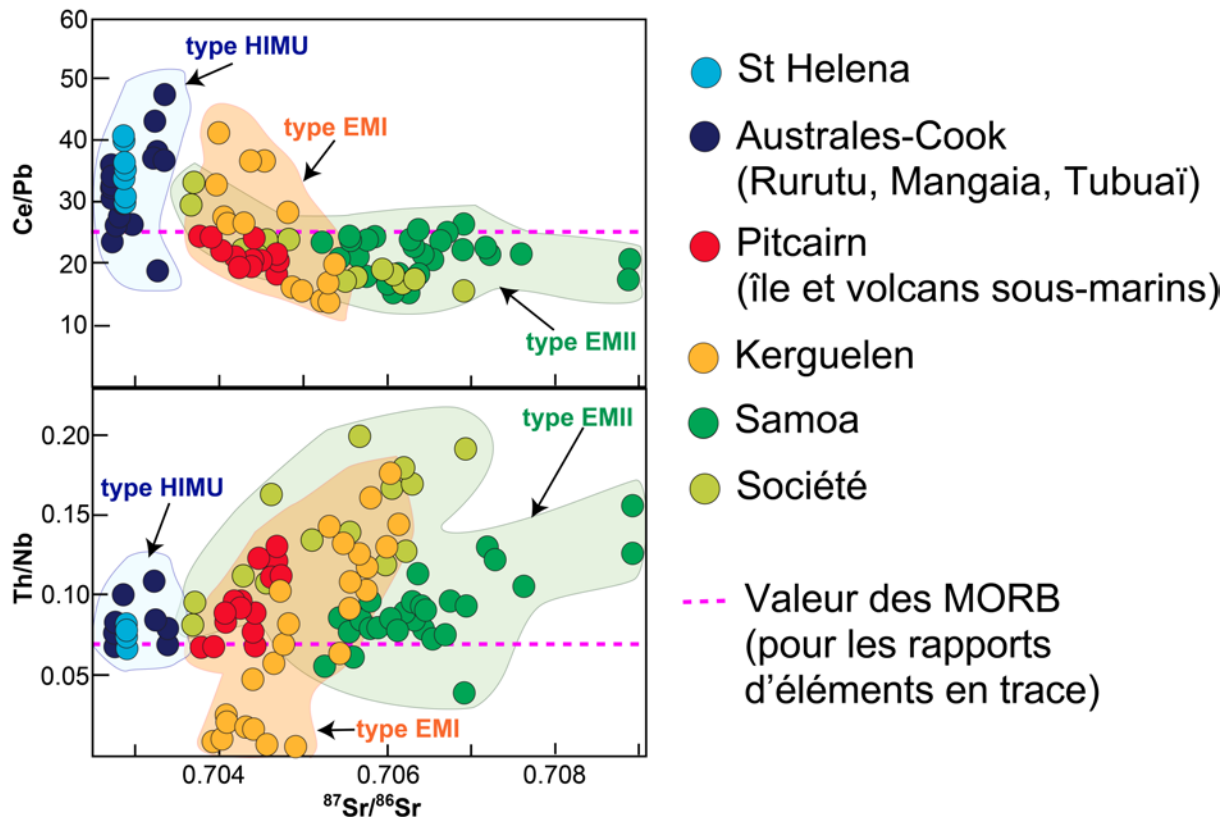


Figure 3 : Ce/Pb et Th/Nb en fonction des rapports isotopiques du strontium de certains OIB clefs montrant des compositions isotopiques extrêmes pour les composants HIMU, EMI et EMII (modifiée d'après Willbold et Stracke (2010)). Les valeurs de MORB pour les rapports Ce/Pb et Th/Nb sont issues de Hofmann (1988) et Woodhead (1996).

Par rapport à la valeur de Ce/Pb des MORB, généralement restreinte autour de 25 ± 5 (Hofmann, 1988; Woodhead, 1996), les îles HIMU montrent en majorité des rapports plus élevés et les îles EMI&II ont des rapports Ce/Pb égaux ou plus faibles que les MORB (Figure 3). Le rapport Th/Nb montre un champ restreint pour les îles HIMU et semble correspondre au rapport Th/Nb des MORB (0,071 (Woodhead, 1996)) (Figure 3), contrairement aux OIB types EM qui montrent des rapports très étalés. Ainsi l'utilisation de certains rapports inter-élémentaires 'clés' peut aider, une fois combinée aux informations données par les isotopes

radiogéniques, à mieux contraindre l'origine et l'évolution au cours du temps des principaux composants mantelliques échantillonnés par les magmas d'îles océaniques.

2.4. Comprendre les données géochimiques et pétrologiques

Comme énoncé précédemment, il est maintenant généralement accepté que les hétérogénéités du manteau observées dans des laves telles que les OIB, sont largement dues à du recyclage par subduction de matériaux superficiels dans le manteau profond (Hofmann and White, 1982). La compréhension de ces processus de recyclage s'est largement développée au travers de modèles géochimiques combinant éléments en trace et isotopes. Depuis une quarantaine d'années environ, les géochimistes ont recours à des modèles de mélange entre plusieurs composants géochimiques pour déterminer l'origine et la proportion des matériaux présents dans la source des magmas d'îles océaniques (Langmuir et al., 1978; Weaver, 1991a; Chauvel et al., 1992; Eisele et al., 2002; Chauvel et al., 2008; Willbold and Stracke, 2010).

Au début des années 2000, de nouveaux modèles basés sur des études pétrologiques ont permis de mieux contraindre les processus de recyclage mantellique ainsi que la source des panaches (Figure 4) (Kogiso et al., 1998; Hirschmann et al., 2003; Kogiso et al., 2003; Kogiso, 2004; Sobolev et al., 2005; Sobolev et al., 2007). Ces modèles impliquent la présence d'un panache qui contiendrait deux lithologies différentes : un matériel recyclé dans le manteau venant de l'écorce terrestre (par exemple de la croûte océanique et des sédiments recyclés via subduction) et de la péridotite. Le composant recyclé se transforme en éclogite lors de la subduction. Une fois incorporée dans le panache, l'éclogite plus fertile que la péridotite environnante commence à fondre. En fondant, l'éclogite forme un liquide riche en silice (Sobolev et al., 2005) qui réagit avec la péridotite environnante et forme une pyroxénite (cette réaction se poursuit jusqu'à ce que l'éclogite soit trop réfractaire pour fondre). Ainsi, avec l'ascension du panache, la pyroxénite (ne contenant pas d'olivine) commence à fondre,

puis, lorsque le panache arrive près de la lithosphère, la péridotite commence à fondre. Les deux types de magmas sont alors échantillonnés par le panache dans le manteau et remontent jusqu'à une chambre magmatique où ils se mélangent. Des olivines cristallisent à partir de ce mélange de magmas en enregistrant ses caractéristiques chimiques.

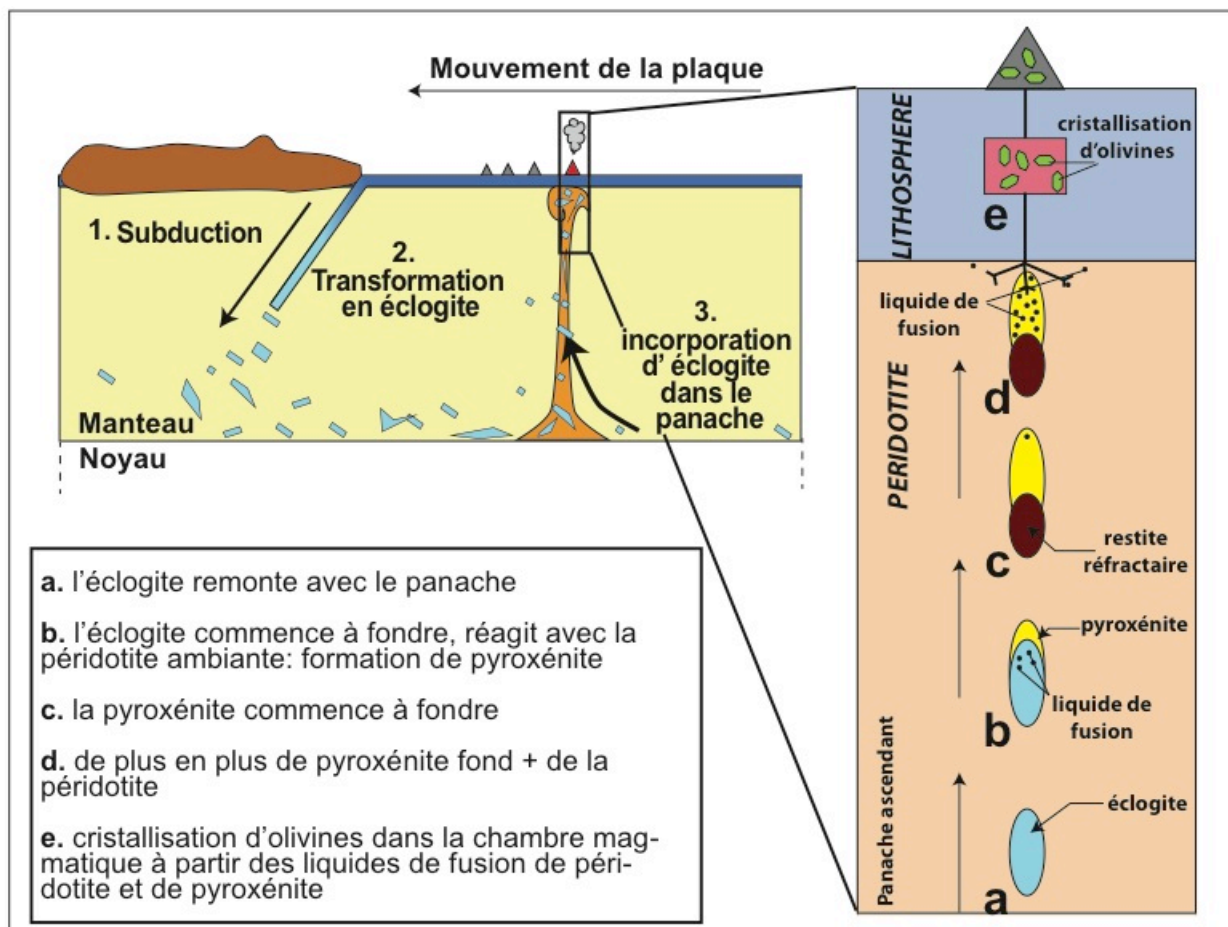


Figure 4 : Explication schématique du modèle basé sur les analyses d'olivines (Kogiso et al., 1998; Hirschmann et al., 2003; Kogiso et al., 2003; Kogiso, 2004; Sobolev et al., 2005; Sobolev et al., 2007). Les grandes étapes sont représentées sur la figure, et expliquées dans le texte.

Les analyses *in situ* par microsonde ou par ablation laser de ces olivines apportent ainsi des informations importantes sur la lithologie de la source, mais également sur le pourcentage de matériel recyclé dans le panache échantillonné (Sobolev et al., 2005; Sobolev et al., 2007; Sobolev et al., 2008).

3. But de l'étude

Cette étude a pour but de comprendre les processus de recyclage du matériel crustal à travers le manteau terrestre en prenant pour exemple les panaches mantelliques et en s'attardant sur les variabilités géochimiques et pétrologiques que cela implique. Le résultat ultime est de caractériser des laves d'îles océaniques pour en comprendre l'origine et, à plus grande échelle, la provenance des hétérogénéités du manteau. Pour ce faire, j'ai réalisé un travail géochimique et pétrologique sur des laves d'îles océaniques provenant de l'alignement de Pitcairn-Gambier en Polynésie. Le but est de combiner les modèles géochimiques et pétrologiques afin de mieux caractériser les paramètres et composants constitutifs du panache. La variabilité géochimique extrême observée en Polynésie en fait un cas d'étude exceptionnel pour comprendre les processus de recyclage au sein du manteau.

J'ai analysé les concentrations en éléments majeurs (pour quelques échantillons) et en trace, ainsi que les compositions isotopiques du Sr, Pb, Nd et Hf dans une centaine d'échantillons de laves d'îles océaniques provenant des édifices volcaniques de l'alignement de Pitcairn-Gambier. J'ai également réalisé une étude pétrologique des olivines contenues dans les basaltes de l'île de Gambier par analyses microsonde. Les éléments majeurs et en trace contenus dans ces olivines ont été mesurés lors de ces sessions d'analyses.

Le premier chapitre présente le panache polynésien dans son ensemble, des points de vue géologique, géophysique et géochimique. Le but est de montrer la singularité de ce panache et les possibilités que ce cas d'étude unique peut apporter au niveau de la recherche sur le manteau terrestre. Ensuite l'étude se focalise sur l'alignement de Pitcairn-Gambier pour comprendre les enjeux d'une étude géochimique et pétrologique appliquée à cet alignement.

Dans un dernier temps, les lieux et méthodes d'échantillonnage seront décrits pour chaque édifice de l'alignement de Pitcairn-Gambier.

La deuxième partie de la thèse est consacrée aux techniques analytiques. Dans un premier temps, sont abordées les analyses pétrologiques par microsonde, et dans un deuxième temps les procédures analytiques pour mesurer les concentrations en éléments majeurs, éléments en trace, et les compositions isotopiques du Pb, Sr, Nd et Hf.

Le troisième chapitre se focalise sur l'étude de l'archipel de Gambier, qui se situe 'au milieu' de l'alignement, d'un point de vue géographique, isotopique et temporel. Cette étude a pour but de contraindre l'origine, la nature et l'âge des composants recyclés ainsi que la température du panache lors de l'édification de l'île de Gambier. Pour ce faire, nous combinons des analyses microsonde sur olivines et des analyses en éléments traces et isotopiques (Pb, Sr, Nd et Hf) sur roches totales. Différents modèles axés sur les éléments en trace et sur les isotopes sont développés et sont combinés pour interpréter les données provenant des échantillons de l'archipel de Gambier.

Le quatrième chapitre est une étude isotopique (Pb, Sr, Nd et Hf) de l'ensemble de l'alignement de Pitcairn-Gambier combinée à une étude pétrologique par SIMS des isotopes du soufre dans des sulfures des échantillons des volcans sous-marins de Pitcairn. Deux grands enjeux se dégagent de ce travail. Le premier est de caractériser l'évolution de la source du panache à travers le temps, et le deuxième est de comprendre les données isotopiques uniques observées sur Pitcairn (îles et monts sous-marins) connues comme représentant la signature la plus 'extrême' du composant enrichi mantellique EMI.

La cinquième partie de ce travail se consacre à l'étude de l'évolution des éléments en trace associée à celle des isotopes du Pb à travers l'alignement de Pitcairn-Gambier. Dans ce chapitre sont présentées des analyses de haute précision d'éléments en trace des échantillons de l'alignement. La caractéristique la plus frappante est la présence d'une anomalie positive en Nb (et Ta) dans la plupart des laves. Le but de cette partie est alors de comprendre à travers la chaîne volcanique de Pitcairn-Gambier l'origine de l'anomalie en Nb dans les laves d'OIB et l'implication qu'un tel traceur peut avoir sur la compréhension globale de la dynamique mantellique terrestre.

La dernière partie de cet ouvrage conclue mon travail de thèse en rappelant l'ensemble des travaux exposés dans ce manuscrit et en montrant leur importance dans l'étude globale du manteau terrestre.

Chapitre 1

Contexte géologique et échantillonnage



Le but de cette section est de situer le cadre géographique et géologique de la Polynésie et de l’alignement de Pitcairn-Gambier. Ce chapitre présente également la stratégie d’échantillonnage suivie lors de cette étude. L’échantillonnage effectué sur chaque île est également décrit.

Contexte géologique et échantillonnage

| | |
|---|-----------|
| 1. Le panache polynésien | 21 |
| 1.1. Généralités sur la Polynésie | 21 |
| 1.2. Contexte géographique et âges des alignements..... | 21 |
| 1.3. Production magmatique et imagerie géophysique..... | 22 |
| 1.4. Géochimie du panache polynésien | 23 |
| 2. L’alignement de Pitcairn-Gambier | 25 |
| 2.1. Contexte géologique | 25 |
| 2.2. Caractéristiques géochimiques de l’alignement de Pitcairn-Gambier..... | 27 |
| 3. Notre étude | 29 |
| 3.1. Stratégie d’échantillonnage | 29 |
| 3.2. Echantillonnage des Atolls de Mururoa et Fangataufa | 30 |
| 3.2.1. L’atoll de Mururoa : le forage Viviane | 31 |
| 3.2.2. L’atoll de Fangataufa : le forage Echo1 | 32 |
| 3.3. Echantillonnage de l’archipel des Gambier | 32 |
| 3.4. Echantillonnage de Pitcairn : île et volcans sous-marins | 34 |

1. Le panache polynésien

1.1. Généralités sur la Polynésie

La Polynésie fait partie du Pacifique sud et compte de nombreuses îles appartenant à trois principaux états : les îles Cook, état indépendant en libre association avec la Nouvelle-Zélande, les îles de Pitcairn et Handerson rattachées au Royaume-Uni, le reste des îles fait partie des territoires d'outre-mer français et est appelé « Polynésie française ». La Polynésie occupe un vaste domaine d'environ 5000 km².

1.2. Contexte géographique et âges des alignements

La Polynésie se situe dans l'océan Pacifique Sud et s'étend sur un vaste domaine entre 130° et 160° de longitude Ouest et 5° à 30° de latitude Sud, sur environ 5 millions de km² (Figure I.1). La Polynésie est constituée de quatre principaux archipels : les Marquises au Nord, la Société à l'Ouest, l'alignement des Australes-Cook au Sud, et enfin l'archipel de Pitcairn Gambier à l'Est (Figure I.1). A l'exception des Marquises, les archipels polynésiens montrent généralement une direction N110-N120°E.

Ces archipels se sont mis en place sur une croûte océanique d'âge Oligocène-Miocène (Herron, 1972). Les âges des archipels eux-mêmes se révèlent beaucoup plus jeunes et chaque alignement montre une évolution différente à travers le temps. Par exemple, l'alignement des Australes-Cook manifeste la plus grande durée de vie des archipels polynésiens, avec la formation de volcans depuis près de 20 Ma à aujourd'hui (Turner and Jarrard, 1982; Schiano et al., 2001). Les archipels des Marquises et de la Société ont au contraire des âges inférieurs à 6 Ma (Duncan et al., 1974; Duncan and McDougall, 1976; Binard, 1991; Binard et al., 1993). L'alignement de Pitcairn-Gambier présente une durée de vie intermédiaire, de 12 Ma à aujourd'hui (Duncan et al., 1974; Guillou, 1990; Caroff et al., 1993).

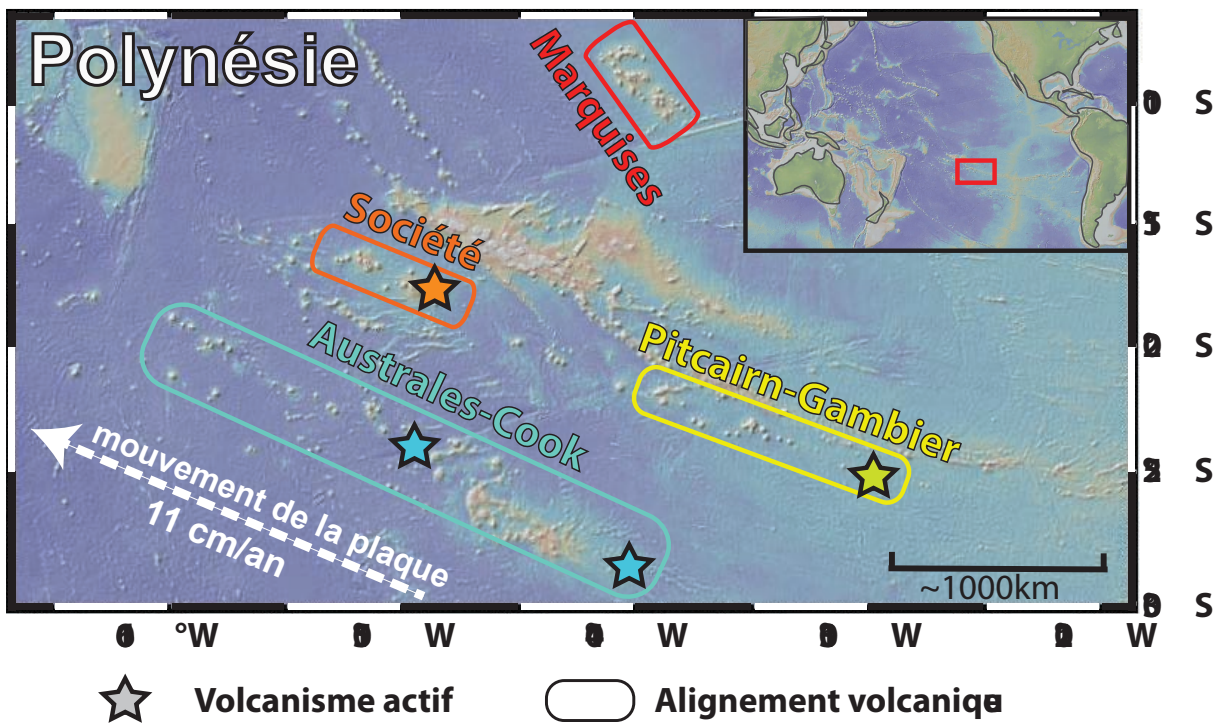


Figure I.1 : Carte de la Polynésie. L'encadré en haut à droite de la figure désigne la place de la Polynésie à l'échelle de la Terre. Les quatre alignements polynésiens sont surlignés : en bleu, Australes-Cook ; orange, Société ; jaune, Pitcairn-Gambier ; rouge, Marquises. Les positions des volcans actifs sont indiquées par des étoiles. Le mouvement de la plaque lithosphérique pacifique est également reporté.

1.3. Production magmatique et imagerie géophysique

Comparé à un panache comme Hawaii, exemple typique de panache prenant sa source à la limite manteau noyau (Morgan, 1971; Morgan, 1972) avec une longue durée de vie (environ 80 Ma) durant laquelle de grandes quantités de magma sont produites en un point et forment une longue chaîne volcanique (Davies, 1988; Sleep, 1990; Weis et al., 2011), le panache polynésien diffère en de nombreux aspects. Tout d'abord il s'étend sur une immense surface (5 millions de km²) avec plusieurs éruptions synchrones de magmas (Figure I.1). Ensuite sa production magmatique est extrêmement faible, avec seulement 4000 km² de terres émergées. Ce type de volcanisme ne peut s'expliquer par le fonctionnement d'un panache simple type Hawaii prenant sa source à la limite manteau noyau.

Les données géophysiques tomographiques montrent que la Polynésie est située au dessus d'une large anomalie thermique plus chaude que le manteau environnant (Figure I.2) (Gu et al., 2001; Romanowicz and Gung, 2002).

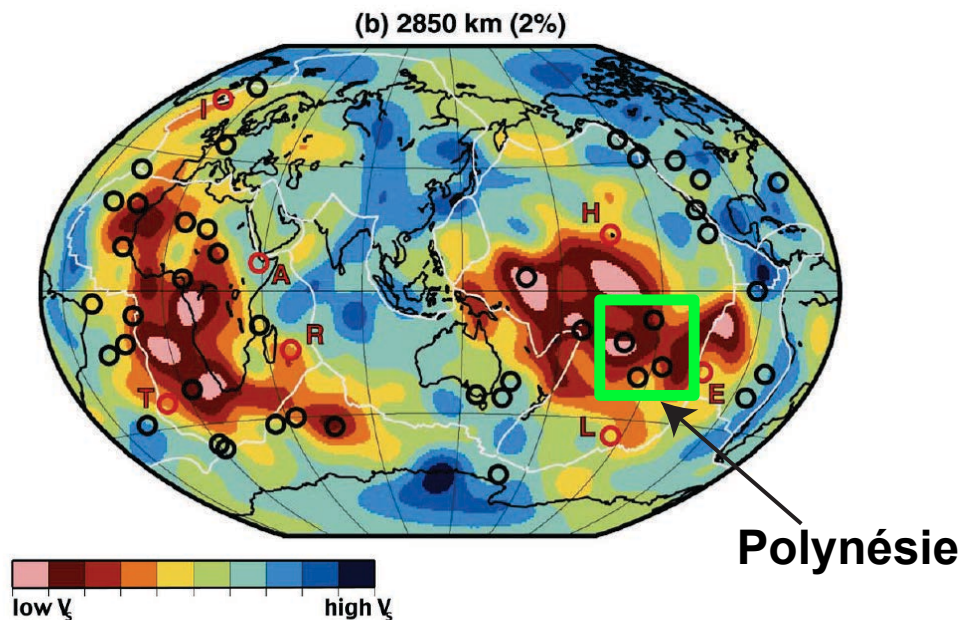


Figure I.2 : Image tomographique du manteau terrestre à 2850 km de profondeur, modifiée d'après Courtillot et al. (2003). Les positions de 49 points chauds sont représentées par les cercles noirs. Les cercles rouges représentent les points chauds de type Hawaii. Le code couleur de la carte représente les variations de vitesses des ondes S (rouge faible ; bleu rapide). La Polynésie est encadrée en vert. Les quatre alignements polynésiens se situent à l'aplomb d'une gigantesque anomalie thermique positive au milieu de l'océan Pacifique.

Le panache polynésien semble donc faire partie d'un super-panache qui laisse échapper de plus petits panaches à la limite manteau inférieur/supérieur (670 km) pour approvisionner les volcans de la Polynésie. Cette hypothèse expliquerait le magmatisme concomitant en Polynésie, la faible production magmatique et les jeunes âges des alignements polynésiens (Courtillot et al., 2003; Kumagai et al., 2007; Chauvel et al., 2012).

1.4. Géochimie du panache polynésien

D'un point de vue géochimique, le volcanisme polynésien montre une variabilité isotopique extraordinaire, avec des valeurs extrêmes connues dans le domaine des OIB (Vidal et al., 1984;

Palacz and Saunder, 1986; Weaver, 1991; Chauvel et al., 1992; Woodhead and Devey, 1993; Hémond et al., 1994; White and Duncan, 1996; Dostal et al., 1998; Eisele et al., 2002; Lassiter et al., 2003; Hanyu et al., 2011). La Figure I.3 illustre cette variabilité géochimique et montre en particulier que chaque alignement est défini par une grande variabilité. Par exemple, les îles Australes-Cook montrent une incroyable variabilité en $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (de ~ 18 à ~ 22) et constituent avec Mangaia et Tubuai les îles avec des signatures de type HIMU les plus extrêmes connues sur Terre (Vidal et al., 1989; Woodhead, 1996). Les alignements des Marquises et de la Société montrent quant à eux une variabilité plus faible en Pb pour une large variabilité en Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \sim 0.5126-0.5130$), pointant ainsi vers le composant EMII (Hémond et al., 1994). L'alignement de Pitcairn-Gambier montre une grande variabilité isotopique en Nd et Pb, avec $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \sim 0.5123-0.5130$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 17.5-19.5$.

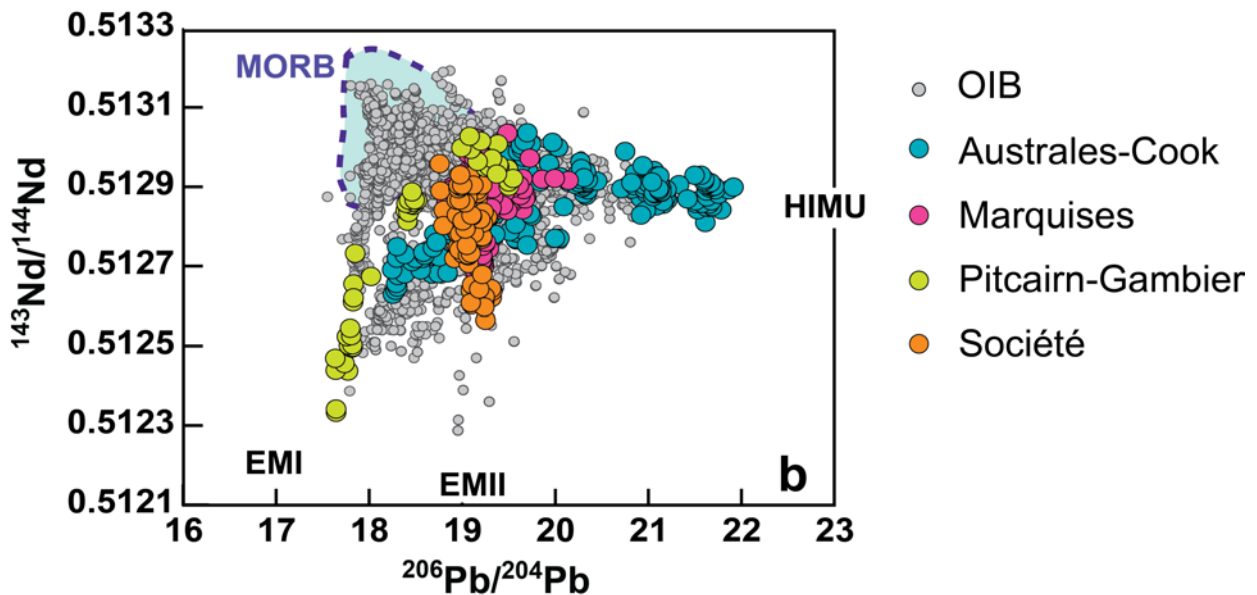


Figure I.3 : $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ représentant les îles océaniques (OIB) (données GEOROC). Le champ en traits pointillés bleus représente les MORB mondiaux (champs dessiné d'après la base de données de Gale (2013)). Les grands composants mantéliques sont replacés dans la figure d'après Zindler et Hart (1986). Les données des chaînes volcaniques polynésiennes sont représentées en couleur, le reste des OIB est représenté en gris. Cette figure met en exergue la variabilité géochimique de la Polynésie qui recouvre en quasi totalité la variabilité des OIB. Les compositions isotopiques les plus extrêmes en Pb connues sur l'ensemble des OIB sont observées entre l'alignement des Australes-Cook et de Pitcairn-Gambier.

Les édifices de Pitcairn (île et volcans sous-marins) au sein de l'alignement de Pitcairn-Gambier sont connus comme définissant les valeurs EMI les plus extrêmes sur l'ensemble des OIB (Woodhead and Devey, 1993; Eisele et al., 2002; Devey et al., 2003).

Le panache polynésien semble contenir différents matériaux, menant à une grande variabilité isotopique. Ceci en fait un objet géologique et géochimique de première ligne pour étudier les processus de recyclage au sein du manteau ainsi que l'origine des panaches mantelliques. La plupart des études géochimiques liées au panache polynésien remontent aux années 1990, c'est pourquoi l'apport de nouvelles données géochimiques (isotopiques et élémentaires) et pétrologiques issues des techniques d'analyses modernes 'de pointe' se justifient pleinement pour caractériser de manière très fine l'évolution du panache polynésien dans le temps et l'espace.

2. L'alignement de Pitcairn-Gambier

2.1. Contexte Géologique

L'alignement de Pitcairn-Gambier constitue la partie sud-est du panache polynésien. Le point chaud en cette partie de la Polynésie serait actif depuis environ 12 Ma (Gillot et al., 1992). De l'atoll de Mururoa aux volcans sous-marins de Pitcairn, l'alignement mesure 1100 km de long (Figure I.4).

La plus vieille activité volcanique a été trouvée dans le sous-bassement volcanique de l'atoll de Mururoa, et est datée de 11,9 à 10,7 Ma (Gillot et al., 1992). A proximité, au sud-est de Mururoa se trouve l'atoll de Fangataufa. Son soubassement volcanique est daté de 11,8 à 10,0 Ma (Guillou et al., 1990). 400 km au sud-est se trouve l'île de Gambier datée entre 7,1 et 5,8 Ma (Caroff et al., 1993). Aujourd'hui, cette île consiste en un ensemble de 10 îlets entourés par une barrière de corail. Environ 700 km au sud-est de Gambier se situe l'île de Pitcairn, beaucoup plus jeune (environ 0,95 à 0,45 Ma (Duncan et al., 1974)). L'activité volcanique actuelle semble être

située à 70 km au sud-est de l'île de Pitcairn, au niveau des volcans-sous marins de Young, Bounty et Adams (Binard et al., 1992).

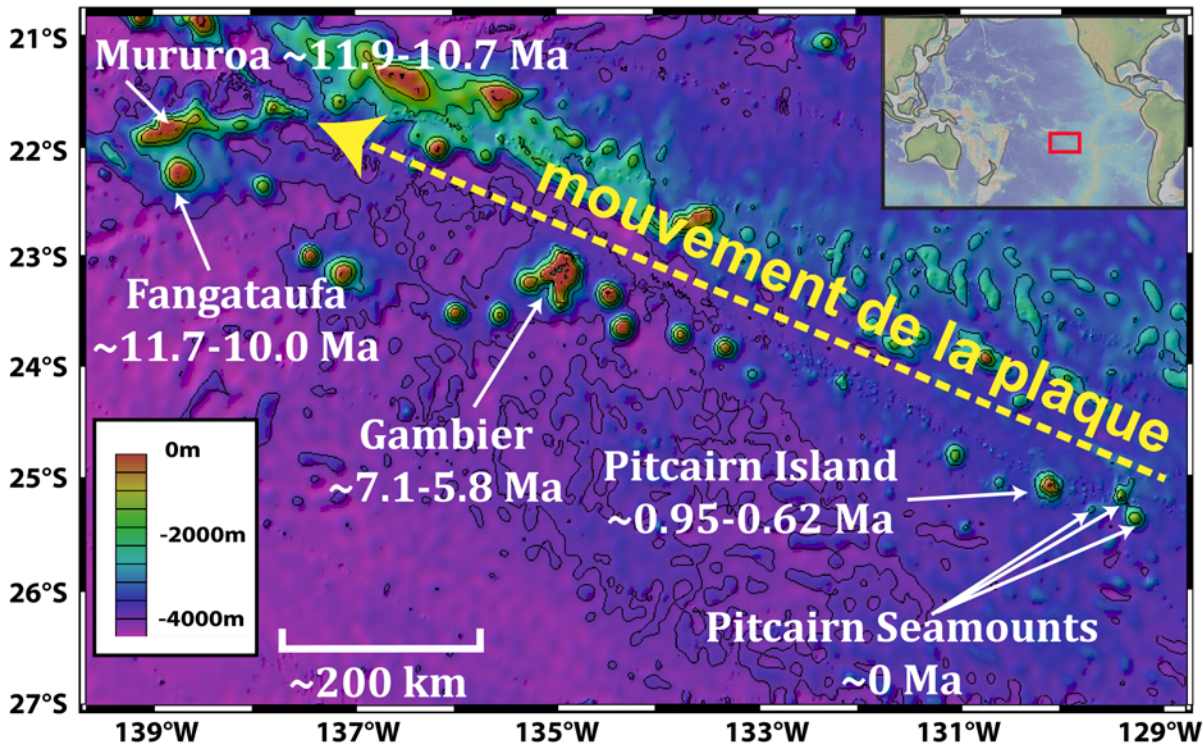


Figure I.4 : Carte de l'alignement de Pitcairn-Gambier montrant les différents édifices volcaniques et leurs âges. La carte est décrite dans le texte.

L'enfoncement progressif des îles d'une chaîne volcanique en fonction de leur âge et leur recouvrement par des formations coralliennes sont bien connus depuis Darwin (1842). La subsidence est causée essentiellement par le refroidissement de la plaque qui entraîne une augmentation de la profondeur du plancher océanique au cours du temps, en s'éloignant peu à peu du point d'émission de lave du point chaud. Sur la Figure I.5 est proposé un schéma illustrant ce phénomène pour l'alignement de Pitcairn-Gambier. Cette figure met en évidence que sur les atolls de Mururoa et Fangataufa aucune roche volcanique n'est présente à l'affleurement car elles sont recouvertes de formations coralliennes. Les monts sous-marins de Pitcairn, comme leur nom l'indique, n'affleurent pas au niveau de la mer, en revanche sur ces édifices

volcaniques aucune formation corallienne n'a pu se développer car les volcans sont encore trop profonds.

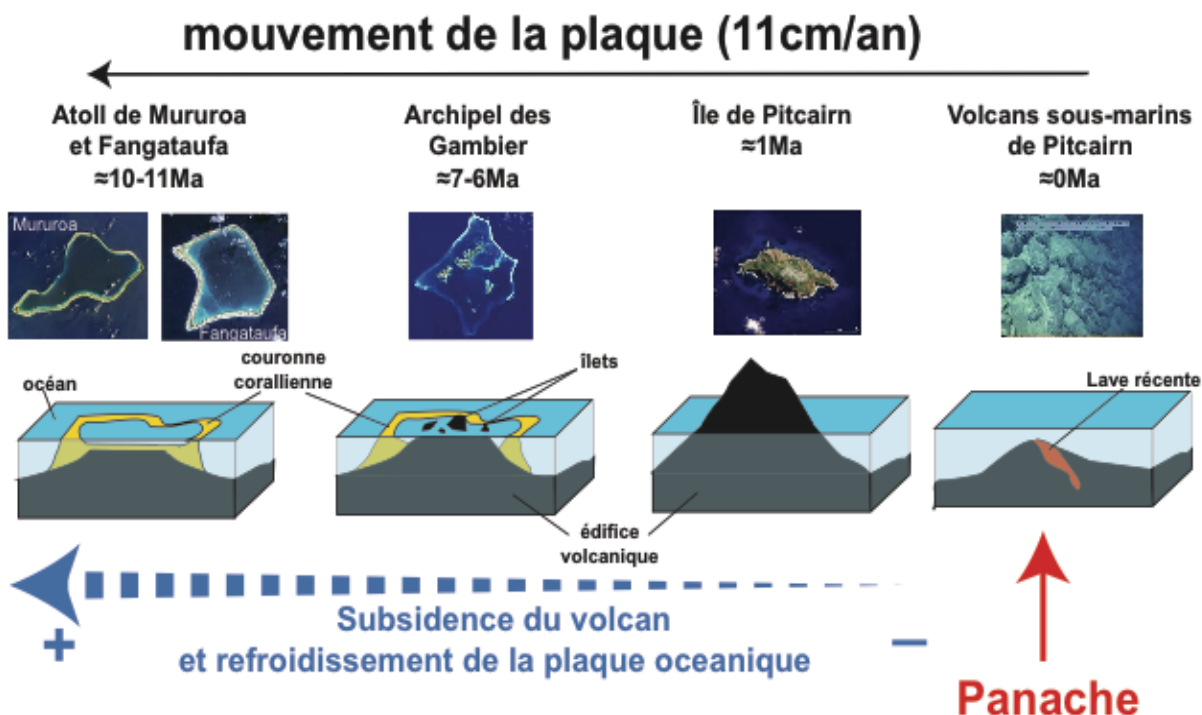


Figure I.5 : Du volcan à l'atoll : la chaîne de Pitcairn-Gambier. Ce schéma met en évidence la subsidence avec le temps des édifices volcaniques s'étant mis en place sur le plancher océanique pacifique au niveau du point chaud de Pitcairn avec le refroidissement de la plaque. Les photos illustrant les îles sont issues des sites internet suivants : Mururoa et Gambier, interet-general.info ; Fangataufa, fr.wikipedia.org ; l'île de Pitcairn, library.puc.edu et les monts sous-marins de Pitcairn, library.puc.edu.

L'évolution des âges des édifices volcaniques ainsi que leur alignement sont bien définis, et sont en accord avec le mouvement de la plaque pacifique de 11 cm/an vers le nord-ouest. Les âges de la plaque Pacifique sous les édifices volcaniques de l'alignement de Pitcairn-Gambier s'étendent de 35 Ma (sous Mururoa) à 23 Ma (sous l'île de Pitcairn) (Duncan et al., 1974).

2.2. Caractéristiques géochimiques de l'alignement de Pitcairn-Gambier

Comme présenté précédemment en Figure I.3 l'alignement de Pitcairn-Gambier montre une grande variabilité isotopique qui s'exprime durant un intervalle de temps très court de 12 Ma.

Chaque île montre des caractéristiques isotopiques propres (Bardintzeff et al., 1986; Woodhead and McCulloch, 1989; Maury et al., 1992; Caroff et al., 1993; Dupuy et al., 1993; Woodhead and Devey, 1993; Cotten et al., 1995; Eiler et al., 1995; Dostal et al., 1998; Eisele et al., 2002; Honda and Woodhead, 2005). La figure I.6 montre l'évolution temporelle des rapports isotopiques des différentes îles de l'alignement de Pitcairn-Gambier. On remarque que du plus vieil édifice volcanique (Mururoa) aux plus jeunes (l'île de Pitcairn et les volcans sous-marins de Pitcairn), les rapports isotopiques du $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diminuent fortement, en partant de valeurs situées au milieu du champ des OIB (autour de 19.5) jusqu'à des valeurs les plus basses connues dans les îles océaniques (environ 17.5 à tendance EMI). La faible diminution des rapports $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction du temps mène à des rapports très élevés pour un $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ faible et plaide également en faveur d'une évolution de la source vers des rapports $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ élevés caractéristiques du composant EMI (Woodhead and Devey, 1993; Eisele et al., 2002).

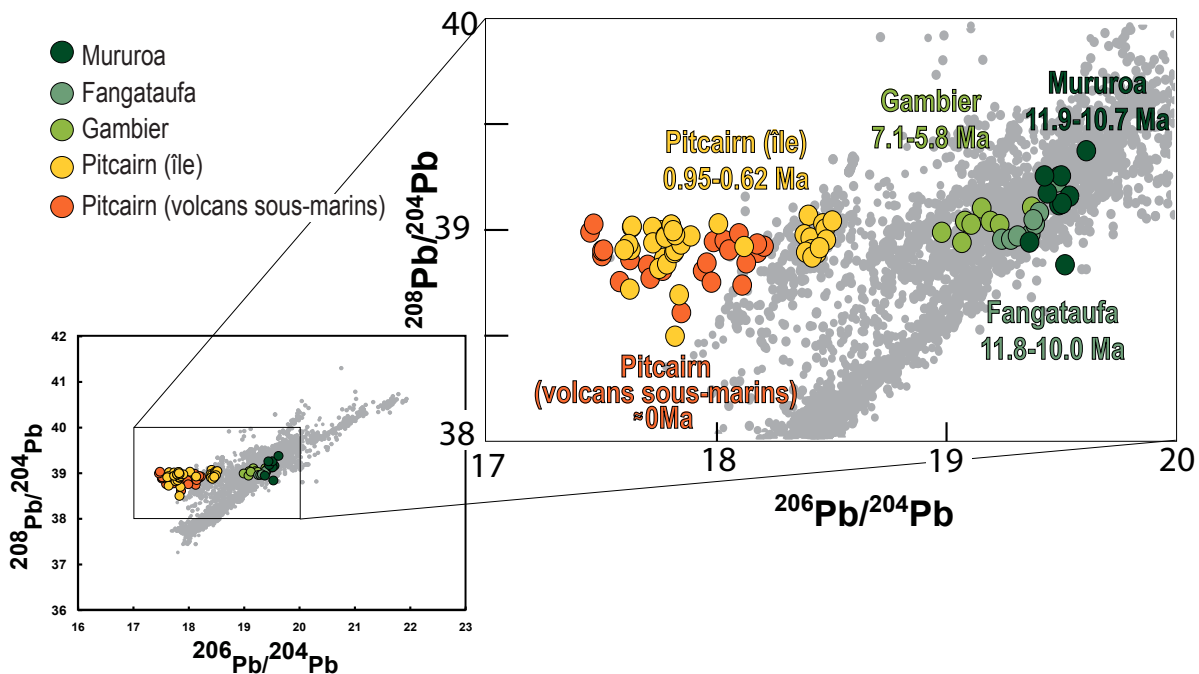


Figure I.6 : $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ représentant l'alignement de Pitcairn-Gambier ainsi que l'ensemble des OIB (données GEOROC). Les données de Mururoa proviennent de Caroff et al. (1993), Dostal et al. (1998), Dupuy et al. (1993) et Maury et al. (1992) ; celles de Fangataufa sont de Bardintzeff et al. (1986), Dostal et al. (1998) et Dupuy et al. (1993) ; les données de Gambier sont issues de Cotten et al. (1995), Dostal et al. (1998) et Dupuy et al. (1993) ; les données de l'île de Pitcairn et de ses volcans sous-marins proviennent de Eiler et al. (1995), Eisele et al. (2002), Honda et Woodhead (2005), Woodhead et McCulloch (1989) et Woodhead et Devey (1993).

Les données élémentaires montrent également des différences entre îles. Par exemple les rapports Ce/Pb se révèlent supérieurs à 25 (valeur moyenne du manteau supérieur (Hofmann, 1988)) sur les îles de Mururoa, Fangataufa et Gambier (Vidal, 1992), pour évoluer vers des rapports inférieurs à 25 sur l'île et les volcans sous-marins de Pitcairn (Woodhead and McCulloch, 1989; Woodhead, 1996).

L'alignement volcanique de Pitcairn-Gambier est exceptionnel de part la rareté des échantillons et données géochimiques provenant notamment des édifices volcaniques de Mururoa, Fangataufa et Gambier. L'étude de l'ensemble de cette chaîne volcanique en fait un travail quasi unique, les quelques données isotopiques et élémentaires acquises pour les îles de Mururoa, Fangataufa et Gambier datant des années 1990.

3. Notre étude

3.1. Stratégie d'échantillonnage

La sélection des échantillons s'est effectuée selon 3 grands critères. 1) La chimie de la roche : j'ai sélectionné parmi les roches magmatiques mises à ma disposition des échantillons basiques à ultrabasiques montrant le plus de caractéristiques 'primitives' possibles (<50% de SiO₂, >7% de MgO), afin de s'affranchir des processus de cristallisation fractionnée. Le choix des échantillons était facilité dans la mesure où la plupart des analyses en éléments majeurs étaient déjà disponibles. 2) La pétrologie : de paire avec la chimie des échantillons, j'ai sélectionné en priorité les roches contenant beaucoup de phénocristaux d'olivine. 3) La distribution spatiale et temporelle: un échantillonnage le plus représentatif possible de la zone d'étude à la fois du point de vue spatial que temporel a été adopté.

Les différents édifices volcaniques qui composent la chaîne de Pitcairn-Gambier ont été échantillonnés durant une série de campagnes de terrain aux cours des années 1970 à 1990. En ce qui concerne ce travail de thèse, j'ai pu récupérer un grand nombre d'échantillons provenant de ces campagnes, en les sélectionnant selon les trois critères présentés ultérieurement.

La partie suivante décrit les sources des échantillons, leur mode de prélèvement ainsi que leur localisation à l'échelle de leur édifice volcanique associé.

3.2. Echantillonnage des Atolls de Mururoa et Fangataufa

L'échantillonnage du soubassement volcanique des atolls de Mururoa et Fangataufa s'est fait par l'intermédiaire de forages. Ces atolls ont été forés à de multiples endroits dans le but d'expérimentations nucléaires sous la direction du Commissariat à l'énergie atomique (CEA), ainsi que sous la Direction des Centres d'Expérimentations Nucléaires (DIR.C.E.N.). Les carottes peuvent mesurer jusqu'à 1100 m (Guille et al., 1995) et possèdent toujours en leur partie sommitale environ trois cents mètres de formation corallienne. Les carottes sont préservées depuis plus de 20 ans au CEA. Lors de ma thèse j'ai eu l'occasion unique d'aller échantillonner deux carottes, l'une provenant de Mururoa (Viviane) l'autre de Fangataufa (Echo1). J'ai sélectionné ces deux carottes car un grand nombre d'analyses en éléments majeurs avait déjà été réalisées sur celles-ci. Ceci m'a permis de sectionner au mieux les échantillons. J'ai préféré me concentrer sur une carotte pour chaque île afin de pouvoir comprendre la variabilité géochimique du volcan le long de la colonne volcanique, c'est à dire à travers le temps. Enfin sur ces deux carottes, moins de cinq échantillons avaient été analysés isotopiquement sur le forage Viviane (ces analyses datant des années 1990), et aucun sur le forage Echo1, ce qui a également justifié leur sélection pour mon travail de thèse.

3.2.1. L'atoll de Mururoa : le forage Viviane

Les échantillons provenant de l'atoll de Mururoa sont concentrés en un point car ils sont issus d'un forage. Le Forage échantillonné pour l'étude, Viviane, est situé sur la barrière corallienne et est représenté par une étoile rouge sur la carte de Mururoa (Figure I.7). Le log descriptif de la colonne volcanique en cet endroit de l'atoll est également présenté en Figure I.7, avec un tableau récapitulant les 9 échantillons prélevés le long de ce forage. Les laves échantillonnées le long de cette carotte sont en majorité des basaltes alcalins.

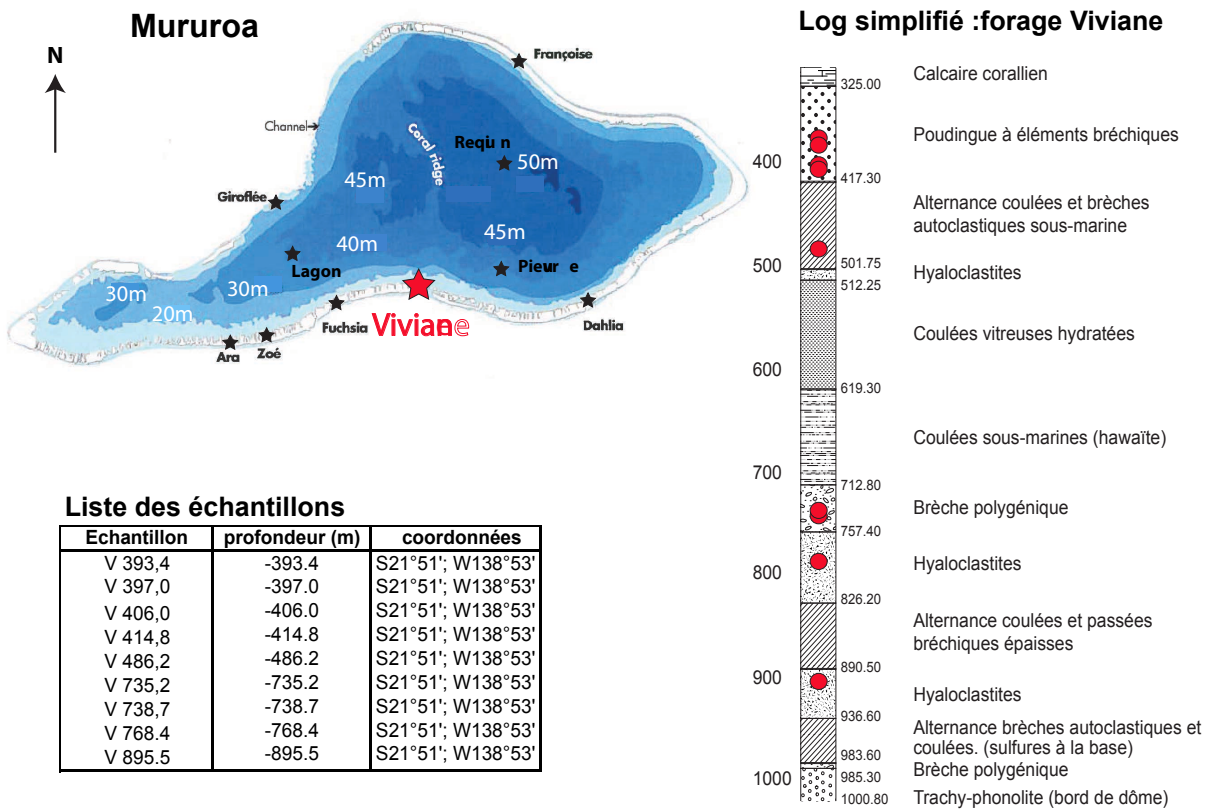


Figure I.7 : Carte de Mururoa (Modifiée d'après Guille et al. (1995), log descriptif du forage Viviane (communication personnelle du CEA) avec ses cotes de profondeurs (m) et tableau récapitulatif de l'échantillonnage. L'étoile rouge représente le lieu du forage Viviane. Les points rouges le long du log représentent les endroits où ont été sélectionnés les échantillons. Les étoiles noires représentent d'autres forages existant sur Mururoa.

3.2.2. L'atoll de Fangataufa : le forage Echo1

Le forage Echo1 fut réalisé dans la couronne corallienne (Figure I.8). Quinze échantillons ont été sélectionnés le long de ce forage. La description du forage ainsi que les positions des échantillons le long de la carotte sont représentées en Figure I.8.

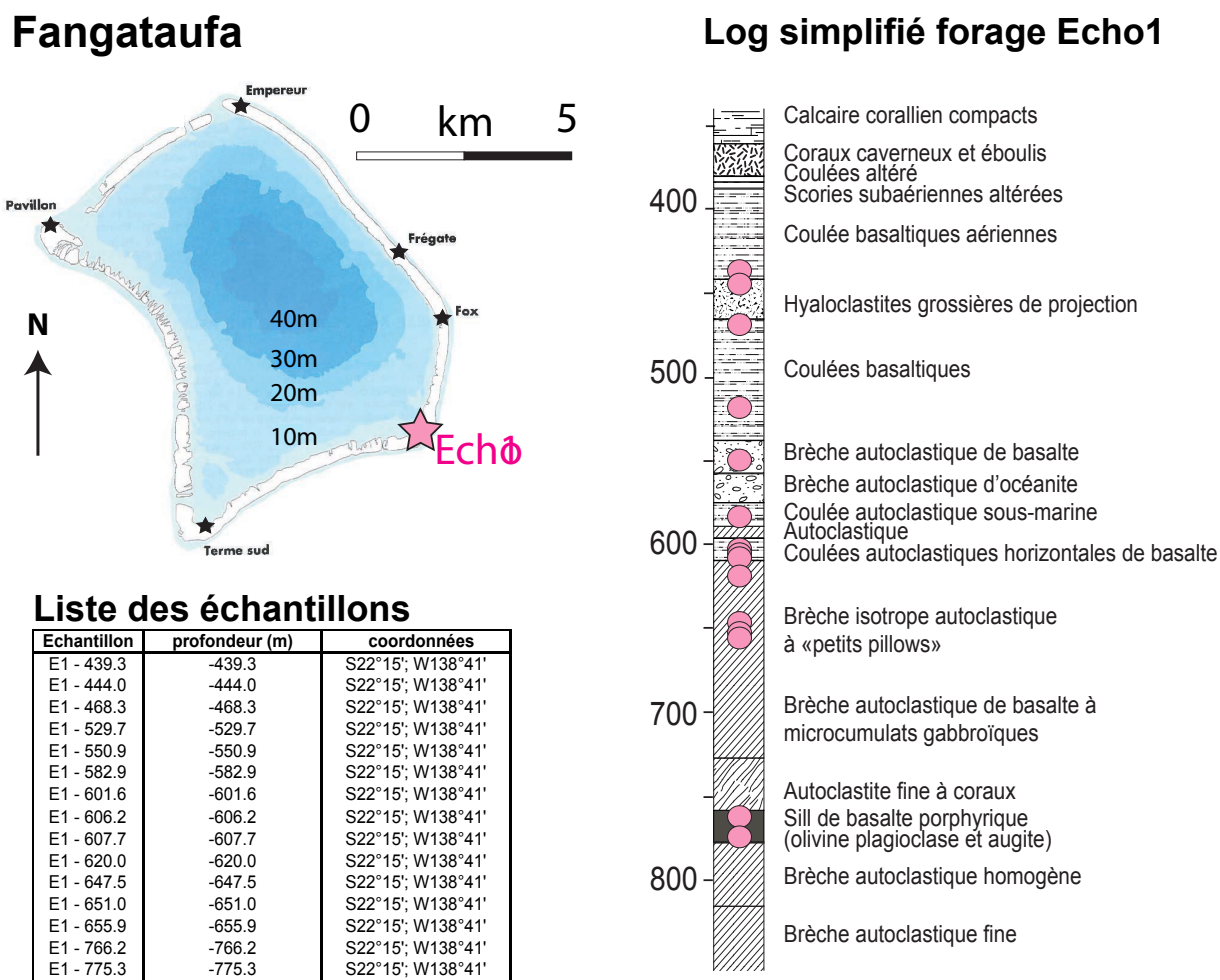


Figure I.8 : Carte de Fangataufa (Modifiée d'après Guille et al. (1995)), log descriptif du forage Echo1 (communication personnelle du CEA) avec ses cotes de profondeurs (m) et tableau récapitulatif de l'échantillonnage. L'étoile rose représente le lieu du forage Echo1. Les points roses le long du log représentent les endroits où ont été sélectionnés les échantillons. Les étoiles noires représentent d'autres forages existant sur Fangataufa.

3.3. Echantillonnage de l'archipel des Gambier

L'archipel des Gambier est composé d'une dizaine d'îlets, l'ensemble étant entouré par un récif corallien (Figure I.9). Les îlets sont constitués d'un empilement assez régulier de coulées

basaltiques recoupées par un important réseau de dykes (Caroff, 1992; Caroff et al., 1993). Les îlets émergés et échantillonnés pour cette étude représentent la partie superficielle d'un seul et même édifice volcanique, le volcan des Gambier ayant commencé à subsider dès l'arrêt du volcanisme (voir Figure I.5).

Les échantillons de Gambier proviennent d'une campagne de terrain effectuée en 1991 par M. Caroff, G. Guille et R. Maury. Lors de cette campagne, 91 échantillons ont été récoltés. Pour cette étude j'ai sélectionné 36 échantillons basaltiques, répertoriés en Figure I.9. La totalité des échantillons sont basaltiques, deux d'entre eux montrent cependant des caractéristiques picritiques.

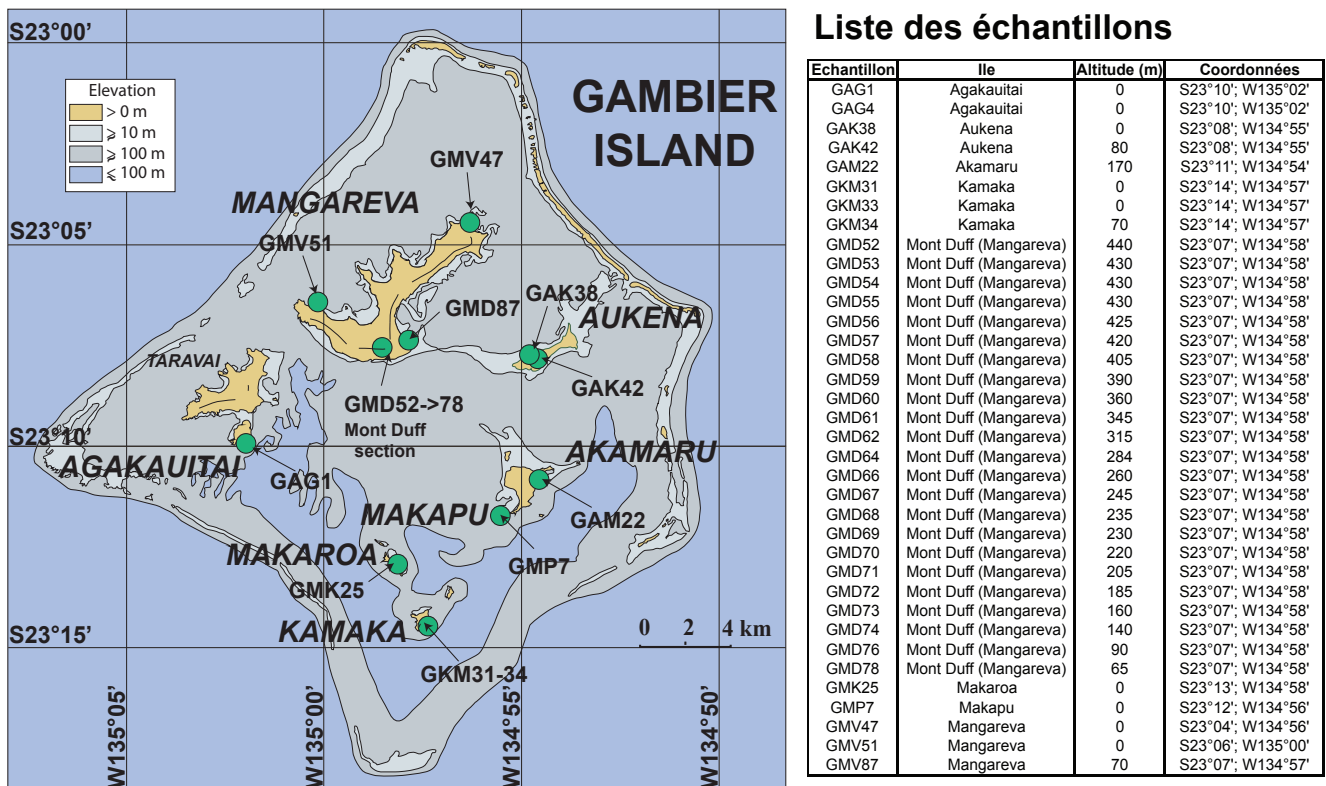


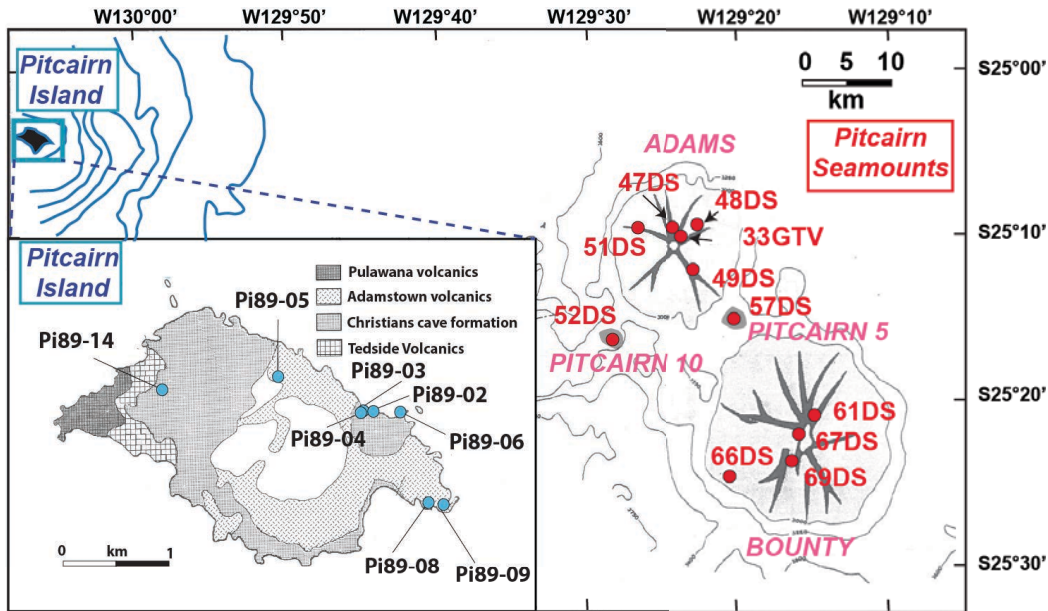
Figure I.9 : L'archipel des Gambier. Le nom des îlets est écrit en italique. Les lieux d'échantillonnage sont représentés par les points verts et leurs noms sont indiqués par les flèches. Le tableau récapitulatif des échantillons sélectionnés est également présenté. La figure est réalisée à partir des indications de terrain de Caroff (1992). Les coordonnées sont approximatives (les géologues qui ont réalisé l'échantillonnage en 1991 ne possédaient pas de GPS).

3.4. Échantillonnage de Pitcairn : île et volcans sous-marins

L'île de Pitcairn et ses volcans sous-marins ont été échantillonnés lors de la campagne en mer Sonne65 en 1989. Alors que les échantillons de l'île ont été ramassés sur le terrain, ceux provenant des volcans sous-marins de Bounty, Adams, Pitcairn 5 et Pitcairn 10 ont été dragués. Pour cette étude, j'ai sélectionné 12 échantillons provenant de l'île de Pitcairn, ainsi que 19 échantillons provenant des volcans sous-marins. La liste de ces échantillons, leur localisation ainsi que leurs coordonnées sont reportées en Figure I.10. Je ne possède pas de position géographique pour les échantillons notés « Pit ».

Les échantillons à ma disposition qui proviennent de l'île sont tous des laves évoluées (<5% MgO) ; ceux des volcans sous-marins varient entre des compositions basaltiques et trachytiques.

Les échantillons étudiés lors de ce travail sont extrêmement rares notamment ceux provenant des atolls de Mururoa et Fangataufa. La collection d'échantillons regroupée tout au long cette thèse permet alors de revisiter les quelques données géochimiques publiées dans les années 1990 (pour les îles de Mururoa, Fangataufa et Gambier), mais surtout d'apporter de nouvelles contraintes de hautes précisions sur la partie sud-est du panache polynésien.



Liste des échantillons

l'île de Pitcairn

| Echantillon | Formation géologique | Coordonnées |
|-------------|--------------------------|-------------------|
| Pi 89-02 | Christian cave formation | S25°04'; W130°05' |
| Pi 89-03 | Christian cave formation | S25°04'; W130°05' |
| Pi 89-04 | Christian cave formation | S25°04'; W130°05' |
| Pi 89-05 | Adamston volcanics | S25°03'; W130°05' |
| Pi 89-06 | Christian cave formation | S25°04'; W130°05' |
| Pi 89-08 | Adamstown volcanics | S25°03'; W130°00' |
| Pi 89-09 | Adamstown volcanics | S25°04'; W130°00' |
| Pi 89-14 | Christian cave formation | S25°03'; W130°06' |
| Pit 89-03 | Tedside | ? |
| Pit 89-06 | Tedside | ? |
| Pit 89-09 | ? | ? |
| Pit 89-14 | ? | ? |

volcans sous-marins

| Echantillon | Seamounts | Altitude (m) | Coordonnées |
|-------------|-------------|--------------|-------------------------|
| 33GTV1n | Bounty | -420 | S25°10'.25; W129°23'.93 |
| 47 DS 1n | Bounty | -998 | S25°09'.53; W129°24'.14 |
| 47 DS 2 | Bounty | -998 | S25°09'.53; W129°24'.14 |
| 47 DS 8 | Bounty | -998 | S25°09'.53; W129°24'.14 |
| 48DS2n | Bounty | -1610 | S25°09'.19; W129°29'.36 |
| 49 DS 1 | Bounty | -2082 | S25°12'.56; W129°22'.31 |
| 49DS2n | Bounty | -2082 | S25°12'.56; W129°22'.31 |
| 51 DS 7 | Bounty | -1859 | S25°09'.49; W129°27'.08 |
| 51 DS 13 | Bounty | -1859 | S25°09'.49; W129°27'.08 |
| 51 DS 14n | Bounty | -1859 | S25°09'.49; W129°27'.10 |
| 51DS17n | Bounty | -1859 | S25°09'.49; W129°27'.11 |
| 52 DS 01n | Pitcairn 10 | -2849 | S25°16'.03; W129°28'.89 |
| 57 DS 01n | Pitcairn 5 | -2829 | S25°14'.89; W129°20'.59 |
| 61DS4n | Adams | ? | S25°22'.07; W129°15'.60 |
| 61DS6n | Adams | ? | S25°22'.07; W129°15'.61 |
| 66DS1 | Adams | -2730 | S25°25'.74; W129°18'.24 |
| 67DS8n | Adams | ? | S25°22'.82; W129°15'.96 |
| 67DS9n | Adams | ? | S25°22'.82; W129°15'.96 |
| 69DS8n | Adams | -1322 | S25°23'.51; W129°15'.25 |

Figure I.10 : Carte de l'île et des volcans sous-marins de Pitcairn (Adams, Bounty, Pitcairn 5 et Pitcairn 10). Les échantillons provenant de l'île sont représentés par les cercles bleus, ceux provenant des volcans sous-marins par les cercles rouges. Les deux listes d'échantillons sont également reportées. Les cartes sont modifiées d'après Binard (1991).

Chapitre 2

Techniques analytiques



Le but de ce chapitre est de décrire les techniques analytiques utilisées lors de ma thèse. Dans un premier temps sont exposés les procédés utilisés pour les analyses pétrologiques à la microsonde sur olivines, puis les procédures analytiques employées pour mesurer les éléments majeurs et en trace, mais aussi les compositions isotopiques en Pb, Sr, Nd et Hf réalisées sur roches totales. Enfin, une étude de lessivages différentiels est proposée pour expliquer les contaminations en Pb que certains échantillons ont subi.

Techniques analytiques

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Analyses pétrologiques | 41 |
| 1.1 | Principe de la Microsonde | 41 |
| 1.2 | Préparation des lames minces et conditions d'analyses des olivines..... | 42 |
| 2 | Analyses géochimiques | 44 |
| 2.1 | Eléments majeurs | 44 |
| 2.1.1 | Protocole..... | 44 |
| 2.1.2 | Principe de la mesure sur ICP-AES et validation des données | 45 |
| 2.2 | Les éléments en trace..... | 46 |
| 2.2.1 | Protocole..... | 46 |
| 2.2.2 | Analyse des éléments en trace..... | 48 |
| 2.3 | Isotopie..... | 52 |
| 2.3.1 | Séparation des fractions pures d'éléments | 52 |
| 2.3.2 | Rendements | 57 |
| 2.3.3 | Blancs de chimie | 58 |
| 2.3.4 | Mesures sur MC-ICP-MS des rapports isotopiques du Pb, du Nd et de l'Hf | 59 |
| 2.3.5 | Mesures sur TIMS des rapports isotopiques du Sr..... | 65 |
| 2.3.6 | Dupliqués, Répliqués et bis | 68 |
| 2.4 | Détermination de la contamination en plomb induite par la pollution dans certains échantillons de l'alignement de Pitcairn-Gambier..... | 72 |
| 2.4.1 | But de l'étude | 72 |
| 2.4.2 | Protocole..... | 73 |
| 2.4.3 | Résultats et discussion..... | 74 |

1 Analyses pétrologiques

Durant ma thèse, des lames minces des échantillons ont été produites au laboratoire de litholamellage de Montpellier. Ces lames ont servi pour des analyses ponctuelles réalisées au laboratoire ISTerre sur une microsonde JEOL JXA-8230. Le but de cette étude microsonde était d'étudier les olivines contenues dans les basaltes de chaque île de l'alignement de Pitcairn-Gambier. Les analyses ont en particulier permis de discerner et quantifier les différentes lithologies présentes dans la source des magmas.

1.1 Principe de la Microsonde

La microsonde électronique permet une détermination élémentaire quantitative ponctuelle. Le principe est de bombarder un échantillon avec des électrons et ensuite d'analyser le spectre de rayon X émis. La microsonde comporte différents spectromètres : 4 spectromètres EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) et 1 spectromètre WDS (wavelength dispersive X-ray spectrometer) (Figure II.1). Un SDD (silicon-drift detector) couplé au spectromètre EDS permet une analyse simultanée en WDS et EDS à très fort courant sans saturer la machine. Les spectromètres entourent la colonne du faisceau d'électrons (Figure II.1). En haut de la colonne, est disposé un filament de tungstène. Le filament est alors chauffé (sous vide), et produit des électrons qui vont être accélérés grâce à une tension mesurée en kV. Les électrons forment un faisceau lumineux qui est focalisé sur l'échantillon par un champ magnétique et vient alors percuter la surface de l'échantillon. Les atomes, si le faisceau d'électrons a une énergie suffisante, vont être excités par perte d'un électron. En retrouvant un état plus stable les atomes émettent des rayons X caractéristiques d'un type d'atome. Les spectromètres déterminent alors le type de rayonnement émis et par proportion, la concentration de l'élément dans l'échantillon analysé.

Un microscope optique est également incorporé à la machine et permet de visualiser l'échantillon (Figure II.1).

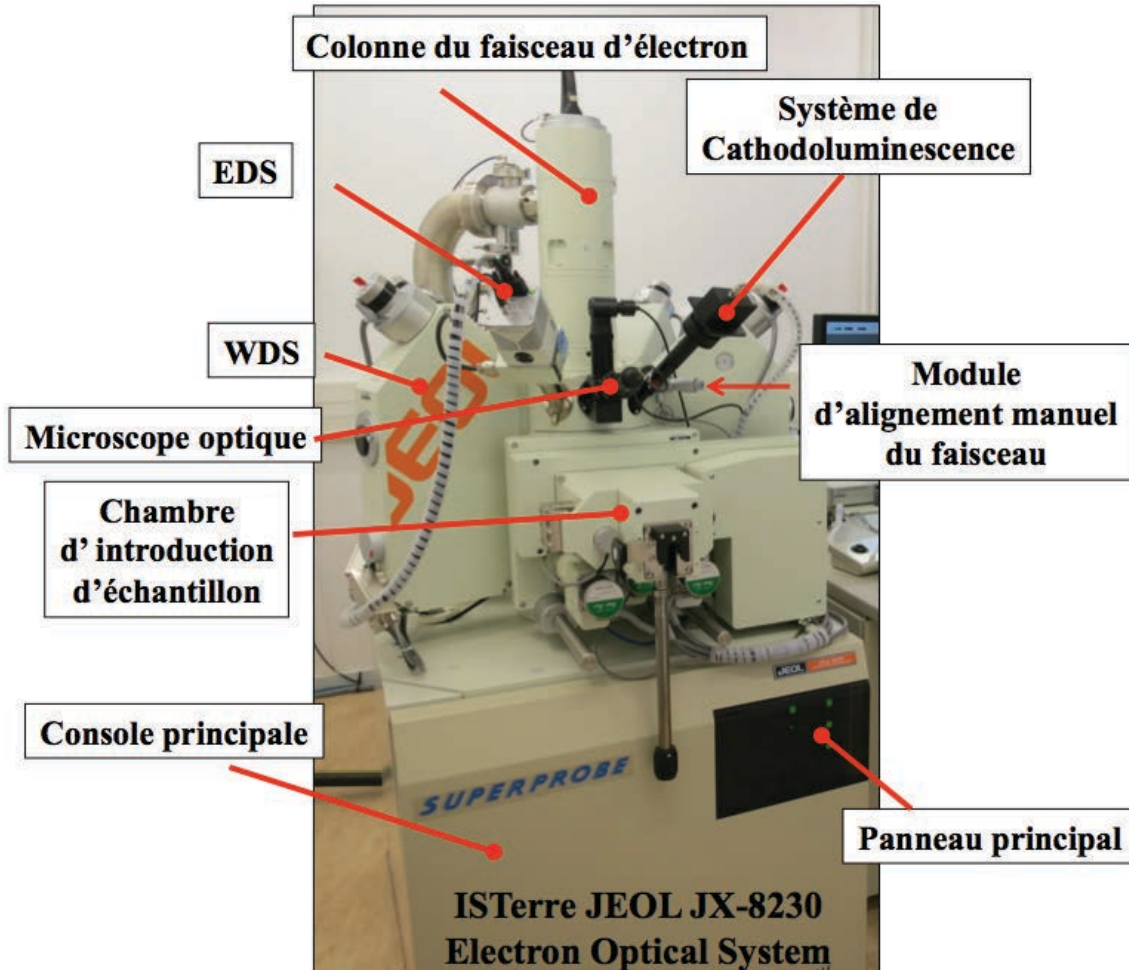


Figure II.1 : Photographie de la microsonde JEOL JX-8230 (ISTerre). Sont indiqués les principaux composants.

1.2 Préparation des lames minces et conditions d'analyses des olivines

Avant de pouvoir effectuer les analyses microsonde, chaque lame mince subit une métallisation au carbone d'environ 15 nm d'épaisseur. Ce procédé permet d'évacuer les charges superflues pendant l'analyse microsonde.

Les phénocristaux d'olivine contenus dans les basaltes de l'alignement de Pitcairn-Gambier furent analysés suivant un nouveau procédé analytique développé par Valentina Batanova (Batanova and Sobolev, 2013), qui permet d'obtenir des analyses extrêmement précises pour les éléments en trace. Chaque olivine a été analysée en son centre (Figure II.2).

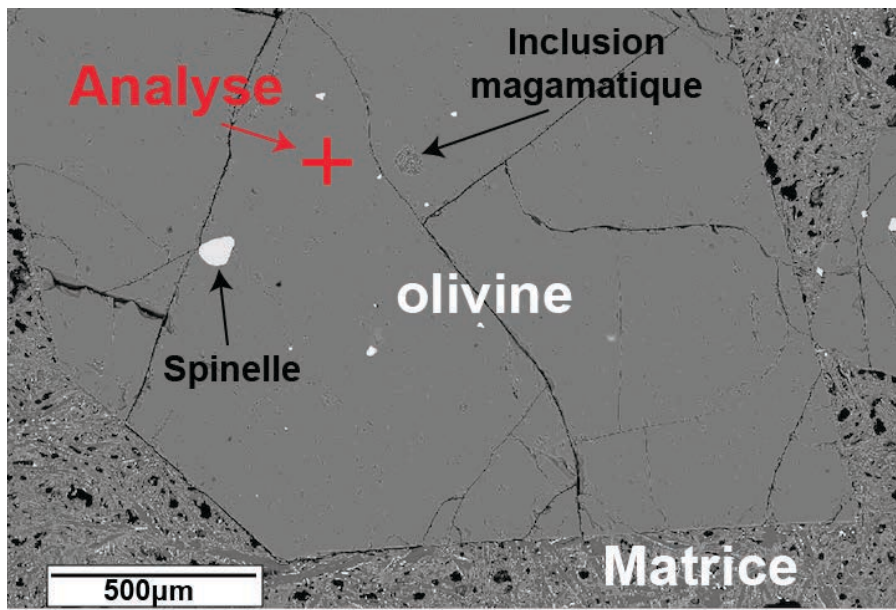


Figure II.2: Image microsonde d'une olivine en mode « compo ».

Les analyses se sont déroulées suivant une tension d'accélération de 25 kV, un courant de faisceau de 900 nA et un diamètre de faisceau de 1 micromètre. L'olivine de SanCarlos (USNM111312-44 (SCOL) (Jarosevich et al., 1980)) a été analysée 3 fois en inconnue après chaque série de 30 points, afin de contrôler la dérive instrumentale et d'estimer la précision et la justesse de l'analyse. Les éléments majeurs contenus dans les olivines : Si, Mg, et Fe ont été mesurés par EDS avec un temps d'analyse de 500s et une précision de 0.018% à 0.16% (2σ erreur). Les raies d'émission K-Alpha des éléments traces Al, Na, Ca, P, Co, Zn, Ti, Ni, Mn et Cr ont été analysées sur le pic et sur le bruit de fond par WDS, avec un temps d'analyse conséquent entre 80 et 180 secondes. Les limites de détection, calculées par le logiciel JEOL de la sonde, sont entre 3 et 9 ppm. La précision de l'analyse des éléments en trace par WDS

se situe entre 2 et 8 ppm (1σ erreur) pour tous les éléments sauf pour Na où la précision est de 15 ppm (1σ erreur). Les conditions analytiques pour l'analyse des olivines sont présentées dans Tableau II.1.

Tableau II.1 : Conditions analytiques pour l'analyse des olivines à une tension d'accélération de 25 kV et un courant de faisceau de 900 nA.

| | Elément | temps d'analyse (s) | Standard | Cristal | compteur de photons | limite de detection (ppm) | erreur à 1 sigma (ppm) |
|--------------|---------|---------------------|------------------------------------|-----------|---------------------|---------------------------|------------------------|
| Analyses EDS | Si | 500 | Olivine San Carlos (USNM111312-44) | EDS (SDD) | | | 800 |
| | Mg | 500 | Olivine San Carlos (USNM111312-44) | EDS (SDD) | | | 90 |
| | Fe | 500 | Olivine San Carlos (USNM111312-44) | EDS (SDD) | | | 100 |
| Analyses WDS | Al | 180 | Pur Al ₂ O ₃ | TAPJ | Ar gas flow | 5 | 8 to 10 |
| | Na | 160 | Albite | TAPJ | Ar gas flow | 9 | 10 |
| | Ca | 160 | Wollastonite | TAPH | Ar gas flow | 4 | 3 to 5 |
| | P | 180 | Apatite Durango | PETH | Ar gas flow | 5 | 6 to 10 |
| | Co | 160 | Pur CoO | LIFL | Xe sealed | 5 | 4 to 6 |
| | Zn | 180 | ZnS | LIFL | Xe sealed | 6 | 4 to 7 |
| | Ti | 180 | Pur TiO ₂ | PETH | Xe sealed | 3 | 2 to 4 |
| | Ni | 160 | Pur NiO | LIFH | Xe sealed | 4 | 8 to 10 |
| | Mn | 180 | Rhodonite | LIFH | Xe sealed | 3 | 2 to 4 |
| | Cr | 160 | Pur Cr ₂ O ₃ | LIFH | Xe sealed | 4 | 2 to 4 |

2 Analyses géochimiques

2.1 Eléments majeurs

Quelques échantillons furent analysés pour les éléments majeurs à ISTERre sur ICP-AES Varian 720-ES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy). Cependant la grande majorité des données provient de l'université de Brest et fut mesurée par Jo Cotten suivant la méthode décrite dans Cotten et al. (1995).

2.1.1 Protocole

Le protocole suit les techniques décrites par Chauvel et al. (2011). Les attaques se réalisent sur 50 mg de poudre, pesés précisément dans un bécher, auxquels on ajoute 1 ml d'acide nitrique 14N ainsi que 15 gouttes d'acide fluorhydrique 24N. Les béchers sont alors déposés fermés sur plaque pendant 4 jours à 90°C. Par la suite, on pèse des bouteilles de 250 ml, dans

lesquelles on verse 20 ml d'acide borique de concentration 25 mg/l. On ajoute alors les échantillons dans chaque bouteille puis on complète avec de l'eau distillée. Les bouteilles pleines sont pesées et laissées au repos pour une bonne homogénéisation pendant environ 4 jours.

En parallèle est réalisé l'analyse des pertes au feu (LOI). Le principal objectif de cette manipulation est de mettre en évidence si l'échantillon est plus ou moins altéré. Pour ce faire, la quantité d'eau dans chaque échantillon est déterminée suivant le protocole décrit ci-après.

Un gramme d'échantillon (précisément) est placé dans un creuset lui-même préalablement pesé. Les creusets sont alors placés dans un four à moufle jusqu'à atteindre 1000°C, et y restent pendant 1h. Les creusets sont sortis du four lorsque la température de 500°C est atteinte et ils sont placés dans un dessiccateur. Les creusets sont de nouveau pesés une fois à température ambiante.

La perte au feu est calculée en prenant le rapport entre la masse perdue et la masse de départ de l'échantillon. Le tout est alors calculé en pourcent.

2.1.2 Principe de la mesure sur ICP-AES et validation des données

Une fois les échantillons prêts à être analysés ils sont passés en phase liquide sur l'ICP-AES. Le principe est qu'un échantillon est pompé (pompe péristaltique), passe par un nébuliseur puis est ionisé par le plasma. L'émission atomique de l'échantillon détermine l'énergie dissipée par un atome qui passe d'un état excité à un état d'énergie plus faible. Lors de ce changement, l'énergie est libérée sous forme d'un rayonnement lumineux émettant une certaine longueur d'onde. Les photons émis sont caractéristiques de l'atome qui a été ionisé. Ainsi le nombre de photons émis va être proportionnel au nombre d'atomes de l'élément analysé.

Afin de calibrer l'ICP-AES lors de la session de mesure, le standard de roche BHVO2 est dilué à concentrations différentes, puis ces différentes solutions sont mesurées sur la machine. Cette calibration permet par la suite de calculer les concentrations en éléments majeurs des échantillons. Afin de valider les données en éléments majeurs, les standards internationaux BCR2, BR24 et BEN ont été mesurés en inconnus. L'écart type (en pourcent) a été calculé en utilisant ces trois standards externes. Les écarts types sont inférieurs à 2,5% (2σ) pour le SiO_2 , et inférieurs à 5% (2σ) pour les autres éléments.

2.2 Les éléments en trace

J'ai effectué les analyses des éléments en trace au laboratoire ISTERre à Grenoble sur l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) Agilent 7500ce. Dans chaque série de 15 à 30 échantillons furent aussi préparés un blanc, un duplicata, un standard (BR24) servant d'étalon externe et 2 autres standards passés en inconnus (BEN et BHVO2) et servant à valider le protocole complet. En tout, une centaine d'échantillons ont été analysés pour ma thèse. Ci-dessous sont détaillées les différentes étapes nécessaires à la préparation des échantillons ainsi qu'au traitement des données.

2.2.1 Protocole

La préparation des échantillons pour l'analyse des éléments en trace suit le protocole analytique décrit par Chauvel et al. (2011).

Il faut tout d'abord peser précisément 100 mg de poudre à laquelle sont ajoutées 10 gouttes d'acide nitrique 14N ainsi que 3 ml d'acide fluorhydrique 24N (l'acide fluorhydrique va casser les liaisons silice-oxygène alors que l'acide nitrique va permettre de libérer les

éléments interstitiels). Les échantillons sont alors mis sur plaque à 120°C pendant une semaine. La solution d'attaque est alors évaporée et reprise une fois avec de l'acide nitrique 14N pendant une nuit à 120°C. Après évaporation, ce résidu est à nouveau repris avec de l'acide nitrique 7N, mis à barboter pendant une nuit à 120°C, et évaporé le lendemain. Ces différentes reprises en acide nitrique permettent d'éliminer tout résidu de fluorures.

Une fois ces opérations achevées, les solutions mères peuvent être préparées. Le résidu des attaques est repris avec de l'acide nitrique 7N et placé sur plaque à 90°C jusqu'à dissolution. En parallèle, des piluliers de 60 ml sont pesés puis les solutions sont transvasées dans ceux-ci. Les piluliers sont complétés avec de l'acide nitrique 7N jusqu'à atteindre 40 ml. Les solutions mères sont alors gardées au réfrigérateur (pour éviter l'évaporation des solutions) jusqu'à la préparation des solutions filles.

La veille du passage sur l'ICP-MS, une aliquote de la solution mère est prélevée et pesée afin de préparer la solution fille. A cette aliquote est ajouté 300 mg d'un spike contenant 5 éléments de concentration connue (2 ppm): Be, Ge, In, Tm, et Bi. Ce spike est pesé précisément afin de connaître la concentration précise de ces éléments dans la solution fille. Cette pesée est extrêmement importante car le spike permet de corriger la dérive instrumentale.

Les échantillons sont alors placés sur plaque à 90°C jusqu'à évaporation quasi complète. Ils sont enfin repris avec de l'acide nitrique 2% + 20 gouttes d'acide fluorhydrique et sont transvasés dans des piluliers, préalablement pesés. Les piluliers sont alors complétés avec cette même solution de reprise pour atteindre un volume de 40 ml. Le facteur de dilution attendu des échantillons est de 5000 afin de ne pas saturer l'ICP-MS lors de la mesure.

2.2.2 Analyse des éléments en trace

2.2.2.1 Principe de l'ICP-MS

Le principe de l'ICP-MS est basé sur un spectromètre de masse couplé à une source capable d'ioniser l'échantillon. Ici cette source est un plasma d'argon qui atteint une température de l'ordre de 8000K. L'échantillon est prélevé sous forme de solution par une pompe péristaltique, puis le liquide est acheminé jusqu'à un nébuliseur qui le pulvérisera en fines gouttelettes. Les plus fines gouttes de cet aérosol vont être menées jusqu'au plasma. Le reste de l'échantillon est alors évacué. La température du plasma permet d'ioniser les éléments de l'échantillon qui sont alors propulsés dans l'interface. Cette chambre contient 2 cônes ('Sampler' et 'Skimmer') qui permettent d'acheminer le faisceau, et est munie d'un système de pompage permettant d'abaisser la pression à un vide primaire à environ $2 \cdot 10^{-1}$ mbar. Un système de lentilles focalise le faisceau d'ions vers le spectromètre. Une fois dans le spectromètre (ici un quadripôle) les ions accélérés sont séparés. Le quadripôle est couplé à un système de pompage permettant d'accéder à un vide secondaire ($\sim 10^{-5}$ mbar). La tension appliquée sur les barres du quadripôle permet de sélectionner les rapports m/z (masse/charge) qui auront une trajectoire stable et pourront être détectés à leur sortie du système. Les ions sont enfin dirigés vers le détecteur ou multiplicateur d'électrons. Les résultats sont donnés en coups/sec.

2.2.2.2 Correction des données

Pendant les réglages de l'ICP-MS, il est important d'évaluer le pourcentage d'oxydes ainsi que le pourcentage de doubles charges produites. La formation de doubles charges résulte d'une double ionisation d'un atome, alors que la génération d'oxydes est liée à la combinaison de certains atomes de l'échantillon avec des atomes d'oxygène ou d'hydrogène durant l'ionisation. Ces molécules nouvellement formées auront alors la même masse que d'autres éléments (sous forme atomique). Par exemple l'oxyde de Ba (BaO) aura quasiment la

même masse que l'Eu. La formation de ces interférences peut alors biaiser les concentrations mesurées sur les échantillons. Elles sont corrigées sur les éléments interférés grâce aux nombres de coups mesurés dans des solutions d'interférences (Pr-Nd, Ce et Ba) passées en début de session d'analyse. Ces corrections reposent sur la valeur du rapport métal sur hydroxyde (ou oxyde) dans la solution d'interférence.

La dérive instrumentale, correspondant aux fluctuations de sensibilité de l'ICP-MS lors d'une session de mesure, est corrigée grâce aux éléments constituant le spike ajouté lors de la préparation des solutions filles (Be, Ge, In, Tm et Bi). Les concentrations naturelles en ces éléments dans les échantillons sont considérées insignifiantes par rapport aux quantités introduites par le spike. Une fois les échantillons spikés, les mesures sur ces éléments dans les échantillons correspondent alors aux concentrations mesurées dans le spike lui-même. Ainsi, en mesurant ces éléments tout au long de la séquence d'analyse, il est possible de mesurer puis de corriger les concentrations obtenues dans les échantillons de la dérive instrumentale. Pour calculer ce paramètre, il faut tout d'abord établir le facteur de dilution du spike dans chaque échantillon, puis le normaliser au facteur de dilution de l'échantillon standard de référence BR24.

Il est alors possible de calculer le « facteur de dérive instrumentale (\mathcal{F}) » pour chaque élément contenu dans le spike. Ce facteur représente le rapport entre l'intensité mesurée dans un échantillon et la moyenne des intensités du standard de référence BR24, c'est à dire la différence entre la sensibilité de l'ICP-MS pour une masse donnée sur un échantillon et celle sur la moyenne des mesures sur le BR24.

Ce facteur est appliqué à chaque élément du spike (Be, Ge, In, Tm et Bi). On appliquera alors cette correction sur les autres masses en se basant sur le principe que les masses des éléments du spike encadrant l'élément que l'on veut corriger auront un comportement similaire. Par

exemple le Dy est entouré des éléments du spike In et Tm. Pour corriger le Dy on appliquera la formule ci-dessous :

$$I_{(Dy \text{ corrigé } ech \ x)} = I_{(Dy \text{ } ech \ x)} * \left[\mathcal{F}_{(In \text{ } ech \ x)} * \left(1 - \frac{m_{Dy} - m_{In}}{m_{Tm} - m_{In}} \right) + \mathcal{F}_{(Tm \text{ } ech \ x)} * \left(\frac{m_{Dy} - m_{In}}{m_{Tm} - m_{In}} \right) \right]$$

Où I représente l'intensité (exemple : $I_{(Dy \text{ } ech \ x)}$ = intensité mesurée de l'élément Dy dans l'échantillon x), \mathcal{F} le facteur de dérive instrumental et m la masse atomique (exemple : m_{Dy} = masse atomique de l'élément Dy).

2.2.2.3 Calcul des concentrations

Juste avant de passer les échantillons, nous mesurons les blancs de chimie. La moyenne de ces blancs est alors soustraite aux mesures sur les échantillons. Puis nous appliquons la correction d'interférences ainsi que la correction de dérive instrumentale. L'étape finale est de transformer le nombre de coups/sec en ppm, et pour ce faire les nombreuses mesures effectuées sur l'étalon standard BR24 lors d'une session de mesure sont primordiales. En effet, connaissant les concentrations théoriques du BR24 ainsi que les nombres de coups/sec mesurés associés à chaque élément de ce standard, on peut alors calculer le facteur permettant de passer du nombre de coups/sec sur un élément à la concentration de cet élément dans le standard mesuré. Ces facteurs sont alors appliqués aux mesures réalisées sur chaque échantillon en prenant en compte les facteurs de dilution totale des échantillons et du standard (environ 5000). Les mesures effectuées sur le BR24 sont reportées dans le Tableau II.2.

2.2.2.4 *Validation des données*

Pour valider les données nous effectuons deux vérifications. L'une sur les standards mesurés en aveugle pendant les mesures et une deuxième sur les duplicatas de chimie.

Lors des mesures, deux standards ont été passés en inconnu, c'est à dire de la même façon que n'importe quel échantillon de la série. Ce sont des standards internationaux : BHVO2 et BEN.

Pour valider nos données nous comparons les concentrations mesurées sur les standards aux valeurs des concentrations sur ces mêmes standards (compilation Chauvel et al. (2011)). Les valeurs de ces standards sont présentées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Moyennes des standards et écarts types sur les n mesures effectuées, et comparaison avec les valeurs de référence publiées pour ces standards. Les valeurs sont données en ppm.

| | BEN (n=30) | BEN ref chauvel et al. (2011) | % diff | BHVO2 (n=19) | BHVO-2 ref chauvel et al. (2011) | % diff |
|----|---------------|-------------------------------------|--------|-----------------|--|--------|
| Li | 13.1 | 13.0 | 0.69 | 4.8 | 4.80 | 0.03 |
| Sc | 22.7 | 22.5 | 0.72 | 30.8 | 32.0 | -3.77 |
| Ti | 15200 | 15400 | -1.05 | 15800 | 16300 | -3.26 |
| V | 226 | 226 | 0.17 | 309 | 317 | -2.57 |
| Cr | 341 | 340 | 0.35 | 275 | 280 | -1.64 |
| Co | 60.5 | 60.0 | 0.86 | 44.6 | 45.0 | -0.84 |
| Ni | 262 | 258 | 1.43 | 119 | 119 | -0.09 |
| Cu | 76.4 | 69.3 | 10.28 | 128 | 127 | 0.70 |
| Zn | 124 | 119 | 4.35 | 102 | 103 | -1.05 |
| As | 1.98 | | | | | |
| Rb | 47.1 | 46.8 | 0.68 | 9.09 | 9.11 | -0.25 |
| Sr | 1380 | 1380 | -0.22 | 396 | 396 | -0.01 |
| Y | 29.1 | 29.0 | 0.50 | 26.1 | 26.0 | 0.26 |
| Zr | 275 | 274 | 0.21 | 182 | 172 | 5.60 |
| Nb | 110 | 116 | -5.20 | 17.9 | 18.1 | -0.90 |
| Cs | 0.753 | 0.752 | 0.14 | 0.104 | 0.100 | 4.41 |
| Ba | 1010 | 1050 | -3.36 | 131 | 131 | 0.36 |
| La | 82.5 | 83.0 | -0.64 | 15.1 | 15.2 | -0.45 |
| Ce | 148 | 155 | -4.52 | 37.6 | 37.5 | 0.36 |
| Pr | 17.5 | 17.4 | 0.38 | 5.35 | 5.35 | 0.09 |
| Nd | 66.7 | 67.0 | -0.48 | 24.5 | 24.5 | -0.17 |
| Sm | 12.2 | 12.2 | -0.14 | 6.11 | 6.07 | 0.69 |
| Eu | 3.64 | 3.67 | -0.74 | 2.04 | 2.07 | -1.58 |
| Gd | 9.67 | 9.87 | -2.04 | 6.06 | 6.24 | -2.90 |
| Tb | 1.24 | 1.26 | -1.70 | 0.905 | 0.92 | -1.60 |
| Dy | 6.4 | 6.44 | -0.69 | 5.26 | 5.31 | -0.93 |
| Ho | 1.07 | 1.08 | -0.48 | 0.978 | 0.98 | -0.18 |
| Er | 2.58 | 2.59 | -0.55 | 2.55 | 2.54 | 0.29 |
| Yb | 1.83 | 1.84 | -0.49 | 2 | 2.00 | -0.16 |
| Lu | 0.245 | 0.245 | -0.11 | 0.274 | 0.274 | -0.04 |
| Hf | 5.65 | 5.64 | 0.25 | 4.36 | 4.36 | -0.11 |
| Ta | 5.54 | 5.57 | -0.46 | 1.13 | 1.14 | -1.11 |
| Tl | 0.0415 | 0.0410 | 1.25 | 0.0292 | 0.0279 | 4.79 |
| Pb | 4.46 | 4.17 | 6.88 | 1.6 | 1.54 | 4.20 |
| Th | 10.7 | 10.7 | 0.16 | 1.23 | 1.22 | 0.47 |
| U | 2.39 | 2.39 | 0.09 | 0.407 | 0.403 | 1.04 |

Les différences entre les valeurs mesurées et les valeurs de référence sont généralement inférieures à 5%. Les résultats sur ces standards sont donc satisfaisants et assurent la fiabilité des concentrations en éléments traces analysés pour ce travail.

Dans un deuxième temps, j'ai réalisé des duplicatas (un même échantillon a été attaqué deux fois), des répliques (deux solutions filles d'un même échantillon sont réalisées à partir d'une même solution mère), ainsi que des analyses en « bis » (la solution finale d'un même échantillon est mesurée deux fois lors d'une session de mesures). Ces différents types de mesures permettent de vérifier la reproductibilité de la procédure analytique complète. Sont alors considérées les différences relatives de concentrations élémentaires sur un même échantillon. La quasi totalité des éléments mesurés sur les échantillons dupliqués, répliqués, et « bis » montrent une différence relative inférieure à 5%. Les valeurs obtenues sont reportées en annexe.

Les résultats sur les standards externes ainsi que sur les dupliqués, répliqués et « bis » sont satisfaisants et assurent que les résultats de concentrations en éléments en trace utilisés lors de ce travail de thèse sont fiables.

2.3 Isotopie

2.3.1 Séparation des fractions pures d'éléments

Lors de ma thèse j'ai étudié les systèmes isotopiques du Sr, Nd, Pb, et Hf. Pour mesurer ces rapports isotopiques, il est nécessaire de séparer l'élément souhaité du reste des éléments de l'échantillon. En effet, séparer les fractions d'éléments purs permet d'éliminer les isobares et la matrice qui viendraient perturber le bon fonctionnement du spectromètre de masse lors des analyses (les isobares engendrant des interférences et la matrice troublant l'ionisation). J'ai

effectué ces séparations au laboratoire ISTerre, par chromatographie sur résines échangeuses d'ions dans la salle blanche du laboratoire.

Nous effectuons les séparations du Nd et de l'Hf et celles du Pb et du Sr à partir de 2 aliquotes différents. Respectivement nous attaquons 100 mg de poudre pour le Nd et l'Hf, et 500 mg pour le Pb et le Sr. Nous attaquons plus de matériel pour le Pb et le Sr car ces poudres sont soumises à un lessivage pendant 1h avec 5 ml d'HCl 2N afin d'éliminer l'altération superficielle que l'échantillon a pu subir. A la suite de ces lessivages les échantillons ont perdu une grande partie de leur matière. Cette perte peut être quantifiée grâce au calcul des rendements.

Les systèmes isotopiques de l'Hf et du Nd sont moins sensibles aux altérations environnementales, c'est pourquoi nous attaquons moins d'échantillons et nous ne faisons pas de lessivage.

Suite à ces étapes, les deux préparations sont attaquées de la même manière avec 10 gouttes d'acide nitrique 14N et 3 ml d'acide fluorhydrique, puis ils sont mis sur plaque à 120°C pendant environ 1 semaine.

Le récapitulatif des schémas d'élution est présenté en Figure II.3.

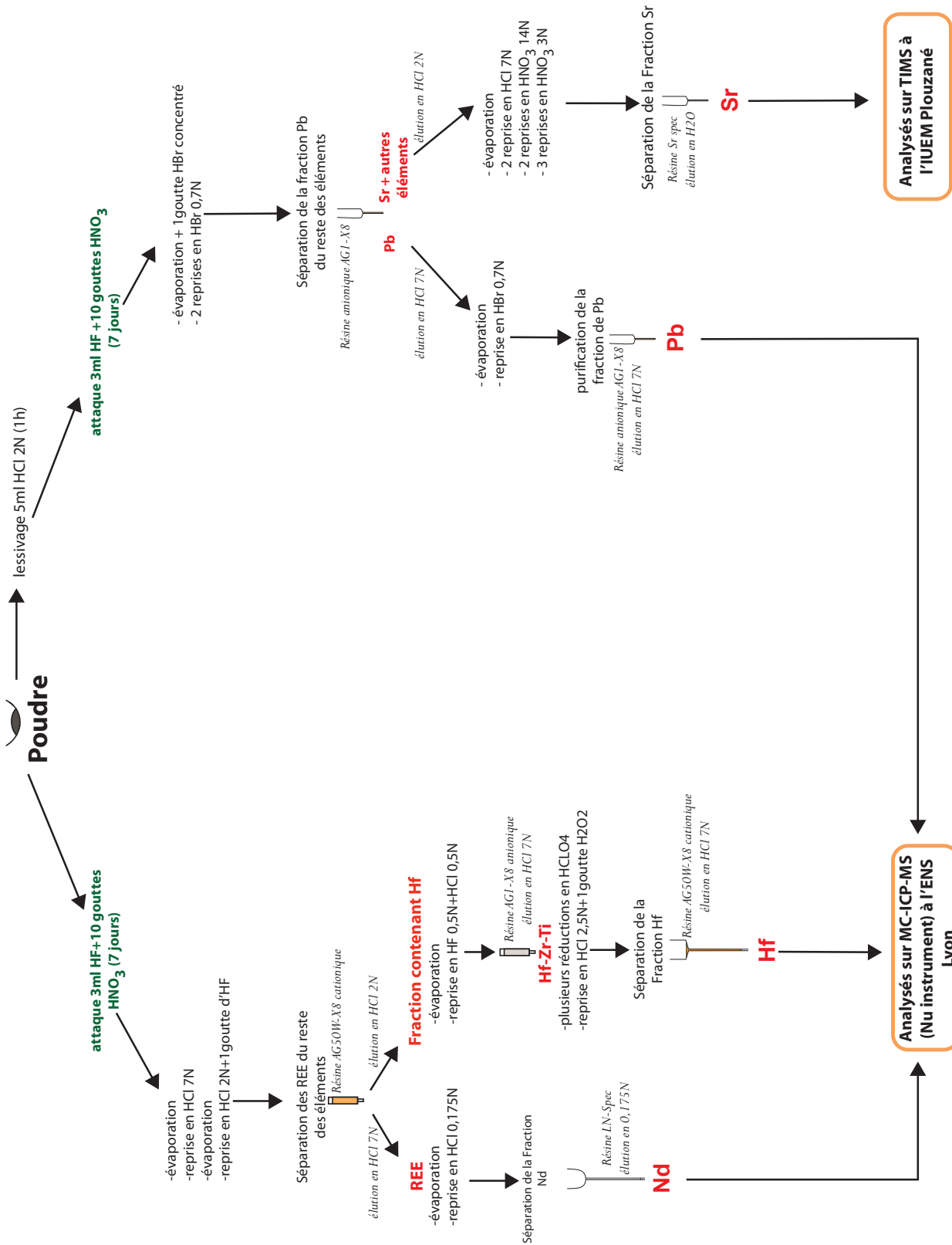


Figure II.3 : schéma représentant les différentes étapes de la procédure analytique permettant de mesurer les compositions isotopiques en Nd, Hf, Pb et Sr à partir de deux attaques distinctes.

2.3.1.1 *Séparation du plomb et du strontium*

- *Le plomb :*

Suite à l'attaque des échantillons, les solutions sont mises à évaporer avec 1 goutte d'HBr concentré. Le résidu sec est repris avec 2 ml d'HBr 0,7N et est laissé sur plaque à 120°C afin de pouvoir complexer le plomb avec l'HBr. Cette étape permet, quand les échantillons sont passés sur résine, la retenue du Pb par rapport aux autres éléments. Une fois reprises, les solutions sont évaporées puis reprises avec 0,5 ml d'HBr 0,7N et centrifugées. Les échantillons sont alors prêts à passer sur colonnes. La séparation du Pb se fait suivant la méthode de Manhes et al. (1984). Les colonnes Pb sont des colonnes en téflon contenant environ 0,1 ml de résine anionique AG1-X8. Après lavage des colonnes en HCl 6N et H₂O, les colonnes sont conditionnées en HBr 0,7N. Suite à ces étapes, l'échantillon est chargé et la fraction Sr (ainsi que tous les autres éléments) est récupérée en ajoutant successivement 0,5 ml d'HBr 0,7N puis 0,2 ml d'HCl 2N. Enfin, la fraction Pb est récupérée en passant 1 ml d'HCl 6N sur la colonne. Ce profil d'élution est répété 1 fois afin de purifier la fraction de Pb.

- *Le Strontium :*

Comme vu précédemment, la fraction contenant le Sr est récupérée lors de l'élution du Pb. Après évaporation, 2 gouttes d'HNO₃ 14N sont ajoutées afin d'éliminer les résidus de résine. Par la suite, les échantillons subissent toute une série de reprises et d'évaporations. Deux reprises en HCl 6N pour éliminer l'HBr, 2 reprises en HNO₃ 6N, 2 reprises en HNO₃ 3N, la dernière étape est de reprendre les échantillons avec 1 ml d'HNO₃ 3N. Les échantillons sont prêts à passer sur colonnes. Les colonnes utilisées pour la séparation du Sr sont identiques à celles utilisées pour le plomb, seule la résine change. La résine Sr-spec est utilisée pour l'élution du Sr suivant Chauvel et al. (2011). Les colonnes sont lavées plusieurs fois en H₂O puis conditionnées en HNO₃ 3N. Les échantillons sont ensuite chargés, les éléments

indésirables (Rb) sont éliminés par passage d' HNO_3 3N, puis le Sr est élué en passant 2 fois 1ml d' H_2O . L'échantillon est évaporé, puis le résidu est purifié des restes de résine en ajoutant 2 gouttes d' HNO_3 14N.

2.3.1.2 *Séparation de l'hafnium et du néodyme*

- *Séparation de l'hafnium et des terres rares du reste de l'échantillon :*

La séparation des fractions contenant le Nd et l'Hf se fait pour la première étape à partir d'une même colonne. Ensuite ces deux fractions seront passées sur des colonnes différentes afin de récupérer les éléments purs.

Les attaques sont évaporées puis reprises en HCl 7N et laissées sur plaque à 120°C. Les échantillons sont ensuite évaporés et les résidus sont repris avec 4 ml de HCl 2N + 1 goutte d'HF. Les échantillons sont prêts à passer sur colonne. Les colonnes contiennent la résine cationique AG50W-X8. Les colonnes sont conditionnées en HCl 2N, puis l'échantillon est chargé ; c'est alors que la fraction contenant l'Hf est récupérée en passant 2 fois 1 ml d'HCl 2N. Ensuite les éléments majeurs et le Sr sont éliminés en passant 2 fois 10 ml d'HCl 2N. Enfin les terres rares sont éluées avec 10 ml d'HCl 6N.

- *L'hafnium :*

La séparation de la fraction d'Hf se fait en 2 étapes. La première permet de séparer l'Hf, le Ti et le Zr du reste de l'échantillon et la deuxième d'isoler l'Hf, du Zr et Ti.

L'échantillon récupéré de la première séparation est évaporé puis repris avec 1 ml d'HF 0,5N + HCl 0,5N. Cette solution permet aux HFSE de se complexer avec le fluor. Ces complexes seront alors chargés négativement c'est pourquoi pour le premier passage une résine anionique AG1-X8 est utilisée. Ainsi, l'élution de la matrice a lieu lors du passage de 18,5 ml d'HCl 0,5N + HF 0,5N et on récupère l'Hf, le Zr et le Ti avec 10 ml d'HCl 7N. La dernière

étape consiste à éliminer de l'élua le Ti qui peut altérer la qualité des données et réduire la quantité de Zr présente (Blichert-Toft et al., 1997). Pour cela, une colonne avec une résine cationique AG50W-X8 est utilisée. Avant de passer l'échantillon sur colonne, il faut retirer toute trace d'HF. Ainsi il est ajouté de l' HClO_4 (acide perchlorique) dans l'élua qui est ensuite mis à évaporer à 160°C . L'utilisation de l' HClO_4 permet l'évaporation rapide de l'HF et de l'HCl sans évaporer totalement l'échantillon. En effet, la température d'évaporation de l'acide perchlorique est très élevée contrairement à celle de l'HF et de l'HCl. Cette opération est répétée 3 fois pour s'assurer d'exclure la totalité de l'HF. Une fois ces étapes terminées, il ne reste plus qu'une goutte d' HClO_4 (~0,5 ml) à laquelle est ajoutée 0,3 ml d'HCl 2,5N + 1 goutte d' H_2O_2 . L'eau oxygénée permet de complexer le Ti. Les échantillons sont prêts à être passés sur la dernière colonne contenant de la résine cationique (AG50W-X8). Celle-ci est conditionnée avec de l'HCl 2,5N, puis l'échantillon est chargé. Le Ti est éliminé en passant 6,5 ml d'HCl 2,5N. Ensuite l'ajout d'une solution d'HCl 2,5N + HF 0,3N permet d'éluer l'Hf.

- *Le néodyme :*

Une fois la fraction de terres rares séparée sur colonne cationique, celle-ci est mise à évaporer puis reprise dans 0,2 ml d'HCl 0,175N. La résine Ln-Spec est utilisée pour cette séparation. Chaque colonne suit un profil d'élution qui lui est propre pour ne récupérer que la fraction de Nd en s'affranchissant du Sm. Le conditionnement des colonnes ainsi que l'élution du Nd se font avec de l'HCl 0,175N. L'élua est mis à évaporer. Une fois, sec 2 gouttes d' HNO_3 14N sont ajoutées afin d'éliminer les résidus de résine.

2.3.2 Rendements

Pour connaître l'efficacité de nos chimies et de nos séparations, des rendements sont mesurés par ICP-MS. Pour ce faire, les quantités théoriques de l'élément sont prises en compte (elles sont connues grâce aux mesures des éléments traces et aux pesées). Ainsi la quantité

théorique chargée sur la colonne est calculée. La quantité « vraie » de notre échantillon dans le résidu final est obtenue en prenant une aliquote de l'échantillon qui est ensuite passée sur ICP-MS. Pour ce faire les échantillons préalablement séparés sont repris dans 1 ml de HNO₃, puis 50 µl sont prélevés et dilués dans 5 ml de solution de reprise (HNO₃ 2% + 20 gouttes d'HF) pour passage sur l'ICP-MS.

Grâce à des standards d'éléments purs à différentes concentrations, il est alors possible d'obtenir une droite de calibration. À partir de cette droite il est possible de calculer la concentration dans l'aliquote prélevée et par extrapolation dans le bécher où nous avons prélevé l'aliquote. Ainsi, grâce aux concentrations théoriques et aux concentrations mesurées à partir de l'aliquote, il est possible de calculer un rendement c'est-à-dire le rapport entre la concentration théorique (au départ de la chimie) et la concentration mesurée (en fin de chimie). Le passage sur ICP-MS des aliquotes permet également de mesurer les blancs de chimie ainsi que d'évaluer l'isolation de l'élément désiré par vérification de l'absence d'éléments qui pourraient venir interférer sur les mesures isotopiques par MC-ICP-MS ou TIMS.

2.3.3 Blancs de chimie

Lors de chaque série de 12 séparations, un blanc de chimie a été inclus afin de vérifier la qualité et la propreté des manipulations, mais également d'observer si durant la chimie aucune pollution extérieure n'est venue souiller les échantillons.

Les blancs ont subi exactement la même chimie que les échantillons. Pour l'analyse sur ICP-MS, ils sont repris avec 2 ml d'HNO₃ 2% + trace d'HF. Cette solution de reprise est la même que pour l'analyse des traces à l'ICP-MS. Pour connaître la concentration du blanc, des droites d'étalonnage sont réalisées à partir de solutions mono-élémentaires de concentration connue. Les valeurs des blancs sont présentées dans le Tableau II.3.

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

| Element | Masse des blancs de chimie (en pg) | | | | | | | Moyenne |
|---------|------------------------------------|-----|----|-----|----|-----|----|---------|
| Pb | 25 | 151 | 30 | 109 | 29 | 109 | | 76 |
| Sr | 15 | 30 | | | | | | 23 |
| Nd | 40 | 74 | 38 | 25 | 70 | 275 | 58 | 84 |
| Hf | 13 | 119 | 1 | 2 | 5 | | | 28 |

Les quantités de Pb, Sr, Nd et Hf contenues dans les blancs et représentant la pollution externe sont en moyenne comprises entre 23 et 84 pg. Ceci représente une contamination inférieure à 0,02% pour l'Hf, 7.10^{-3} % pour le Nd, 0,03% pour le Pb et $4,15.10^{-5}$ % pour le Sr. Ces quantités sont considérées comme négligeables par rapport aux quantités d'éléments isolés pour les échantillons.

2.3.4 Mesures sur MC-ICP-MS des rapports isotopiques du Pb, du Nd et de l'Hf

Les rapports isotopiques du Pb, du Nd et de l'Hf ont été obtenus par analyse sur MC-ICP-MS Nu plasma (spectromètre de masse multi collecteur à source plasma) à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon.

2.3.4.1 Principe du MC-ICP-MS

En ce qui concerne l'introduction de l'échantillon dans la machine les principes de nébulisation et d'ionisation sont les mêmes que ceux décrits pour l'utilisation de l'ICP-MS quadripolaire de Grenoble. Ensuite les ions traversent une interface composée de deux cônes ('Sampler' et 'Skimmer'), qui permet de focaliser et d'accélérer les ions. Enfin, le faisceau d'ions passe au travers d'un analyseur électrostatique puis d'un secteur magnétique. Pour pouvoir mesurer les différents isotopes de l'élément analysé correctement il est nécessaire de mesurer précisément les différents pics liés à ces isotopes en même temps. Cette manipulation

est possible car le MC-ICP-MS comporte plusieurs cages collectrices ou cage de Faraday (jusqu'à 15). Une déviation des masses les plus faibles vers la périphérie du plasma peut être observée et induire un fractionnement. Ainsi la collecte des isotopes les plus légers sera alors moins efficace que celle des isotopes les plus lourds. C'est pourquoi il est effectué des corrections sur les valeurs obtenues grâce à la mesure d'un rapport d'isotopes stables dont la valeur est constante et connue.

2.3.4.2 *Correction du fractionnement instrumental*

Quand est mesuré un rapport isotopique, il est nécessaire de le corriger du fractionnement instrumental induit par le spectromètre de masse. Sur MC-ICP-MS, l'ionisation de tous les isotopes contenus l'échantillon liquide est complète et immédiate au contact du plasma. Ainsi le fractionnement en masse se produit essentiellement dans l'interface, au niveau des cônes (Sampler et Skimmer) et consiste en la migration des isotopes les plus légers vers la périphérie du plasma lors du parcours du faisceau d'ions à travers les cônes. Ainsi la propagation des isotopes les plus légers vers les cages collectrices est moins efficace que pour les isotopes les plus lourds (White et al., 2000). Pour pallier à ce biais analytique, le facteur de fractionnement est mesuré à partir d'un rapport isotopique stable dans la nature de l'élément analysé.

Le rapport stable utilisé pour l'Hafnium est le $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ (0,7325) et pour le Néodyme $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (0,7219). Le Plomb ne possédant pas de rapport isotopique stable, il est alors utilisé un élément possédant des masses comparables au plomb : le thallium. Le $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ est un rapport stable dans la nature et en introduisant une quantité de thallium (spike) de composition isotopique connue dans l'échantillon il est alors possible de calculer f et de corriger les rapports isotopiques du Plomb : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Ces corrections sont effectuées en interne par la machine lors du passage des échantillons.

2.3.4.3 Correction des interférences

Les éléments mesurés présentent plusieurs isotopes qui parfois ont une masse semblable à un isotope d'un autre élément. C'est ce qui est appelé interférence isobarique. Normalement si les chimies de séparation ont été efficaces, les éléments pouvant interférer avec l'isotope analysé sont éliminés. Toutefois, il est possible qu'une petite quantité ait été mal séparée ou qu'une contamination se fasse lors de la mise en solution de l'échantillon lors de l'analyse. Il est alors nécessaire de corriger les mesures. Ainsi des éléments de même masse que le Pb, l'Hf, et le Nd, respectivement le ^{204}Hg , ^{176}Yb & ^{176}Lu et ^{144}Sm , peuvent interférer avec les éléments analysés. Par exemple, dans le cas du Pb, l'isotope ^{204}Hg peut créer une interférence. La présence de mercure est alors contrôlée par la mesure de l'isotope ^{202}Hg . Le rapport $^{202}\text{Hg}/^{204}\text{Hg}$ étant stable dans la nature, la mesure de l'isotope ^{202}Hg permet de calculer l'apport du Hg sur la mesure de la masse 204 et ainsi de la soustraire pour obtenir la valeur du ^{204}Pb , comme le présente l'équation ci-dessous :

$$i_{(204\text{Pb})} = i_{(204\text{Total})} - i_{(202\text{Hg})} * (^{204}\text{Hg}/^{202}\text{Hg})_{\text{naturel}}$$

↑ Mesuré ↑ Mesuré ↑ Connue

Ces corrections sont effectuées en interne par la machine lors du passage des échantillons.

2.3.4.4 Validation des mesures sur MC-ICP-MS

2.3.4.4.1 Mesure des rapports isotopiques du Nd

Lors de chaque séance de mesures du Nd, le standard AMES-Rennes fut mesuré. Le nombre de rapports mesurés pour chaque échantillon variait entre 40 et 60, selon la sensibilité de l'instrument le jour de l'analyse. Les mesures moyennes effectuées sur ce standard sont présentées dans la Figure II.4. Pour corriger les échantillons de la dérive du standard lors des

mesures, il a été calculé pour chaque session de mesures la moyenne du standard mesuré. Puis cette valeur a été soustraite de la valeur vraie du standard $0,511961 \pm 13$ (2σ) (Chauvel and Blichert-Toft, 2001), on obtient alors un écart à la valeur vraie qui va être appliqué à chaque valeur obtenue sur les échantillons.

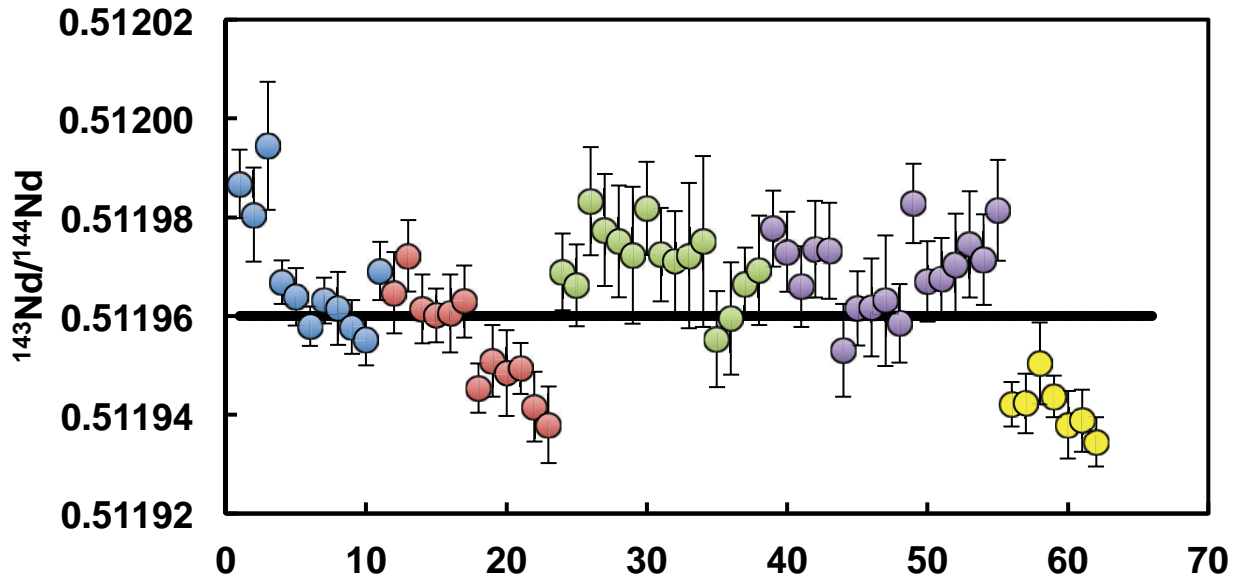


Figure II.4 : Valeurs obtenues sur le standard Ames-Rennes lors des différentes sessions d'analyses (chaque couleur correspondant à une session différente). La valeur de référence est représentée par la droite noire.

2.3.4.4.2 Mesure des rapports isotopiques de l'Hf

De la même manière que pour le Nd, un standard fut mesuré lors de chaque session. Le nombre de rapports mesurés pour chaque échantillon variait entre 40 et 60, selon la sensibilité de l'instrument le jour de l'analyse. Le standard pour l'Hf est l'AMES Grenoble qui a pour valeur de référence $0,282163 \pm 9$ (2σ) (valeur recommandée par Chauvel et al. (2011)). Ce standard a un rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ similaire au standard international JMC 475. La méthode de correction des valeurs des échantillons est la même que pour le Nd. Les valeurs des standards mesurés sont présentées dans la Figure II.5.

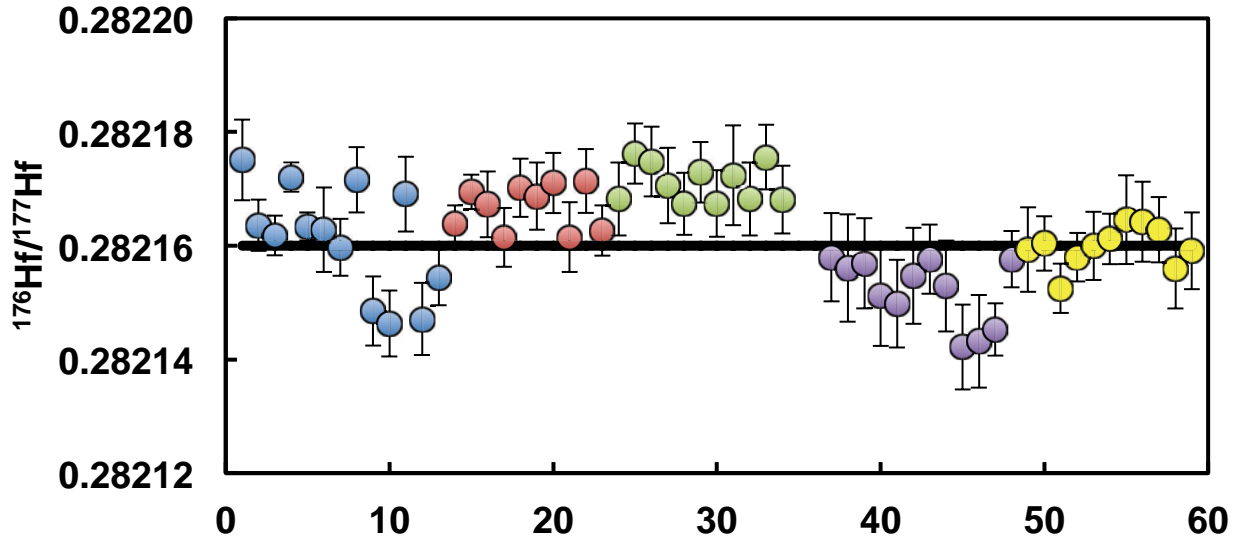


Figure II.5 : Valeurs obtenues sur le standard Ames-Grenoble lors des différentes sessions d'analyses (chaque couleur correspondant à une session différente). La valeur de référence est représentée par la droite noire.

2.3.4.4.3 Mesure des rapports isotopiques du Pb

Pour l'analyse du Pb le standard NBS981 fut mesuré lors de chaque session d'analyses. Le nombre de rapports mesurés pour chaque échantillon variait entre 40 et 60, selon la sensibilité de l'instrument le jour de l'analyse. Les valeurs de références issues de Galer & Abouchami (1998) sont : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16,9405 \pm 15$ (2σ), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,4963 \pm 16$ (2σ), $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36,7219 \pm 44$ (2σ). La méthode du 'standard bracketing' a été utilisée pour corriger les données. Cette méthode consiste à mesurer le standard tous les 2 ou 3 échantillons puis d'appliquer un coefficient qui est fonction de l'ordre dans lequel l'échantillon a été mesuré entre les deux standards. Ainsi l'échantillon est pondéré de la différence de valeur entre les deux mesures du standard.

Les valeurs des standards mesurés sont représentées dans la Figure II.6.

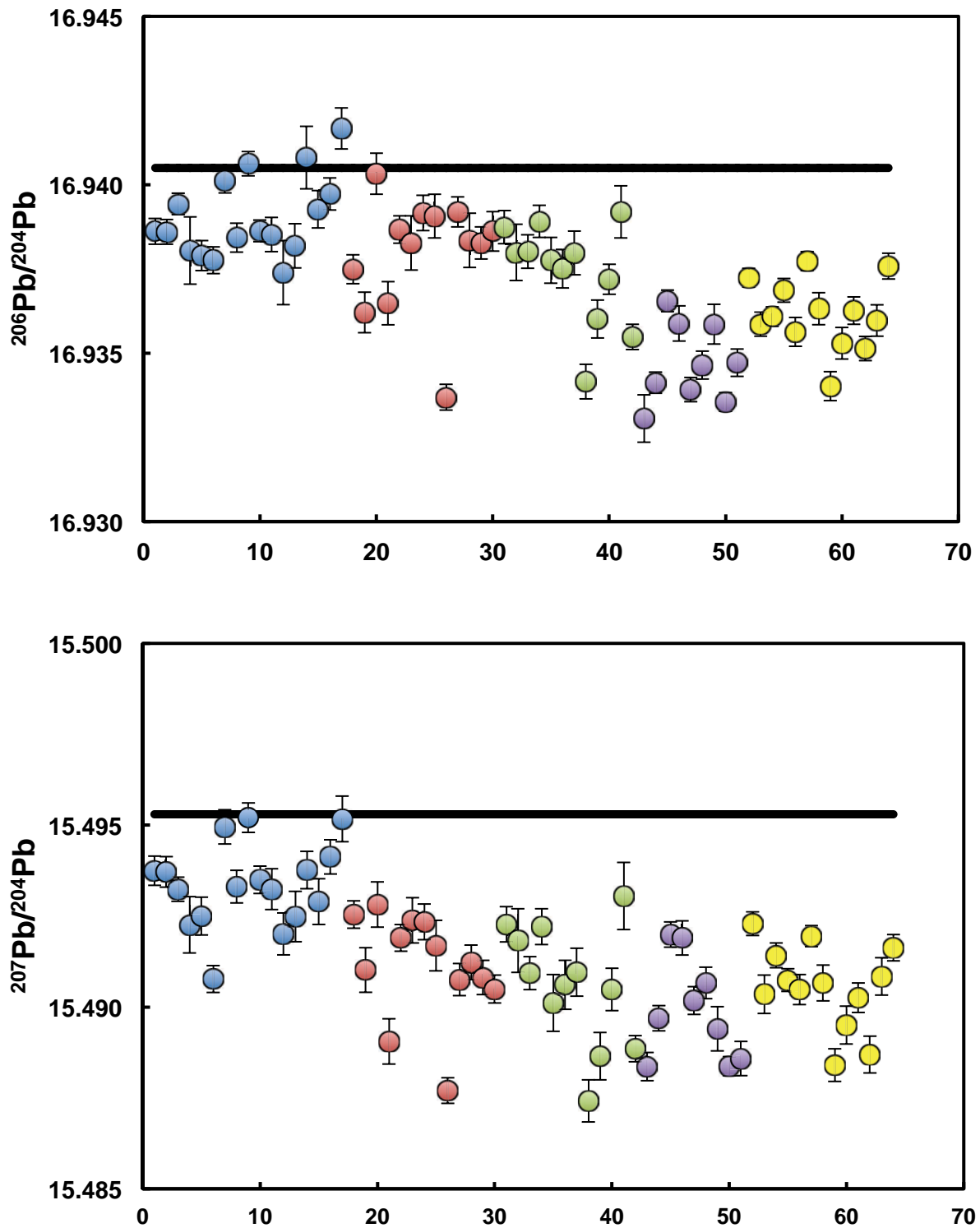


Figure II.6 : Valeurs obtenues sur le standard NBS981 lors des différentes sessions d'analyses (chaque couleur correspondant à une session différente). La valeur de référence est représentée par la droite noire.

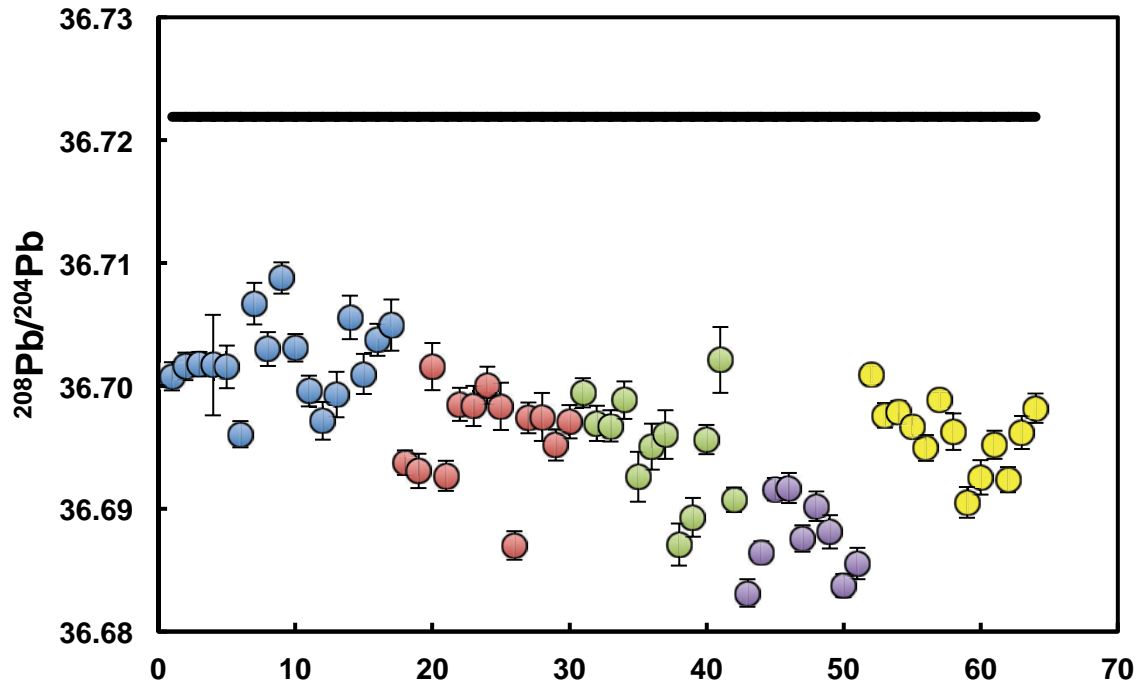


Figure II.6 (suite) : Valeurs obtenues sur le standard NBS981 lors des différentes sessions d'analyses (chaque couleur correspondant à une session différente). La valeur de référence est représentée par la droite noire.

Les valeurs de standards sont systématiquement plus basses que la valeur recommandée par Galer & Abouchami (1998). Ici la correction des rapports isotopiques des échantillons se révèle importante. En effet, en corrigeant de la différence entre les standards mesurés et celle sur le standard de référence permet de corriger du biais analytique et notamment de l'important fractionnement en masse.

2.3.5 Mesures sur TIMS des rapports isotopiques du Sr

Les mesures du rapport isotopique du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ furent réalisées sur TIMS Triton T1 de Thermo-Finnigan situé à l'IUEM au Laboratoire Domaines Océaniques à Plouzané. Il s'agit d'un spectromètre de masse à source solide et à ionisation thermoélectrique. Ce spectromètre possède 8 cages de faraday mobiles et une fixe. Les échantillons doivent être déposés sur filament pour être analysés.

2.3.5.1 *Dépôt des échantillons sur filaments*

Des filaments de tungstène (W) sont montés et soudés sur un support métallique, puis dégazés (filaments montés en intensité pour relâcher tous les éléments absorbés à leur surface). Le choix de la composition de ces filaments est important. En effet le W fond à des températures très élevées (3410°C) ce qui permet l'ionisation de l'élément étudié bien avant que le filament ne soit endommagé. De plus le W n'interfère pas pendant la mesure de rapport isotopique du strontium.

Préalablement au dépôt du Sr on dépose sur le filament simple de W (dit filament évaporant qui va permettre également l'ionisation) 1 µl d'activateur au tantale (Birck, 1986). Ensuite est déposé 1 µl de Sr (dilué pour obtenir une concentration d'environ 500 ng). Le dépôt est séché à 1,1 A puis « flashé » à une intensité d'environ 4,6 A pendant une vingtaine de secondes. Les filaments sont ensuite montés sur un barillet.

2.3.5.2 *Mesure des rapports isotopiques*

Le barillet est placé dans une enceinte où, une fois fermée, un vide poussé sera établi (8.10^{-8} bar) pour éviter toute contamination extérieure. Pour atteindre un vide assez poussé pour les analyses il faut attendre une 1 nuit.

Pour le Sr, la température est progressivement augmentée. Quand les premiers signaux sont obtenus le signal est focalisé, puis la température est ajustée jusqu'à obtenir un signal suffisamment fort (environ 10V sur la masse 88).

Chaque échantillon est analysé en 10 blocs de 10 mesures de 3 secondes, c'est à dire 100 mesures par échantillon. Ainsi pour la mesure d'un échantillon il faut compter un temps d'analyse de 1 heure.

La mesure par TIMS nécessite une correction de fractionnement en masse car l'émission des différents isotopes du Sr n'est pas homogène lors de l'ionisation. En effet, les isotopes les plus légers vont être émis en premier et les plus lourds en dernier. C'est pourquoi le rapport

mesuré est corrigé par rapport au rapport $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ stable dans la nature (= 8,375202). C'est le même principe que la correction sur MC-ICP-MS.

2.3.5.3 Validation des mesures sur TIMS

A chaque session de mesure, le standard international NBS 987 (valeur vraie = 0,710250) est mesuré au moins 3 fois (au début, au milieu et à la fin), afin de contrôler la stabilité du TIMS dans le temps. Les échantillons ont été mesurés durant 2 sessions différentes. Les valeurs moyennes mesurées pour les semaines d'analyses 1 et 2 sont respectivement $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710241 \pm 14$ (2σ) ($n=7$) et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710231 \pm 10$ (2σ) ($n=16$). Au cours de la première semaine deux barillets ont été analysés, et trois pendant la deuxième semaine. Chaque barillet comprenait 21 échantillons (standards inclus). Les valeurs obtenues pour les échantillons ont été corrigées en utilisant ces valeurs moyennes.

Les valeurs des mesures de standards sont présentées sur la Figure II.7.

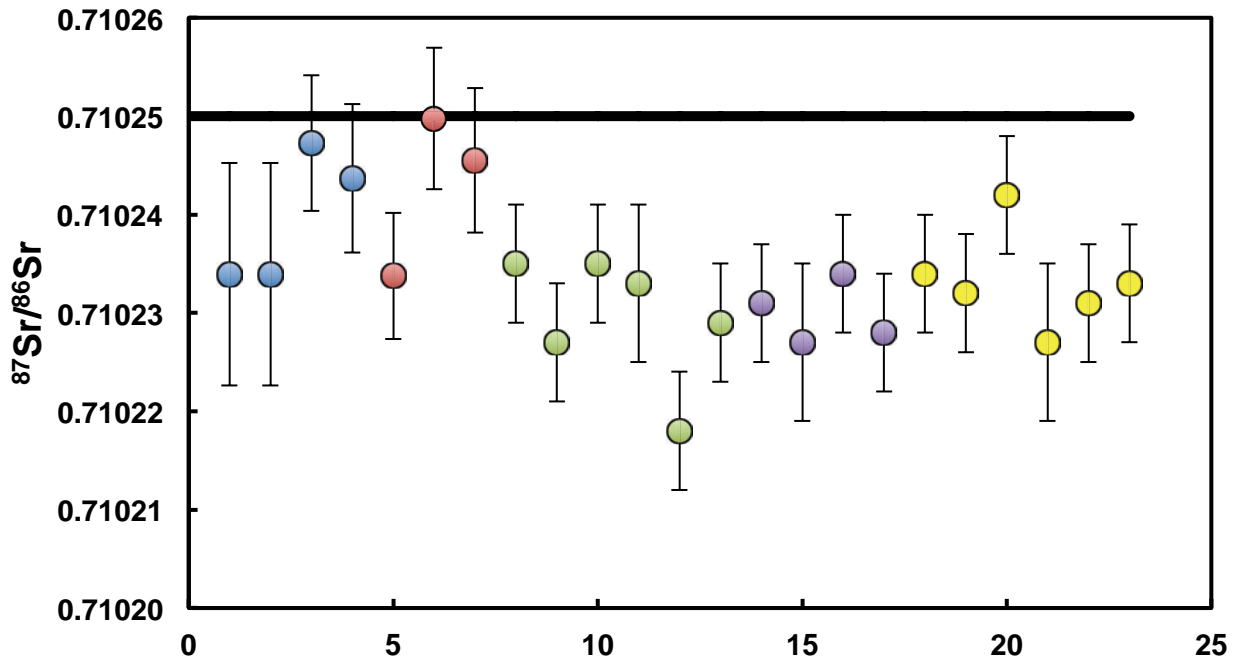


Figure II.7 : Valeurs obtenues sur le standard NBS987 lors des différentes sessions d'analyses (chaque couleur correspondant à un barillet différent). La valeur de référence est représentée par la droite noire.

2.3.6 Dupliqués, Répliqués et bis

Afin d'apprécier la reproductibilité des données isotopiques des dupliqués (un échantillon a subi deux fois toute la procédure de chimie) et des « bis » (une même solution est mesurée deux fois sur le spectromètre de masse) ont été réalisés.

2.3.6.1 Néodyme

13 échantillons ont été dupliqués et certains tripliqués. 6 échantillons ont été mesurés en « BIS » (Figure II.8). La différence maximale observée pour les dupliqués est de 61 ppm sur le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. La différence maximale observée sur les échantillons BIS est de 14 ppm sur le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

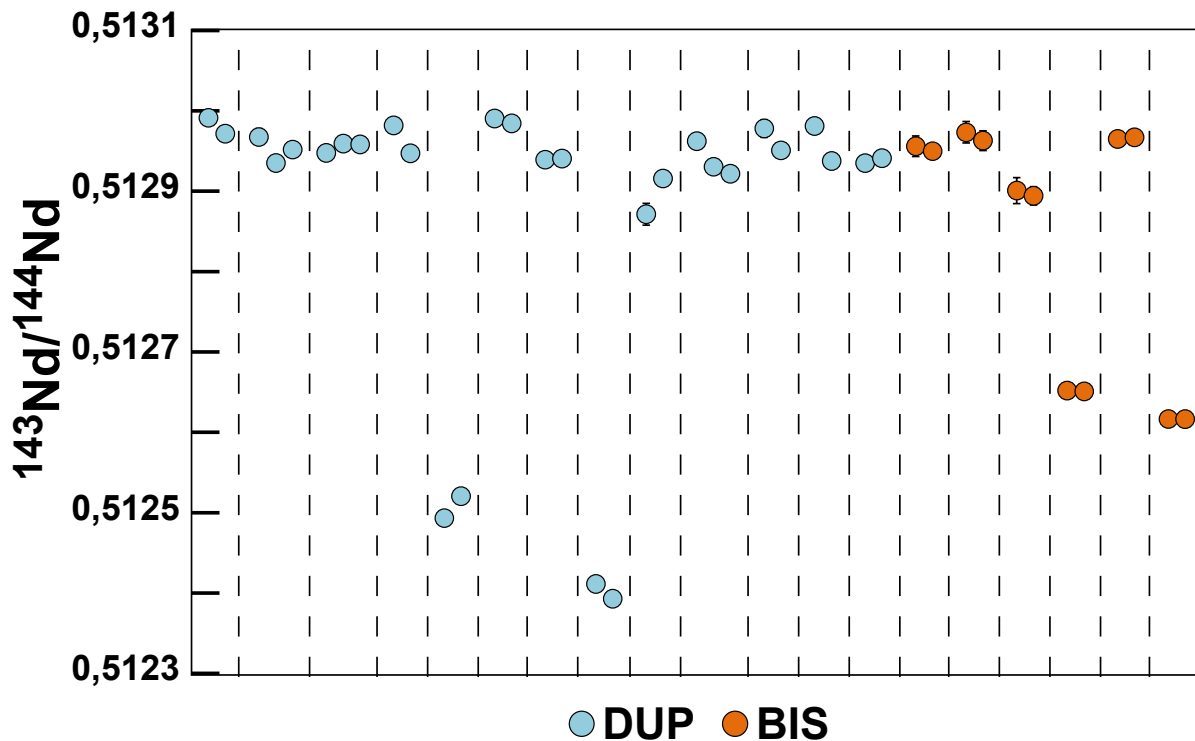


Figure II.8: Dupliqués de chimie et BIS sur les mesures isotopiques du néodyme. L'erreur de la machine est inférieure à la taille des points. La différence observée entre deux analyses d'un même échantillon est négligeable par rapport à la variabilité totale de l'ensemble des données.

2.3.6.2 Hafnium

8 échantillons ont été dupliqués. 4 échantillons ont été mesurés en « BIS » (Figure II.9). La différence maximale observée pour les dupliqués est de 98 ppm sur le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$. La

différence maximale observée sur les échantillons BIS est de 73 ppm sur le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$.

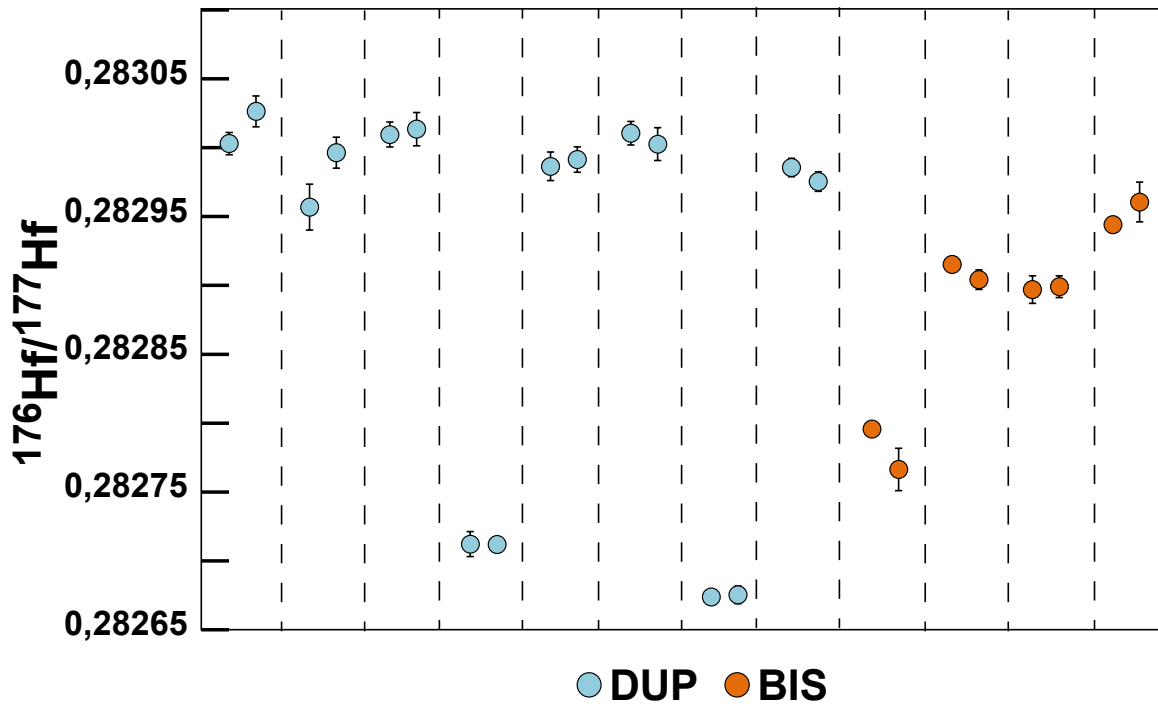


Figure II.9 : Dupliqués de chimie et BIS sur les mesures isotopiques de l'hafnium. L'erreur de la machine est inférieure à la taille des points si aucune bar d'erreur n'est visible. La différence observée entre deux analyses d'un même échantillon est négligeable par rapport à la variabilité totale de l'ensemble des données.

2.3.6.3 Strontium

9 échantillons ont été dupliqués. 2 échantillons ont été mesurés en « BIS » (Figure II.10). La différence maximale observée pour les dupliqués est de 89 ppm sur le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pour l'échantillon GAK42 (en position 25 et 26 sur la Figure II.9). Le reste des échantillons dupliqués montrent une différence inférieure à 18 ppm. La différence maximale observée sur les échantillons BIS est de 9 ppm sur le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

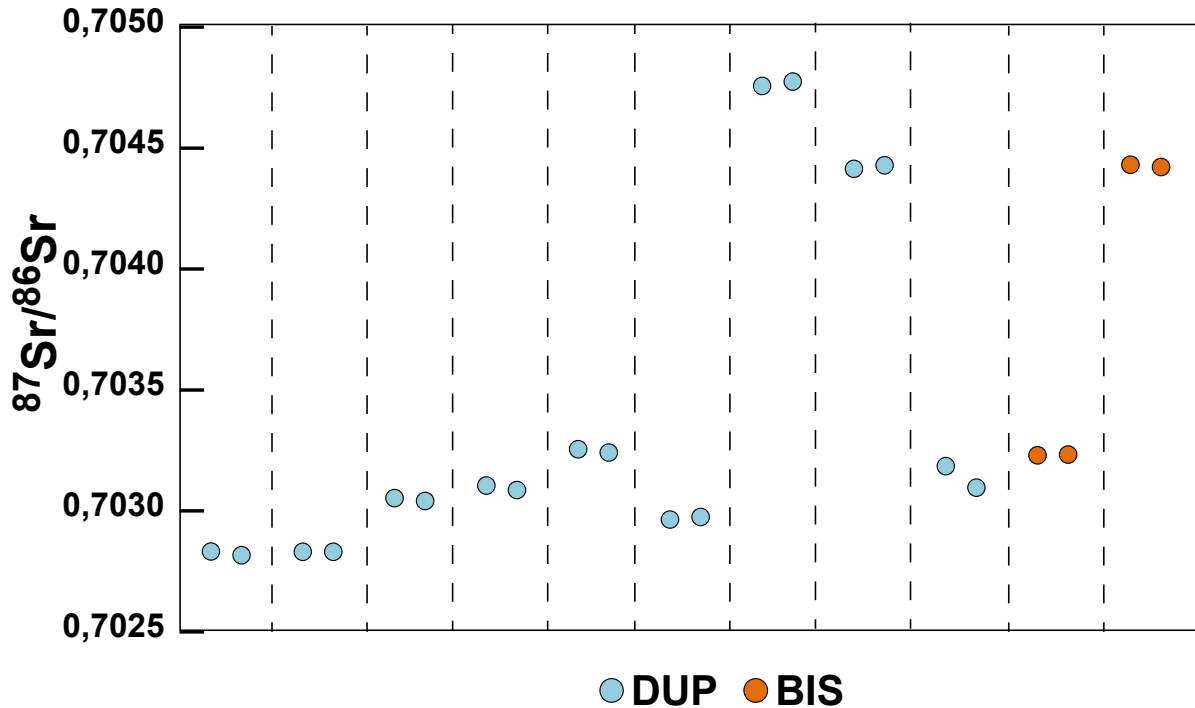


Figure II.10: Dupliqués de chimie et BIS sur les mesures isotopiques du strontium. L'erreur de la machine est inférieure à la taille des points. La différence observée entre deux analyses d'un même échantillon est négligeable par rapport à la variabilité totale de l'ensemble des données.

2.3.6.4 Plomb

Quatorze échantillons ont été dupliqués. Six échantillons ont été mesurés en « BIS » (Figure II.11). Quatre échantillons dupliqués montrent des différences très importantes supérieures à 10000 ppm pour le rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, et sont surlignés en rouge sur la Figure II.11. Trois échantillons dupliqués exposent une différence supérieure à 1000 ppm pour le rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, et sont surlignés en orange sur la Figure II.11. Les autres échantillons dupliqués montrent des différences autour de 100 ppm pour le rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Les autres rapports isotopiques du plomb, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, montrent le même type de variations extrêmes pour les valeurs de dupliqués. Cet écart systématique sur ces échantillons peut être lié à plusieurs facteurs comme un contaminant exogène lors de

l'échantillonnage et mis en évidence par des différences de temps de lessivage (un temps différent de lessivage peut nettoyer plus ou moins de contaminant), la procédure de chimie (acide et colonne de chromatographie plus ou moins propre), ainsi que les erreurs induites durant l'analyse.

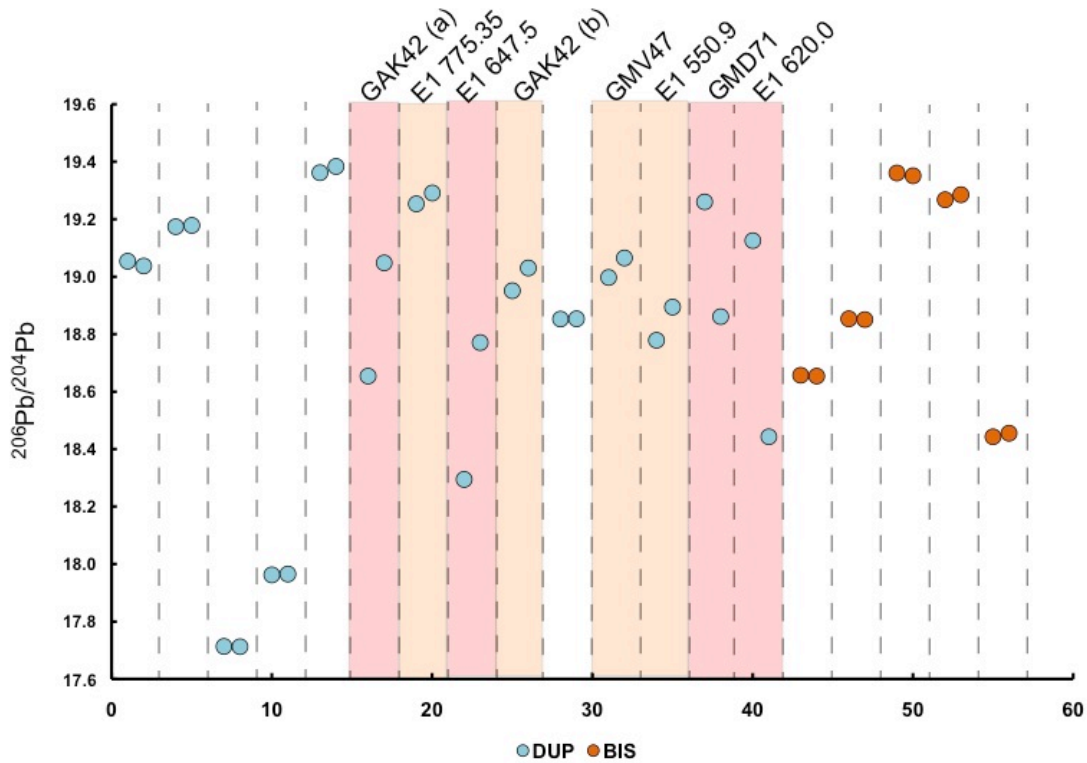


Figure II.11 : Dupliqués de chimie et BIS sur les mesures isotopiques du rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. L'erreur de la machine est inférieure à la taille des points. Les dupliqués surlignés en rouge ont une différence >10000 ppm. Les dupliqués surlignés en orange ont une erreur >1000 ppm. Pour le reste des dupliqués la différence observée entre deux analyses d'un même échantillon est négligeable par rapport à la variabilité totale de l'ensemble des données.

Les blancs de plomb ne dépassant pas 109 pg (Tableau II.3) l'hypothèse d'une contamination exogène liée à la procédure de chimie peut être évincée. En effet une si faible contamination ne peut mener à des valeurs de différence aussi élevées que 10000 ppm.

L'erreur analytique ne peut également pas expliquer ces valeurs élevées. En effet, le standard de plomb montre une différence maximale entre toutes les mesures acquises de 350 ppm pour le rapport isotopique du $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure II.6).

L'hypothèse du contaminant exogène a fait l'objet d'une étude durant ma thèse, les résultats de ce travail sont présentés dans la partie suivante.

2.4 Détermination de la contamination en plomb induite par la pollution dans certains échantillons de l'alignement de Pitcairn-Gambier

2.4.1 But de l'étude

L'analyse de duplicatas a permis de mettre en évidence l'existence pour certains échantillons de rapports isotopiques anormalement bas en plomb (Section 2.3.6.4). Ces échantillons proviennent du forage Echo 1 de Fangataufa, à l'exception d'un échantillon provenant de l'îlet de Aukena dans l'archipel des Gambier. Les analyses ont été réalisées sur des poudres lessivées à l'HCl de roches broyées au début des années 1990. Les analyses isotopiques en plomb de ces échantillons sont reportées dans la Figure II.12, avec de potentiels contaminants exogènes en plomb. Cette figure montre clairement que les échantillons anormaux (représentés par des étoiles) ne suivent pas la tendance générale des échantillons de l'alignement de Pitcairn-Gambier (champ jaune) mais tendent vers des compositions de polluants exogènes.

Afin de comprendre l'origine de ces anomalies, un nouveau protocole analytique a été développé, similaire aux études développées par McDonough and Chauvel (1991) et Nobre Silva et al. (2009). Celui-ci permettra de déterminer l'origine des valeurs « anormales » afin de pouvoir utiliser le jeu complet de données dans les différentes études de cette thèse. Les procédures chimiques sont détaillées ci-après.

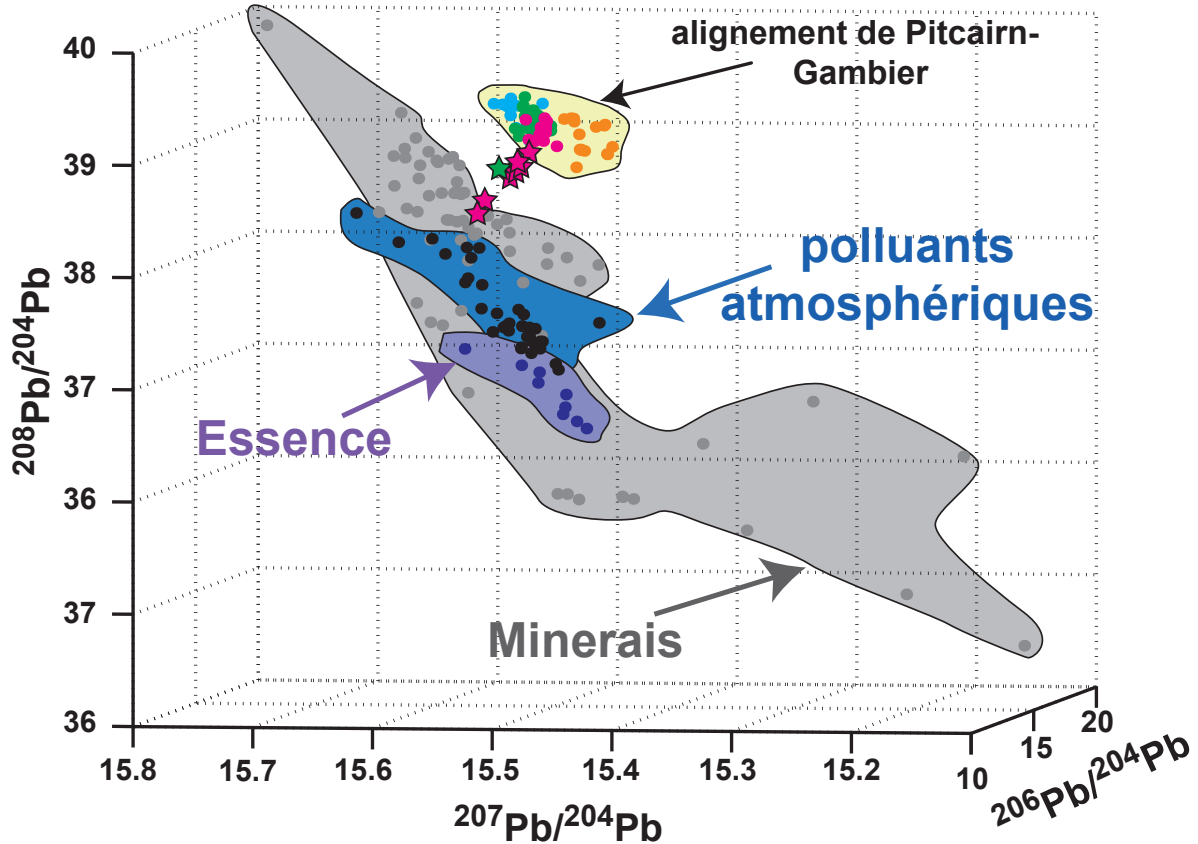


Figure II.12 : Diagramme 3D des rapports isotopiques du Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$). Sont représentés dans le champ jaune les données de l'alignement de Pitcairn-Gambier. Les symboles en bleu représentent les échantillons de Mururoa, en rose ceux de Fangataufa, en vert ceux de Gambier et en rouge les échantillons de Pitcairn (île et volcans sous-marins). Les champs bleu, violet et gris représentent respectivement les composants exogènes de polluants atmosphériques, d'essence et de minerais (données issues de Monna et al. (1997) and Sangster et al. (2000)). Les échantillons de Pitcairn-Gambier montrant des rapports anormaux sont représentés par des étoiles.

2.4.2 Protocole

Nous avons développé un protocole analytique spécifique afin de comprendre d'où provient la contamination en Pb de certains échantillons de l'alignement de Pitcairn-Gambier. Deux hypothèses peuvent être avancées : 1) une contamination pendant le forage ou 2) une contamination pendant le broyage. Pour tenter de répondre à ces questions, les échantillons de morceaux de forage ont été débités en gravillons. Seuls les gravillons provenant du centre de la carottes ont été sélectionnés afin de s'affranchir de la partie potentiellement contaminée à l'extérieur de la carotte (par ex. durant le forage, le transport ou le stockage des carottes).

Nous avons ensuite effectué 2 analyses chimiques en parallèle : (1) une attaque totale sur gravillons, et (2) une procédure de lessivage des gravillons avant attaque du résidu, le lessivat étant également analysé. Le résumé de ce protocole est présenté en Figure II.13.

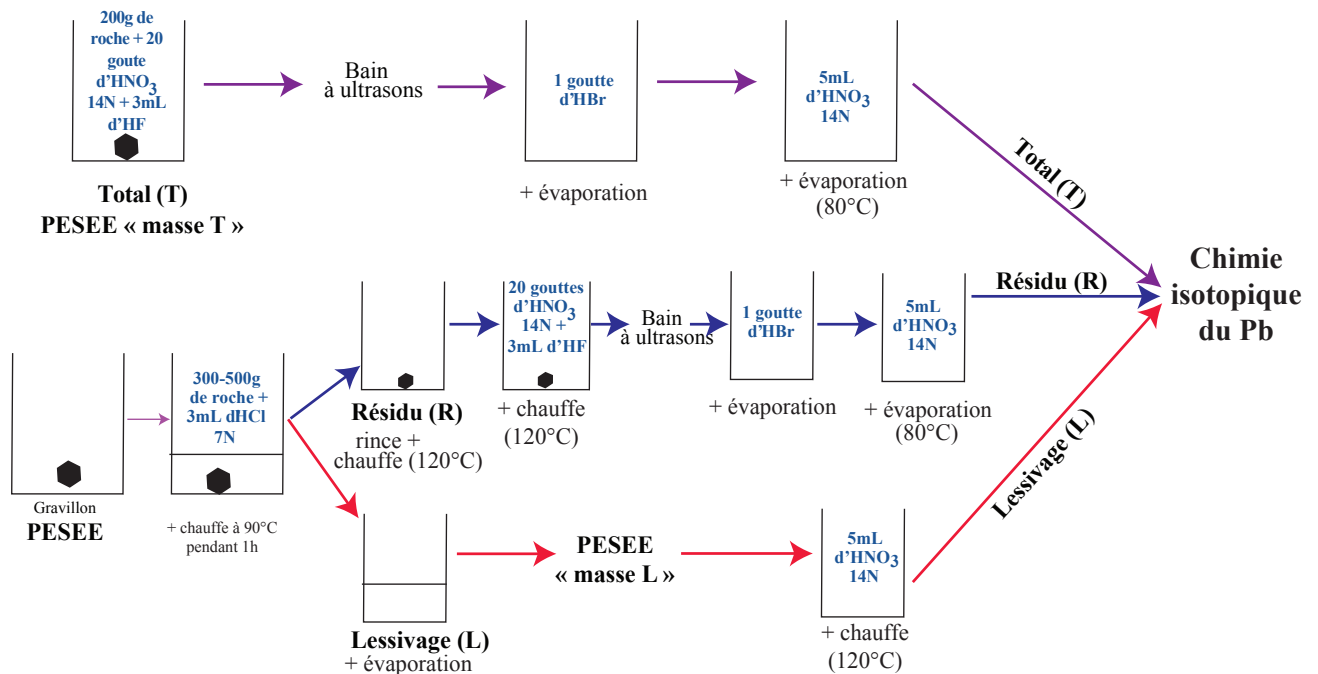


Figure II.13 : Schéma représentant la procédure analytique menée dans l'étude de la contamination en plomb de certains échantillons de l'alignement de Pitcairn-Gambier.

L'attaque totale permet de déterminer si la contamination est initialement présente dans la roche (sous forme de gravillons). L'analyse du lessivât permet de comprendre si la partie externe du gravillon est contaminée. Dans un dernier temps, l'analyse des gravillons lessivés permet de vérifier si la roche elle-même contient ou non cette signature de contaminant. Le résidu lessivé devrait avoir en théorie la composition isotopique 'vraie' (i.e. non contaminée par des processus secondaires) de l'échantillon.

2.4.3 Résultats et discussion

Les résultats de cette étude sont reportés dans le Tableau II.4 et sont présentés en Figure II.14. Sur cette figure sont également représentées les données de poudres de roche analysées pendant ce travail de thèse pour les mêmes échantillons, ainsi que les autres échantillons de

Fangataufa qui ne montrent pas cette contamination et d'autres échantillons de Fangataufa provenant de la littérature.

Tableau II.4 : Résultats des échantillons analysés lors de l'étude portant sur les contaminations des échantillons de l'alignement de Pitcairn Gambier. Sont également rapportées les données acquises sur les poudres d'échantillons.

| Echantillon | Matériel | ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb | 2σ | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb | 2σ | ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb | 2σ |
|-------------|------------------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| E1 - 468,3 | Lessivât | 39.186 | 0.006 | 15.568 | 0.002 | 19.454 | 0.003 |
| | Gravillon Résidu | 39.043 | 0.003 | 15.552 | 0.001 | 19.400 | 0.001 |
| | Total | 39.051 | 0.002 | 15.555 | 0.001 | 19.403 | 0.001 |
| | Poudre Total | 38.974 | 0.002 | 15.557 | 0.001 | 19.320 | 0.001 |
| E1 - 606,2 | Lessivât | 39.087 | 0.005 | 15.554 | 0.002 | 19.416 | 0.001 |
| | Gravillon Résidu | 39.100 | 0.002 | 15.553 | 0.001 | 19.435 | 0.001 |
| | Total | 39.085 | 0.002 | 15.549 | 0.001 | 19.428 | 0.001 |
| | Poudre Total | 38.970 | 0.003 | 15.553 | 0.001 | 19.285 | 0.001 |
| E1 - 439,3 | Lessivât | 39.043 | 0.003 | 15.552 | 0.001 | 19.418 | 0.001 |
| | Gravillon Résidu | 39.040 | 0.002 | 15.552 | 0.001 | 19.419 | 0.001 |
| | Total | 39.018 | 0.005 | 15.546 | 0.001 | 19.419 | 0.001 |
| | Poudre Total | 38.858 | 0.003 | 15.554 | 0.001 | 19.195 | 0.001 |
| E1 - 607,7 | Lessivât | 38.760 | 0.006 | 15.553 | 0.001 | 19.022 | 0.001 |
| | Gravillon Résidu | 39.075 | 0.002 | 15.548 | 0.001 | 19.417 | 0.001 |
| | Total | 38.791 | 0.003 | 15.547 | 0.001 | 19.079 | 0.001 |
| | Poudre Total | 38.814 | 0.005 | 15.542 | 0.002 | 19.143 | 0.002 |
| E1 - 651,0 | Lessivât | 39.069 | 0.003 | 15.563 | 0.001 | 19.415 | 0.001 |
| | Gravillon Résidu | 39.075 | 0.003 | 15.558 | 0.001 | 19.443 | 0.001 |
| | Total | 39.047 | 0.004 | 15.549 | 0.001 | 19.435 | 0.001 |
| | Poudre Total | 38.864 | 0.004 | 15.560 | 0.001 | 19.186 | 0.001 |
| E1 - Edup | Lessivât | 39.100 | 0.003 | 15.568 | 0.001 | 19.442 | 0.001 |
| | Gravillon Résidu | 39.071 | 0.004 | 15.556 | 0.001 | 19.442 | 0.001 |
| | Total | 39.086 | 0.004 | 15.563 | 0.001 | 19.443 | 0.001 |
| | Poudre Total | | | | | | |
| E1 - 655,9 | Lessivât | 39.079 | 0.004 | 15.568 | 0.001 | 19.426 | 0.001 |
| | Gravillon Résidu | 39.081 | 0.002 | 15.558 | 0.001 | 19.457 | 0.001 |
| | Total | 39.045 | 0.003 | 15.556 | 0.001 | 19.414 | 0.001 |
| | Poudre Total | 38.855 | 0.003 | 15.561 | 0.001 | 19.176 | 0.001 |
| E1 - 620,0 | Lessivât | 39.121 | 0.004 | 15.549 | 0.001 | 19.470 | 0.001 |
| | Gravillon Résidu | 39.146 | 0.005 | 15.556 | 0.002 | 19.468 | 0.002 |
| | Total | 39.118 | 0.004 | 15.547 | 0.001 | 19.458 | 0.001 |
| | Poudre Total | 38.347 | 0.004 | 15.594 | 0.001 | 18.443 | 0.001 |
| E1 - 647,5 | Lessivât | 39.102 | 0.005 | 15.548 | 0.001 | 19.409 | 0.001 |
| | Gravillon Résidu | 39.212 | 0.004 | 15.561 | 0.001 | 19.503 | 0.001 |
| | Total | 39.164 | 0.004 | 15.551 | 0.001 | 19.482 | 0.001 |
| | Poudre Total | 38.239 | 0.004 | 15.599 | 0.001 | 18.294 | 0.002 |
| E1 - 550,9 | Lessivât | 38.926 | 0.005 | 15.543 | 0.002 | 19.347 | 0.002 |
| | Gravillon Résidu | 39.008 | 0.004 | 15.559 | 0.001 | 19.398 | 0.001 |
| | Total | 38.992 | 0.003 | 15.553 | 0.001 | 19.391 | 0.001 |
| | Poudre Total | 38.626 | 0.005 | 15.569 | 0.002 | 18.894 | 0.002 |
| GAK42 | Lessivât | 39.094 | 0.004 | 15.569 | 0.001 | 19.131 | 0.001 |
| | Gravillon Résidu | 39.107 | 0.003 | 15.560 | 0.001 | 19.167 | 0.001 |
| | Total | 39.079 | 0.004 | 15.554 | 0.001 | 19.154 | 0.001 |
| | Poudre Total | 38.627 | 0.002 | 15.584 | 0.001 | 18.655 | 0.001 |

La Figure II.14 indique clairement que les poudres analysées portent une contamination. Ceci est également le cas pour certains lessivages et attaques totales sur gravillons. Néanmoins tous les résidus sont regroupés (Figure II.13) pour les échantillons de Fangataufa, et appartiennent au champ des valeurs non contaminées des analyses en poudre mais également aux champs

des données de la littérature. L'analyse effectuée sur la poudre de l'échantillon de Gambier montre également un rapport isotopique bas en plomb, alors que les analyses sur les gravillons (totale, résidu, lessivât) sont semblables et montrent des compositions isotopiques en plomb plus élevées. Les analyses sur de l'échantillon de Gambier suivent la même systématique que ceux de Fangataufa.

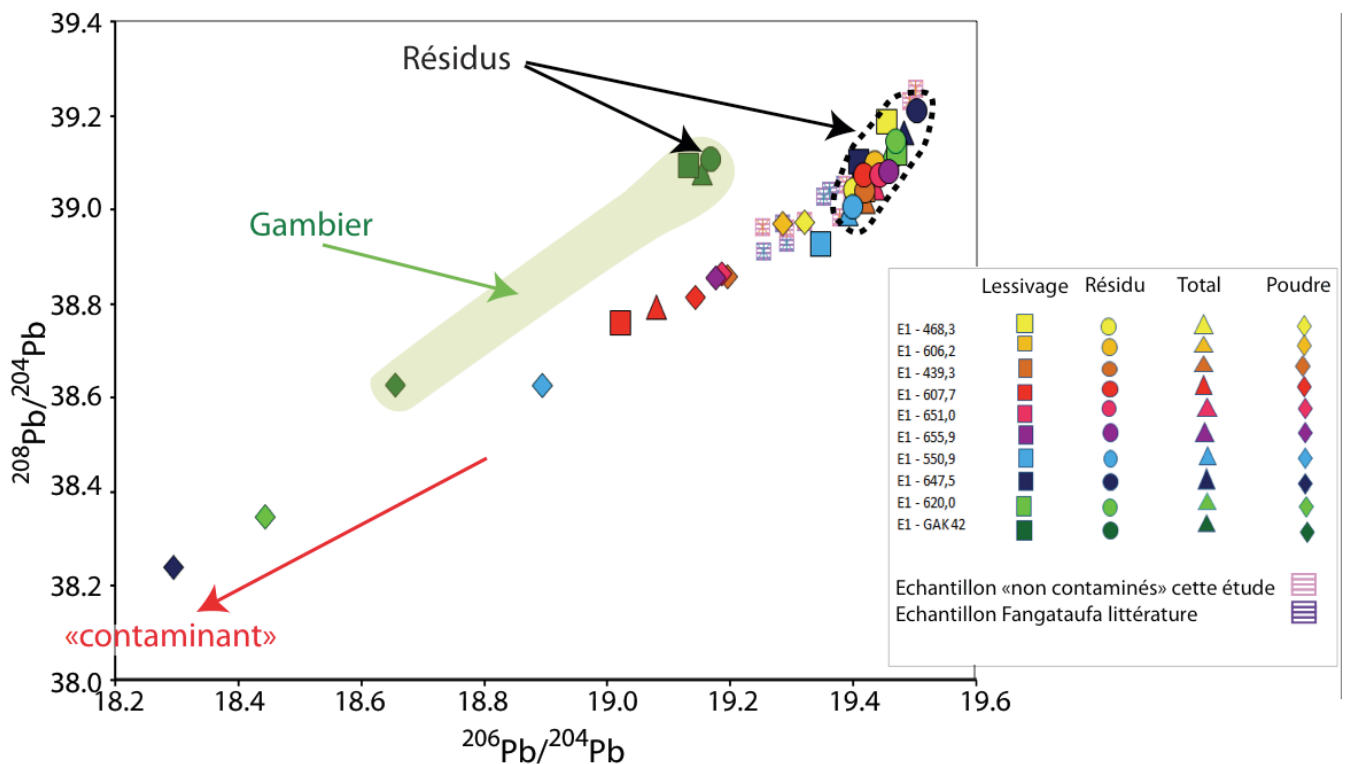


Figure II.14 : $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction du $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour les échantillons analysés lors de l'étude portant sur les contaminations des échantillons de l'alignement de Pitcairn Gambier. Sont également représentés les échantillons issus de cette étude ne présentant pas de contamination ainsi que des échantillons de Fangataufa provenant de la littérature (Bardintzeff et al., 1986; Dupuy et al., 1993; Dostal et al., 1998). Le champ vert représente les variations observées pour l'échantillon de Gambier GAK42.

Nos résultats indiquent que les mesures isotopiques sur gravillons lessivés permettent d'évaluer la contamination. L'origine de ce contaminant reste toutefois à définir, par exemple en couplant les données isotopiques avec des analyses des éléments en trace obtenues sur le produit de lessivage que nous ferons ultérieurement.

Il a enfin été démontré que les valeurs isotopiques des résidus se rapprochent au plus juste des valeurs non contaminées pour les autres échantillons de Fangataufa. Ces valeurs sont utilisées par la suite dans ce travail de thèse.

Chapitre 3

*Caractérisation de la source du
panache à travers l'étude de
l'Archipel des Gambier*



Le manuscrit présenté ci-après propose d'étudier en détail la source des basaltes formant l'archipel des Gambier. Pour ce faire, les éléments majeurs, en trace et les compositions isotopiques (Pb, Sr, Nd, Hf) sur roches totales ont été mesurés lors de ce travail. En complément, des analyses ponctuelles par microsonde électronique ont été effectuées sur les olivines contenues dans ces échantillons. Le couplage des éléments en trace et des compositions isotopiques a permis de modéliser la température de la source, ainsi que l'âge, le type et la composition des différents composants impliqués dans la source.

*Melting of a cold “young HIMU” source in Gambier Island, Pitcairn chain
(to be submitted to Earth and Planetary Science Letters)*

Abstract

| | |
|--|------------|
| 1. Introduction | 85 |
| 2. Geological setting and sampling | 86 |
| 3. Analytical techniques | 88 |
| 4. Results | 90 |
| 4.1. Olivine analyses | 90 |
| 4.2. Whole rock major and trace element data | 90 |
| 4.3. Sr, Nd, Hf and Pb isotopic data | 93 |
| 5. Discussion | 95 |
| 5.1. What melts in the rising plume and at which temperature? | 95 |
| 5.1.1. Using olivine analyses to characterize source components..... | 96 |
| 5.1.2. Using REE data to model degrees of melting of the source components | 97 |
| 5.1.3. Temperature and amount of recycled material relative to Iceland and Hawaii..... | 100 |
| 5.2. Pyroxenite and peridotite sources, the isotopic constraints | 102 |
| 5.2.1. Composition and age of the recycled basaltic crust and sediments | 103 |
| 5.2.2. Modeling the isotopic composition of the mantle plume | 107 |
| 5.3. Towards a better understanding of the HIMU component | 109 |
| 6. Conclusions | 111 |
| 7. Acknowledgments | 112 |
| 8. References | 112 |
| 9. Supplementary material | 121 |

Melting of a cold “young HIMU” source in Gambier Island, Pitcairn chain

(to be submitted to Earth and Planetary Science Letters)

Hélène Delavault^a, Catherine Chauvel^a, Alexander Sobolev^a, Valentina Batanova^a.

^a ISTERre, UMR 5275, CNRS, Université Grenoble 1, BP 53, FR-38041
Grenoble CEDEX 09, France

Note: Figures are inserted into the text to facilitate the reading

Abstract

Mantle plumes have been increasingly studied in the past years, yet they remain still not well understood. Studying plume like Polynesia, which displays all isotopic compositions known in OIB, may bring new perspectives in the global understanding on mantle plume activity on Earth. In this study we focus on Gambier Island, one of the Pitcairn chain islands in Polynesia. We present major and trace element geochemical analyses as well as Sr-Nd-Pb-Hf isotopic compositions and olivine analyses obtained on samples from Gambier Island. Most samples are tholeiitic and have high magnesium contents ($\text{MgO} > 6.9\%$). They come from a temporal sequence and display small but significant geochemical and isotopic variations. Sr, Nd, Hf and Pb isotopic data do not vary much, e.g., $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.85\text{--}19.37$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.702899\text{--}0.703295$ but the main feature is that they are very different from the EMI-type values reported for Pitcairn Island and seamounts.

Using *in situ* olivine analyses and REE modeling, we constrain the composition of the mantle source (10% recycled oceanic crust and 90% surrounding peridotite), how both components melt (25-30% for the pyroxenite produced from the oceanic crust and 2-7% for the surrounding peridotite) and by combining these data with published experimental studies, we estimate the temperature of Gambier source at about 1450°C , a rather low temperature compared to other mantle plumes. We then go one step further and constrain both the age and the nature of the recycled oceanic crust using the isotopic data. The isotopic data also require the presence of about 3% sedimentary material associated to recycled oceanic basalt in the pyroxenitic component and its age is constrained at about 1.5 Gy by the lead isotopic array. We also attribute the marked Nb-Ta positive anomalies and the elevated Ce/Pb ratios (29–36 compared to ~ 25 in average mantle melts) to the presence of recycled oceanic basalt in the mantle source. Given that these features resemble typical HIMU lavas but that the 1.5 Gy age

of the recycled crust is too young to create the extreme Pb isotopic compositions that characterize the HIMU basalts, Gambier Island can be considered as a “young HIMU” island.

1. Introduction

Mantle plumes play a key role in Earth’s evolution, but their origin is still highly debated. It is, however, generally agreed that the source consists of hot material that might incorporate recycled material in various proportions (Zindler and Hart, 1986; Weaver, 1991; Hofmann, 1997). While some studies assume that primary melts are formed in equilibrium with mantle peridotite (Eggins, 1992; Herzberg and O’Hara, 2002), others suggest that recycled material is incorporated in the source as eclogite and/or pyroxenite (Kogiso et al., 1998; Hirschmann et al., 2003; Kogiso et al., 2003; Kogiso, 2004; Sobolev et al., 2005; Herzberg, 2006; Sobolev et al., 2007) but most of these models are based on the widely studied Hawaiian plume. The Hawaiian plume is a very strong plume with a hot source that produces large quantities of magmas over a long time period (Davies, 1988; Sleep, 1990; Weis et al., 2011), but this is not the case of most other plumes. For example, the Azores archipelago (Feraud et al., 1980) consists of much smaller volumes of erupted lavas with a much shorter lifetime than the Hawaiian example. So the question can be asked of how much a weaker plume resembles or differs from the classical Hawaiian model?

Here we focus on the Polynesian plume that extends over a large area in the Pacific Ocean (about 5 millions km²). Synchronous eruptions occur along the four main island chains (Marquesas, Society, Austral-Cook and Pitcairn-Gambier) that are all located above a very large seismic anomaly in the core-mantle boundary (Gu et al., 2001; Romanowicz and Gung, 2002). The magma production is generally low and controlled by intermittent eruptions that cannot be described by a ‘simple’ plume model as defined by Morgan (1972). In addition, the isotopic data published on Polynesian lavas define a very large range that is similar to the

entire field known for oceanic islands (Palacz and Saunder, 1986; Weaver, 1991; Chauvel et al., 1992; Woodhead and Devey, 1993; Hémond et al., 1994; White and Duncan, 1996; Dostal et al., 1998; Lassiter et al., 2003). At issue, most geochemical studies were done in the 90's, at a time when high precision Pb isotopic data did not exist, and when no up-to-date petrological studies existed. It is therefore difficult to explain the complex evolution for the Polynesian hot spot.

Here, we focus on Gambier Islands that belong to the Pitcairn chain in the eastern part of Polynesia. The purpose of the study is to constrain the nature and origin of the plume source as well as its temperature. To achieve this aim, we use high-precision microprobe analyses on olivine crystals combined to high-precision trace element and Hf, Nd, Sr and Pb isotopic analyses. The combination of all parameters allows us to quantify the amount of recycled material in the source, its composition and age, as well as the temperature of the plume when it melts. Tight age constraints are provided by Pb isotopes for the origin of the recycled material that is involved in the Gambier plume.

2. Geological setting and sampling

Gambier Island belongs to the Pitcairn chain, the 1100 km long easternmost island chain in Polynesia (Figure 1). The oldest known volcanic activity along the chain is found in the volcanic basement of what is now the Mururoa atoll (11.9-10.7 My (Gillot et al., 1992)) followed by its neighbor, the Fangataufa atoll (11.8-10 My (Guillou et al., 1990)); 400 km southeast of these atolls, Gambier Island consists now of ten emerged islets with ages ranging from 7.1 to 5.8 My (Caroff et al., 1993) and surrounded by a barrier reef (Figure 1). About 700 km further Southeast, Pitcairn Island gives its name to the chain and is much more recent, with ages less than 1 My (Duncan et al., 1974). The present volcanic activity is assumed to occur at the Pitcairn seamounts that are located only 70 km SE of Pitcairn island (Binard et

al., 1992). The activity of Pitcairn-Gambier chain is attributed to a hot spot activity and the age of island along this alignment is well defined according to the rate of Pacific plate migration of 11 cm/an (Duncan et al., 1974; Duncan and McDougall, 1976).

All ten emerged islets that constitute Gambier Island correspond to a single 20 km diameter volcano (Brousse and Guille, 1974a; Brousse and Guille, 1974b). They all consist of slightly tilted regular basaltic flows cut by a radial dyke network. Ninety-one samples were collected and 29 samples were selected for this study. Samples were chosen among the least evolved lavas (46% to 49 wt% SiO₂ and >7% MgO, see Table S1). Most samples come from a temporal section located on Mangareva Island (the Mont Duff section) but we also analyzed samples coming from 5 other islets in the archipelago, and from one different location on Mangareva Island (see Figure 1). This sampling strategy was chosen to better constrain the geochemical variations both in space and time.

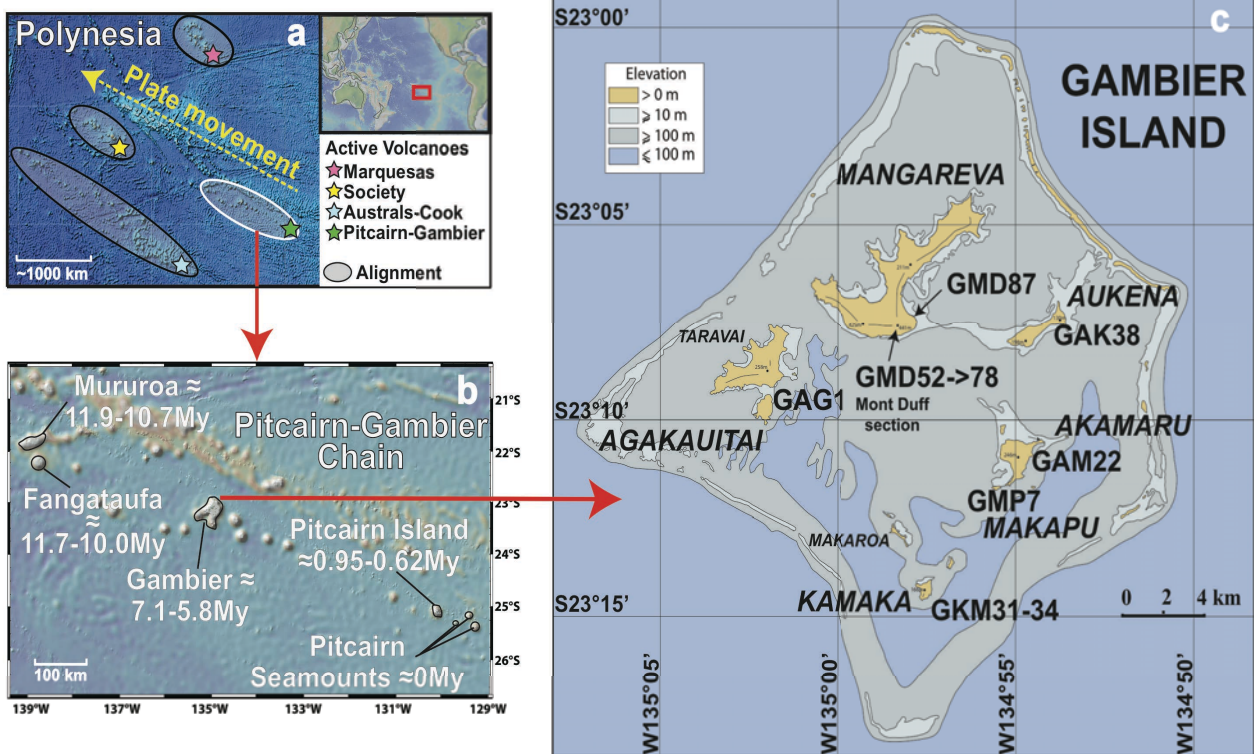


Figure 1: (a) Map of Polynesia showing the four chains and the locations of active volcanism. The inset on the top right shows Polynesia in the Pacific Ocean. (b) Map focusing on Pitcairn-Gambier chain. Are indicated Mururoa and Fangataufa atolls, the Gambier archipelago, Pitcairn Island, Pitcairn Seamounts and their respective ages (see text for source of data). (c) Gambier archipelago. Locations of the studied samples are shown using the sample numbers. The islets names are in italic.

3. Analytical techniques

All samples were crushed in an agate mortar. Most major element data were previously published by Caroff and Carroff et al. (1992; 1993) but we had to obtain data for two samples. Those were measured by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) in Grenoble, using the method of (Cotten et al., 1995; Chauvel et al., 2011). The international standard used for calibration was BHVO2. Typical accuracy and reproducibility are established by repeated measurements of the international rock standards BCR-2, BR24 and BEN, and are better than 2.5% (2σ) for SiO_2 , and better than 5% for other elements (see Table S1).

Trace elements were analyzed in Grenoble by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), using an Agilent 7500ce and following the method described in Chauvel et al. (2011). Both precision and reproducibility of the measurements were better than 5%, as confirmed by the analyses of international rock standards BR24, BEN and BHOV2 run as unknown (see Table S1).

Nd, Hf, Pb, and Sr were isolated using ion exchange chromatography techniques described in Chauvel et al. (2011). The blanks were on average 84 pg for Nd ($n=8$), 28 pg for Hf ($n=5$), 76 pg for Pb ($n=6$), and 23 pg for Sr ($n=2$). Nd, Hf, and Pb isotopic compositions were measured on a high-resolution multicollector ICP-MS (Nu Instrument 1700) at ENS Lyon. The Hf and Nd isotopic data were corrected for mass fractionation bias using $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$ and $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. During the course of this study, the average $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ obtained for the Nd Ames-Rennes standard was 0.511967 ± 30 (2σ , $n=43$) and the average $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ obtained for the Hf Ames-Grenoble standard was 0.282156 ± 12 ($n=26$). Both standards were ran every 2 or 3 samples, and any potential drift was corrected using the values published by Chauvel and Blichert-Toft (2001) and Chauvel et al. (2011). For Pb, mass fractionation bias was corrected using a Tl tracer (White et al., 2000) and instrumental drift was corrected using the standard bracketing method, the NBS981 standard run every 2 or 3 samples and the values recommended by Galer and Abouchami (1998). Sr isotopic compositions were measured on a Thermo Scientific Triton TIMS at PSO-IUEM (Brest) during 2 different sessions. Because the average values obtained for the NBS 987 standard differ slightly between the two sessions (0.710241 ± 14 , $n=7$; and 0.710231 ± 10 , $n=16$), we normalized all measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ to the recommended value of 0.710250 for the standard.

The center of olivine phenocrysts selected directly on rock thin sections were analyzed using a Jeol JXA-8230 electron probe at ISTerre and a new analytical protocol designed to obtain

high precision trace element data (Batanova and Sobolev, 2013). The analytical conditions include a 25 kV accelerating voltage, a probe current of 900 nA and a probe diameter of 1 micron. The San Carlos olivine (USNM111312-44 (SCOL) (Jarosevich et al., 1980)) was run as an unknown 3 times after every batch of 30 measurements in order to monitor potential instrumental drift and to estimate accuracy and precision. Major element data Si, Mg and Fe were obtained using the EDS and a 500s counting time; the precision (2σ) is estimated at 0.018% (for FeO and Fo) and at 0.16% for MgO and SiO₂. Concentrations of Al, Na, Ca, P, Co, Zn, Ti, Ni, Mn and Cr were analyzed using the Wavelength Dispersive Spectrometer (WDS), the K α lines and long counting times both on picks and background (80 to 180s). Detection limits based on the 3-sigma criteria of the JEOL software vary between 3 and 9 ppm depending on the element. Finally, the precision is estimated at 4 to 8 ppm (2σ) for most elements and only 15 ppm for Na.

4. Results

4.1. Olivine analyses

Electron probe data show that olivines have high Fo contents (with $Fo = 100 * Mg / (Mg + Fe)$), ranging from 83.4 to 88.9 (mean value 85.8 ± 2.8 (2σ), $n=68$). Data are listed in Table S2. NiO in olivine ranges from 0.26% to 0.43% with a mean of 0.32%. For the same Fo contents studied olivines are markedly enriched in Ni and depleted in Mn and Ca compare to typical olivines of MORB and OIBs emplaced on thin lithosphere (Sobolev et al., 2007) and are similar to Hawaiian olivines.

4.2. Whole rock major and trace element data

We analyzed major elements for only 2 samples from the entire suite because all others were already analyzed and published by Caroff (1992) and Caroff et al. (1993). However, for

convenience, we list all data in Table S1. The selected samples are relatively rich in MgO (6.92-25.59%) and they have SiO₂ ranging from 43.02 to 49.52%, and low K₂O and TiO₂ contents (0.12-0.79% and 1.20-2.58%, respectively). Almost all samples are fresh basalts with low to moderate LOI (-0.16 to 2.83 %), but there are two exceptions, GMD76 with a LOI of 4.11% and GMD78 with a LOI of 3.64%. Finally, almost all samples are tholeiites based on Le Bas et al. (1986) classification, but two samples (GAG1 and GMD60) have picritic characteristics, i.e., they are rich in olivine phenocrysts and have very high MgO contents (20.28% and 25.59%).

Trace element data are provided in Table S1. All samples are characterized by an enrichment in LREE relative to the HREE ((La/Yb)_N = 5.6 to 9.1; mean = 7.5) (Figure 2, Table S1).

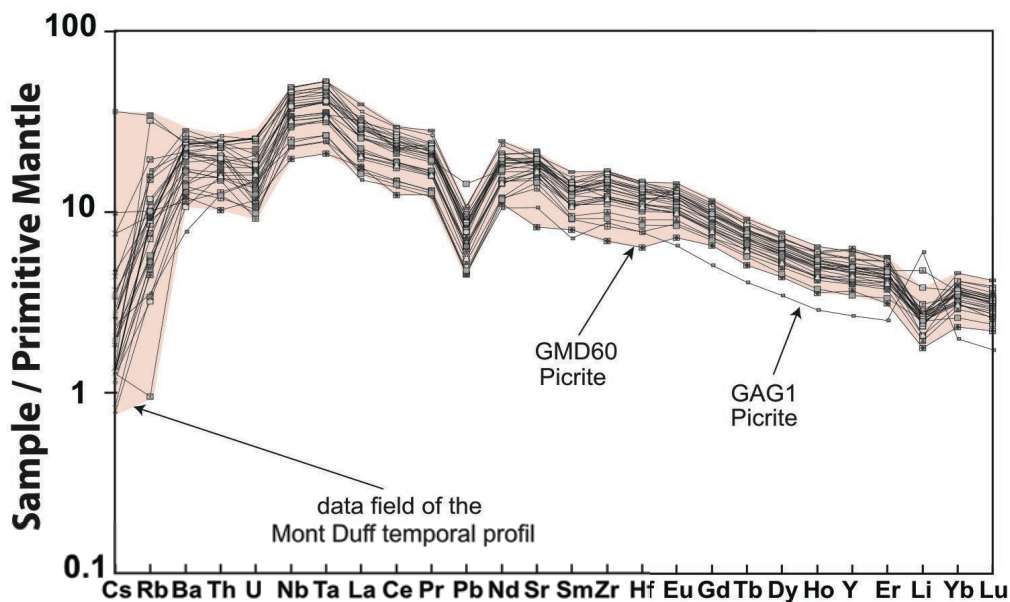


Figure 2: Primitive mantle normalized trace element diagram. All abundances are normalized to primitive mantle values of McDonough and Sun (1995). The field of Mont Duff temporal section is shown in pink and the two picritic samples are indicated using arrows and sample numbers.

Not surprisingly, the (La/Yb)_N ratio is higher than in MORB ((La/Yb)_N = 0.85 (Gale et al., 2013)), but it is also significantly higher than in Hawaii tholeiites with similar MgO contents (average (La/Yb)_N of 5.42 (GEOROC database, n=537)). However, the enrichment in LREE

of the Gambier samples is less marked than in other islands of the Pitcairn-Gambier chain with similar MgO contents: in Mururoa, the average $(La/Yb)_N$ is about 20 (Bardintzeff et al., 1986; Dudoignon et al., 1989; Caroff et al., 1993; Cotten et al., 1995; Guy et al., 1999), in Fangataufa, it is about 11 (Schiano et al., 1993; Bardintzeff et al., 1994; Cotten et al., 1995), Pitcairn Island samples show an average of 13.8 (Eisele et al., 2002) and in Pitcairn Seamounts, it is about 9 (Woodhead and Devey, 1993; Eisele et al., 2002; Hekinian et al., 2003).

Figure 3 shows how the slopes of both LREE ($(La/Sm)_N$ ratio) and HREE ($(Dy/Yb)_N$ ratio) change as a function of time during the volcanic activity in Gambier island. No clear systematic decrease or increase of the two ratios appears as a function of timing of the eruption but what appears clearly is that the La/Sm ratio fluctuates much more than the Dy/Yb ratio (1.7 to 2.4 versus 1.6 to 1.9, see Figure 3) showing that the processes that control the slopes of LREE and HREE are different.

The relative concentrations of other trace elements are also interesting: for example, Ce/Pb ratios are homogeneous ($Ce/Pb = 29-36$) and high compared to MORB ($Ce/Pb \sim 25$ (Hofmann et al., 1986)), and positive Nb-Ta anomalies are observed for all samples (Figure 2). Both characteristics are similar to features found in “HIMU” basalts such as in Mangaia and Tubuai ($Ce/Pb \sim 32$) (Chauvel et al., 1992; Woodhead, 1996) in Polynesia, or in St Helena in the South Atlantic ($Ce/Pb \sim 36$ (GEOROC database)).

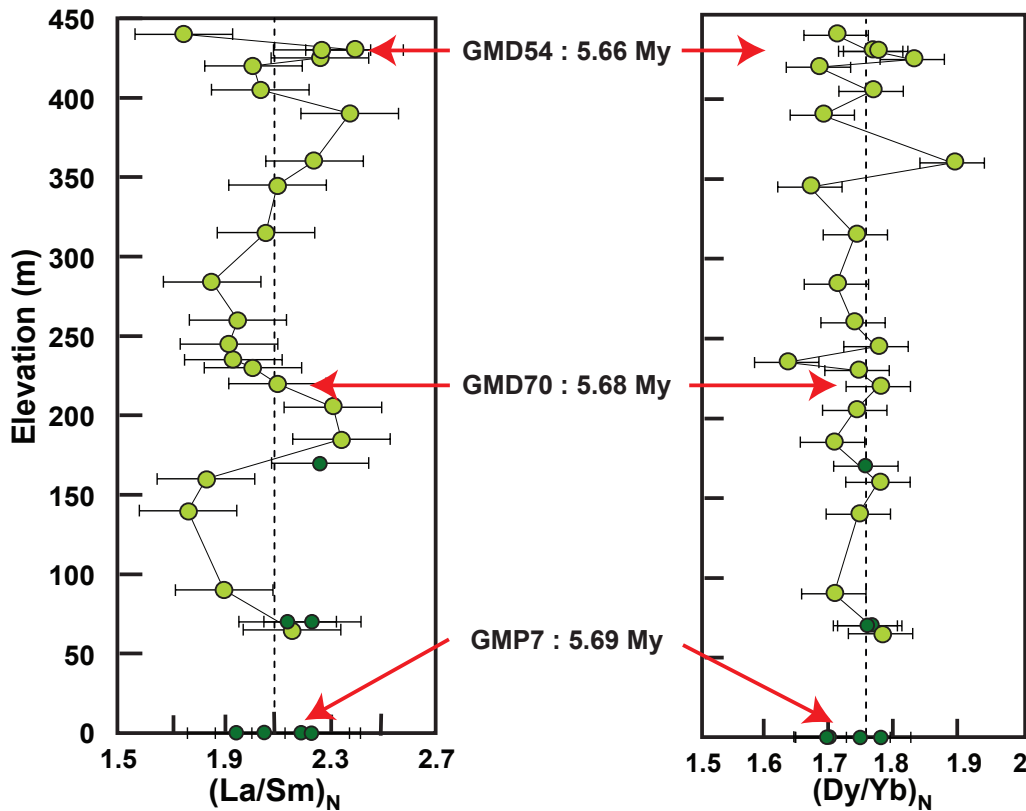


Figure 3: Plot of $(La/Sm)_N$ and $(Dy/Yb)_N$ ratios as a function of altitude above 440 expressed in meters. Rare earth elements ratios are normalized to primitive mantle (McDonough and Sun, 1995). Light green dots correspond to the Mont Duff temporal sequence and are connected by a line. Dark green dots correspond to samples from other locations within the Gambier archipelago. The horizontal bars correspond to the standard deviation (1σ). The vertical dotted line shows the average value of all data. Ages of 3 samples are also shown and come from Guillou et al. (1994).

4.3. Sr, Nd, Hf and Pb isotopic data

The isotopic data are reported in Table 1 and plotted in Figure 4 (green dots), along with data previously published for the Pitcairn-Gambier chain. Because of the young age of the samples (7.1-5.8 My (Caroff et al., 1993)), measured Sr, Nd, Pb and Hf isotopic ratios are, within error, identical to the initial ratios. As a consequence no age correction was applied and measured values were used in this study.

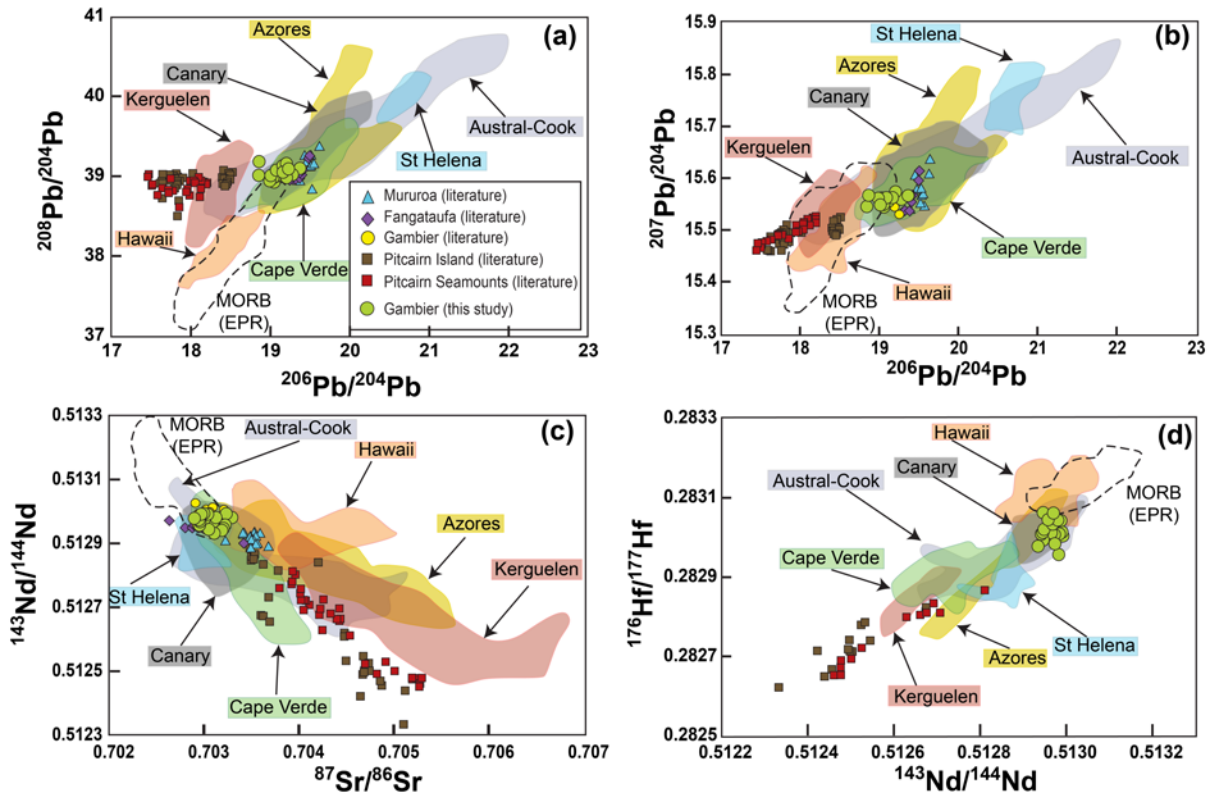


Figure 4: Isotopic diagrams showing how Gambier basalts (green dots) compare to other samples from the Pitcairn-Gambier chain and other selected OIB. (a) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, (b) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, (c) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and (d) $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ vs. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Literature data: Mururoa = blue triangles (Caroff et al., 1993; Dostal et al., 1998; Dupuy et al., 1993; Maury et al., 1992), Fangataufa = purple diamonds (Bardintzeff et al., 1986; Dostal et al., 1998; Dupuy et al., 1993), Gambier = yellow dots (Cotten et al., 1995; Dostal et al., 1998; Dupuy et al., 1993), Pitcairn Island = brown squares and Pitcairn seamounts = red squares (Eiler et al., 1995; Eisele et al., 2002; Honda and Woodhead, 2005; Woodhead and McCulloch, 1989; Woodhead and Devey, 1993). The field delimited by black dashed lines is for East Pacific Ridge MORB (from the PetDB). Fields for other key OIB are also shown: St Helena (blue), Austral-Cook (purple), Kerguelen (pink), Cape Verde (green), Canary (grey), Azores (yellow) and Hawaii (beige) (data from GEOROC database).

The Gambier basalts define a narrow range of Pb isotopic compositions with $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.85\text{--}19.37$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.54\text{--}15.57$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.93\text{--}39.18$; they are generally similar to previous published data (Dupuy et al., 1993; Cotten et al., 1995) (Figure 4).

When compared to the other islands that constitute the Pitcairn-Gambier chain, Gambier Island data define distinct small fields, with Pb isotopic data that plot both isotopically and temporally between the oldest island, Mururoa and the most recent, Pitcairn (Figures 4a and 4b). Fangataufa and Mururoa have higher lead isotopic ratios than Gambier, whereas Pitcairn

Island and seamounts have much lower lead isotopic ratios. Lead isotopic ratios appear to decrease systematically through the 12 Ma of volcanic history along the Pitcairn-Gambier chain. This is not so clearly the case for temporal changes in Sr, Nd and Hf isotopes: while Sr isotopes increase (and Nd isotopes decrease) from Fangataufa to Pitcairn Seamounts, Mururoa does not follow the general pattern; in addition, no clear trend can be highlighted for Hf isotopes since no data exist for both Mururoa and Fangataufa lavas. In broader terms, Gambier isotopic ratios lie at intermediate positions in the various isotopic spaces shown in Figure 4 and generally coincide with the fields defined by lavas from Canary Islands, Cap Verde or the Azores.

Table 1: Sr, Nd, Pb and Hf isotopic compositions of Gambier samples from this study. Data written in italic are duplicates

Table has been removed: data not published

5. Discussion

In the following, we propose an innovative and unifying model that combines olivine phenocryst analyses and whole-rock trace element data to constrain the nature of the sources that melt in the ascending plume, the proportions in which they melt and the temperature of this rising plume. We then go one step further and constrain the age of the material present in the plume using the isotopic compositions of the various lavas.

5.1. What melts in the rising plume and at which temperature?

The shape of REE patterns has been used for decades to constrain melting processes in the mantle (Gast, 1968; Kay and Gast, 1973). Because light REE (LREE) are more incompatible than middle (MREE) and heavy (HREE) with most mantle phases, liquids produced in equilibrium with mantle minerals are generally enriched in them. For a given mantle source, the enrichment of LREE relative to HREE depends mainly on two controlling factors, the

extend of melting of the source and the residual mineralogy: the lower the degree of melting, the steeper the REE pattern while the presence of residual garnet introduces additional large contrast between LREE and HREE, and MREE and HREE (Gast, 1968; Kay and Gast, 1973; Shimizu and Kushiro, 1975; Harrison, 1981; Johnson, 1998). This general framework can be used to examine the geochemical characteristics of Gambier lavas. All Gambier basalts are enriched in LREE relative to HREE, and the slope of both subgroups of REE changes along the volcanic column (Figure 3). However no correlation between $(La/Sm)_N$ and $(Dy/Yb)_N$ is observed (Figure S1) while this should be the case if changing proportions of residual garnet and/or degree of partial melting were controlling the variations. We conclude therefore that the enrichment in LREE relative to HREE associated to the lack of correlation between LREE and HREE fractionation suggest that the factor that controls variations is to be found elsewhere.

5.1.1. Using olivine analyses to characterize source components.

Our olivine analyses provide valuable information about the potential sources of magmas under Gambier Island. Here we use the method described by Sobolev et al. (2007) and plot measured Mn/Fe as a function of Ni/Mg in Figure S2. Our olivine data define a small field that totally overlaps with the field observed on Hawaiian basalts suggesting that, as is the case of Hawaii, Gambier magmas consist of a mixture of melts coming from both a peridotite source and a pyroxenite source. Using the method described in Sobolev et al. (2007 and 2008), we calculate the proportion of melts coming from a pyroxenite source based on the two independent variables, Ni content and Mn content. Results on individual olivine grain analyses are given in Table S2. The 68 analyses provide an average pyroxenitic melt proportion of 54% (± 1 , 2σ) based on the Ni contents and of 59% (± 1 , 2σ) based on the Mn contents. The two results are consistent and we estimate that, on average, pyroxenitic melts represent 57% of the final liquids while peridotitic melts represent 43%. We can then go one

step further and use the two sources and the proportions of melts that mix to form the lavas as tight constraints to model the REE patterns.

5.1.2. Using REE data to model degrees of melting of the source components

Calculating the final REE patterns produced by melting of two types of sources, peridotite and pyroxenite, requires several steps that are summarized in Figure S3. First eclogite, a previously recycled oceanic crust, is incorporated into the ascending plume and melts to produce pyroxenite. Then, as the plume rises, the pyroxenite starts to melt and the proportion of molten pyroxenite increases; at shallow depth, the surrounding peridotite also starts melting and melts coming from both peridotite and pyroxenite mix to produce the primary melts from which olivine crystallize.

For the REE modeling, we assume that the eclogite forms from recycled oceanic crust composed of 98% basalt and 2% sediment. This proportion is constrained by the isotopic data discussed in section 5.2, but we emphasize here that the REE modeling is not sensitive to the presence of sediment in the recycled oceanic crust. If we ignore the sediment contribution, the calculated REE patterns are essentially identical. We used the basalt (MORB) composition of Sobolev (1996) to be consistent with previous models based on our approach (Sobolev et al., 2007). If the average MORB composition recently published by Gale et al. (2013) is used in our model, similar results are obtained. The modeled REE patterns are calculated using a three-steps procedure and non-modal partial melting and mixing equations as suggested by Kogiso et al. (2003) and Sobolev et al. (2005; 2007). All details are provided in Table S3 and schematized in Figure S3. The first step calculates the composition of the eclogite and that of its melt products; the second step calculates the composition of the pyroxenite that forms from a reaction of peridotite and eclogitic melt and the third step calculates the composition of melts produced by melting of both peridotite and reaction pyroxenite. Finally, we mix

pyroxenite and peridotite melts in the proportions constrained by the olivine composition. Results of all calculations are provided in Table S3 where they are also compared to REE concentrations measured in the Gambier samples. The REE content of the modeled melts are shown in Figure 5 as a grid where changes in the percentage of melting of the peridotite mainly changes the $(La/Sm)_N$ ratio of the final liquid while changes in the percentage of melting of the pyroxenite mainly changes the $(Dy/Yb)_N$ ratio. Model shows that changes in the percentage of melting of the peridotite mainly changes the $(La/Sm)_N$ ratio of the final liquid while changes in the percentage of melting of the pyroxenite mainly changes the $(Dy/Yb)_N$ ratio. In addition, for a reasonable range of $(La/Sm)_N$ and $(Dy/Yb)_N$ ratios, the pyroxenite source melts drastically more than the peridotite source (20 to 40% versus 1 to 7%), a feature similar to previous suggestions made independently based on experimental data (e.g. Sobolev et al. (2007)).

In Figure 5, data obtained for the Gambier basalts are plotted as green dots on top of the grid. They define a significant range of $(La/Sm)_N$ at relatively constant $(Dy/Yb)_N$, a feature already highlighted in Figure 3.

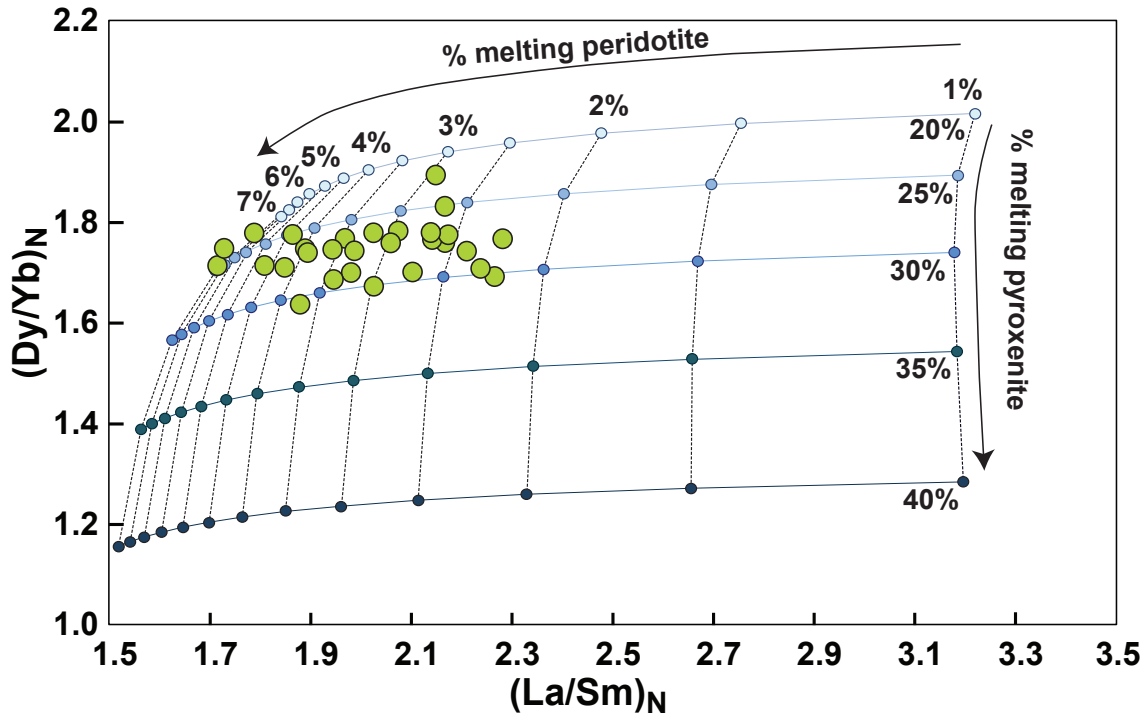


Figure 5: Rare earth element modeling represented in a $(Dy/Yb)_N$ versus $(La/Sm)_N$ plot. All steps for model are described in Figure S3, and in the text. Parameters for modeling are report in Table S3. Trace element data were normalized to primitive mantle (McDonough and Sun, 1995). Dots line represent the different degree of partial melting of peridotite and range from 1% to 7%. Blue gradient lines represent the different degree of partial melting of pyroxenite and range from 20% to 40%. Green dots represent Gambier data. Gambier data plot between 2% and 7% of degree of partial melting of peridotite, and between 22% and 31% of melting degree of pyroxenite.

When compared to the grid, the measured data can be used to constrain the degree of melting of both peridotite and pyroxenite components: 22% to 31% melting of the pyroxenite component and 2 to 7% melting of the peridotite component. What Figure 5 also shows is that the range of measured $(Dy/Yb)_N$ ratios in Gambier lavas reflects the range of melting degree of the pyroxenite, while the range of measured $(La/Sm)_N$ depends on the degree of melting of the peridotite. In other words, the slope of the HREE is controlled by how much the pyroxenite melts, while that of the LREE is associated to the melting degree of the peridotite and it explains why the two ratios are not correlated.

It could be argued that the model was set in an ad-hoc way to fit the data. Here, we emphasize

that the composition of the various components listed in Table S3 correspond to usual compositions published by previous workers; similarly, the partition coefficients used in the melting equations are well accepted values published by Sobolev et al. (2000) and Salters and Stracke (2004); finally, the fact that the absolute concentrations calculated by the model for the final liquids are identical, within errors, to the contents measured in the lavas, shows that the model is robust and reproduces well the observations.

5.1.3. Temperature and amount of recycled material relative to Iceland and Hawaii

The melting degrees calculated with the REE modeling can be used to constrain the temperature of the Gambier plume. If we combine the experimental study of pyroxenite melting at 3.5 GPa shown in Figure S5 in Sobolev et al. (2007) and our estimate of the degree of melting of the pyroxenite (i.e. 25%-30%, see Figure 5), we can estimate a temperature around 1450°C for the Gambier plume. Our REE melting estimation shows also melting of peridotite (2-7%). It is impossible to melt a dry peridotite at this temperature and pressure (following the experimental melting done by Sobolev et al. (2007)). Taking into account those calculations and observations, we argue for a hydrated peridotite able to melt at this pressure and temperature in the source of Gambier magmas (Katz et al., 2003; Dasgupta and Hirschmann, 2010).

The temperature estimated is lower than that of Hawaii (~1550-1600°C (Sobolev et al., 2005; Herzberg and Gazel, 2009)) and it is a bit lower than that of Iceland (~1450°C (Herzberg and Gazel, 2009)). The percentage of recycled oceanic crust transformed into eclogite and present in the plume can also be estimated independently at about 10% by using the following equation published by Sobolev et al. (2005):

$$X_{recycled\ crust} = \frac{X_{eclog}}{F_{eclog} * \left(\left(\frac{1 - X_{pyrox}}{X_{pyrox}} \right) * \left(\frac{F_{pyrox}}{F_{perid}} \right) + \left(\frac{1 - F_{eclog}}{F_{eclog}} \right) * X_{eclog} + 1 \right)}$$

where X_{eclog} corresponds to the amount of eclogite derived melt needed to produce pyroxenite in reaction with peridotite (50% given by Sobolev et al. (2005)), F_{eclog} corresponds to the degree of melting of the eclogite (55% given by Sobolev et al. (2005)), X_{pyrox} corresponds to the proportion of pyroxenite-derived melt (57% constrained by Gambier olivines analyses) and F_{pyrox} and F_{perid} correspond to the degree of melting of the pyroxenite and the peridotite (~27% and ~3% as calculated with the REE modeling, see Figure 5). Our result for Gambier is ~10 % recycled oceanic crust in the plume source and it is similar to the amount calculated by Sobolev et al. (2007) for Iceland but only about 50-75% of the amount present in the Hawaiian plume (Sobolev et al., 2005; Sobolev et al., 2007).

However, on the basis of the previous calculations, the Gambier plume shows a lower temperature and a same percentage of recycled crust as that in the Iceland plume. There are also some significant differences that are due to the difference in lithosphere thickness with 50-60 km at Gambier (Dupuy et al., 1993; Dasgupta et al., 2010) versus 32 km in Iceland (Dasgupta et al., 2010). However we know from REE modeling that the source of Gambier plume must melt at higher pressure at a depth near 80 km and those estimations of lithospheric thickness are minimum because strong garnet signature is present on Gambier data, which suggests that most of melting occurs under the spinel garnet transition. In any case, the lithosphere is much thinner under Iceland than it is under Gambier Island, the peridotite component present in the rising plume melts to higher degrees leading to a much lower proportion of pyroxenitic melts in the primary magmas in Iceland (20% versus 57% in Gambier). The end result is lavas with very different bulk trace element compositions and olivine with significantly different characteristics. In contrast, Gambier and Hawaii have

rather similar trace element and olivine compositions. They share similar proportions of pyroxenitic melts in the final magmas: Gambier ~57% and Hawaii ~60% (Sobolev et al., 2007) but both the calculated plume temperature (1450°C versus 1550°C, respectively) and proportion of recycled crust (10% versus 20%, respectively) differ significantly. The explanation is to be found, again, in the different melting depth of the source with ~90 km for Hawaii (Dasgupta et al., 2010) and ~60 km for Gambier (Dasgupta et al., 2010). We argue that the similar proportions of pyroxenitic melts for Hawaii and Gambier result from the fortunate combined effects of two competing factors, thin lithosphere under Gambier associated with a low temperature versus thick lithosphere beneath Hawaii associated with a high temperature.

5.2. Pyroxenite and peridotite sources, the isotopic constraints

We can go one step further and constrain the composition and age of source components by combining the Pb, Sr, Nd and Hf isotopic data acquired on the same samples with the quantitative model developed above using the olivine compositions and the REE contents. Again, the model consists of three steps: 1) formation of an eclogite from a mixture of recycled sediment and basaltic oceanic crust; 2) formation of a pyroxenite by reacting eclogite derived melt and peridotite in the rising plume; and 3) formation and mixing of pyroxenite and peridotite melts as constrained by the REE modeling in section 5.1.2. This requires constraining the isotopic compositions of the three components present in the ascending plume, recycled oceanic crust and sediments, and ambient peridotite.

5.2.1. Composition and age of the recycled basaltic crust and sediments

In Figure 6a, we describe the schematic model that we apply to the various isotopic systems. In detail, the modeled recycled basaltic crust results of a two-stage evolution through time, a first one corresponding to mantle evolution between Earth formation ($T_1 = 4.55$ Gy) and oceanic crust formation and subduction that occur at T_3 , and a second one, since T_3 , as oceanic basalt recycled in the mantle (see Figure 6a). For the sediment overlying the oceanic basalt, the isotope modeling cannot only consist of two stages but requires a third one to account for the crustal history of the sedimentary material prior to deposition in the ocean. The first step between T_1 at 4.55 Gy and T_2 , set here at 3 Gy for the time at which large volumes of continental crust were already established (Dhuime et al., 2012; Pujol et al., 2013), represents the mantle evolution of the source material; it is followed by a crustal history between T_2 and T_3 ; finally between T_3 the time of recycling in the mantle and present, the sedimentary material evolves with sediment characteristics until today.

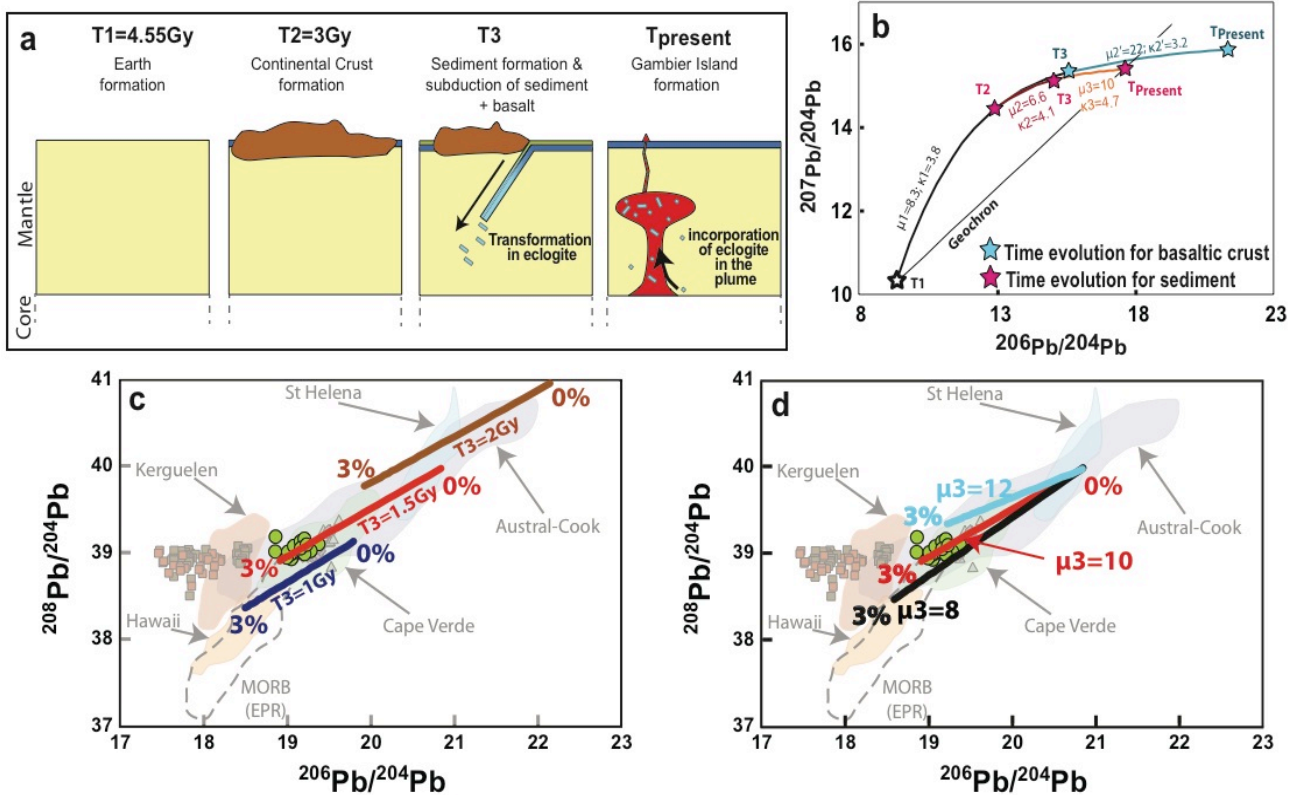


Figure 6: Schematic outline of the isotope modeling. (a) Cartoon showing the different steps involved in the Pb isotopic model. Yellow: ambient mantle; dark blue: basaltic oceanic crust; brown: continental crust; green: sediments; light blue: eclogite; red: mantle plume. (b) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram showing the evolution through time of basaltic crust and sediments; μ and κ values used in our model are shown along the growth curves. White star: composition of the mantle at the time of Earth formation (T1); pink stars: compositions at times T2, T3 and present of recycled sediment; blue stars: compositions at times T3 and present of recycled basalts. Mantle evolution from T1 to T2 (black line), with formation of continental crust at T2. From T2 to T3: pink line: evolution with continental crust characteristics and black line: evolution with mantle characteristics. At T3, formation of a basaltic oceanic crust from the mantle and formation of sediments from the continental crust. Sediments are subducted with the oceanic crust, and eclogite is formed. From T3 to Tpresent: pink line: isotopic evolution of recycled sediment; light blue line: isotopic evolution of recycled basaltic oceanic crust. The blue and pink stars at Tpresent show the present-day isotopic composition of the recycled basalt and sediments. (c) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ plot showing Gambier data (green dots) and present-day mixing lines between recycled sediment and basalt (0% to 3% sediment) using different recycling ages (1 Gy, 1.5 Gy & 2 Gy) but similar μ and κ values ($\mu_2' = 22$ & $\kappa_2' = 3.2$ for basaltic crust and $\mu_3 = 10$ & $\kappa_3 = 4.7$ for sediment). (d) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ plot showing the influence of different sedimentary μ_3 values (but with similar κ_3 , set at 4.4) on the slope of the sediment-recycled basalt mixture for a recycling age of 1.5 Gy. Here again Gambier data are shown with green dots. Panels (c) and (d) demonstrate that only one combination of μ , κ and time for the recycled material can reproduce the Gambier data. Same other fields as in Figure 4.

The Pb isotopic system is the most sensitive to changes in parent-daughter ratios (μ ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) and ω ($^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$)) and age of the recycled oceanic material (T_3). In addition, the Pb concentration contrast between the recycled material (basalt + sediment) and the surrounding peridotite is so large that the final result of any recycled crust - peridotite mixture is totally controlled by the Pb isotopic composition of the recycled material. We can take advantage of these characteristics to constrain the parent-daughter ratios and age of the recycled material that fit the Gambier data points in Pb isotopic space. In Figure 6c, we show how different recycling ages influence the location of the calculated mixing array between oceanic basalt + overlying sediments and in Figure 6d, we highlight the influence of different sedimentary μ values on the sediment-basalt mixing line for a given age T . It appears clearly in these two panels that the possible combinations of μ , ω (and as a consequence κ) and T that can reproduce the measured data points for Gambier Island are very few and that the age T_3 of the recycled material can be properly constrained at about 1.5 Gy. The best combinations of μ and κ values for the various steps of isotopic growth in the mantle, in the oceanic basalt, in the continental crust and in the sediment are provided in panel (b) in Figure 7. They all fall within the range of well-accepted values.

Using the age constrained by Pb isotopes, we can calculate the present-day Sr, Nd, and Hf isotopic compositions of recycled basaltic crust and associated sediments. The approach is presented graphically in Figure 7 where the chosen parent-daughter ratios are also listed. These ratios are identical or similar to values previously published (see the caption of Figure 8 for details). The present-day isotopic compositions of the 1.5 Gy oceanic basalt and associated sediments recycled into the mantle are given in Table 2.

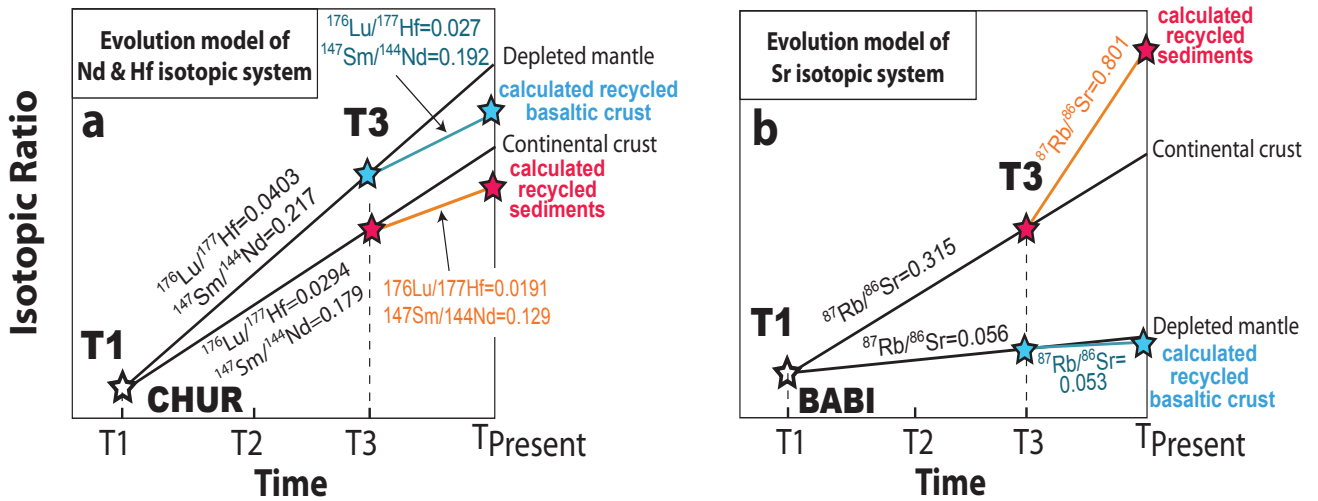


Figure 7: Sketches showing how Nd and Hf (panel a) and Sr (panel b) evolve through time in the recycled sediment and basaltic crust. Initial CHUR and BABI compositions are from Bouvier et al. (2008) and Faure and Mensing (2004). The time-integrated parent/daughter ratios ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$) are shown along the evolution curves. For the depleted mantle, they are calculated as straight lines between the Earth initial ratios and the present-day isotopic ratios ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.513270$, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.283381$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.702819$ (Chauvel et al., 2008; Gale et al., 2013). The parent-daughter ratios for the basaltic crust stage between T3 and T Present are those of Gale et al. (2013). The time-integrated parent/daughter ratios for the crustal evolution between T1 and T3 are straight evolutions between the Earth initial ratios and the present-day average isotopic compositions of continental crust ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512101$ and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.28241$ from Chauvel et al. (2014), and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.720$ from Goldstein (1988). From T3 to T Present we use the values suggested for sediments by Plank (2014). All values are shown along the evolution lines.

Table 2: Parameters used for the isotopic growth and mixing model. Values written in bold are from this study, others are from the literature. Peridotite composition: trace element concentrations estimated at 1/10 NMORB (♣) (Hofmann, 1988); Nd & Hf isotopic ratios (●) from Chauvel et al. (2014); Pb and Sr isotopic ratios (★) from Gale et al. (2013). Oceanic crust: trace element contents (★) from Gale et al. (2013) (Hf: lower bound; Pb content between average value lower bound value). Sediments: trace element contents from GLOSS II (❖) (Plank, 2014). See Figure 6 and text for further explanations.

Table has been removed: data not published

5.2.2. Modeling the isotopic composition of the mantle plume

To model the isotopic compositions of the Gambier lavas, we simply apply the melting and mixing model described in the first part of the discussion and constrained by the olivine compositions and the trace element data (see sketch in Figure S3 and supplementary Table S3). In Figure 8a, we show how the various source components influence the Pb isotopic budget of the magma. Recycled sediment and oceanic basalt have respectively low and high Pb isotopic ratios while the ambient peridotite lies at intermediate values. Formation of the eclogite from a mixture of recycled sediment and basaltic oceanic crust defines the line labeled A where tick marks show the proportion of sediment in the mixture; formation of the pyroxenite by reacting of 50% eclogite derived melt and 50% peridotite as defined in section 5.1.2 is shown with line B where, again, the tick marks correspond to the % of sediment in the first mixture. Finally, line C shows the calculated location of the source that melts to produce the Gambier basalts assuming the proportions of melting and melt participation defined by the REE modeling in section 5.1.2.

What appears clearly in Figures 8a and 8b is that the Pb-Pb mixing lines are totally dominated by the two recycled components, basaltic oceanic crust and its overlying sediment. This is indeed not surprising considering the low trace-element concentrations of the peridotite endmember relative to those of oceanic basaltic crust and sediment (see Table 2). The second important information provided by Figures 8a and 8b (and in supplementary Figure S4 where we show results in a $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram) is that the proportion of sedimentary material in the recycled component is about 1.7% to 2.8%. Since the recycled crust represents only 12% of the source of the magmas, the sedimentary component constitutes only about 0.2% of the Gambier source.

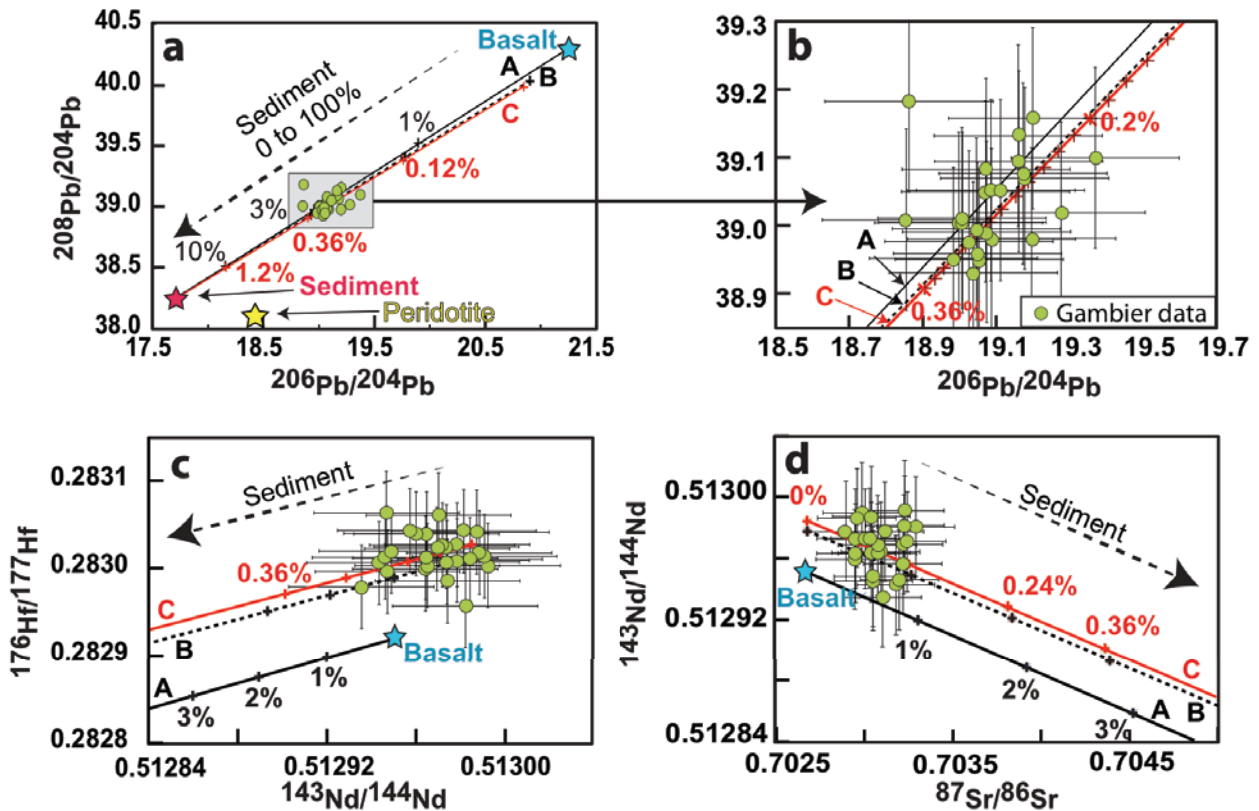


Figure 8: Isotopic diagrams showing how Gambier data compare to the modeled compositions. The green dots correspond to the Gambier data. (a) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ showing the composition of the recycled basalt (blue star), that of the recycled sediment (pink star) and that of the mantle peridotite (yellow star). Their values are provided in Table 2. The dashed arrow shows increasing proportion of sediment in the recycled material. The black line (A) corresponds to the eclogite array between sediment and oceanic basalt with tick marks shown for 1%, 3% and 10% sediment in the mixture; the black dotted line (B) corresponds to the composition of the pyroxenite formed by reaction between eclogite and peridotite; the red line (C) shows the array for the source region formed by mixing pyroxenite and peridotite. The percentage of sediment in the source region is indeed much lower than in the recycled material and % are shown in red along the array. (b) Zoom of the region of panel (a) that is shown as a grey square. Error bars correspond to 2σ on the measured isotopic ratios. The Gambier data points correspond to 0.20% to 0.36% recycled sediment in the source. (c) & (d) $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ versus $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ diagrams showing Gambier data together with the modeled isotopic arrays. Lines A, B and C are similar to those on panels a&b. Here again, the Gambier data points fall on top of the modeled array for the source, with a contribution of recycled sediment in the source between 0% and 0.24%.

The overwhelming influence of the recycled material on the isotopic compositions of the magmas produced by mixing of pyroxenite and peridotite melts is not as large for Sr, Nd and Hf isotopic systems. Figures 8c and 8d show how the mixing arrays between recycled basalt and sediment compare to the final melts produced in the rising plume and how they both

compare with the isotopic measurements. The first important observation is that the recycled component does not buffer the isotopic budget of Sr, Nd and Hf as much as it does for Pb. The second important observation is that the fit between data obtained on the Gambier lavas and the calculated liquids shown with the red curves is remarkable. The percentage of sediment that corresponds to the location of the data points along the recycled-crust mixing array is ~0.2% and it is basically identical to the value calculated using Pb isotopes.

In summary, the pyroxenite-peridotite model that we quantify using the olivine trace-element data and the REE data measured on the lavas, provides modeled Pb, Sr, Nd and Hf isotopic values that are entirely consistent with the isotopic compositions measured for the Gambier basalts. We are therefore quite confident that the plume source of Gambier basalts contains a mixture of peridotite and pyroxenite that derived from eclogite formed from 1.5 Gy old recycled sediment and basalt with a contribution of only about 0.2% of sediment.

5.3. Towards a better understanding of the HIMU component

Gambier lavas share several trace element features with typical HIMU oceanic island basalts such as those from Tubuai, Mangaia, Rurutu or St Helena. For example, they have high Ce/Pb ratios (29–36) similar to values reported for those typical HIMU islands (Vidal et al., 1989; Woodhead, 1996; Willbold and Stracke, 2006) and much higher than the average value known for mid-ocean ridge basalts (Ce/Pb ~25 (Hofmann et al., 1986)). They are also characterized by systematic positive Nb-Ta anomalies (see Figure 2), a feature already highlighted by previous workers for the HIMU islands (Chauvel et al., 1992; Vidal, 1992). This translate into low Th/Nb ratios of basalts from Gambier archipelago (0.06–0.07), which are similar to those in HIMU islands (Th/Nb = 0.07 (Woodhead, 1996)) and higher than in N-MORB (Th/Nb = 0.05 (Woodhead, 1996)). However, the Pb isotopic composition of Gambier

lavas does not resemble that of typical HIMU islands (see Figure 4) with much more subdued ratios. This significant difference raises questions about a possible similar origin in the mantle.

Here we argue that the isotopic difference between the source of Gambier lavas and that of typical HIMU islands is due to the difference in age of the recycled material. The age of the recycled component in the Gambier plume is estimated at ~1.5 Gy in our model and corresponds to the time when the oceanic crust was subducted and transformed into eclogite. In contrast, the very high lead isotopic ratios of typical HIMU islands require the involvement of oceanic crust recycled into the mantle about 2 Gy ago (Chauvel et al., 1992; Woodhead, 1996). Chauvel et al. (1992) suggested that this old recycled oceanic crust acquired a high Ce/Pb ratio as well as elevated μ and ω values through Pb loss due to the combined effects of hydrothermal alteration at the oceanic ridge that allows formation of sulfides, and dehydration and destabilization of these phases during subduction. In our study we used for the recycled oceanic basalt the same μ_1 , κ_1 , μ_2' and κ_2' as Chauvel et al. (1992) and we also decreased the Pb concentration of the recycled basaltic component from 0.57 ppm, the value recommended by (Gale et al., 2013) for average MORB, to 0.35 ppm. The only difference between the two calculations is the age of the recycled material. With a recycling time of 1.5 Gy, the recycled MORB has far less radiogenic lead isotopes (Figure 6). Vidal (1992) already argued that oceanic crust recycled in the mantle not long ago could not have high Pb isotope ratios, because of the lack of time to develop highly radiogenic signatures. Our new data and our calculated model clearly show that it is the case for the Gambier lavas. What Figure 8a also shows is that the mixing array between recycled basalt and recycled sediment completely dominates the lava Pb isotopic composition. The peridotite that contributes to most of the melt (88%) has basically no impact on the Pb isotopic composition of the lavas. In contrast, the proportion of sediment recycled into the mantle with the oceanic basalt has major impact

on the melt isotopic composition. In Gambier, with only about 0.2% sediment in the source region, the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio decreases from 20.8 if none were present, to ~19.2, the value measured in the lavas. However, the presence of this tiny amount of sedimentary material has basically close to no impact on the Sr, Nd and Hf isotopic systems (see Figure 8) and mass balance calculations show that its presence is also not sufficient to change trace element ratios such as Ce/Pb or Th/Nb, that remain proxies for the presence of recycled oceanic basalt.

Similar Pb isotopic compositions and elevated Ce/Pb or Th/Nb ratios have been reported for few other ocean island basalts in the world: Ua Pou, Motane, Fatu Hiva and Tahuata in the Marquesas Archipelago (Legendre et al., 2005; Chauvel et al., 2012) and Azores, Cape Verde and Canary Islands in the Atlantic (Thirlwall, 1997; Simonsen et al., 2000; Holm et al., 2006) (see Figure 4). All these islands may share sources similar to the Gambier source. Due to the more recent recycling age of the oceanic crust involved in their source, all these islands could be considered as 'young HIMU' islands.

6. Conclusions

Our geochemical study of Gambier Island basalts has several implications for the large-scale evolution of the Pitcairn-Gambier plume source. The olivine analyses demonstrate that the source of Gambier basalts contains two types of materials, peridotite and pyroxenite. Both materials melt in different conditions and our REE modeling suggests that the pyroxenitic component melts intensively while the peridotitic component does not. It also allows us to estimate the proportion of recycled material in the source of Gambier basalts at about 10%, a value lower than estimates given for Hawaii (15-20%). Similarly, the temperature of the Gambier source (~1450°C) is significantly lower than that of Hawaii. Based on the Pb isotopic array we estimate at about 1.5 Gy the age of the recycled material. Sediments represent less

than 3% of the recycled material, which in turn, corresponds to about 0.2% of sediment in the plume source.

More generally, the similarities between the Gambier basalts and ‘typical’ HIMU islands in terms of key trace element ratios such as Nb/La and Ce/Pb and in terms of isotopic characteristics suggest that they share a common origin but the lower Pb isotopic ratios of Gambier basalts suggest a much more recent increase of U/Pb and Th/Pb ratios. Such features are consistent with the 1.5 Gy recycling model age of the Gambier source. Because of this young recycling age, the Gambier source can be considered as a “young HIMU” source.

7. Acknowledgments

We thank S. Bureau and S. Campillot for their help in the clean lab and V. Magnin for its help with Microprobe analyses. This study was supported by People and finance from ANR (Grant ANR-10-BLAN-0603M&Ms — Mantle Melting — Measurements, Models, Mechanisms).

8. References

- Bardintzeff, J.-M., Demange, J., Gachon, A., 1986. Petrology of the volcanic bedrock of Mururoa atoll (Tuamotu Archipelago, French Polynesia). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 28: 55-83.
- Bardintzeff, J.M., Leyrit, H., Guillou, H., Guille, G., Bonin, B., Giret, A., Brousse, R., 1994. Transition between tholeiitic and alkali basalts: Petrographical and geochemical evidence from Fangataufa, Pacific Ocean, and Kerguelen, Indian Ocean. *Geochemical Journal*, 28: 489-515.
- Batanova, V.G., Sobolev, A.V., 2013. A New Analytical Protocol for Ultra High Precision EPMA of Olivine. *Mineralogical Magazine*, 77: 667.

- Binard, N., Hékinian, R., Stoffers, P., 1992. Morphostructural study and type of volcanism of submarine volcanoes over the Pitcairn hot spot in the South Pacific. *Tectonophysics*, 206: 245-264.
- Bouvier, A., Vervoort, J.D., 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: 48-57.
- Brousse, R., Guille, G., 1974a. Géologie et pétrologie des îles Gambier. *Cahiers du Pacifique*, 18: 159-244.
- Brousse, R., Guille, G., 1974b. Réseau de dykes aux îles Gambier. *Cahiers du Pacifique*, 18: 253-264.
- Caroff, M., 1992. Géochimie et pétrologie des roches volcaniques des forages d'Eiao et de Mururoa (Polynésie française): approche des processus de genèse et d'évolution des magmas basaltiques en contexte intraplaque océanique. Ph. D. Thesis, UBO, Brest.
- Caroff, M., Maury, R., Guille, G., Bellon, H., Cotten, J., 1993. Les basaltes de l'Archipel des Gambier (Polynésie française) = Basalts from the Gambier Archipelago (French Polynesia). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 317: 359-366.
- Chauvel, C., Blichert-Toft, J., 2001. A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 190: 137-151.
- Chauvel, C., Bureau, S., Poggi, C., 2011. Comprehensive Chemical and Isotopic Analyses of Basalt and Sediment Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35: 125-143.
- Chauvel, C., Garçon, M., Bureau, S., Besnault, A., Jahn, B.-m., Ding, Z., 2014. Constraints from loess on the Hf–Nd isotopic composition of the upper continental crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 388: 48-58.
- Chauvel, C., Hofmann, A.W., Vidal, P., 1992. HIMU-EM: The French Polynesian connection. *Earth and Planetary Science Letters*, 110: 99-119.
- Chauvel, C., Lewin, E., Carpentier, M., Arndt, N.T., Marini, J.-C., 2008. Role of recycled oceanic basalt and sediment in generating the Hf–Nd mantle array. *Nature Geosci*, 1: 64-67.
- Chauvel, C., Maury, R.C., Blais, S., Lewin, E., Guillou, H., Guille, G., Rossi, P., Gutscher, M.-A., 2012. The size of plume heterogeneities constrained by Marquesas isotopic stripes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13: Q07005.
- Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R.C., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M., Brousse, R., 1995. Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in

- subaerially exposed basalts: evidence from French Polynesia. *Chemical Geology*, 119: 115-138.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth and Planetary Science Letters*, 298: 1-13.
- Dasgupta, R., Jackson, M.G., Lee, C.-T.A., 2010. Major element chemistry of ocean island basalts — Conditions of mantle melting and heterogeneity of mantle source. *Earth and Planetary Science Letters*, 289: 377-392.
- Davies, G.F., 1988. Role of the lithosphere in mantle convection. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 93: 10451-10466.
- Dhuime, B., Hawkesworth, C.J., Cawood, P.A., Storey, C.D., 2012. A Change in the Geodynamics of Continental Growth 3 Billion Years Ago. *Science*, 335: 1334-1336.
- Dostal, J., Cousens, B., Dupuy, C., 1998. The incompatible element characteristics of an ancient subducted sedimentary component in ocean island basalts from French Polynesia. *Journal of Petrology*, 39: 937-952.
- Dudoignon, P., Meunier, A., Beaufort, D., Gachon, A., Buigues, D., 1989. Hydrothermal alteration at Mururoa Atoll (French Polynesia). *Chemical Geology*, 76: 385-401.
- Duncan, R.A., McDougall, I., 1976. Linear volcanism in French Polynesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1: 197-227.
- Duncan, R.A., McDougall, I., Carter, R.M., Coombs, D.S., 1974. Pitcairn Island another Pacific hot spot? *Nature*, 251: 679-682.
- Dupuy, C., Vidal, P., Maury, R., Guille, G., 1993. Basalts from Mururoa, Fangataufa and Gambier islands (French Polynesia): Geochemical dependence on the age of the lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 117: 89-100.
- Eggins, S.M., 1992. Petrogenesis of Hawaiian tholeiites: 1, phase equilibria constraints. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 110: 387-397.
- Eisele, J., Sharma, M., Galer, S.J.G., Blichert-Toft, J., Devey, C.W., Hofmann, A.W., 2002. The role of sediment recycling in EM-1 inferred from Os, Pb, Hf, Nd, Sr isotope and trace element systematics of the Pitcairn hotspot. *Earth and Planetary Science Letters*, 196: 197-212.
- Faure, G., Mensing, T.M., 2004. *Isotopes: Principles and Applications*, 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc, 928 pp.
- Feraud, G., Kaneoka, I., Allègre, C.J., 1980. K/Ar ages and stress pattern in the Azores: Geodynamic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 46: 275-286.

- Gale, A., Dalton, C.A., Langmuir, C.H., Su, Y., Schilling, J.-G., 2013. The mean composition of ocean ridge basalts: MEAN MORB. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14: 489-518.
- Galer, S.J.G., 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.
- Gillot, P.-Y., Cornette, Y., Guille, G., 1992. Age (K-Ar) et conditions d'édification du soubassement volcanique de l'atoll de Mururoa (Pacifique Sud). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 314: 393-399.
- Goldstein, S.L., 1988. Decoupled evolution of Nd and Sr isotopes in the continental crust and the mantle. *Nature*, 336: 733-738.
- Gu, Y.J., Dziewonski, A.M., Su, W., Ekström, G., 2001. Models of the mantle shear velocity and discontinuities in the pattern of lateral heterogeneities. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 106: 11169-11199.
- Guillou, H., Gillot, P.Y., Guille, G., 1994. Age (K-Ar) et position des îles Gambier dans l'alignement du point chaud de Pitcairn (Pacifique Sud). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 318: 335-641.
- Guillou, H., Guille, G., Brousse, R., Bardintzeff, J.M., 1990. Evolution de basaltes tholeiitiques vers des basaltes alcalins dans le substratum volcanique de Fangataufa (Polynésie française). Evolution of tholeiitic basalts towards alkali basalts in the volcanic substratum of Fangataufa, French Polynesia. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 6: 537-549.
- Guy, C., Daux, V., Schott, J., 1999. Behaviour of rare earth elements during seawater/basalt interactions in the Mururoa Massif. *Chemical Geology*, 158: 21-35.
- Harrison, W.J., 1981. Partitioning REE between minerals and coexisting melts during partial melting of a garnet lherzolite. *American Mineralogist*, 66: 242-259.
- Hekinian, R., Cheminée, J.L., Dubois, J., Stoffers, P., Scott, S., Guivel, C., Garbe-Schönberg, D., Devey, C., Bourdon, B., Lackschewitz, K., McMurtry, G., Le Drezen, E., 2003. The Pitcairn hotspot in the South Pacific: distribution and composition of submarine volcanic sequences. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 121: 219-245.
- Hémond, C., Devey, C.W., Chauvel, C., 1994. Source compositions and melting processes in the Society and Austral plumes (South Pacific Ocean): Element and isotope (Sr, Nd, Pb, Th) geochemistry. *Chemical Geology*, 115: 7-45.

- Herzberg, C., 2006. Petrology and thermal structure of the Hawaiian plume from Mauna Kea volcano. *Nature*, 444: 605-609.
- Herzberg, C., Gazel, E., 2009b. Petrological evidence for secular cooling in mantle plumes. *Nature*, 458: 619-622.
- Herzberg, C., O'Hara, M.J., 2002. Plume-Associated Ultramafic Magmas of Phanerozoic Age. *Journal of Petrology*, 43: 1857-1883.
- Hirschmann, M.M., Kogiso, T., Baker, M.B., Stolper, E.M., 2003. Alkalic magmas generated by partial melting of garnet pyroxenite. *Geology*, 31: 481-484.
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90: 297-314.
- Hofmann, A.W., 1997. Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. *Nature*, 385: 219-229.
- Hofmann, A.W., Jochum, K.P., Seufert, M., White, W.M., 1986. Nb and Pb in oceanic basalts: new constraints on mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 79: 33-45.
- Holm, P.M., Wilson, J.R., Christensen, B.P., Hansen, L., Hansen, S.L., Hein, K.M., Mortensen, A.K., Pedersen, R., Plesner, S., Runge, M.K., 2006. Sampling the Cape Verde Mantle Plume: Evolution of Melt Compositions on Santo Antão, Cape Verde Islands. *Journal of Petrology*, 47: 145-189.
- Jarosevich, E.J., Nelen, J.A., Norberd, J.A., 1980. Reference Sample for Electron Microprobe Analysis. *Geostandards Newsletter*, 4: 43.
- Johnson, K.T.M., 1998. Experimental determination of partition coefficients for rare earth and high-field-strength elements between clinopyroxene, garnet, and basaltic melt at high pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 133: 60-68.
- Katz, R.F., Spiegelman, M., Langmuir, C.H., 2003. A new parameterization of hydrous mantle melting: PARAMETERIZATION OF WET MELTING. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4.
- Kay, R.W., Gast, P.W., 1973. The Rare Earth Content and Origin of Alkali-Rich Basalts. *The Journal of Geology*, 81: 653-682.
- Kogiso, T., 2004. High-pressure Partial Melting of Mafic Lithologies in the Mantle. *Journal of Petrology*, 45: 2407-2422.
- Kogiso, T., Hirose, K., Takahashi, E., 1998. Melting experiments on homogeneous mixtures of peridotite and basalt: application to the genesis of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 162: 45-61.

- Kogiso, T., Hirschmann, M.M., Frost, D.J., 2003. High-pressure partial melting of garnet pyroxenite: possible mafic lithologies in the source of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 216: 603-617.
- Lassiter, J.C., Blichert-Toft, J., Hauri, E.H., Barszczus, H.G., 2003. Isotope and trace element variations in lavas from Raivavae and Rapa, Cook–Austral islands: constraints on the nature of HIMU- and EM-mantle and the origin of mid-plate volcanism in French Polynesia. *Chemical Geology*, 202: 115-138.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Rocks, I.S.o.t.S.o.I., 1986. A Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram. *Journal of Petrology*, 27: 745-750.
- Legendre, C., Maury, R.C., Caroff, M., Guillou, H., Cotten, J., Chauvel, C., Bollinger, C., HÉmond, C., Guille, G., Blais, S., Rossi, P., Savanier, D., 2005. Origin of Exceptionally Abundant Phonolites on Ua Pou Island (Marquesas, French Polynesia): Partial Melting of Basanites Followed by Crustal Contamination. *Journal of Petrology*, 46: 1925-1962.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120: 223-253.
- Morgan, W.J., 1972. Plate Motions and Deep Mantle Convection. *Geological Society of America Memoirs*, 132: 7-22.
- Palacz, Z.A., Saunder, A.D., 1986. Coupled trace element and isotope enrichment in the Cook-Austral-Samoa Islands, Southwest Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 79: 270-280.
- Plank, T., 2014. 4.17 - The Chemical Composition of Subducting Sediments. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 607-629.
- Pujol, M., Marty, B., Burgess, R., Turner, G., Philippot, P., 2013. Argon isotopic composition of Archaean atmosphere probes early Earth geodynamics. *Nature*, 498: 87-90.
- Romanowicz, B., Gung, Y., 2002. Superplumes from the Core-Mantle Boundary to the Lithosphere: Implications for Heat Flux. *Science*, 296: 513-516.
- Salters, V.J.M., Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5.
- Schiano, P., Dupré, B., Lewin, E., 1993. Application of element concentration variability to the study of basalt alteration (Fangataufa atoll, French Polynesia). *Chemical Geology*, 104: 99-124.

- Shimizu, N., Kushiro, I., 1975. The partitioning of rare earth elements between garnet and liquid at high pressures: Preliminary experiments. *Geophysical Research Letters*, 2: 413-416.
- Simonsen, S.L., Neumann, E.R., Seim, K., 2000. Sr–Nd–Pb isotope and trace-element geochemistry evidence for a young HIMU source and assimilation at Tenerife (Canary Island). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 103: 299-312.
- Sleep, N.H., 1990. Hotspots and mantle plumes: Some phenomenology. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 95: 6715-6736.
- Sobolev, A.V., 1996. Melt Inclusions in Minerals as a Source of Principle Petrological Information. *petrology*, 4: 209-220.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Kuzmin, D.V., Yaxley, G.M., Arndt, N.T., Chung, S.-L., Danyushevsky, L.V., Elliott, T., Frey, F.A., Garcia, M.O., Gurenko, A.A., Kamenetsky, V.S., Kerr, A.C., Krivolutsкая, N.A., Matvienkov, V.V., Nikogosian, I.K., Rocholl, A., Sigurdsson, I.A., Sushchevskaya, N.M., Teklay, M., 2007. The Amount of Recycled Crust in Sources of Mantle-Derived Melts. *Science*, 316: 412-417.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Nikogosian, I.K., 2000. Recycled oceanic crust observed in 'ghost plagioclase' within the source of Mauna Loa lavas. *Nature*, 404: 986-990.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Sobolev, S.V., Nikogosian, I.K., 2005. An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. *Nature*, 434: 590-597.
- Thirlwall, M.F., 1997. Pb isotopic and elemental evidence for OIB derivation from young HIMU mantle. *Chemical Geology*, 139: 51-74.
- Vidal, P., 1992. Mantle: More HIMU in the future? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 4295-4299.
- Vidal, P., Rocaboy, A., Dupuy, C., 1989. Composition du manteau: le réservoir HIMU. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 308: 635-639.
- Weaver, B.L., 1991. The origin of ocean island basalt end-member compositions: trace element and isotopic constraints. *Earth and Planetary Science Letters*, 104: 381-397.
- Weis, D., Garcia, M.O., Rhodes, J.M., Jellinek, M., Scoates, J.S., 2011. Role of the deep mantle in generating the compositional asymmetry of the Hawaiian mantle plume. *Nature Geoscience*, 4: 831-838.
- White, W.M., Albarède, F., Télouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 167: 257-270.

- White, W.M., Duncan, R.A., 1996. Geochemistry and geochronology of the Society Islands: New evidence for deep mantle recycling, *Earth Processes: Reading the Isotopic Code*. Geophys. Monogr. Ser. AGU, Washington, DC, pp. 183-206.
- Willbold, M., Stracke, A., 2006. Trace element composition of mantle end-members: Implications for recycling of oceanic and upper and lower continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7.
- Woodhead, J.D., 1996. Extreme HIMU in an oceanic setting: the geochemistry of Mangaia Island (Polynesia), and temporal evolution of the Cook—Austral hotspot. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 72: 1-19.
- Woodhead, J.D., Devey, C.W., 1993. Geochemistry of the Pitcairn seamounts, I: source character and temporal trends. *Earth and Planetary Science Letters*, 116: 81-99.
- Zindler, A., Hart, S., 1986. Chemical Geodynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14: 493-571.

9. Supplementary material

Supplementary Figures:

Figure S1:

$(La/Sm)_N$ versus $(Dy/Yb)_N$ diagram. No correlation is observed between the two element ratios. Primitive mantle normalizing values from McDonough and Sun (1995).

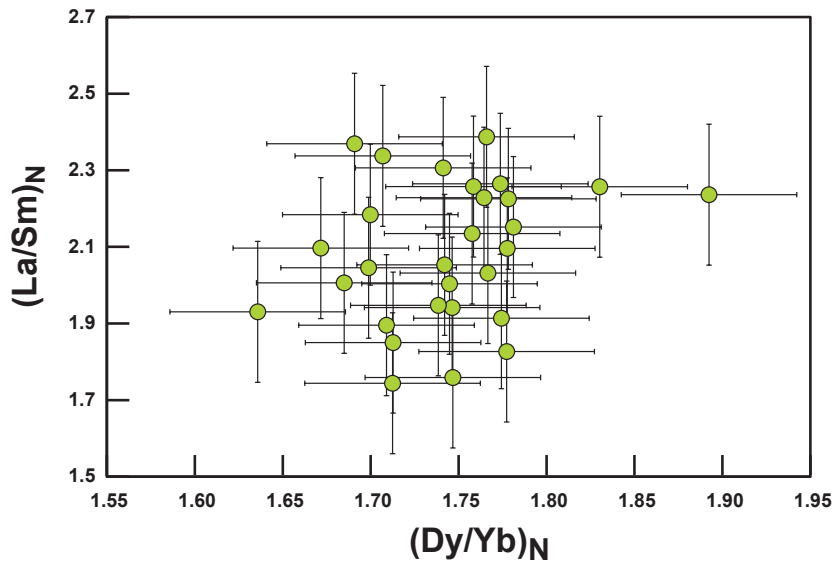


Figure S2:

100Mn/Fe vs. 100Ni/Mg diagram. Element concentrations are in ppm. The green dots correspond to the Gambier data. Peridotite and pyroxenite fields are shown with dotted line circles. Hawaii, Iceland, and MORB olivine analyses are also shown for comparison (Sobolev et al., 2007). They are composition of average Mg-rich olivine phenocrysts and equilibrium olivine from peridotite- and pyroxenite-derived melts. The Gambier data overlap with the Hawaiian field and fall between the peridotitic and pyroxenitic fields.

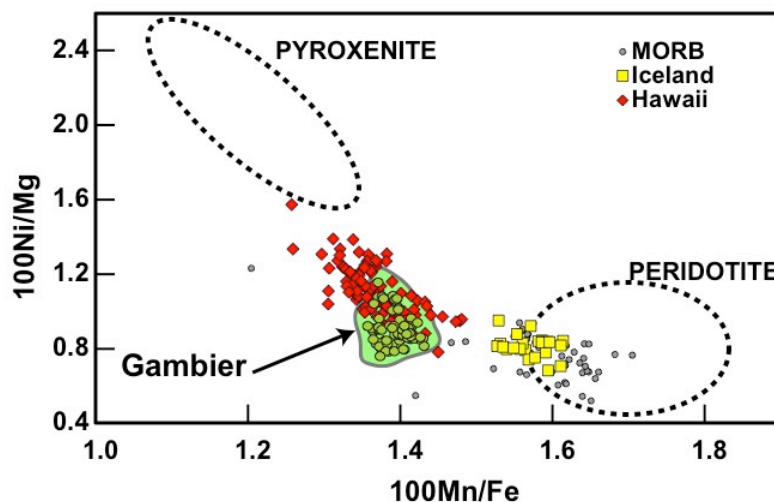


Figure S3:

Sketch of the five stages used in the REE modeling modified from Sobolev et al. (2007): (a) formation of an eclogite derived from recycled oceanic crust (recycled basalt + sediment), this eclogite is incorporated in the ascending plume, (b) the eclogite melts and reacts with the surrounding peridotite to form a pyroxenite, (c) the pyroxenite starts to melt, (d) both pyroxenite and peridotite melt, (e) olivine crystallizes from the primary peridotitic and pyroxenitic melts.

Green, peridotite; red, recycled oceanic crust (eclogite); black dots, melts; yellow, pyroxenite; pink, refractory restite after melting of the eclogite, brown, lithosphere; orange box, magma chamber; green hexagons, olivine crystallizing from primitive melts.

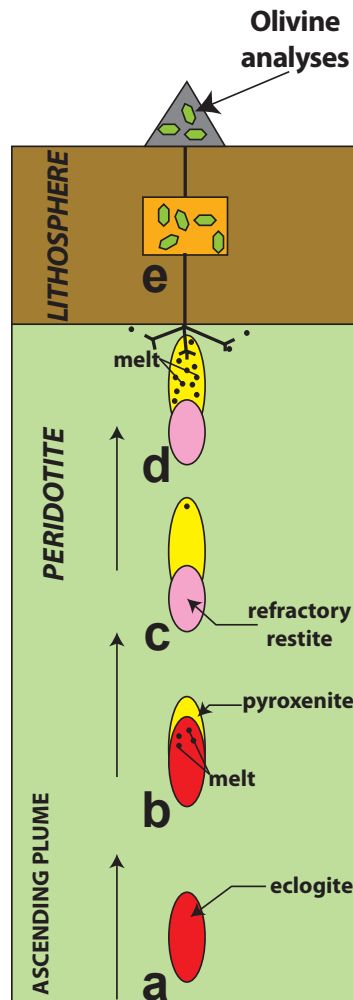
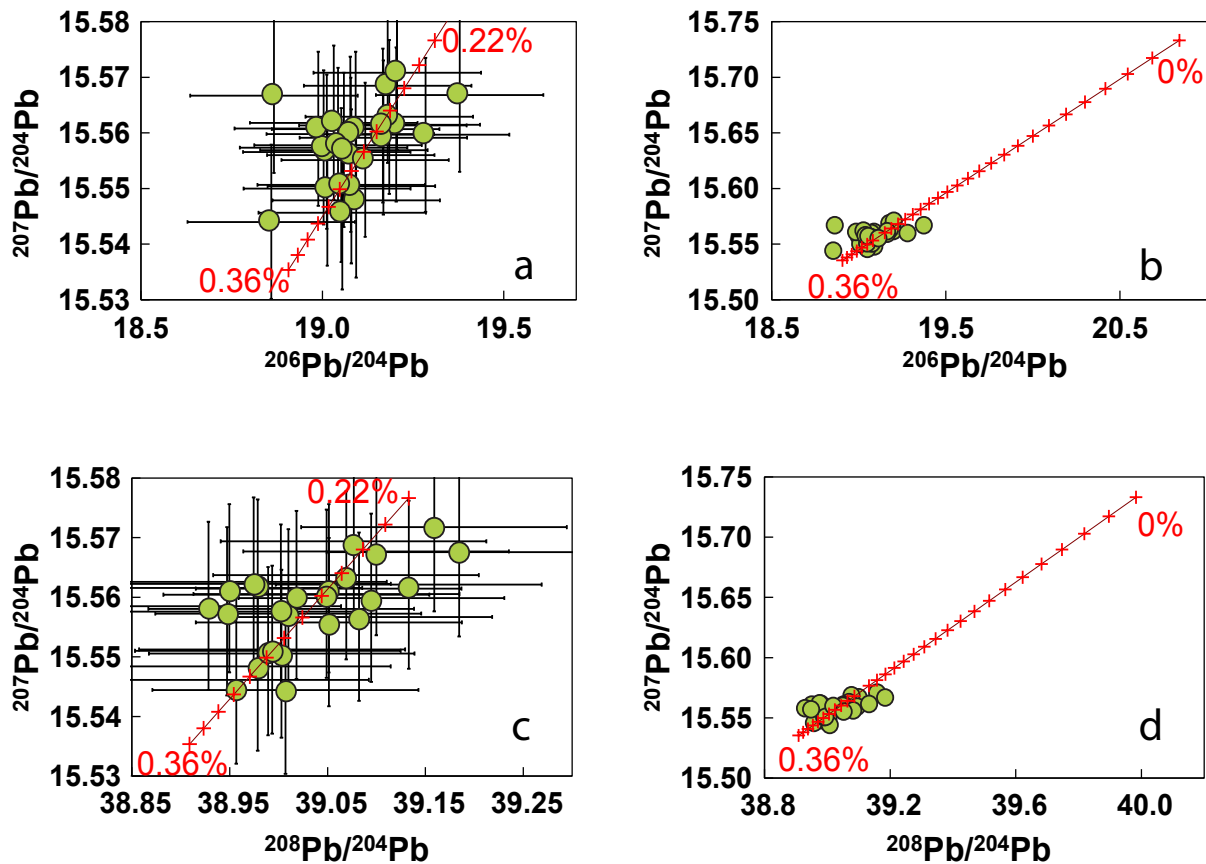


Figure S4:

Result of the isotopic model shown in $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ spaces. The red lines and crosses show the same mixing array as line C in Figure 8 and numbers refer to the percentage of sediment in the source. Gambier data points shown as green dots fall between 0.22% and 0.36%. Panel (a) is a zoom of panel (b) and panel (c) a zoom of panel (d). 2σ errors on the measurements are shown by large black crosses.



Supplementary Tables:

Table S1:

Major and trace element analyses for Gambier samples. Major elements are given in wt% and trace elements in ppm. Ages are from Guillou et al. (1994).

* : major elements from Caroff (1992)

** : major elements from Caroff et al. (1993)

Table has been removed: data not published

Table S2:

Olivine core composition of Gambier samples. Results are given in wt% and ppm. X_{pxNi} : proportion of pyroxenitic melt in primitive magma calculated from Ni content in olivine (equation from Sobolev et al. (2005)). X_{pxMn} : proportion of pyroxenitic melt in primitive magma calculated from Ni content in olivine (equation from Sobolev et al. (2008)).

Table has been removed: data not published

Table S3:

Parameters used in the REE modeling. Step 1: composition of basaltic crust is from Sobolev (1996); sediment composition is GLOSSII (Plank, 2014); partition coefficients for eclogite are from Sobolev et al. (2000); starting and melting modes for eclogite are from Sobolev et al. (2000). Step 2: depleted mantle composition is from Salters and Stracke (2004); primitive mantle composition is from Hofmann (1988). Step 3: partition coefficients for pyroxenite and peridotite and starting and melting modes for peridotite are from Salters and Stracke (2004); starting mode for pyroxenite is from Sobolev et al. (2005); melting mode for pyroxenite is from this study.

Results for mixing calculations between either 25% or 30% melting of the pyroxenite and variable melting proportions of the peridotite are provided separately. In order to compare with the trace element contents of the Gambier lavas, pyroxenite and peridotite melts need to be mixed in the proportions constrained by the olivine compositions, 57% pyroxenite melt and 43% peridotite melt. These are the values listed in the two tables. As a comparison, the average composition of Gambier lavas for La, Ce, Nd, Sm, Dy, Er and Yb are given together with their standard deviation (2σ).

Table has been removed: data not published

Supplementary material references:

- Caroff, M., 1992. Géochimie et pétrologie des roches volcaniques des forages d'Eiao et de Mururoa (Polynésie française): approche des processus de genèse et d'évolution des magmas basaltiques en contexte intraplaque océanique. Ph. D. Thesis, UBO, Brest.
- Caroff, M., Maury, R., Guille, G., Bellon, H., Cotten, J., 1993. Les basaltes de l'Archipel des Gambier (Polynésie française) = Basalts from the Gambier Archipelago (French Polynesia). C. R. Acad. Sci. Paris, 317: 359-366.
- Guillou, H., Gillot, P.Y., Guille, G., 1994. Age (K-Ar) et position des îles Gambier dans l'alignement du point chaud de Pitcairn (Pacifique Sud). C. R. Acad. Sci. Paris, 318: 335-641.
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. Earth and Planetary Science Letters, 90: 297-314.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The Composition of the Earth. Chemical Geology, 120: 223-253.
- Plank, T., 2014. 4.17 - The Chemical Composition of Subducting Sediments. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry (Second Edition). Elsevier, Oxford, pp. 607-629.
- Salters, V.J.M., Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 5.
- Sobolev, A.V., 1996. Melt Inclusions in Minerals as a Source of Principle Petrological Information. *petrology*, 4: 209-220.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Brüggmann, G., Batanova, V.G., Kuzmin, D.V., 2008. A Quantitative Link Between Recycling and Osmium Isotopes. *Science*, 321: 536-536.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Kuzmin, D.V., Yaxley, G.M., Arndt, N.T., Chung, S.-L., Danyushevsky, L.V., Elliott, T., Frey, F.A., Garcia, M.O., Gurenko, A.A., Kamenetsky, V.S., Kerr, A.C., Krivolutskaya, N.A., Matvienkov, V.V., Nikogosian, I.K., Rocholl, A., Sigurdsson, I.A., Sushchevskaya, N.M., Teklay, M., 2007. The Amount of Recycled Crust in Sources of Mantle-Derived Melts. *Science*, 316: 412-417.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Nikogosian, I.K., 2000. Recycled oceanic crust observed in 'ghost plagioclase' within the source of Mauna Loa lavas. *Nature*, 404: 986-990.

Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Sobolev, S.V., Nikogosian, I.K., 2005. An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. *Nature*, 434: 590-597.

Chapitre 4

*Le composant EMI revisité
à travers
l'évolution isotopique de
l'alignement de Pitcairn-Gambier*



Le manuscrit suivant se propose de décrire l’évolution de la source de l’alignement de Pitcairn-Gambier aux travers de données isotopiques en Pb, Sr, Nd et Hf. La première partie de la discussion s’attarde sur les îles de Mururoa, Fangataufa et Gambier ; puis dans un deuxième temps l’étude se focalise sur l’île et les monts sous-marins de Pitcairn, représentants typiques des îles EMI. A travers plusieurs modèles accompagnés de données isotopiques du soufre, le composant EMI est alors redéfini.

*Enriched-Mantle I (EMI) source revisited: A tale from Archean cherts
(to be submitted)*

Abstract

| | |
|---|------------|
| 1. Introduction | 141 |
| 2. Sampling Strategy | 143 |
| 3. Analytical methods | 144 |
| 3.1. Radiogenic isotopes | 144 |
| 3.2. Sulfur isotopes | 145 |
| 4. Results | 147 |
| 4.1. Radiogenic Isotopes | 147 |
| 4.2. Sulfur isotopes: | 150 |
| 5. Discussion | 151 |
| 5.1. How many components mix to produce the observed isotopic variability? | 151 |
| 5.1.1. The case of the three oldest islands, Mururoa, Fangataufa and Gambier..... | 151 |
| 5.1.2. In search of the mysterious Pitcairn component..... | 154 |
| 5.2. Age of the Pitcairn ‘best component’ | 156 |
| 5.3. Nature of the Pitcairn “best-fit” component..... | 163 |
| 5.3.1. Testing preexisting hypotheses for EMI component..... | 163 |
| 5.3.2. EMI, the unexpected Archean cherts..... | 165 |
| 5.3.3. Further constraints from sulfur isotopes | 166 |
| 5.4. How does this all fit with the Polynesian superplume? | 168 |
| 6. Conclusion..... | 170 |
| 7. Acknowledgments | 171 |
| 8. References..... | 171 |
| 9. Supplementary Files..... | 180 |

Enriched-Mantle I (EMI) source revisited:

A tale from Archean cherts

(to be submitted)

Hélène Delavault^a, Catherine Chauvel^a, Emilie Thomassot^b.

^a ISTERre, UMR 5275, CNRS, Université Grenoble 1, BP 53, FR-38041
Grenoble CEDEX 09, France

^b Centre de Recherches Pétrologiques et Géochimiques, 15 rue Notre Dame de
pauvres, BP 20, Vandoeuvre-les-Nancy, France

Note: Figures are inserted into the text to facilitate the reading

Abstract

The presence of ancient recycled material in mantle plume sources is widely suggested to explain the isotopic variability of Oceanic Island Basalts (OIB). Given their diversity of origin, these recycled materials acquire, with time, very distinct and different isotopic compositions that could not be produced by simple processes occurring within the mantle. While the HIMU extreme signature is normally explained by oceanic crust recycling, the EM (I&II) characteristics are still not well understood, and the origin of the EMI signature remains the most controversial.

In this study, we report new isotopic data acquired on basalts from several islands of the Pitcairn-Gambier chain in Polynesia, an alignment known for its EMI-type isotopic characteristics. Pb, Sr, Nd, and Hf isotopes display a systematic temporal evolution, from young HIMU-type material in the oldest edifices to clear EMI-type compositions in the youngest volcanoes. While the compositions of the basalts from the older islands, i.e. Mururoa, Fangataufa and Gambier, require the presence of a young recycled oceanic crust (around 1.5 Gy), the situation changes dramatically for the younger volcanic products in Pitcairn Island and Pitcairn seamounts. Our mixing model requires the presence in their source of a much older material that is very depleted in most trace elements (Rb, U, Th, Pb, Lu, Hf, Sm and Nd) but relatively less deficient in Sr. This material also has unradiogenic Nd and Hf isotopes, moderate Sr isotopes, low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ associated with elevated $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios, and it formed about 2.5 Gy ago. The most obvious material that was common in the early Earth and had such characteristics is Archean chert containing minor amounts of Sr-Ba-rich sulfates (barite). The presence of such material in the source of Pitcairn basalts is also strongly supported by our new sulfur isotopic measurements performed on sulfides present in olivine and in the matrix of the Pitcairn seamount basalts. These sulfides all show Mass Independent Fractionation (MIF) with negative $\Delta^{33}\text{S}$ values down to -0.79

associated to negative $\delta^{34}\text{S}$ ranging between -6.2 and -2.3, a common feature for Archean sediments. We therefore suggest that the peculiar isotopic signature of EMI-type Ocean Island Basalts originates from recycling of Archean cherts in the mantle. This is the case of Pitcairn Island and Pitcairn seamounts and most probably also that of Walvis Ridge basalts and potentially Kerguelen Archipelago volcanics.

1. Introduction

It is generally agreed that Oceanic Island Basalts (OIB) sample some recent or ancient material recycled into the mantle (Hofmann and White, 1982; Weaver, 1991). Depending on the nature of the recycled material, the trace element contents vary and, with time, they lead to distinct radiogenic isotopic compositions. Whereas the extreme HIMU isotopic compositions are commonly explained by ancient recycling of oceanic basalts, those of EMI & EMII-type lavas are still not well understood and the origin of the EMI signature is probably the most unclear.

OIB are isotopically diverse (Zindler and Hart, 1986) and it is particularly true for the Polynesian island chains that sample some of the most extreme isotopic compositions known among ocean island basalts (Chauvel et al., 1992; Woodhead and Devey, 1993; Hémond et al., 1994; Lassiter et al., 2003). For example, Mangaia and Tubuai Islands in the Cook-Austral chain are characterized by extreme HIMU-type compositions, whereas basalts from both Society and Marquesas island chains have strong EMII flavors and Pitcairn Island and Pitcairn Seamounts have clear EMI-type isotopic signatures. A majority of studies that focused on understanding the origin of both HIMU and EMII signatures have suggested that the HIMU flavor originates in old oceanic basaltic crust recycled into the mantle (Hofmann and White, 1982; Chauvel et al., 1992; Woodhead, 1996; Hanyu et al., 2011) and that the

EMII signature finds its origin in sedimentary material or metasomatised lithosphere also recycled into the mantle (Farley et al., 1992; Workman et al., 2004). Recently Cabral et al. (2013) used sulfur isotopes to show that Archean material was recycled in the source of Mangaia basalts, the archetype of HIMU signatures in Polynesia. This was evidenced by the existence of negative MIF in the analyzed sulfides. Thus the occurrence of MIF in OIB can be used to track the presence of recycled Archean material in their source. In contrast, the origin of the EMI signature remains more controversial. A number of possible origins have been suggested: recycled oceanic crust with pelagic sediment (Woodhead and McCulloch, 1989; Eisele et al., 2002), delaminated subcontinental lithospheric mantle (McKenzie and O'Nions, 1983) or delaminated lower continental crust (Borisova et al., 2001; Willbold and Stracke, 2010), yet no consensus has been reached so far.

In this study, we aim at revisiting the possible origin of EMI signature. We choose to not only characterize isotopically the extreme compositions present in Pitcairn Island and Pitcairn seamounts but also to evaluate the temporal changes that occur along the island chain between Mururoa and Pitcairn Seamounts. By acquiring high-precision Pb isotopic data and by combining several isotopic systems, we constrain both the isotopic compositions and the trace element contents of the sources through the 12 My of volcanic activity along the chain. In addition, we report *in situ* sulfur isotopic analyses to strengthen our model developed from radiogenic isotopes. Overall these data provide new insights into the origin of the mysterious EMI component.

2. Sampling Strategy

The Pitcairn-Gambier alignment constitutes the southeastern part of the Polynesian plume (Figure 1). Its volcanic activity lasted at least 12 My – starting at Mururoa atoll, the oldest sampled volcanic structure of the chain (11.9-10.7 My, (Gillot et al., 1992)), followed by Fangataufa atoll (11.8-10.0 My, (Guillou et al., 1990)), Gambier Island (7.1-5.8 My, (Caroff et al., 1993)), Pitcairn Island (0.95-0.62 My, (Duncan et al., 1974)) and Pitcairn Seamounts located at the present hot spot activity (Binard et al., 1992) (Figure 1). For this study, we systematically sampled all islands. Because both Mururoa and Fangataufa are now atolls, no basaltic outcrop exists and samples come from drill cores collected by the French Atomic Energy Agency prior to the 1970's underground nuclear tests (Viviane drillcore from Mururoa (Caroff, 1992) and Echo1 (Guillou, 1990)). Samples from Gambier Island were collected in the field by R. Maury, G. Guille and M. Caroff in 1991 and samples from Pitcairn Island and Pitcairn Seamounts were respectively collected in the field and dredged during the Sonne 89 campaign. A total of forty-five samples were selected to investigate the evolution of the plume source through time. All samples from Mururoa, Fangataufa, Gambier and Pitcairn seamounts are basalts (Guillou, 1990; Binard, 1991; Caroff, 1992) but it is not the case of the samples from Pitcairn Island where the most primitive lavas have ~5% MgO (Binard, 1991). These are the samples that we selected.

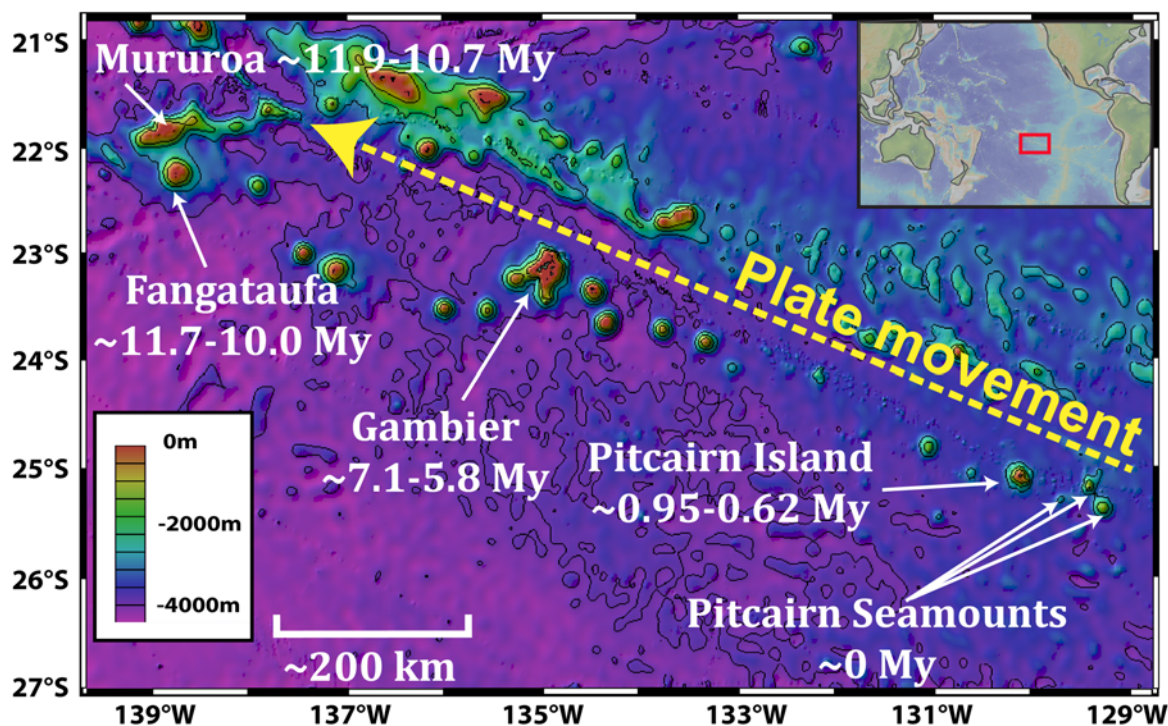


Figure 1: Map of the Pitcairn-Gambier chain showing all the existing and studied islands. The yellow arrow indicates the plate movement direction.

3. Analytical methods

3.1. Radiogenic isotopes

We isolated Sr, Nd, Hf and Pb using ion-exchange chromatography and the techniques described in Chauvel et al. (2011). Blanks were always negligible relative to the amounts present in the samples: about 80 pg ($n=8$) for Nd, 30 pg ($n=5$) for Hf, 80 pg ($n=6$) for Pb, and 20 pg ($n=2$) for Sr. Nd, Hf, and Pb isotopic compositions were measured on a high-resolution multicollector ICP-MS (Nu Instrument 1700) at ENS Lyon. The Hf and Nd isotopic data were corrected from mass fractionation using $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$ and $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. The instrumental drift of the MC-ICP-MS was corrected using the average values, for each day session, of the reference standards Ames-Rennes for Nd and the AMES Grenoble for Hf. Daily averages ranged between 0.511955 ± 21 and 0.511971 ± 15 for the Nd standard, and between 0.282157 ± 28 and 0.282171 ± 7 for the Hf standard (all errors at 2σ level). In both

cases, the standard was run every second or third sample, and the drift was corrected using the published values ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$: 0.511961 from Chauvel and Blichert-Toft (2001) and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$: 0.282160 from Chauvel et al. (2011)). For Pb, mass fractionation was corrected using a Tl tracer (White et al., 2000), the standard bracketing method, and by correcting the measured isotopic ratios obtained on the NBS981 standard to the values recommended by Galer and Abouchami (1998). The NBS 981 was systematically run every second or third sample. Sr isotopic ratios were measured on a Thermo Scientific Triton TIMS at PSO-IUEM in Brest during 2 different sessions. The NBS987 standard was used to monitor data quality. Average values obtained for NBS987 during sessions 1 and 2 were $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710241 \pm 14$ ($n=7$) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710231 \pm 10$ ($n=16$). These two averages are similar to the recommended value of 0.710250 but, to avoid artificial differences between samples, we preferred to normalize all Sr isotopic data using the average obtained for each session and the recommended value for NBS 987 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710250$).

3.2. Sulfur isotopes

We performed *in situ* sulfur isotopic analyses using a CAMECA IMS-1280 secondary ion microprobe at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) in Nancy (France). The measured sulfides were contained in olivine and plagioclase as well as in the matrix of samples of Pitcairn Seamounts (see Figure 3). The analytical procedure follows the method previously described in Thomassot et al. (2009). To summarize, a Cs⁺ primary beam was set to 10 nA intensity in order to have a spot of 20 μm in diameter. Mass resolution was high enough to remove isobaric interferences of ^{32}SH on ^{33}S , and ^{33}SH on ^{34}S peaks. Instrumental mass fractionation (IMF), which is directly related to sulfide mineralogy (Thomassot et al., 2009), was quantified for each sulfide phase using the standards compositions presented in Table S1. Analytical precision on $\delta^{34}\text{S}$ values ranges from 0.05‰

to 3.6⁰/₀₀ (1σ) and the reproducibility of our measurements, based on the reference materials (Table S1), is better than 1.5⁰/₀₀.

Mass-independent sulfur isotope fractionation ($\Delta^{33}\text{S}$) represents the deviation of a measured $\delta^{33}\text{S}$ value from a mass-dependent sulfur isotope fractionation array. In most modern terrestrial samples, the two S isotopic ratios, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ and $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, vary following a mass dependent relationship, with $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ about two times smaller than their associated $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$. Modern samples are therefore used to establish a reference framework, set by theoretical calculations to be $\delta^{33}\text{S} \approx 0.5 * \delta^{34}\text{S}$ (Bigeleisen and Mayer, 1947; Hulston and Thode, 1965). In this work, we assumed that the sulfur isotopic compositions measured on the sulfide standards were following a mass dependent law and we used them to define a reference mass discrimination line for each analytical session. We then calculated the $\Delta^{33}\text{S}$ values (equation 1) as the arithmetic difference between the measured values and $\delta^{33}\text{S}$ predicted to be on the mass fractionation line which were calculated from the corrected IMF $\delta^{34}\text{S}$ values and the linear relationship between the corrected IMF $\delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ values on the reference mass discrimination line.

Equation 1:

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - [(1 + \delta^{34}\text{S})^{0.515} - 1]$$

The accuracy of $\Delta^{33}\text{S}$ determinations, evaluated by regular measurements of the reference material, is always better than 0.26⁰/₀₀ (with an average external reproducibility of 0.10⁰/₀₀ for our entire session).

4. Results

4.1. Radiogenic Isotopes

As a whole, samples from the Pitcairn-Gambier chain display not only a very large range of isotopic compositions, but also a systematic evolution through time (Figure 2). All data are reported in Table 1 and shown in Figure 2, along with fields for other OIB and MORB from literature. Lead isotopes evolve with time from high $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ in Mururoa ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 19.44 \pm 0.2$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.82 \pm 0.02$ at 2σ), towards very unradiogenic values in Pitcairn seamounts ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17.84 \pm 0.28$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.50 \pm 0.03$). In contrast, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ does not vary much (39.14 ± 0.16 in Mururoa and 38.83 ± 0.14 in Pitcairn Seamounts). Both $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios follow a similar pattern: a slight increase from Mururoa to Gambier (0.512889 ± 48 to 0.512965 ± 34 and 0.282922 ± 36 to 0.283010 ± 46) followed by a sharp decrease in Pitcairn Island and in Pitcairn Seamounts (0.512653 ± 449 and 0.512550 ± 143 , and 0.282812 ± 255 and 0.282744 ± 92). Finally, while $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ increases significantly from Fangataufa (0.703082 ± 206) to Pitcairn Seamounts (0.704614 ± 428), the measured values for Mururoa basalts stand as an exception with an average value (0.703463 ± 436) that is higher than that of Fangataufa basalts, while these two islands have similar Nd isotopes. We explain the elevated Sr isotopic compositions of Mururoa samples by interaction with seawater after emplacement, either because they erupted under water or because of seawater circulation since the island sunk under sea level to become an atoll.

Overall our new data are generally consistent with previous data published for Mururoa (Maury et al., 1992; Caroff et al., 1993; Dupuy et al., 1993; Dostal et al., 1998), Fangataufa (Bardintzeff et al., 1986; Dupuy et al., 1993; Dostal et al., 1998), Gambier (Dupuy et al., 1993; Cotten et al., 1995; Dostal et al., 1998), and Pitcairn Island and Seamounts (Woodhead and McCulloch, 1989; Woodhead and Devey, 1993; Eiler et al., 1995; Eisele et al., 2002;

Honda and Woodhead, 2005). However, our new high-precision Pb isotopic analyses define tighter arrays than the previous data that were mainly obtained in the 80's when the control on mass fractionation during Pb isotopic measurements was poor. In addition, to our knowledge, our Hf isotopic analyses for Mururoa, Fangataufa and Gambier basalts are the first reported in literature.

When compared to available data for other OIB, the isotopic compositions of Mururoa, Fangataufa and Gambier basalts resemble those reported for the Canary Islands (Figure 2) while data obtained for Pitcairn Island and Seamounts resemble those of Kerguelen island and Walvis ridge, although Pitcairn distinguishes from Kerguelen Island by lower $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ for a given high $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Pitcairn samples also have lower $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ than in Kerguelen Island and Walvis ridge (compared to the available values), and Sr isotopes are always lower in Pitcairn than in the Kerguelen but similar than Walvis ridge for a given $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

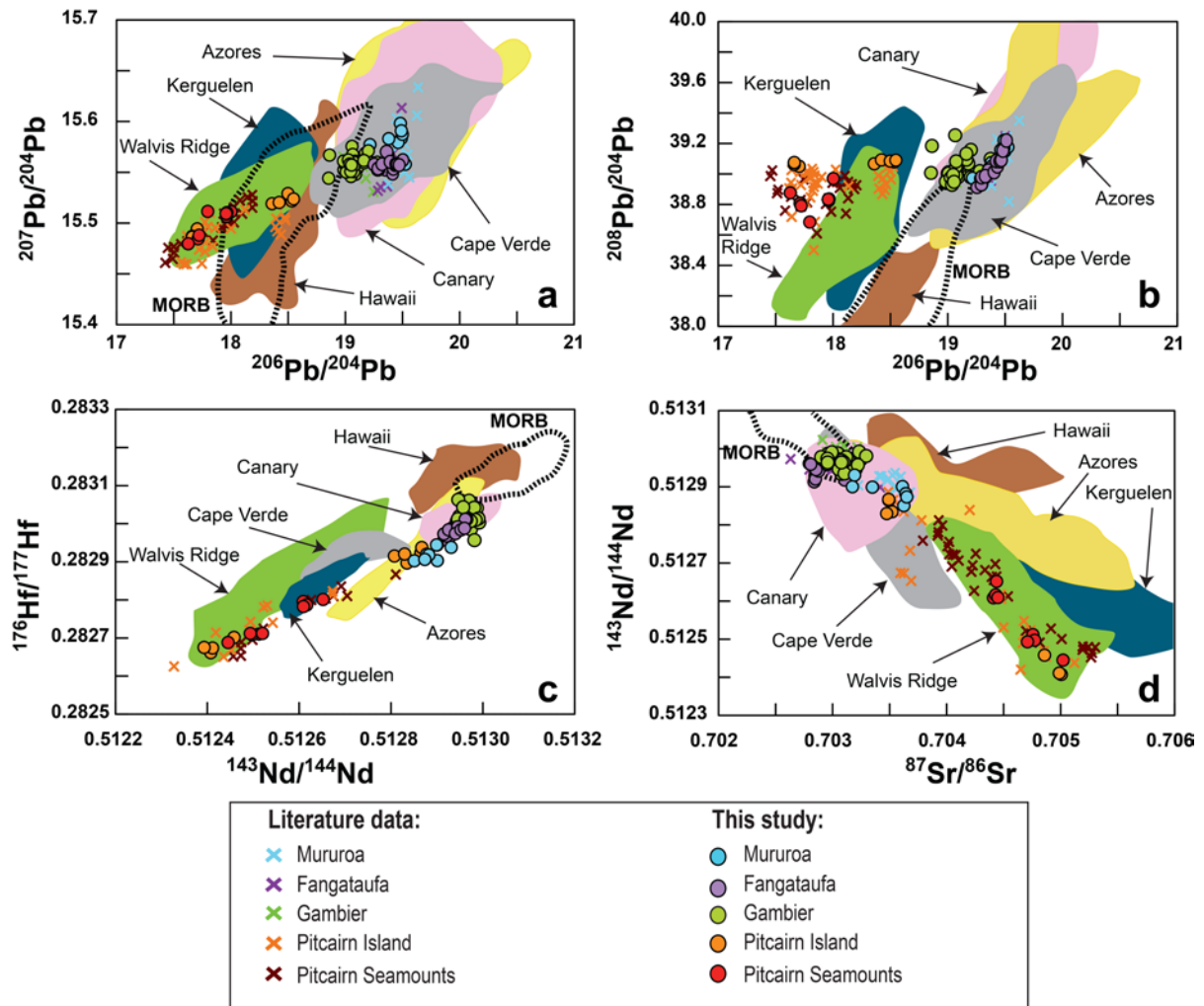


Figure 2: Pb, Sr, Nd and Hf isotopic compositions showing new data for the various islands along the Pitcairn-Gambier chain, along with some other 'key' OIB. (a) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, (b) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, (c) $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ vs. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and (d) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Blue dots: Mururoa; purple dots: Fangataufa; green dots: Gambier (this study and Delavault et al. (2014, in prep.)); orange dots: Pitcairn Island; red dots: Pitcairn Seamounts. Literature data: Mururoa from (Maury et al., 1992; Caroff et al., 1993; Dupuy et al., 1993; Dostal et al., 1998); Fangataufa from (Bardintzeff et al., 1986; Dupuy et al., 1993; Dostal et al., 1998), Gambier from (Dupuy et al., 1993; Cotten et al., 1995; Dostal et al., 1998); Pitcairn island and seamounts from (Woodhead and McCulloch, 1989; Woodhead and Devey, 1993; Eiler et al., 1995; Eisele et al., 2002; Honda and Woodhead, 2005). The MORB field for the East Pacific Ridge (black dotted line) is from PetDB. Fields for Kerguelen (dark blue), Walvis Ridge (green), Cape Verde (grey), Canary (pink), Azores (yellow) & Hawaii (brown) are from the GEOROC database.

Table 1: Sr, Nd, Pb and Hf isotopic compositions of basalts from Mururoa and Fangataufa atolls, Gambier and Pitcairn Islands and Pitcairn Seamounts analyzed in this study. Numbers in *italic* correspond to duplicate analyses. Analyses marked with a star indicate Pb isotopic compositions obtained on leached rock chips instead of leached powders.

Table has been removed: data not published

4.2. Sulfur isotopes:

We performed 16 measurements on sulfides contained in olivine and plagioclase phenocrysts as well as in the matrix of three samples from Pitcairn seamounts (Figure 3).

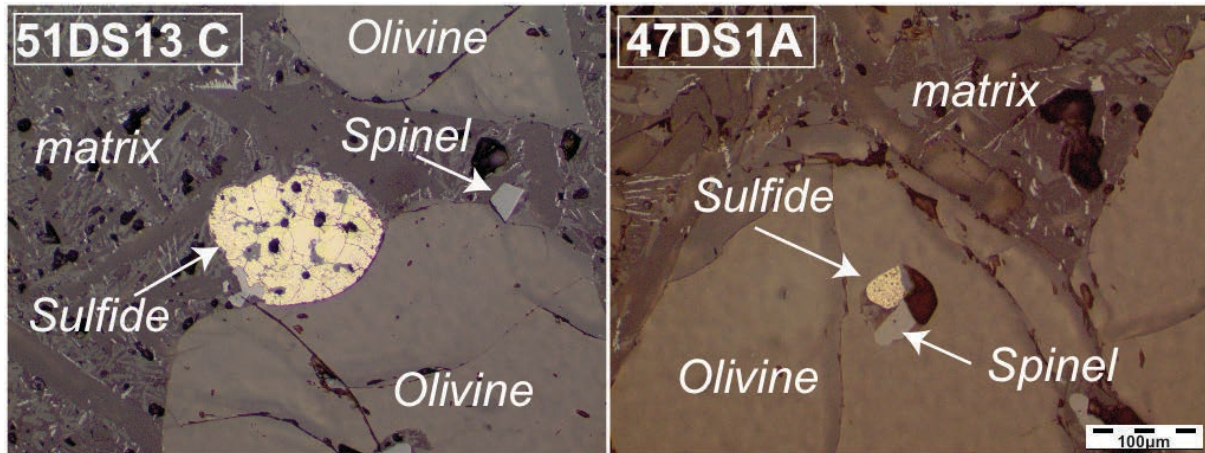


Figure 3: Microscope photos of sulfides present in the matrix (51DS13C) and within an olivine (47DS1A).

Three sulfides were analyzed in host olivine, two in host plagioclase and two in the matrix. When sulfides were big enough, several analyses were performed on a same grain. The data are reported in Table 2. They all show negative $\delta^{34}\text{S}$ ranging from -6.16‰ to -2.34‰ , and negative $\delta^{33}\text{S}$ ranging from -3.49‰ to -1.33‰ . The $\Delta^{33}\text{S}$ are also almost all negative and range from -0.79‰ to -0.01‰ , with two exceptions at $\Delta^{33}\text{S} = 0\text{‰}$ and $+0.26\text{‰}$ for samples 47DS1A-pt@1 and 51DS13-C-pt@7, respectively. The combined negative $\delta^{34}\text{S}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ are significantly different from normal magmatic sulphide inclusions (Chaussidon et al., 1989), and comparable to the values published recently by Cabral et al. (2013).

Table 2: Sulfur isotopic data measured on various sulfides present in the Pitcairn Seamount samples. All values are expressed in per mil and the analytical precision is given at 1σ level.

Table has been removed: data not published

5. Discussion

Volcanic rocks along the Pitcairn-Gambier chain have isotopic compositions that systematically vary over a relatively short time period, 12 My, from subducted compositions similar to those of OIB such as Canary Islands or Cape Verde (Figure 2), towards extreme compositions that are commonly referred to as EMI compositions (Woodhead and Devey, 1993; Eisele et al., 2002; Devey et al., 2003). The Pitcairn-Gambier island chain is therefore an ideal target to constrain how a plume source can have its composition changed through time, but also to constrain how an EMI-type source is produced in the mantle. Assuming that the observed isotopic variability can be explained by mixing of different components, we constrain their number and their compositions so that the model fits simultaneously the Sr, Nd, Hf and Pb isotopic data. We then constrain their ages using the Pb isotopic compositions and their evolution over time. To improve the approaches using radiogenic isotopes, we will then constrain age and component of the source with sulfur isotopes. The combination of the two approaches allows us to constrain the nature of the various components involved in the plume source, in particular that of the controversial EMI mantle component that is sampled at Pitcairn Island and Pitcairn Seamounts

5.1. How many components mix to produce the observed isotopic variability?

5.1.1. *The case of the three oldest islands, Mururoa, Fangataufa and Gambier*

Delavault et al. (2014, in prep.) recently demonstrated that the isotopic compositions of Gambier basalts could be explained by melting and mixing of two distinct components: (1) an ambient peridotite; and (2) a 1.5 Gy old recycled oceanic crust consisting of ~98% basalt and ~2% sediments. Here we argue that the same materials can also produce the basalts erupted in

the two older islands (i.e. Mururoa and Fangataufa), because the isotopic compositions of basalts from these three islands are quite similar even though not identical. Figure 4 shows data obtained on the three islands, compared with the final model shown by Delavault et al. (2014, in prep.). For Gambier Island it has been shown that data resulted of various proportions of ambient peridotite (green star in Figure 4) with recycled oceanic crust material (blue star for 1.5 Gy old basalt and red star for 1.5 Gy old sediment, with % of sediment shown by tick marks). Gambier basalts correspond to a mixture of about 10% recycled material consisting of 98-97% basalt and 2-3% sediment, and the rest is ambient peridotite (see Delavault et al. (2014, in prep.) for further details). Mururoa and Fangataufa basalts have isotopic compositions that are displaced to the right of the field defined by Gambier. They correspond to a mixture involving a younger sediment (orange star; see Figure 4) of 1 Gy and basaltic crust of 1.5 Gy. This model has been tested with a younger basaltic crust (1 Gy) but it did not fit the Mururoa and Fangataufa data. The exact proportion of sediment versus basaltic crust in the source of Mururoa and Fangataufa cannot be calculated because of the lack of olivine analyses data on those samples (see Delavault et al. (2014, in prep.) for further details). Here, we do not show it in a figure but the same materials fit the data in terms of Sr, Nd and Hf isotopic systems. Such figures were previously shown by Delavault et al. (2014, in prep.) and the results are basically similar for Mururoa and Fangataufa basalts. In summary, the same material contributed to the source of volcanism along the Pitcairn-Gambier chain between 12 My ago (i.e. when Mururoa Island formed) and 6 My ago (i.e. when Gambier Island erupted). However the sediment involved in Mururoa and Fangataufa source is younger (1 Gy) than in Gambier source (1.5 Gy).

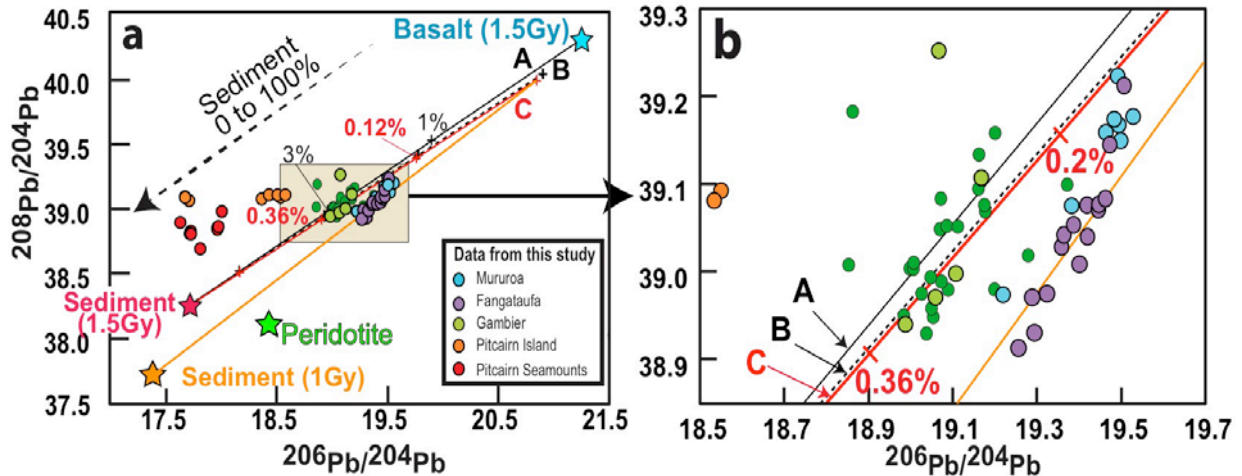


Figure 4 a) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ plot showing the data from this study, along with the mixing model of Delavault et al. (2014, in prep.) to explain the formation of Gambier basalts. The components involved in the mixture are from Delavault et al. (2014, in prep.): 1.5 Gy old recycled basaltic crust (blue star) with $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 40.3$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 21.25$ and $\text{Pb} = 0.35$ ppm; 1.5 Gy old recycled sediment (red star) with $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.24$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17.70$ and $\text{Pb} = 21.2$ ppm; and ambient peridotite (green star) with $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.1$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.412$ (Gale et al., 2013) and $\text{Pb} = 0.049$ ppm (1/10 MORB (Hofmann, 1988)). The dashed arrow shows increasing proportion of sediment in the recycled material. The black line (A) corresponds to the eclogite array between sediment and oceanic basalt with tick marks shown for 1% and 3% sediment in the mixture; the black dotted line (B) corresponds to the composition of the pyroxenite formed by reaction between eclogite and peridotite; the red line (C) shows the array for the source region formed by mixing pyroxenite and peridotite. The percentage of sediment in the source region is much lower than in the recycled material and % are shown in red along the array. Orange line shows the final array for the source region formed by mixing pyroxenite with 1.5 Gy basaltic crust + 1 Gy sediment (same composition as 1.5 Gy sediment) and peridotite. b) A zoom of the grey square area in Figure 4a.

However, Figure 4 clearly shows that the situation changed when both Pitcairn Island and Pitcairn Seamounts erupted. Indeed, in Figure 4, the Pitcairn data points plot outside of the field defined by the mixing arrays of Delavault et al. (2014, in prep.). A significantly different component is clearly required to account for the isotopic composition of both Pitcairn Island and Pitcairn Seamounts magmas. However, three samples from Gambier Island plot on the left of Gambier data field (Figure 4), those implied a higher $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ for a given $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Thus, we can guess that those three samples were already flavored by Pitcairn component.

5.1.2. In search of the mysterious Pitcairn component

While both the 1.5 Gy old recycled oceanic crust and ambient peridotite could contribute to the source of Pitcairn Island and Seamounts, it is not the case of the 1.5 Gy old sedimentary material shown with a red star in Figures 4 and 5. Indeed, it has too low $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and too high $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ to fit the Pitcairn data (see Figures 4 and 5), and a different component must be involved in their source. This component must have unradiogenic Hf and Nd isotopic compositions, slightly radiogenic Sr isotopes and low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ relative to $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. However, to model the Pitcairn 'best component', we cannot apply the model developed by Delavault et al. (2014, in prep.) for Gambier data. Indeed, almost all samples coming from Pitcairn Island show differentiated characteristics with low MgO content (<5%) and so they do not show olivine in their matrix. Thus the model of Delavault et al. (2014, in prep.), based on olivine analyses, cannot be applied to these samples. However, in the model developed below (Figure 5), we still considered that recycled components melt first and then mix with peridotite.

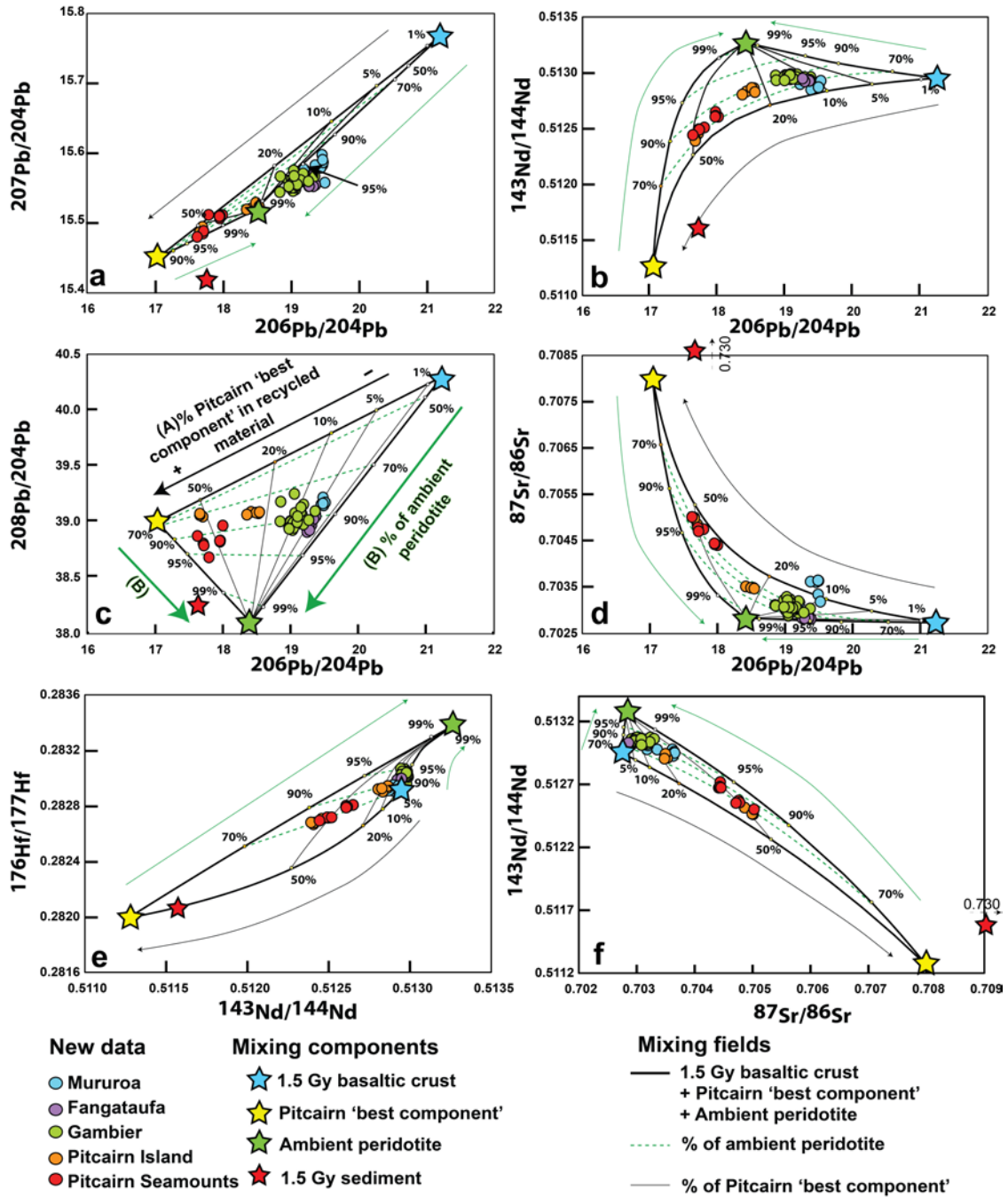


Figure 5: Mixing arrays in various isotopic spaces. Color dots represent new data obtained on the Pitcairn-Gambier chain Islands. Also shown are the compositions of the endmembers that mix to reproduce the Pitcairn data: 1.5 Gy basaltic crust (blue star) and ambient mantle (green star) as defined by Delavault et al. (2014, in prep.) and the 'best component' to fit the Pitcairn data (yellow star). Thick black lines delimit the field in which all mixtures lie, green dashed lines show the location of selected percentages of ambient peridotite in the source of magmas and thin black lines connect ambient peridotite component and the percentage of Pitcairn 'best component'. The way to read those models is explained on panel 'c': (A) the recycled materials are mixed together in various proportions following the black arrow (percentage represent the amount of Pitcairn 'best component' in the recycled material, the rest is basaltic crust). Then (B) the recycled component is mixing with ambient peridotite (black curves); the amount of ambient peridotite is represented by green dashed lines and increases following the green arrows.

To constrain the Sr, Nd, Hf and Pb isotopic compositions of Pitcairn ‘best component’, we performed a new mixing model with no preconceived assumption on its origin and composition. We simply adjusted its isotopic ratios and trace element concentrations so that the percentage of this component in the source of Pitcairn lavas is the same for all available isotopic systems (Pb, Sr, Nd and Hf). Results are shown in Figure 5 (yellow star), and all parameters involved in the calculations are provided in Table 3. When compared with the 1.5 Gy sedimentary material involved in the source of Gambier basalts, this new component has more radiogenic $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ but lower $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, slightly less radiogenic $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ and drastically less radiogenic Sr isotope ratios. Furthermore, its trace element contents are significantly lower than those of the 1.5 Gy sedimentary materials involved in the Gambier basalts source (see Table 3 and Delavault et al. (2014, in prep.)), with the exception of Sr that is relatively less depleted.

Table 3: Parameters used in the mixing model that accounts for the isotopic variations observed in the Pitcairn data. The compositions of the 1.5 Gy recycled materials (basaltic crust and sediments) and ambient peridotite are from Delavault et al. (2014, in prep.).

Table has been removed: data not published

The mixing model shown in Figure 5 suggests that the recycled material is formed by 60% to 20% of Pitcairn ‘best component’, the rest is basaltic crust. The amount of ambient peridotite ranged from 70% to 95%; the result is that in the source of Pitcairn magma, the amount of Pitcairn ‘best component’ evolved from a contribution of ~2.5% to ~18%.

5.2. Age of the Pitcairn ‘best component’

The combined high $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios are characteristic of not only Pitcairn samples but also of other EMI-type basalts such as those of Walvis Ridge for example (Figure 2). One possible explanation of this combination is that the source has lost in

the past a significant proportion of its U, the low U/Pb leading with time to low $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios as observed in Pitcairn samples. However, the associated high $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ reveals that the change in U/Pb is not accompanied by a reduction of the Th/Pb ratio (Woodhead and McCulloch, 1989; Eisele et al., 2002).

We are clearly not the first authors trying to understand the origin of this peculiar signature and here we start by emphasizing previous findings (Woodhead and McCulloch, 1989; Eiler et al., 1995; Eisele et al., 2002; Honda and Woodhead, 2005). First, the Pb isotopic composition of the 'best component' for Pitcairn cannot have a primordial origin since it does not lie on the geochron (Figure 6); it also cannot be produced by a two-steps evolution involving first a mantle-like evolution with $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} = \mu \sim 8.3$ and $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} = \kappa \sim 3.8$ and any second step. Indeed, the location of its composition on the left of the geochron but above the mantle μ growth curve would require a second step with a μ that is, at the same time, higher than the mantle value to explain the elevated $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ but also lower than the mantle value to explain the low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio, a clearly impossible case (Figure 6). A three-steps evolution of the Pb isotopic system is therefore required (see Figure 6).

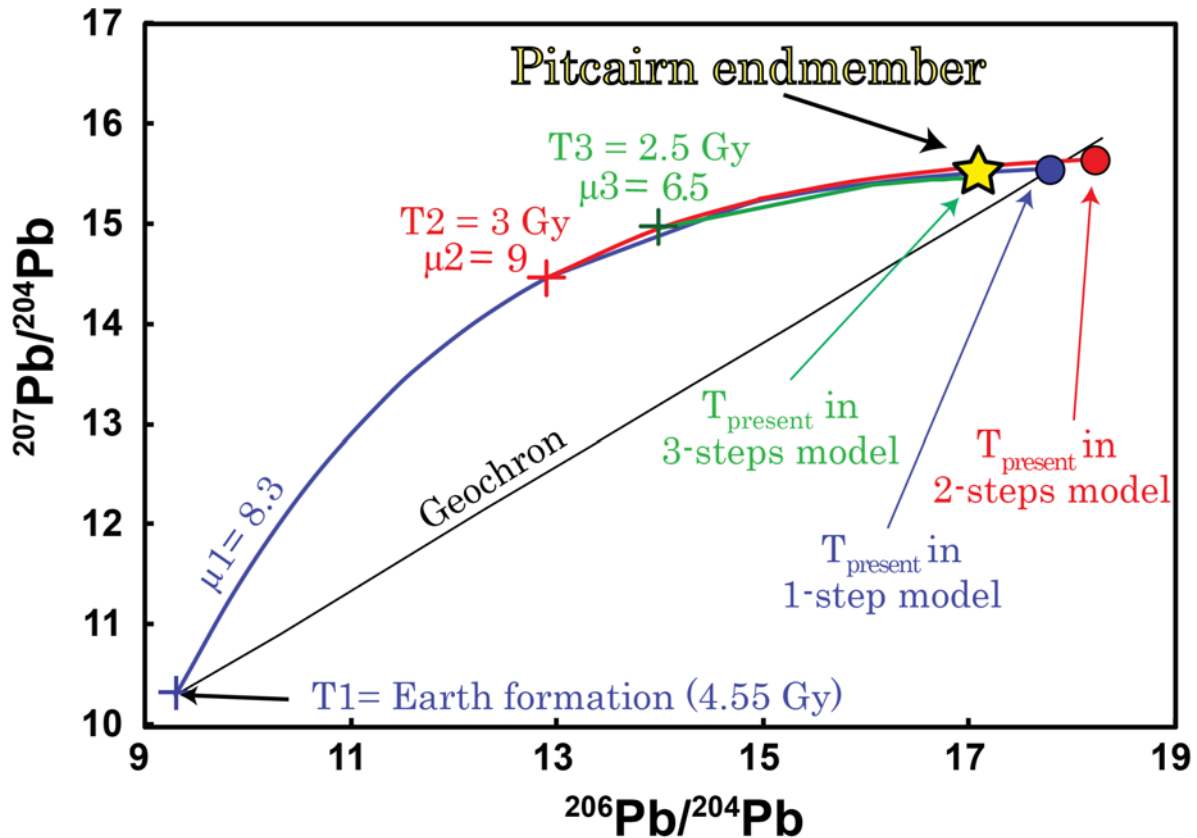


Figure 6: Theoretical evolution of Pb isotopes through time in the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ space. A single stage evolution is shown by the blue growth curve ($\mu_1 = 8.3$). A two stages evolution is also shown using the same μ_1 value between T_1 (4.55 Gy) and T_2 (set here at 3 Gy), followed by a second stage between T_2 and T_{present} with $\mu_2 = 9$ (red curve). The present-day Pb isotopic ratios obtained after a single evolution is represented by the blue dot while the two-stages evolution ends at the red dot. The yellow star represents Pitcairn 'best component' as defined in Figure 5 and Table 2. Evolution following either a single stage or two stages fails to reproduce the target Pb isotopic composition. When using an evolution that includes three steps, the target Pb isotopic composition can be modeled. The 3 steps model that fits the Pitcairn 'best component' is represented by the combined blue (from T_1 to T_2), red (from T_2 to T_3) and green curves (the latter begins at $T_3 = 2.5$ Gy, with $\mu_3 = 6.5$).

A three stages isotopic growth is described by the following equations (a, b and c) for the three isotopic ratios $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$:

Equation a:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \mu_1 (e^{\lambda_a T_1} - e^{\lambda_a T_2}) + \mu_2 (e^{\lambda_a T_2} - e^{\lambda_a T_3}) + \mu_3 (e^{\lambda_a T_3} - 1)$$

Equation b:

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_i + \frac{\mu_1}{137.8} (e^{\lambda_b \cdot T_1} - e^{\lambda_b \cdot T_2}) + \frac{\mu_2}{137.8} (e^{\lambda_b \cdot T_2} - e^{\lambda_b \cdot T_3}) + \frac{\mu_3}{137.8} (e^{\lambda_b \cdot T_3} - 1)$$

Equation c:

$$\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_i + \omega_1 (e^{\lambda_c \cdot T_1} - e^{\lambda_c \cdot T_2}) + \omega_2 (e^{\lambda_c \cdot T_2} - e^{\lambda_c \cdot T_3}) + \omega_3 (e^{\lambda_c \cdot T_3} - 1)$$

where T_1 is the age of the Earth (4.55 Gy), T_2 and T_3 represent, respectively, the onset of the second and third stages; $({}^*\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_i$ is the isotopic ratio at Earth's formation (4.55 Gy), calculated from the composition of the Canyon Diablo Troilite; $\lambda_{a, b, c}$ are the decay constants of ${}^{238}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$, and ${}^{232}\text{Th}$ respectively; $\mu = {}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$, $\omega = {}^{232}\text{Th}/{}^{204}\text{Pb}$ and $\kappa = \omega/\mu = {}^{232}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$. To reproduce the isotopic ratios of the Pitcairn “best-fit” component as provided in Table 3, we performed a brute-force search of the possible combinations of μ (${}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$), κ (${}^{232}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$) and age that fulfill the three equations given above. The method consists in systematically testing all possible candidates for the solution and checking whether each candidate satisfies the problem statement. To limit the number of possible solutions, we decided to set few values: we assumed that from Earth formation at 4.55 Gy (T_1) onwards, the mantle μ_1 was equal to 8.3 and its κ_1 to 3.8; we also assumed a T_2 of 3 Gy for the time at which large volumes of continental crust were already established (Dhuime et al., 2012; Pujol et al., 2013). The remaining unknown values are therefore μ_2 , κ_2 , μ_3 , κ_3 and T_3 . To allow for the largest possible number of solutions, μ_2 was allowed to vary between 1 and 12; κ_2 between 4 and 7; μ_3 between 1 and 15 and κ_3 between 1 and 15. Increments of 0.1 units were used when changing these parameters. T_3 was allowed to vary between 0 and 2.9 Gy through increments of 1 My. When the residue of the absolute value of the sum of the difference between the model and the target isotopic values was less than 0.1, we considered the input

values for the different parameters as being 'plausible'. Our approach is summarized in the equation d below:

Equation d:

$$abs\left(\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_{target} - \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_a\right) + abs\left(\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_{target} - eq\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_b\right) \\ + abs\left(\left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_{target} - \left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_c\right) < 0.1$$

where the subscript *target* represent the Pitcairn "best fit" value and the subscripts a, b and c refer to the results of equations a, b and c defined above.

The results for the interdependence of the 5 parameters (μ_2 , κ_2 , μ_3 , κ_3 and T3) used in our three-stage model of evolution are presented in Figure 7. Of course, in this figure, we only show values fitting exactly the target values $^{206}Pb/^{204}Pb = 17$, $^{207}Pb/^{204}Pb = 15.45$ and $^{208}Pb/^{204}Pb = 39$.

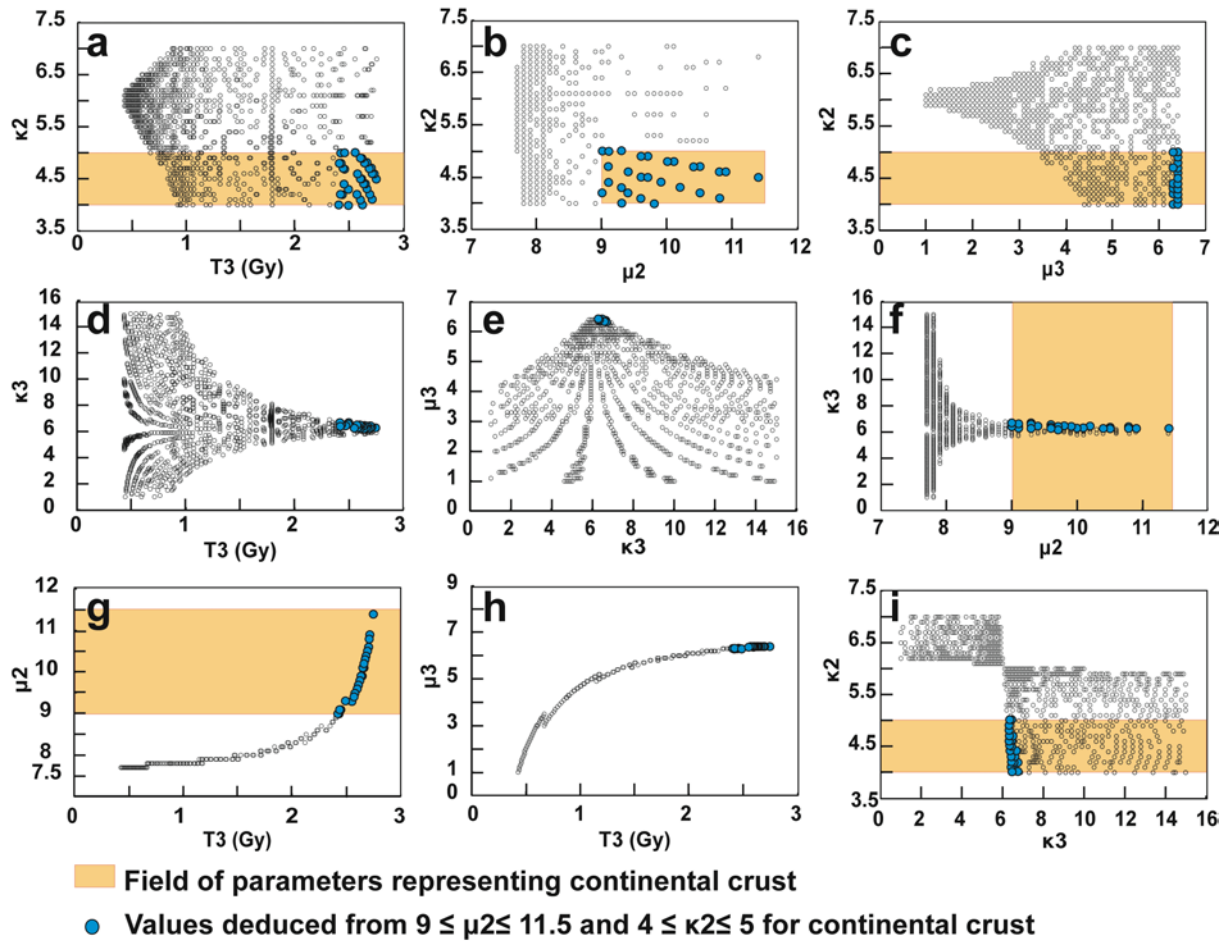


Figure 7: Interdependence of the evolution parameters of the three-stage Pb evolution model showing the results for brute-force modeling. Only the values fitting perfectly the target are represented. Model limits are described in the text. It is clear that the age T_3 is highly dependent on μ_2 , μ_3 and κ_3 (panels d, g and h), but it is independent of κ_2 (panel a). The light brown fields show our preferred range of μ_2 (9 - 11.5) and κ_2 (4 - 5) for the continental crust and the blue dots correspond to results assuming these ranges for μ_2 and κ_2 .

Figure 7 shows that many combinations of μ_2 , κ_2 , μ_3 , κ_3 and T_3 may be used to model the target composition. However, many of these combinations are geologically not realistic, as for instance a reservoir with $\mu_3 < 3$ or $\kappa_2 < 3$. In order to decrease the number of possible solutions, we focused on the solutions for which the calculated μ_2 and κ_2 remain within the range of variation of the continental crust (i.e., $9 \leq \mu_2 \leq 11.5$ and $4 \leq \kappa_2 \leq 5$; (Stacey and Kramers, 1975; Zartman and Haines, 1988; Allègre and Lewin, 1989; Kramers and Tolstikhin, 1997;

Kramers, 2002; Garçon et al., 2013)). By doing this, only 51 successful solutions occur, and these are shown by the blue dots in Figure 7.

One key result from our calculation is that the age at which the third stage starts (T3) varies only between 2.75 and 2.42 Gy, with a maximum of solutions around 2.5-2.6 Gy (Figure 7g). This old age suggests the presence of recycled Archean material in the source of the Pitcairn magmas. In addition, the successful μ_3 and κ_3 values show very restricted ranges of variation, at low values (6.3-6.4) for μ_3 and at high values (6.3-6.7) for κ_3 (Figures 6f and h). Such values were somehow predictable because only a low μ_3 and a very high κ_3 can produce the high $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ at low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ that are presently observed. However, it remains that such low μ_3 and high κ_3 values imply that U was significantly removed from the source between the second and the third step of Pb evolution. Since we already assumed above that the second step of evolution occurred in the continental crust between T2 and T3, we can go one step further and suggest that T3, and the associated loss of U, corresponds to a subduction stage and so, to the age of recycling in the mantle of the Pitcairn “best-fit” component. This U loss would then explain the increase of the Th/U ratio and the decrease of the U/Pb ratio.

The Achaean age of recycling given by our model is unexpectedly old. Indeed, in previous studies Eisele et al. (2002) and Woodhead & McCulloch (1989) performed three-steps lead isotope modeling to define the age of their Pitcairn endmember, and they found much younger ages of recycling (T3) ranging between 0.7 and 2 Gy for μ_3 and κ_3 that compare to the values in our model (<6.7 and >5.7 respectively). Such younger ages can be explained by the latitude provided by the older age (3.7 Gy) used by these authors for the second step of their model, continental crust formation at T2. Indeed, these authors assumed that average continental crust formed at 3.7 Gy following the suggestion made by Stacey and Kramers in 1975 using Pb data obtained on Archean ore deposits (Stacey and Kramers, 1975).

Here we adopt a younger age of 3.0 Gy as suggested by Dhuime et al. (2012) and Pujol et al. (2013) who argue that this age corresponds to the time when large amounts of continental crust was already formed, an age that does not necessarily coincide with the start of the crust forming processes as recorded during ore formation. This new model has, indeed, a major influence on the recycling age of the component necessary to explain the Pitcairn data since it changes it from 0.7-2.0 Gy as suggested in previous studies to an Archean age for our estimate (~2.5 Gy). However, our estimated μ_2 and κ_2 values remain similar to those published by Eisele et al. (2002).

Recycling of Archean material in a plume source was already proposed by a number of authors, e.g., Chauvel et al. (1992), Turner et al. (2007), Nebel et al. (2013) and Cabral et al. (2013). They argued that some Archean oceanic plate is involved in the source of Azores Islands (based on oxygen, boron, and osmium isotopes) and in the source of Tubuai or Mangaia Island, two typical HIMU islands (based on Pb isotopes modeling and on sulfur mass-independent isotopes (MIF)). Our study provides new insights and shows that some Archean material could also be involved in the source of the Pitcairn magmas, a typical EMI-type composition; however, we argue that this material is different from what was previously suggested for the Azores or the HIMU islands.

5.3. Nature of the Pitcairn “best-fit” component

5.3.1. Testing preexisting hypotheses for EMI component

For decades, many studies have tried to understand the origin of the component(s) involved in the source of Pitcairn magmas, and how such component(s) evolved to develop the geochemical characteristics now observed in the EMI-type OIB. The EMI composition differs from other extreme compositions such as DMM, HIMU and EMII (Zindler and Hart, 1986; Stracke et al., 2005)) by its unradiogenic Hf and Nd isotopes, slightly radiogenic Sr isotopes

and low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ associated with high $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (White, 1985; Zindler and Hart, 1986). Previous studies suggested several different types of recycled material to explain those characteristics: delaminated subcontinental lithospheric mantle (SCLM) (Hart et al., 1986; Mahoney et al., 1991), recycled pelagic sediment (Woodhead and McCulloch, 1989; Weaver, 1991; Chauvel et al., 1992; Eisele et al., 2002) or recycled lower continental crust (Tatsumi, 2000; Borisova et al., 2001; Frey et al., 2002; Willbold and Stracke, 2010; Janin et al., 2012). However no consensus has been reached on the origin of this isotopic signature.

In this study, we demonstrate that the component needed to provide the EMI isotopic characteristics not only has an Archean recycling age, but also must have very low Pb, Nd, Hf concentrations and less depleted Sr contents (see Table 3). These new constraints can be used to evaluate whether the previously suggested materials fit the required trace element contents.

Table 4: Compilation of trace element data suggested for pelagic clay sediments (unit II) (Plank et al., 2007) and for the lower continental crust (Weaver and Tarney, 1984; Taylor and McLennan, 1985; Villaseca et al., 1999; Rudnick and Gao, 2014). Sr, Nd, Hf and Pb contents required by the curvature of the mixing arrays discussed in section 5.1.2 are given in the last column while Rb, Sm, Lu, Th, and U contents were calculated to fit the isotopic ratios.

Table has been removed: data not published

In Table 4, we summarize data from the literature reported for pelagic sediments and for various estimates of the composition of the lower continental crust. We also list the trace element contents constrained by the mixing model described in section 5.1.2. Pelagic sediments may constitute a good candidate to model the Pitcairn source, as they have low $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ and high $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, leading with time to low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and high $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (Ben Othman et al., 1989; Plank et al., 2007). However, they also have high $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (~2.08 (Plank et al., 2007)) that lead, with time, to very high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, much higher than the

value requested by our mixing model (our calculated $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ is ~ 0.001). In addition Willbold and Stracke (2010) argued that pelagic sediment cannot be the good candidate because if they derived from continental weathering/erosion they should display an $\text{Eu}/\text{Eu}^* < 1$ and Pitcairn samples have Eu/Eu^* around 1.

Lower crust recycled into the mantle has also been suggested to explain the EMI composition. Such material could have the required high $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ observed in Pitcairn as a consequence of its low μ and high κ (Table 4). However, the other parent/daughter ratios (Rb/Sr , Sm/Nd and Lu/Hf) differ from those constrained by our mixing model and would not produce the necessary Sr, Nd and Hf isotopic ratios. Finally, using osmium isotopes, Eisele et al. (2002) demonstrated clearly that subcontinental lithospheric mantle failed to reproduce the composition of the Pitcairn source. We therefore argue that none of these materials can account for the isotopic signature required to explain the Pitcairn data.

5.3.2. EMI, the unexpected Archean cherts

Our mixing model constrains the Pitcairn 'best component' to be very old, with an Archean age, and very depleted in most key trace elements: Pb at 2 ppm, Nd at 8 ppm and Hf at 2 ppm while the Sr concentration is relatively less depleted at 120 ppm. We are therefore looking for some old material that may have been recycled back into the mantle during the Archean. Cherts are a very good candidate because they are ultra-siliceous rocks formed in a reduced environment and very depleted in most trace elements. In addition, they were widespread on ocean floors in the Archean. They formed through abiological precipitation of silica (Siever, 1992; Perry Jr and Lefticariu, 2014) and their large abundance in Archean environment has been explained by the fact that most sedimentary or magmatic rocks in contact with seawater

were almost totally silicified and precipitated onto the ocean floor at this time due to high silica content of water (Duchac and Hanor, 1987; Knauth, 1994; Perry Jr and Lefticariu, 2014). The low trace element concentrations of our Pitcairn 'best component' resemble strongly the trace element characteristics reported for Archean cherts (Sugitani, 1992; Ledevin, 2013) and more specifically, they fall within the range of published data for massive cherts containing small amounts of detrital material with relatively high Pb, Rb, Th, U, and Hf contents. However the $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ ratio in pure cherts is significantly higher than our requested ratio of 0.001 but this could be counterbalanced by the presence of layers of barite (barium sulfide containing some Sr), a sedimentary product commonly found as decametric layers intercalated with cherts in the greenstone belts of South Africa, Australia and India (Heinrichs and Reimer, 1977; Lambert et al., 1978; Buick and Dunlop, 1990; Deb et al., 1991; Gutzmer et al., 2006). Barite has high Sr content but very low $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (0.00015 (McCulloch, 1994)), and once mixed with the surrounding chert, the whole sediment could have the necessary low $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ ratio required by our model. Finally, to reproduce the Sr concentration required by our mixing model (120 ppm, see Table 3 and Figure 5) and using a Sr content of 0.7% for Archean barite (Deb et al., 1991) we calculate that the proportion of barite in the Archean sediment must be around 2%. Incorporation of such material in the source of the Pitcairn magmas may explain the key features of the EMI signature seen in Pitcairn basalts, both in terms of isotopic compositions and in terms of trace element abundances.

5.3.3. Further constraints from sulfur isotopes

The residence time of any subducted material in the mantle is clearly model dependent, and so is the calculated age of the Pitcairn 'best component', which depends on parameters such as those used to constrain the formation of continental crust (here 3 Gy). In this context, sulfur isotopic compositions can provide tight constraints since MIF have been reported only for

sedimentary materials older than ~ 2.45 Gy, when the Earth atmosphere was still anoxic (Farquhar et al., 2000; Farquhar et al., 2007; Johnston, 2011). The occurrence of $\Delta^{33}\text{S} \neq 0$ in sulfides present in the Pitcairn samples supports very strongly the presence of an Archean component in their source.

In Figure 8, we show how our new sulfur isotopic analyses on sulfides present in olivine, plagioclase and in the matrix of samples of Pitcairn seamounts compare with other data. Our new sulfur analyses display generally negative $\Delta^{33}\text{S}$ (down to -0.8) associated with negative $\delta^{34}\text{S}$ (down to -6.2). Such values are very similar to previously reported values for pyrite from Archean barite bedded formations (Ueno et al., 2008; Shen et al., 2009) (Figure 8) and confirm the presence of Archean sedimentary material in the source of the Pitcairn 'best component'.

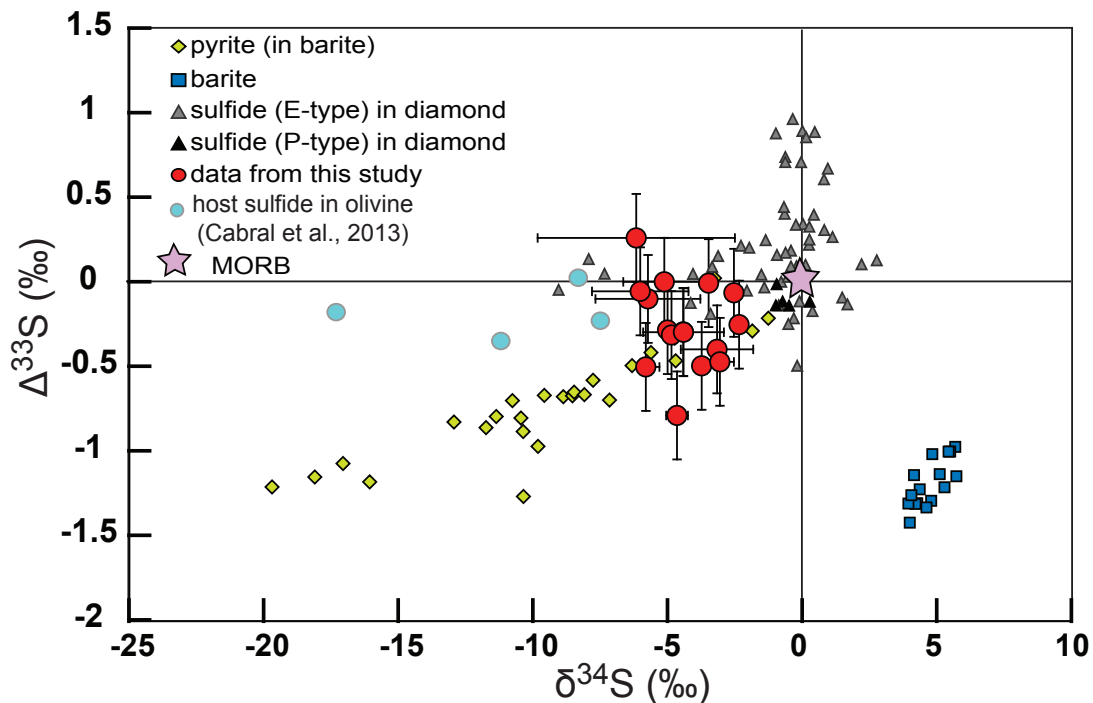


Figure 8: $\Delta^{33}\text{S}$ versus $\delta^{34}\text{S}$ data from Pitcairn seamount sulfides, along with literature data for barite and pyrite hosted in these barite (Shen et al. (2009) et Ueno al. (2008)). Also shown are sulfide inclusions in diamonds from Thomassot et al. (2009) (E-type = eclogitic type and P-type= peridotitic type) and data reported recently by Cabral et al. (2013) on sulfides hosted in olivine crystals from Mangaia Island. Errors on $\Delta^{33}\text{S}$ correspond to maximum errors obtained on standards while errors on $\delta^{34}\text{S}$ correspond to the analytical precision (1σ).

More generally, the presence of MIF in Pitcairn seamounts brings new insights into the origin of the EMI signature. The occurrence of both negative $\Delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ values validates our suggestion that it is Archean chert that provides the unusual isotopic signature of the EMI-type lavas. Considering that, during melting in the plume, this Archean sediment was mixed up with a mantle with almost no sulfur isotopic anomaly (Labidi et al., 2012), some dilution of the original extreme chert characteristics may be expected. However, the mantle has very low S concentration (119 ppm (Salters and Stracke, 2004)) while the sulfur concentration of both pyrite and barite is very high (S ~12000 ppm in barite calculated from Guztmer et al. (2006) and S ~50% in usual pyrite (Mojzsis et al., 2003)). Assuming that all the Pb present in the Pitcairn 'best component' (2 ppm, see Table 3) comes from a pyrite with 1000 ppm Pb (in the range of studies from Brett and Kullerud (1967) and Cabral et al. (2011)), we estimate that pyrite represents 0.2% of the chert. With 20% chert as a maximum proportion in the source of the most extreme Pitcairn samples, this gives a maximum of about 1000 ppm S coming from a pyrite with $\Delta^{33}\text{S}$ of -1.2 and $\delta^{34}\text{S} \sim -20$ (the most extreme value in Figure 8) in the plume source. A magma produced from such source would have a $\Delta^{33}\text{S} \sim -0.8$ and a $\delta^{34}\text{S} \sim -13$, values very similar to those measured in the Pitcairn sulfide samples (see Figure 8).

5.4. How does this all fit with the Polynesian superplume?

Figure 9 summarizes our interpretation for the source of the Pitcairn-Gambier chain, and extends our conclusions to the entire Polynesian plume. Previous studies on the Polynesian plume, based on a number of different islands, have evoked a large number of different recycled components to account for the geochemical variability of the magmas. The Polynesian island chains differ from each other, with clear HIMU signatures in the Austral-Cook chain, clear EMII signatures in the Society and Marquesas chains and clear EMI

signatures in the Pitcairn-Gambier chain but also with more subdued signatures in all island chains. All Polynesian island chains are known to be extremely heterogeneous and as a whole, they cover the entire isotopic range known worldwide for OIB (Vidal et al., 1984; Palacz and Saunder, 1986; Weaver, 1991; Chauvel et al., 1992; Vidal, 1992; Woodhead and Devey, 1993; Hémond et al., 1994; Eiler et al., 1995; Le Dez et al., 1996; White and Duncan, 1996; Woodhead, 1996; Dostal et al., 1998; Eisele et al., 2002; Lassiter et al., 2003; Honda and Woodhead, 2005; Bonneville et al., 2006; Jackson and Dasgupta, 2008; Bourdon and Van Orman, 2009; Hanyu et al., 2011; Huang et al., 2011; Cabral et al., 2013; Nebel et al., 2013; Payne et al., 2013; Herzberg et al., 2014; Kendrick et al., 2014). Here we suggest that the observed isotopic heterogeneities may be explained by melting under each island of small lumps of different materials having different ages. In Figure 9, we present a possible sketch for the entire Polynesian plume, where 'small plumes' are generated from a superwell (Courtillot et al., 2003; Kumagai et al., 2007). These small plumes ultimately produce small alignments, and they sample erratically the different materials present in the superwell. Because the magmatic production in Polynesia is very low (only about 4000 km² of emerged area) over a very large area (5 millions of km²) and a quite long time period (20 My in the Austral but only 5 My in the Society and Marquesas), the diversity of geochemical signatures is preserved not only along the Pitcairn Chain, but also in the other three chains. This makes us argue that the Polynesian superplume constitutes an ideal target to investigate the origin of large heterogeneities present in the Earth's mantle.

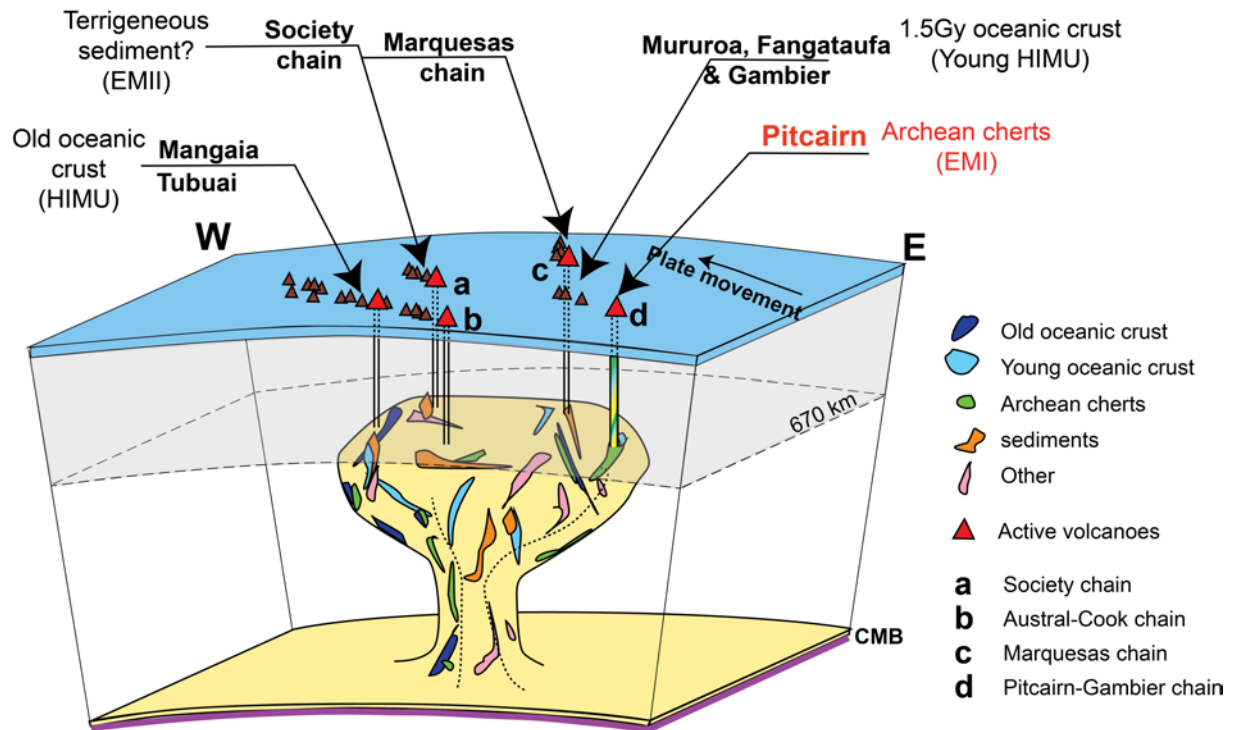


Figure 9: Cartoon of the Polynesian plume, inspired by the studies of Courtillot *et al.* (2003) and Kumagai *et al.* (2007). Islands with extreme isotopic compositions (HIMU, EMI and EMII) are indicated by the arrows while active volcanism is shown by red triangles. The interpreted nature of the HIMU and EMII signatures are from Cabral *et al.* (2013) and Chauvel *et al.* (1992).

6. Conclusion

Our study of the five known islands of the Pitcairn-Gambier chain provides a number of key information both at the scale of the Polynesian superplume itself and at the scale of worldwide ocean island volcanism. It also provides new constraints for our understanding of mantle evolution and plate recycling into the mantle. We show that the source of basalts erupted along the Pitcairn-Gambier chain evolved isotopically through time from a source that includes a mixture of 1.5 Gy oceanic crust (sediment + basalt) and surrounding peridotite (Mururoa, Fangataufa and Gambier) towards a source that includes a typical EMI component under Pitcairn Island and Seamounts. Our modeling based on isotopes and trace element allows us to determine the age and the origin of this EMI component. We demonstrate that the EMI signature is provided by an Archean material very depleted in trace elements and we

suggest that it is Archean cherts with minor barite layers, an interpretation fully supported by the observed MIF of our sulfur isotopic analyses. The presence of another Archean component in the mantle has been suggested for the source of HIMU basalts erupted along the Austral-Cook chain, but in that case, it was basaltic oceanic crust. These two observations not only imply that subduction of oceanic material existed in the Archean but also that the material could survive in the deep mantle for billions years without being completely mixed with the surrounding peridotite.

7. Acknowledgments

We thank S. Bureau and S. Campillot for their help in the clean lab, N. Arndt for constructive discussion and Baptiste Dazas for its help with computing calculations. This study was supported by People and finance from ANR (Grant ANR-10-BLAN-0603M&Ms — Mantle Melting — Measurements, Models, Mechanisms).

8. References

- Allègre, C.J., Lewin, E., 1989. Chemical structure and history of the Earth: evidence from global non-linear inversion of isotopic data in a three box model. *Earth and Planetary Science Letters*, 96: 61-88.
- Bardintzeff, J.-M., Demange, J., Gachon, A., 1986. Petrology of the volcanic bedrock of Mururoa atoll (Tuamotu Archipelago, French Polynesia). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 28: 55-83.
- Ben Othman, D., White, W.M., Patchett, J., 1989. The geochemistry of marine sediments, island arc magma genesis, and crust-mantle recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 94: 1-21.
- Bigeleisen, J., Mayer, M.G., 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 15: 261-267.
- Binard, N., 1991. les point chauds de la Société, des Australes et de Pitcairn (Pacifique Sud): approche volcanologique et petrologique, UBO, Brest.

- Binard, N., Hékinian, R., Stoffers, P., 1992. Morphostructural study and type of volcanism of submarine volcanoes over the Pitcairn hot spot in the South Pacific. *Tectonophysics*, 206: 245-264.
- Bonneville, A., Dosso, L., Hildenbrand, A., 2006. Temporal evolution and geochemical variability of the South Pacific superplume activity. *Earth and Planetary Science Letters*, 244: 251-269.
- Borisova, A.Y., Belyatsky, B.V., Portnyagin, M.V., Sushchevskaya, N.M., 2001. Petrogenesis of Olivine-phyric Basalts from the Aphanasey Nikitin Rise: Evidence for Contamination by Cratonic Lower Continental Crust. *Journal of Petrology*, 42: 277-319.
- Bourdon, B., Van Orman, J.A., 2009. Melting of enriched mantle beneath Pitcairn seamounts: Unusual U–Th–Ra systematics provide insights into melt extraction processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 277: 474-481.
- Brett, R., Kullerud, G., 1967. The Fe -Pb- S system. *Economic Geology*, 62: 354-369.
- Buick, R., Dunlop, J.S.R., 1990. Evaporitic sediments of Early Archaean age from the Warrawoona Group, North Pole, Western Australia. *Sedimentology*, 37: 247-277.
- Cabral, R.A., Beaudoin, G., Munnik, F., 2011. Lead in diagenetic pyrite: evidence for Pb-tolerant bacteria in a red-bed Cu deposit, Quebec Appalachians, Canada. *Mineral. Mag.*, 75: 295-302.
- Cabral, R.A., Jackson, M.G., Rose-Koga, E.F., Koga, K.T., Whitehouse, M.J., Antonelli, M.A., Farquhar, J., Day, J.M.D., Hauri, E.H., 2013. Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archaean crust. *Nature*, 496: 490-493.
- Caroff, M., 1992. Géochimie et pétrologie des roches volcaniques des forages d'Eiao et de Mururoa (Polynésie française): approche des processus de genèse et d'évolution des magmas basaltiques en contexte intraplaque océanique. Ph. D. Thesis, UBO, Brest.
- Caroff, M., Maury, R., Guille, G., Bellon, H., Cotten, J., 1993. Les basaltes de l'Archipel des Gambier (Polynésie française) = Basalts from the Gambier Archipelago (French Polynesia). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 317: 359-366.
- Chaussidon, M., Albarède, F., Sheppard, S.M.F., 1989. Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 92: 144-156.
- Chauvel, C., Blichert-Toft, J., 2001. A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 190: 137-151.

- Chauvel, C., Bureau, S., Poggi, C., 2011. Comprehensive Chemical and Isotopic Analyses of Basalt and Sediment Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35: 125-143.
- Chauvel, C., Hofmann, A.W., Vidal, P., 1992. HIMU-EM: The French Polynesian connection. *Earth and Planetary Science Letters*, 110: 99-119.
- Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R.C., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M., Brousse, R., 1995. Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: evidence from French Polynesia. *Chemical Geology*, 119: 115-138.
- Courtillot, V., Davaille, A., Besse, J., Stock, J., 2003. Three distinct types of hotspots in the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 205: 295-308.
- Deb, M., Hoefs, J., Bauman, A., 1991. Isotopic composition of two Precambrian stratiform barite deposits from the Indian shield. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 303-308.
- Delavault, H., Chauvel, C., Sobolev, A.V., Batanova, V.G., 2014, in prep. Melting of a cold "young HIMU" source in Gambier Island, Pitcairn chain.
- Devey, C.W., Lackschewitz, K.S., Mertz, D.F., Bourdon, B., Cheminée, J.L., Dubois, J., Guivel, C., Hékinian, R., Stoffers, P., 2003. Giving birth to hotspot volcanoes: Distribution and composition of young seamounts from the seafloor near Tahiti and Pitcairn islands. *Geology*, 31: 395-398.
- Dhuime, B., Hawkesworth, C.J., Cawood, P.A., Storey, C.D., 2012. A Change in the Geodynamics of Continental Growth 3 Billion Years Ago. *Science*, 335: 1334-1336.
- Dostal, J., Cousens, B., Dupuy, C., 1998. The incompatible element characteristics of an ancient subducted sedimentary component in ocean island basalts from French Polynesia. *Journal of Petrology*, 39: 937-952.
- Duchac, K.C., Hanor, J.S., 1987. Origin and timing of the metasomatic silicification of an early Archean komatiite sequence, Barberton mountain land, South Africa. *Precambrian Research*, 37: 125-146.
- Duncan, R.A., McDougall, I., Carter, R.M., Coombs, D.S., 1974. Pitcairn Island-another Pacific hot spot? *Nature*, 251: 679-682.
- Dupuy, C., Vidal, P., Maury, R., Guille, G., 1993. Basalts from Mururoa, Fangataufa and Gambier islands (French Polynesia): Geochemical dependence on the age of the lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 117: 89-100.

- Eiler, J.M., Farley, K.A., Valley, J.W., Stolper, E.M., Hauri, E.H., Craig, H., 1995. Oxygen isotope evidence against bulk recycled sediment in the mantle sources of Pitcairn Island lavas. *Nature*, 377: 138-141.
- Eisele, J., Sharma, M., Galer, S.J.G., Blichert-Toft, J., Devey, C.W., Hofmann, A.W., 2002. The role of sediment recycling in EM-1 inferred from Os, Pb, Hf, Nd, Sr isotope and trace element systematics of the Pitcairn hotspot. *Earth and Planetary Science Letters*, 196: 197-212.
- Farley, K.A., Natland, J.H., Craig, H., 1992. Binary mixing of enriched and undegassed (primitive?) mantle components (He, Sr, Nd, Pb) in Samoan lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 111: 183-199.
- Farquhar, J., Bao, H., Thiemens, M., 2000. Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle. *Science*, 289: 756-758.
- Farquhar, J., Peters, M., Johnston, D.T., Strauss, H., Masterson, A., Wiechert, U., Kaufman, A.J., 2007. Isotopic evidence for Mesoarchaean anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry. *Nature*, 449: 706-709.
- Frey, F.A., Weis, D., Borisova, A.Y., Xu, G., 2002. Involvement of Continental Crust in the Formation of the Cretaceous Kerguelen Plateau: New Perspectives from ODP Leg 120 Sites. *Journal of Petrology*, 43: 1207-1239.
- Gale, A., Dalton, C.A., Langmuir, C.H., Su, Y., Schilling, J.-G., 2013. The mean composition of ocean ridge basalts: MEAN MORB. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14: 489-518.
- Galer, S.J.G., Abouchami, W., 1998. Practical application of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination. *Mineral. Mag.*, 62A: 491-492.
- Garçon, M., Chauvel, C., France-Lanord, C., Limonta, M., Garzanti, E., 2013. Removing the "heavy mineral effect" to obtain a new Pb isotopic value for the upper crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14: 3324-3333.
- Gillot, P.-Y., Cornette, Y., Guille, G., 1992. Age (K-Ar) et conditions d'édification du soubassement volcanique de l'atoll de Mururoa (Pacifique Sud). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 314: 393-399.
- Guillou, H., 1990. Le soubassement volcanique de l'atoll de Fangataufa (Polynesie Française), géologie et pétrologie, Université Paris-Sud, Centre Orsay.
- Guillou, H., Guille, G., Brousse, R., Bardintzeff, J.M., 1990. Evolution de basaltes tholeiitiques vers des basaltes alcalins dans le substratum volcanique de Fangataufa (Polynesie française). Evolution of tholeiitic basalts towards alkali basalts in the

- volcanic substratum of Fangataufa, French Polynesia. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 6: 537-549.
- Gutzmer, J., Banks, D., Kock, M.O., McClung, C.R., Strauss, H., Mezger, K., 2006. The origin and paleoenvironmental significance of stratabound barites from the Mesoarchean Fig Tree group, Barberton mountainland, South Africa. 5th South American Symposium on Isotope Geology, 311: 258-262.
- Hanyu, T., Tatsumi, Y., Senda, R., Miyazaki, T., Chang, Q., Hirahara, Y., Takahashi, T., Kawabata, H., Suzuki, K., Kimura, J.-I., Nakai, S.i., 2011. Geochemical characteristics and origin of the HIMU reservoir: A possible mantle plume source in the lower mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12: Q0AC09.
- Hart, S.R., Gerlach, D.C., White, W.M., 1986. A possible new Sr-Nd-Pb mantle array and consequences for mantle mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 1551-1557.
- Heinrichs, T.K., Reimer, T., 1977. A sedimentary barite deposit from the Archean Fig Tree Group of the Barberton Mountain Land (South Africa). *Economic Geology*, 72: 1426-1441.
- Hémond, C., Devey, C.W., Chauvel, C., 1994. Source compositions and melting processes in the Society and Austral plumes (South Pacific Ocean): Element and isotope (Sr, Nd, Pb, Th) geochemistry. *Chemical Geology*, 115: 7-45.
- Herzberg, C., Cabral, R.A., Jackson, M.G., Vidito, C., Day, J.M.D., Hauri, E.H., 2014. Phantom Archean crust in Mangaia hotspot lavas and the meaning of heterogeneous mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 396: 97-106.
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90: 297-314.
- Hofmann, A.W., White, W.M., 1982. Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 57: 421-436.
- Honda, M., Woodhead, J., 2005. A primordial solar-neon enriched component in the source of EM-I-type ocean island basalts from the Pitcairn Seamounts, Polynesia. *Earth and Planetary Science Letters*, 236: 597-612.
- Huang, S., Hall, P.S., Jackson, M.G., 2011. Geochemical zoning of volcanic chains associated with Pacific hotspots. *Nature Geoscience*, 4: 874-878.
- Hulston, J.R., Thode, H.G., 1965. Variations S33, S34 and S36 contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. *Journal of Geophysical Research*, 70: 3475-3484.

- Jackson, M.G., Dasgupta, R., 2008. Compositions of HIMU, EM1, and EM2 from global trends between radiogenic isotopes and major elements in ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 276: 175-186.
- Janin, M., Hémond, C., Maia, M., Nonnotte, P., Ponzevera, E., Johnson, K.T.M., 2012. The Amsterdam–St. Paul Plateau: A complex hot spot/DUPAL-flavored MORB interaction. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13: Q09016.
- Johnston, D.T., 2011. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle. *Earth-Science Reviews*, 106: 161-183.
- Kendrick, M.A., Jackson, M.G., Kent, A.J.R., Hauri, E.H., Wallace, P.J., Woodhead, J., 2014. Contrasting behaviours of CO₂, S, H₂O and halogens (F, Cl, Br, and I) in enriched-mantle melts from Pitcairn and Society seamounts. *Chemical Geology*, 370: 69-81.
- Knauth, L.P., 1994. Petrogenesis of chert. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 29: 233-258.
- Kramers, J.D., 2002. Global modelling of continent formation and destruction through geological time and implications for CO₂ drawdown in the Archaean Eon. *Geological Society, London, Special Publications*, 199: 259-274.
- Kramers, J.D., Tolstikhin, I.N., 1997. Two terrestrial lead isotope paradoxes, forward transport modelling, core formation and the history of the continental crust. *Chemical Geology*, 139: 75-110.
- Kumagai, I., Davaille, A., Kurita, K., 2007. On the fate of thermally buoyant mantle plumes at density interfaces. *Earth and Planetary Science Letters*, 254: 180-193.
- Labidi, J., Cartigny, P., Birck, J.L., Assayag, N., Bourrand, J.J., 2012. Determination of multiple sulfur isotopes in glasses: A reappraisal of the MORB $\delta^{34}\text{S}$. *Chemical Geology*, 334: 189-198.
- Lambert, I.B., Donnelly, T.H., Dunlop, J.S.R., Groves, D.I., 1978. Stable isotopic compositions of early Archaean sulphate deposits of probable evaporitic and volcanogenic origins. *Nature* 276: 808-811.
- Lassiter, J.C., Blichert-Toft, J., Hauri, E.H., Barszczus, H.G., 2003. Isotope and trace element variations in lavas from Raivavae and Rapa, Cook–Austral islands: constraints on the nature of HIMU- and EM-mantle and the origin of mid-plate volcanism in French Polynesia. *Chemical Geology*, 202: 115-138.
- Le Dez, A., Maury, R.C., Vidal, P., Bellon, H., Cotten, J., Brousse, R., 1996. Geology and geochemistry of Nuku Hiva, Marquesas; temporal trends in a large Polynesian shield volcano. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 167: 197-209.

- Ledevin, M., 2013. Les cherts Archéens de la ceinture de roches vertes de Barberton (3.5-3.2 Ga), Afrique du Sud. Processus de formation et utilisation comme proxys paléo-environnementaux, Grenoble.
- Mahoney, J., Nicollet, C., Dupuy, C., 1991. Madagascar basalts: tracking oceanic and continental sources. *Earth and Planetary Science Letters*, 104: 350-363.
- Maury, R., Caroff, M., Achard, S., Guille, G., Joron, J.L., Gachon, A., Rocaboy, A., Leterrier, J., 1992. Mururoa Atoll French Polynesia; II, Magmatic sequence. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 8: 659-679.
- McCulloch, M.T., 1994. Primitive $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ from an Archean barite and conjecture on the Earth's age and origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 126: 1-13.
- McKenzie, D., O'Nions, R.K., 1983. Mantle reservoirs and ocean island basalts. *Nature*, 301: 229-231.
- Mojzsis, S.J., Coath, C.D., Greenwood, J.P., McKeegan, K.D., Harrison, T.M., 2003. Mass-independent isotope effects in Archean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulfides determined by ion microprobe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 1635-1658.
- Nebel, O., Arculus, R.J., van Westrenen, W., Woodhead, J.D., Jenner, F.E., Nebel-Jacobsen, Y.J., Wille, M., Eggins, S.M., 2013. Coupled Hf–Nd–Pb isotope co-variations of HIMU oceanic island basalts from Mangaia, Cook-Austral islands, suggest an Archean source component in the mantle transition zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112: 87-101.
- Palacz, Z.A., Saunder, A.D., 1986. Coupled trace element and isotope enrichment in the Cook-Austral-Samoa Islands, Southwest Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 79: 270-280.
- Payne, J.A., Jackson, M.G., Hall, P.S., 2013. Parallel volcano trends and geochemical asymmetry of the Society Islands hotspot track. *Geology*, 41: 19-22.
- Perry Jr, E.C., Leticariu, L., 2014. 9.5 - Formation and Geochemistry of Precambrian Cherts. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 113-139.
- Plank, T., Kelley, K.A., Murray, R.W., Stern, L.Q., 2007. Chemical composition of sediments subducting at the Izu-Bonin trench. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8: Q04I16.
- Pujol, M., Marty, B., Burgess, R., Turner, G., Philippot, P., 2013. Argon isotopic composition of Archaean atmosphere probes early Earth geodynamics. *Nature*, 498: 87-90.

- Rudnick, R.L., Gao, S., 2014. 4.1 - Composition of the Continental Crust. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 1-51.
- Salters, V.J.M., Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5: n/a-n/a.
- Shen, Y., Farquhar, J., Masterson, A., Kaufman, A.J., Buick, R., 2009. Evaluating the role of microbial sulfate reduction in the early Archean using quadruple isotope systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, 279: 383-391.
- Siever, R., 1992. The silica cycle in the Precambrian. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 3265-3272.
- Stacey, J.S., Kramers, J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26: 207-221.
- Stracke, A., Hofmann, A.W., Hart, S.R., 2005. FOZO, HIMU, and the rest of the mantle zoo. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6.
- Sugitani, K., 1992. Geochemical characteristics of Archean cherts and other sedimentary rocks in the Pilbara Block, Western Australia: evidence for Archean seawater enriched in hydrothermally-derived iron and silica. *Precambrian Research*, 57: 21-47.
- Tatsumi, Y., 2000. Continental crust formation by crustal delamination in subduction zones and complementary accumulation of the enriched mantle I component in the mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1: 1053.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell, 312 pp.
- Thomassot, E., Cartigny, P., Harris, J.W., Lorand, J.P., Rollion-Bard, C., Chaussidon, M., 2009. Metasomatic diamond growth: A multi-isotope study (^{13}C , ^{15}N , ^{33}S , ^{34}S) of sulphide inclusions and their host diamonds from Jwaneng (Botswana). *Earth and Planetary Science Letters*, 282: 79-90.
- Turner, S., Tonarini, S., Bindeman, I., Leeman, W.P., Schaefer, B.F., 2007. Boron and oxygen isotope evidence for recycling of subducted components over the past 2.5 Gyr. *Nature*, 447: 702-705.
- Ueno, Y., Ono, S., Rumble, D., Maruyama, S., 2008. Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 5675-5691.
- Vidal, P., 1992. Mantle: More HIMU in the future? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 4295-4299.

- Vidal, P., Chauvel, C., Brousse, R., 1984. Large mantle heterogeneity beneath French Polynesia. *Nature*, 307: 536-538.
- Villaseca, C., Downes, H., Pin, C., Barbero, L., 1999. Nature and Composition of the Lower Continental Crust in Central Spain and the Granulite–Granite Linkage: Inferences from Granulitic Xenoliths. *Journal of Petrology*, 40: 1465-1496.
- Weaver, B., Tarney, J., 1984. Empirical approach to estimating the composition of the continental crust. *Nature* 310: 575-577.
- Weaver, B.L., 1991. The origin of ocean island basalt end-member compositions: trace element and isotopic constraints. *Earth and Planetary Science Letters*, 104: 381-397.
- White, W.M., 1985. Sources of oceanic basalts: Radiogenic isotopic evidence. *Geology*, 13: 115-118.
- White, W.M., Albarède, F., Télouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 167: 257-270.
- White, W.M., Duncan, R.A., 1996. Geochemistry and geochronology of the Society Islands: New evidence for deep mantle recycling, *Earth Processes: Reading the Isotopic Code*. Geophys. Monogr. Ser. AGU, Washington, DC, pp. 183-206.
- Willbold, M., Stracke, A., 2010. Formation of enriched mantle components by recycling of upper and lower continental crust. *Chemical Geology*, 276: 188-197.
- Woodhead, J., McCulloch, T.M., 1989. Ancient seafloor signals in Pitcairn Island lavas and evidence for large amplitude, small length-scale mantle heterogeneities. *Earth and Planetary Science Letters*, 94: 257-273.
- Woodhead, J.D., 1996. Extreme HIMU in an oceanic setting: the geochemistry of Mangaia Island (Polynesia), and temporal evolution of the Cook—Austral hotspot. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 72: 1-19.
- Woodhead, J.D., Devey, C.W., 1993. Geochemistry of the Pitcairn seamounts, I: source character and temporal trends. *Earth and Planetary Science Letters*, 116: 81-99.
- Workman, R.K., Hart, S.R., Jackson, M., Regelous, M., Farley, K.A., Blusztajn, J., Kurz, M., Staudigel, H., 2004. Recycled metasomatized lithosphere as the origin of the Enriched Mantle II (EM2) end-member: Evidence from the Samoan Volcanic Chain. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5: Q04008.
- Zartman, R.E., Haines, S.M., 1988. The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs—A case for bi-directional transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1327-1339.

Zindler, A., Hart, S., 1986. Chemical Geodynamics. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 14: 493-571.

9. Supplementary Files

Table S1: Reference materials used for sulfur isotope measurements

| Name | Mineralogy | $\delta^{34}\text{S}$ vs.CDT | $\delta^{33}\text{S}$ vs.CDT | $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ | $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ |
|--------------|--|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| OPM | cp(CuFeS ₂) | 2.29 | 1.17 | 0.04426 | 0.007886 |
| Enon | po(Fe ₁ XS) | 0.90 | 0.46 | 0.04420 | 0.007880 |
| SPAIN | py(FeS ₂) | -2.95 | -1.52 | 0.04403 | 0.007865 |
| KA8 | pn((Fe,Ni) ₉ S ₈) | 2.21 | 1.13 | 0.04426 | 0.007886 |

Chapitre 5

L'anomalie en Nb au cours du temps, à l'échelle de l'alignement de Pitcairn-Gambier et du manteau terrestre



Le manuscrit suivant est dédié à l'évolution des éléments en trace associée à celle des isotopes du Pb le long de l'alignement de Pitcairn-Gambier. Il s'intéresse plus particulièrement à l'évolution de l'anomalie en Nb au cours du temps. Le but de ce chapitre est de comprendre l'origine de l'anomalie en Nb dans les laves d'OIB, et a grande échelle l'évolution de l'anomalie en Nb à l'échelle du manteau terrestre.

Nb anomaly in OIB as a proxy for the evolution of the source of plumes: A case study of the Pitcairn-Gambier chain

Abstract

| | |
|---|------------|
| 1. Introduction | 191 |
| 2. Geological setting and sampling..... | 193 |
| 3. Analytical methods | 194 |
| 4. Results..... | 195 |
| 4.1. Major elements | 195 |
| 4.2. Trace elements..... | 196 |
| 5. Discussion | 199 |
| 5.1. Origin of the Nb anomaly in the Pitcairn-Gambier Chain..... | 199 |
| 5.1.1. Nb anomaly as a melting/differentiation process feature? | 200 |
| 5.1.2. Nb anomaly as source feature? | 201 |
| 5.2. Nb anomaly as a subduction-inherited signal..... | 202 |
| 5.3. Positive Nb anomalies in recycled oceanic crust and evidence of recycled sediments | 203 |
| 5.3.1. Negative correlation between the amount of sediment and the Nb anomaly..... | 203 |
| 5.3.2. Role of basaltic crust versus sediment in generating Nb anomalies across the Pitcairn-Gambier chain..... | 206 |
| 5.4. Global increase of positive Nb anomalies through time: clues from young HIMU and HIMU islands | 209 |
| 6. Conclusion..... | 211 |
| 7. Acknowledgments | 212 |
| 8. References..... | 212 |

Nb anomaly in OIB as a proxy for the evolution of the source of plumes: A case study of the Pitcairn-Gambier chain

(in prep.)

Hélène Delavault^a, Catherine Chauvel^a, Alexander Sobolev^a.

^a ISTERre, UMR 5275, CNRS, Université Grenoble 1, BP 53, FR-38041 Grenoble CEDEX 09, France

Note: The following manuscript is a work in progress. Figures (most of which not in their final version) are inserted into the text to facilitate the reading.

Abstract

Trace elements may be used to constrain the origin and evolution of ocean island basalts (OIB) from different mantle sources, e.g. EM (Enriched Mantle) and HIMU. For instance HIMU magmas display large positive Nb and Ta anomalies, whereas these anomalies are lower or absent in EM magmas. The link between these anomalies and processes in the source of OIB has yet to be established. Here we present geochemical data on samples from the Pitcairn-Gambier alignment in Polynesia, which is a typical case study of both EM-type magmatism and young HIMU: both contain a source component that has high $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ but is young enough not to have produced high $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios. We have combined high-precision trace element analyses with Pb isotope data to constrain the evolution of the source(s) of the Polynesian plume through time.

The most striking feature is the presence of positive Nb (and Ta) anomalies in most lavas. We show that the size of the Nb anomaly decreases with decreasing age of the volcanoes, from $\text{Nb}/\text{Nb}^* = 1.7\text{-}1.8$ in Mururoa, ~ 1.6 in Fangataufa, $1.3\text{-}1.8$ in Gambier, $0.8\text{-}1.4$ in Pitcairn Island, and finally $0.8\text{-}1.1$ in the most recent lavas of Pitcairn seamounts. The absence of a correlation between the Nb anomaly and MgO or $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ suggests that the anomaly is not controlled by differentiation processes such as partial melting or fractional crystallization. In contrast, there is a clear correlation between the anomaly and Pb isotopes, as both decrease with the age of the islands. A negative correlation is also observed between the Nb anomaly and the estimated proportion of sediment involved in the source of the magmas. Since sediments have a strong negative Nb anomaly, an increase of the sediment input into the source will decrease (or even offset or reverse) the positive anomaly in the younger islands. The positive Nb anomaly is attributed to the presence of recycled basaltic oceanic crust in the source of the magmas, but the size of this anomaly is controlled by the proportion of sediment in the source.

On a global scale, the high positive Nb anomalies observed in the young HIMU islands of the Pitcairn-Gambier chain are similar to the highest values observed in other young HIMU islands such as Cape Verde, Azores or Canary. Nb anomalies are always greater in young HIMU islands than in other HIMU islands. Because Nb is preferentially retained by rutile (compared to its nearest neighbors Th and La), the subducting crust acquires a positive Nb anomaly. Through time, as subduction proceeds, the positive Nb anomaly is transferred into the convective mantle. Thus, the large positive Nb anomalies observed in young HIMU lavas are better explained by progressive augmentation through time of the Nb anomaly in the mantle, as a whole and in the source of oceanic islands.

1. Introduction

The origin and evolution of the source of mantle plumes have been increasingly investigated in the last three decades, and a number of studies have used radiogenic isotopes to characterize the various components in the source of ocean island basalts (OIB) (White, 1985; Zindler and Hart, 1986; Hart, 1988; Stracke et al., 2005). In addition, the correlation between some key trace element ratios (e.g., Ce/Pb or Nb/Th) and Nd, Hf, Pb and Sr isotopes has proven as a powerful tool to better understand and characterize the processes involved in the genesis of plume magmas (Weaver, 1991a; Weaver, 1991b; Chauvel et al., 1992; Woodhead, 1996; Willbold and Stracke, 2010). More specifically, the trace element signature of OIB can be useful to establish the origin and the processes of formation of magmas in which no clear isotopic difference is evident. Indeed, the isotope composition of magmas generated from a source that contains recycled material will change as a function of both the proportion and the isotope composition (and therefore the age) of this recycled component. In comparison, trace elements are sensitive to differentiation processes (such as partial melting and fractional crystallization) and to the proportion (and the trace element composition) of the recycled

material. For instance, HIMU oceanic basalts of Mangaia and St Helena Islands magmas (Chauvel et al., 1992; Woodhead, 1996) are known to incorporate in their source some recycled old (~2 Gy) oceanic crust with a high $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ratio, which leads with time to high $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (>20.5 (Hart, 1988)). In addition, HIMU islands typically have trace element ratios that differ from that of MORB. For instance, HIMU magmas have high $\text{Ce}/\text{Pb} = 32 \pm 2$ (Chauvel et al., 1992; Woodhead, 1996) (cf. MORB = 25 ± 5 (Hofmann, 1988)) and large positive Nb and Ta anomalies (Chauvel et al., 1992; Vidal, 1992; Willbold and Stracke, 2006). These trace element features are also seen in some other oceanic islands without the HIMU isotopic signature, such as Cape Verde, Azores, and Canary Islands in the Atlantic (Thirlwall, 1997; Simonsen et al., 2000; Holm et al., 2006), Ua Pou, Motane, Fatu Hiva and Tahuata in the Marquesas Archipelago (Legendre et al., 2005; Chauvel et al., 2012) and Gambier, Mururoa and Fangataufa in the Pitcairn chain (Vidal, 1992; Delavault et al., 2014, in prep.-a; Delavault et al., 2014, in prep.-b). All these examples display $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios around 19-20. In these studies the combination of HIMU trace element characteristics and low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios is usually explained by the contribution, in the magma source, of some recycled oceanic crust that has high $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ but is young enough not to have produced high $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios. These islands are therefore referred to as “young HIMU” islands because of the presence of young recycled oceanic basaltic crust in their source. To summarize, the age of the recycled component has an important control on the isotopic characteristic of magmas and trace elements can bring important additional information about the nature of the recycled component. Focusing attention on young HIMU islands provides information on the different mantle processes and particularly on the origin of the positive Nb anomaly.

To understand the issue we focus on the Pitcairn-Gambier chain, which is situated in the South East part of Polynesian plume, and where young HIMU Islands (Mururoa, Fangataufa, and Gambier) (Vidal, 1992; Delavault et al., 2014, in prep.-a; Delavault et al., 2014, in prep.-

b) as well as EMI islands (Pitcairn Island and Pitcairn seamounts) (Woodhead and McCulloch, 1989; Woodhead and Devey, 1993; Eisele et al., 2002; Devey et al., 2003) have been identified previously. This work uses an approach that combines both high-resolution trace element analyses and high precision Pb isotope data. We show that the Nb anomaly can be used as a proxy to understand the evolution of the recycled source component along the alignment of the Pitcairn Gambier chain through time. This anomaly is positive and high in the older island of Mururoa, whereas no anomaly or negative anomalies are detected in the younger volcanism of Pitcairn Island and Pitcairn Seamounts. Finally by applying our new approach on a worldwide data set of HIMU islands, we discuss the variations of the Nb anomaly through time.

2. Geological setting and sampling

The Pitcairn-Gambier chain is part of the southeast Polynesian plume. It was active for 12 million years (My), as indicated by the following ages: Mururoa atoll (11.9-10.7 My) (Gillot et al., 1992), Fangataufa atoll (11.8-10.0 My) (Guillou et al., 1990), Gambier archipelago (7.1-5.8 My) (Caroff et al., 1993), Pitcairn Island (0.95-0.62 My) (Duncan et al., 1974) and Pitcairn Seamounts situated near the presently active hot spot (Binard et al., 1992) (Figure 1). Samples from Mururoa and Fangataufa are from drill cores (Viviane (Caroff, 1992) and Echo1 (Guillou, 1990)), samples from Gambier archipelago and Pitcairn Island were collected from outcrops and samples from Pitcairn seamount are dredge samples. Fifty-one samples were chosen to investigate the evolution of the plume source through time. Mafic compositions were preferred so as to overcome as much as possible the influence of fractional crystallization processes. All samples have basaltic characteristics except those from Pitcairn Island (Binard, 1991), and half the samples from Pitcairn Seamounts (Guillou, 1990; Binard, 1991; Caroff, 1992).

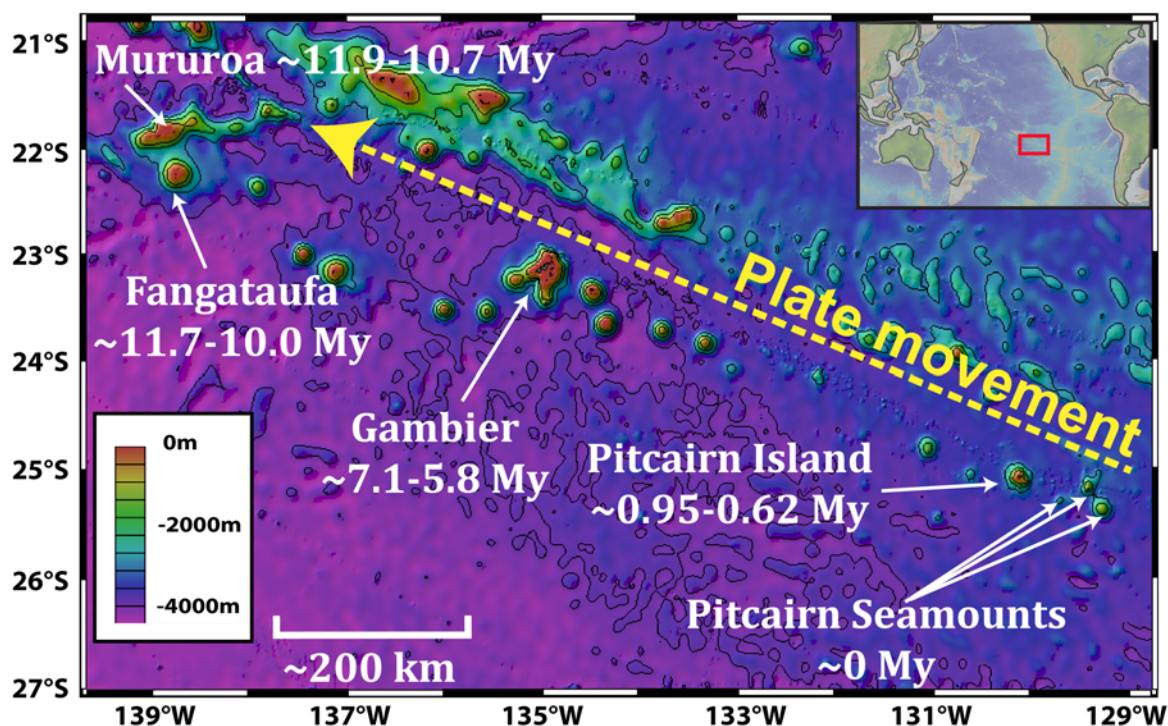


Figure 1: Map of Pitcairn-Gambier chain, showing the islands investigated in this study. The arrows indicate the location of their respective volcanic edifices.

3. Analytical methods

All samples were crushed in an agate mortar. Most major element data were previously published by Achard (1987) for Mururoa Samples, Guillou (1990) for Fangataufa samples, Caroff and Caroff et al. (1992; 1993) for Gambier samples and Binard (1991) for Pitcairn Island and Seamount. We obtained new data for ten samples. These were measured by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) in Grenoble, using the method reported by Cotten et al. (1995) and Chauvel et al. (2011) The international standard used for calibration was BHVO2. Typical accuracy and reproducibility were established by repeated measurements of the international rock standards BCR-2, BR24 and BEN, and are better than 2.5% (2σ) for SiO_2 , and better than 5% (2σ) for other elements.

Trace elements were analyzed in Grenoble by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), using an Agilent 7500ce and following the method described in

Chauvel et al. (2011). Both precision and reproducibility of the measurements were better than 5%, as confirmed by the analyses of international rock standards BEN and BHOV2 run as unknown.

4. Results

4.1. Major elements

Our analyses for 10 samples are reported in Table 1, along with the previously published data. Major elements are plotted on a TAS diagram (Le Bas et al., 1986) in Figure 2. In this diagram, Mururoa samples plot in the field of alkali picrites, with SiO_2 contents ranging from 40.3 to 44.5 wt%. Their MgO contents are greater than 9%, except for two very altered samples that show very high LOI (Vi 768,4 = 3.62% and Vi 895,5 = 6.60%). Fangataufa and Gambier samples plot in the field of tholeiitic basalts, with $\text{SiO}_2 = 45.3\text{-}48.3\%$ and alkali content ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) ranging between 2.59% and 3.75%. Samples from Pitcairn Island are all evolved and show low MgO concentrations (<5%). They plot in (or near) the trachybasalt field in Figure 2, except sample Pi89-04 which is very differentiated and falls in the trachyte field.

Table 1: Major and trace element concentrations of Pitcairn–Gambier Chain samples. Major element data from the literature are shown in italic (Achard (1987) for Mururoa Samples, Guillou (1990) for Fangataufa samples, Caroff and Carroff et al. (1992; 1993) for Gambier samples and Binard (1991) for Pitcairn Island and Seamounts).

Table has been removed: data not published

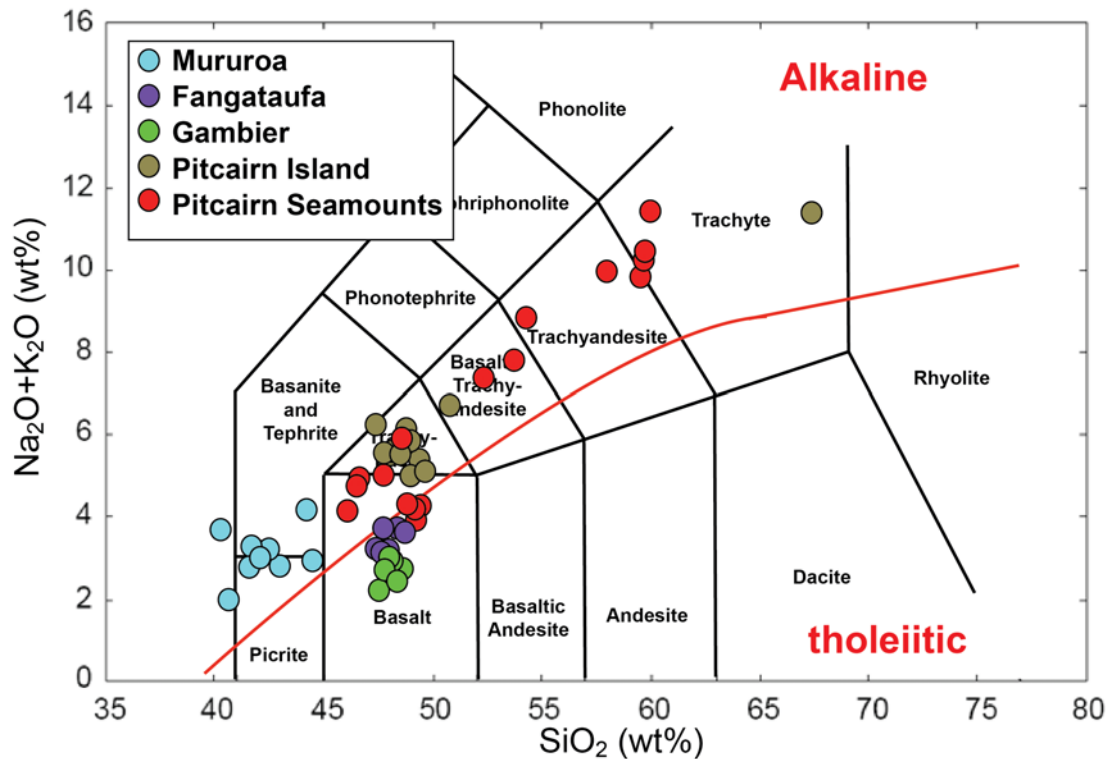


Figure 2: Major element data of the Pitcairn-Gambier chain in the $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ versus SiO_2 discrimination plot of Le Bas et al. (1986).

Pitcairn Seamounts show a very large range of compositions, from tholeiitic and alkali basalts to trachytes. In fact, an entire differentiation suite is present within the Pitcairn Seamounts samples alone (Figure 2). Pitcairn Seamount samples with high MgO contents ($>7\%$) have low CaO (6.76-8.34%), whereas other islands such as Mururoa, Fangataufa and Gambier are distinguished by higher CaO on average (10.7, 9.6 and 11.5%, respectively).

4.2. Trace elements

Trace element data are reported in Table 1 and plotted in Figure 3. All samples are enriched in light rare earth elements (LREE) relative to heavy rare earth elements (HREE), and $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ ratios (the subscript N indicates primitive mantle normalized concentrations, after McDonough and Sun (1995)) are always higher than in average MORB samples ($(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}} = 0.85$ (Gale et al., 2013)). Mururoa samples show very high $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N(average)}} = 15$ (for MgO

content > 5.9%), although this ratio is smaller than the average ratio calculated from published data ($(La/Yb)_{N(average)} = 20$; (Bardintzeff et al., 1986; Dudoignon et al., 1989; Caroff et al., 1993; Cotten et al., 1995; Guy et al., 1999). In contrast, Fangataufa samples have lower $(La/Yb)_N$ ($(La/Yb)_{N(average)} = 11$), similar to the values published by Bardintzeff et al. (1986), Schinao et al. (1995) and Cotten et al. (1993).

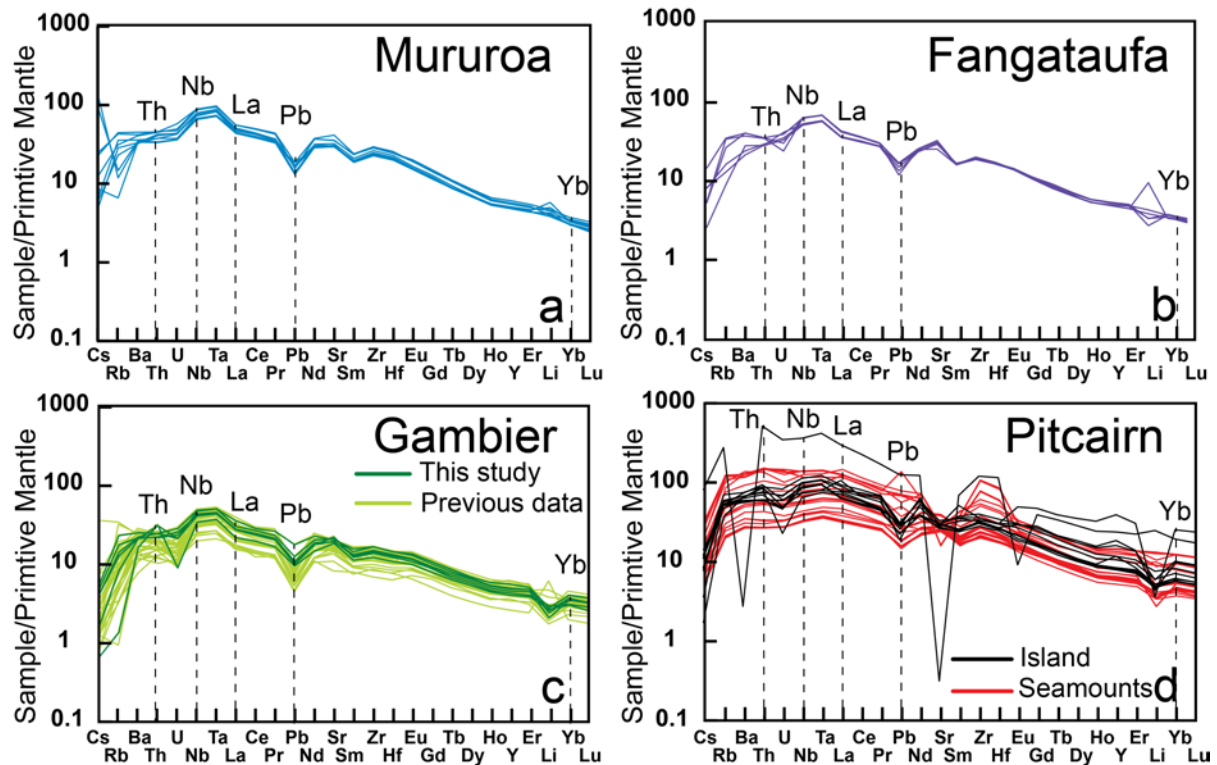


Figure 3: Primitive mantle normalized trace element diagram. All abundances are normalized to primitive mantle values of McDonough and Sun (1995). (a) Trace element diagram for Mururoa samples, (b) trace element diagram for Fangataufa samples, (c) trace element diagram for Gambier samples (this study and Delavault et al. (2014, in prep.-a)), (d) trace element diagram for Pitcairn Island (black patterns) and Pitcairn Seamounts (red patterns).

Gambier samples have $(La/Yb)_{N(average)} = 8$, which falls in the range of the values published by Delavault et al. (2014, in prep.-a). On average Pitcairn Island samples have lower MgO contents than samples from Mururoa, Fangataufa and Gambier Islands, but they show a mean $(La/Yb)_N = 11$ that is lower than the values reported by Eisele et al. (2002) for Pitcairn island samples with similar MgO contents ($(La/Yb)_N = 13.8$). Pitcairn Seamounts, for comparable MgO contents, have an average $(La/Yb)_N$ of 11. These values are higher than published

values for a samples with less than 7% MgO, which show an average of $(La/Yb)_N = 9$ (Woodhead and Devey, 1993; Eisele et al., 2002; Hekinian et al., 2003).

Conspicuous positive Nb and Ta anomalies are present in Mururoa, Fangataufa and Gambier samples (Figure 3). These anomalies are less pronounced in Pitcairn samples and they become very low or absent in Pitcairn Seamounts. Positive Nb and Ta anomalies are typical in HIMU Islands such as Mangaia and Tubuai in the Pacific, or St Helena in the Atlantic (Weaver, 1991a; Chauvel et al., 1992; Woodhead, 1996). The Nb anomaly can be quantified by using the relationship Nb_N/Nb^* ; with $Nb^* = (Th_N + La_N)/2$. The size of Nb anomaly in the Pitcairn-Gambier chain decreases with time (Figure 4), from 1.7-1.8 in Mururoa, 1.6 in Fangataufa samples and 1.3-1.8 in Gambier lavas. In Pitcairn Island lavas, the Nb anomaly decreases to 0.8-1.4, and in the most recent lavas of Pitcairn seamounts it ranges between 0.8 and 1.1.

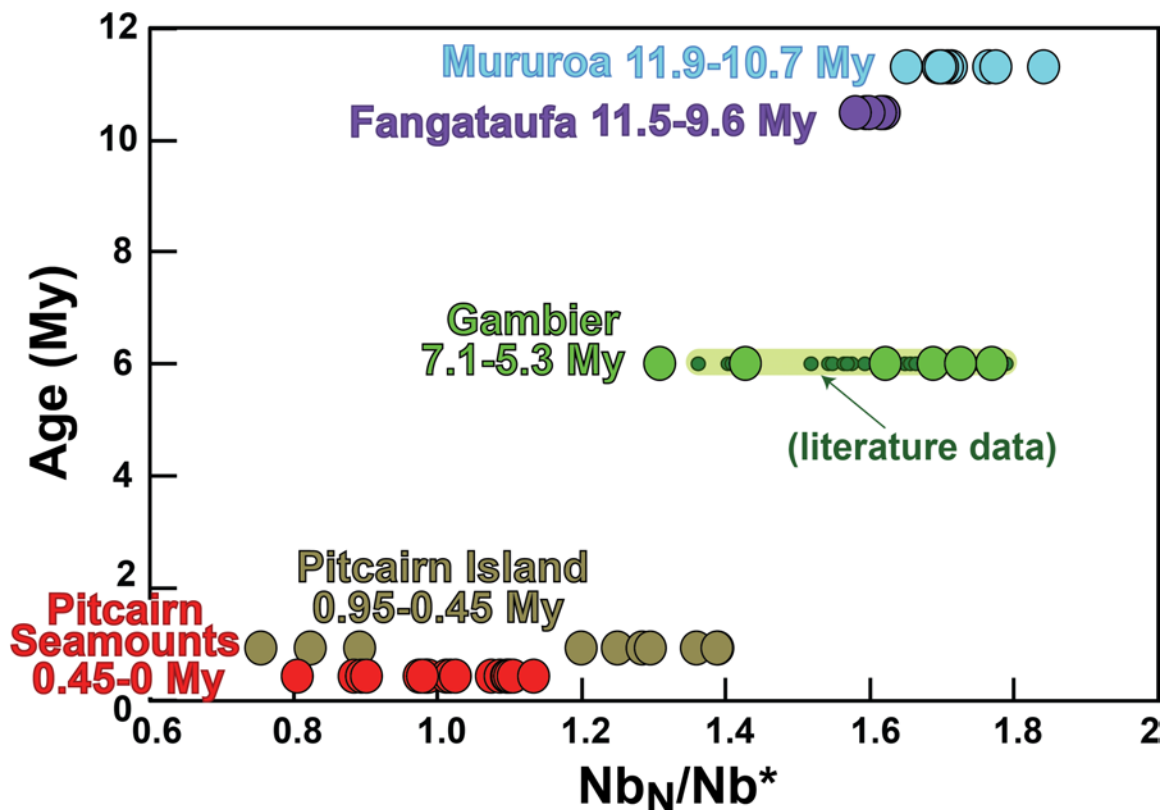


Figure 4: A plot of the mean age of the Pitcairn-Gambier chain islands versus the Nb anomaly (Nb_N/Nb^*). Ages are from Gillot et al. (1992) for Mururoa, Guillou et al. (1990) for Fangataufa, Caroff et al. (1993) for Gambier, Duncan et al. (1974) for Pitcairn Island and Binard et al. (1992) for Pitcairn Seamounts. Gambier data are from this study (large dots) and from Delavault et al. (2014, in prep.-a).

The high Nb anomalies seen in Mururoa, Fangataufa and Gambier are similar or higher than in other HIMU islands. For example St Helena shows an average Nb anomaly of 1.5 ± 0.2 and Tubuaiï has an average Nb anomaly of 1.4 ± 0.3 (2σ) (average calculated from the GEOROC database, for basalts with MgO content greater than 7%).

High Ce/Pb ratios are seen in Mururoa samples, which have an average Ce/Pb of 31. Ce/Pb ratios are lower in Fangataufa (22-33) and the average value for the Gambier data (including data of Delavault et al. (2014, in prep.-a)) is 31. In Pitcairn Island Ce/Pb = 25 (if we exclude the trachytic sample that shows a high Ce/Pb ratio of 40). Ce/Pb decreases notably in samples from the Pitcairn seamounts, which have an average value of around 18. No correlation is observed between the Ce/Pb and the MgO contents of Pitcairn seamounts samples, which range in composition from basalt to trachyte. The negative correlation between Ce/Pb and Pb content (and the lack of correlation between Pb/Ce and Ce) suggests that the Ce/Pb ratio is principally controlled by the Pb content in the magmas. Indeed, a very deep negative Pb anomaly is observed in Mururoa, Fangataufa, Gambier and Pitcairn islands (Figure 3). This anomaly is less evident in Pitcairn Seamount, where Pb anomalies are absent or positive.

5. Discussion

In the following discussion, we will first explore the processes that cause the Nb anomaly to decrease through time along Pitcairn-Gambier chain and then we develop a model to explain why Nb anomalies are higher on young HIMU islands than for other HIMU islands.

5.1. Origin of the Nb anomaly in the Pitcairn-Gambier Chain

Trace element anomalies in OIB lavas may result from differentiation processes such as fractional crystallization or partial melting, and/or can be inherited from material incorporated/recycled into the source. The conditions of partial melting of the source can also influence the final concentration of trace elements in the magma. For example, for a given

mantle source, the enrichment of LREE relative to HREE depends mainly on two controlling factors: the extent of melting in the source and the residual mineralogy. The lower the degree of melting, the steeper the REE pattern, while the presence of residual garnet induces a large contrast between LREE and HREE (Gast, 1968; Kay and Gast, 1973; Shimizu and Kushiro, 1975; Harrison, 1981; Johnson, 1998). The composition of the source – whether it is depleted or enriched in incompatible elements – will also have an effect (Weaver, 1991a; Weaver, 1991b; Woodhead, 1996; Hofmann, 1997; Willbold and Stracke, 2010). More specifically, a correlation between trace elements anomalies and the isotope composition of the lavas is expected if such anomalies are inherited from the composition of the source (a “source feature”), but no correlation should be seen if the trace elements anomalies were produced by differentiation processes (a “process feature”).

In the following sections, we will explore the origin of the Nb anomaly by modeling the effects of fractional crystallization, the degree of partial melting and source composition.

5.1.1. Nb anomaly as a melting/differentiation process feature?

Figure 5 presents the Nb anomaly as a function of both the MgO content (Figure 5a) and the $(La/Yb)_N$ (Figure 5b) of Pitcairn-Gambier samples. Here we use the MgO content as a proxy for the degree of magma differentiation by fractional crystallization. If the Nb anomaly were produced by differentiation processes, the size of this anomaly should correlate with MgO content. The sub-horizontal trends in Figure 5a show that this is not the case.

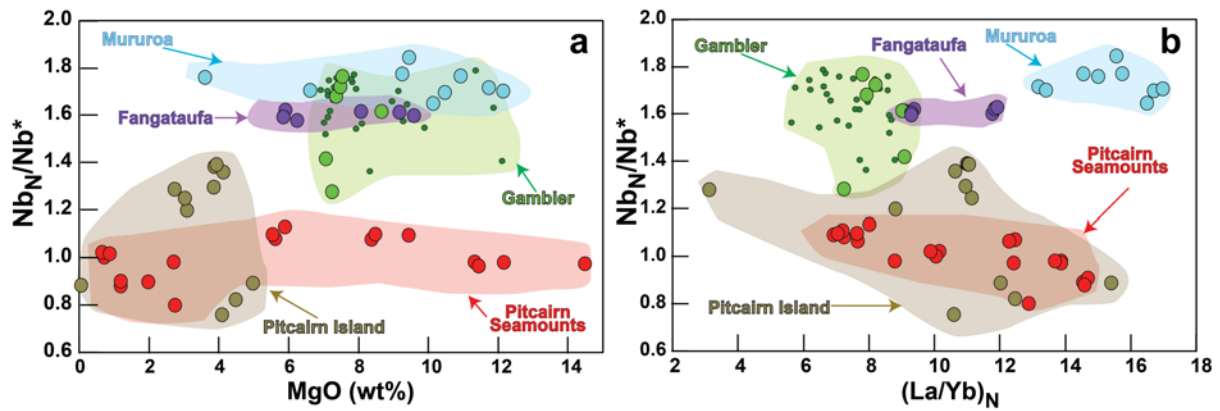


Figure 5: A plot of the Nb anomaly as a function of (a) the MgO content; and (b) $(La/Yb)_N$ of samples from Pitcairn-Gambier chain. Small green dots are data from Delavault et al. (2014, in prep.-a).

The steep HREE patterns (Figure 3) indicate that garnet was part of the residue and in this case we can use $(La/Yb)_N$ as a proxy of the degree of partial melting. $(La/Yb)_N$ is high when the degree of melting is low, and conversely. No obvious correlation between the Nb anomaly and the $(La/Yb)_N$ is evident in the Pitcairn-Gambier data (Figure 5b). For example, for a given $(La/Yb)_N$ around 9, a complete range of Nb anomalies is present on Gambier island; and conversely for a given Nb anomaly all the range of $(La/Yb)_N$ is represented. We can conclude that Nb anomaly is controlled neither by differentiation processes, nor by the degree of partial melting.

5.1.2. Nb anomaly as source feature?

In Figure 6 we have plotted the Nb anomaly as a function of the Pb isotopic composition. A correlation between the age of the islands and the Nb anomaly is illustrated in Figure 4, and Figure 6 demonstrates a strong positive correlation ($R^2 = 0.85$) between the Nb anomaly and Pb isotope ratios. For instance Mururoa samples have the largest Nb anomalies (around 1.8) and the highest $^{206}Pb/^{204}Pb$, whereas Pitcairn Island and Seamount have the smallest Nb anomalies (some <1) and the lowest $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios.

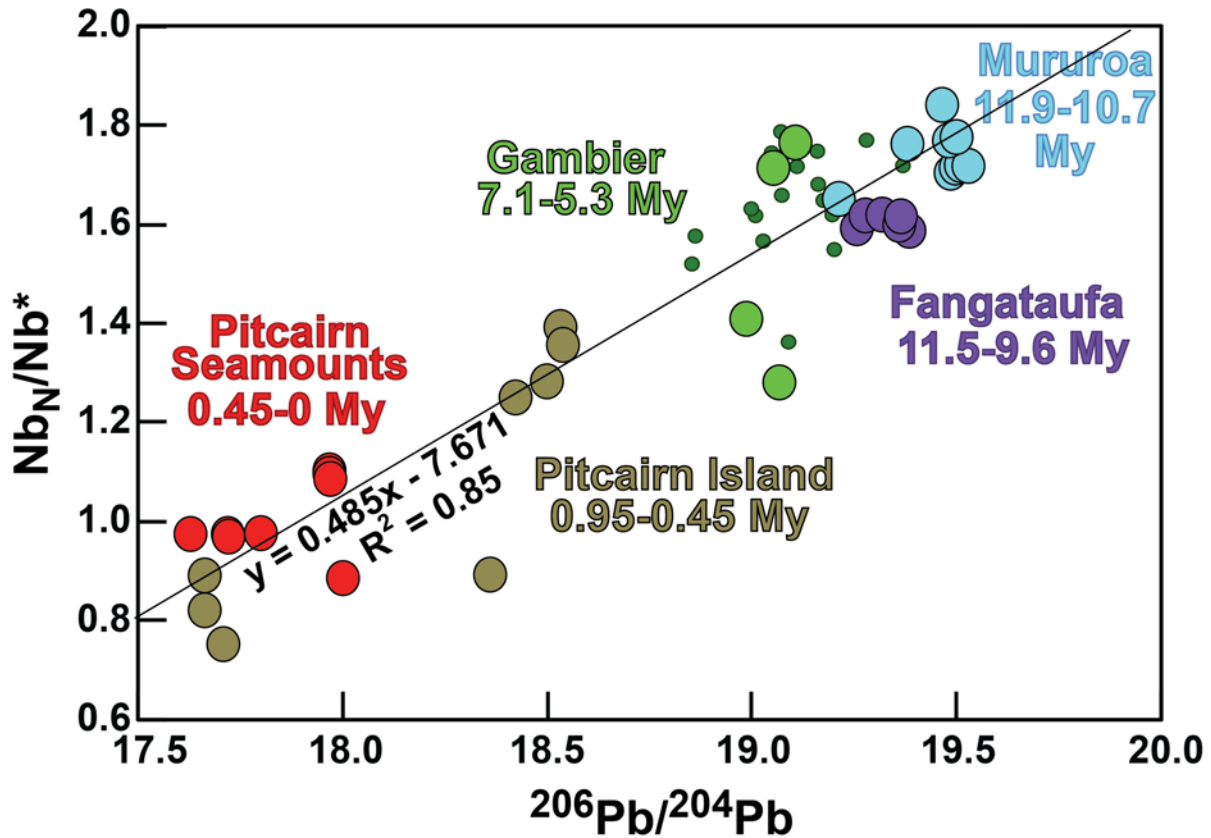


Figure 6: A plot of the Nb anomaly versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Lead isotopes data are from Delavault et al. (2014, in prep.-a; 2014, in prep.-b).

The strong positive correlation between the size of the Nb anomaly and Pb isotope ratios therefore suggests that the Nb anomalies in the Pitcairn-Gambier chain are inherited from the composition of the source.

5.2. Nb anomaly as a subduction-inherited signal

It is now well accepted that large amounts of oceanic crust are/were recycled back into the mantle through subduction, and that the melting of this recycled material is a major process involved in the genesis of oceanic island basalts (Hofmann, 1997). The geochemical signatures of HIMU magmas with very large positive Nb anomalies are best modeled by melting of recycled oceanic crust that went through a number of compositional changes during subduction. Nb and Ta are usually concentrated in TiO_2 -rich phases such as rutile, a

phase that remains in the subducting crust during dehydration and alteration because of its low solubility in fluids at high pressures (Foley et al., 2000; Audétat and Keppler, 2005). Given that Nb and Ta are retained in the subducted slab, the Nb and Ta budget of the recycled oceanic crust will be transferred into the mantle. If recycled oceanic crust is then incorporated into a plume, any enrichment in Nb and Ta will then be transferred to the source of magmas generated in the plume.

In models in which eclogitic melt reacts with surrounding peridotite to form pyroxenite (Sobolev et al., 2005; Sobolev et al., 2007), the degree of melting is sufficiently high (up to 50%) that no rutile remains in the residue. The result is that the Nb and Ta contents of OIB should mirror those of the source and in particular that of the recycled crust.

The question then is what process(es) could have created the large range of positive to negative Nb anomalies (from 1.8 to 0.8) recorded in the Pitcairn-Gambier Chain?

5.3. Positive Nb anomalies in recycled oceanic crust and evidence of recycled sediments

5.3.1. Negative correlation between the amount of sediment and the Nb anomaly

Based on their integrated isotope (Hf, Nd, Pb, and Sr) and trace element modeling, Delavault et al. (2014, in prep.-a; 2014, in prep.-b) have shown that magmas from the Pitcairn-Gambier chain have incorporated some 1.5 Gy old recycled oceanic crust in their source. They were also able to distinguish separate contributions from the basaltic portion of the crust and from sediments subducted with the basalt. From Mururoa to Pitcairn Seamount, and therefore throughout time, the proportion of recycled basaltic crust in the source decreases while that of different types of sediment increases. In Mururoa and Fangataufa, the percentage of sediment in the recycled component is less than 2% and the rest is recycled oceanic basaltic crust. In Gambier the percentage of sediment increases to 2-3% (with a proportion in the final source

<0.36%). The composition of sediment in Mururoa, Gambier and Fangataufa is similar and matches that of GLOSS II (Plank, 2014) for a recycling age of 1 Gy on Mururoa and Fangataufa and 1.5 Gy on Gambier Island (see Delavault et al. (2014, in prep.-a) and Delavault et al. (2014, in prep.-b)). For Pitcairn Island and Pitcairn Seamounts, the proportion of recycled sediment is much higher, ranging from ~20 to ~60% of the recycled component, with the total proportion of recycled component ranging from ~2.5 to ~20%. Delavault et al., (2014b, in prep.) were able to establish, by modeling the Nd, Hf and Pb isotopic compositions of the volcanic rocks, that these sediments contain very low concentrations of incompatible trace elements but relatively high Th/U ratios. These features are similar to those of cherts with barite layers that are a common component of old greenstone belts such as those of South Africa, Australia and India (Heinrichs and Reimer, 1977; Lambert et al., 1978; Buick and Dunlop, 1990; Deb et al., 1991; Gutzmer et al., 2006).

Whereas Mururoa, Fangataufa and Gambier are classified as young HIMU Islands (Vidal, 1992; Delavault et al., 2014, in prep.-a; Delavault et al., 2014, in prep.-b), Pitcairn Island and Seamounts show strong EMI characteristics (Woodhead and McCulloch, 1989; Woodhead and Devey, 1993; Eiler et al., 1995; Eisele et al., 2002; Delavault et al., 2014, in prep.-b). Since the Nb anomaly decreases with decreasing $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure 6), this anomaly may be controlled by the sediment components recycled in the source of Pitcairn Island and Seamounts (Delavault et al., 2014, in prep.-b). The EMI recycled component is characterized by high $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, which causes $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ to increase more rapidly than $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. The radiogenic ingrowth since the formation of the Earth can be calculated with the following equation:

$$\frac{{}^{208}\text{Pb}^*}{{}^{206}\text{Pb}^*} = \frac{\left(\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{sample}} - \left(\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{Earth Initial}}}{\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{sample}} - \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{Earth Initial}}}$$

with $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{Earth Initial}} = 29.475$ and $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{Earth Initial}} = 9.307$, based on Canyon Diablo troilite (Galer and O'Nions, 1985). Since the variation in the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios depends on the radiogenic ingrowth of $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$ and $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, respectively, $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ therefore reflects the time-integrated $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratio in Earth history.

Plotted in Figure 7 are the Nb anomalies calculated from this study, along with their $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ and the proportion of recycled sediment, calculated from isotopic data by Delavault et al. (2014, in prep.-a). As the size of the Nb anomaly decreases, both $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ and the proportion of recycled sediment increase. The positive correlation between the percentage of sediment and the $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ reaffirms that with decreasing age of the islands, an increasing proportion of sediment with high $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ was present in the source.

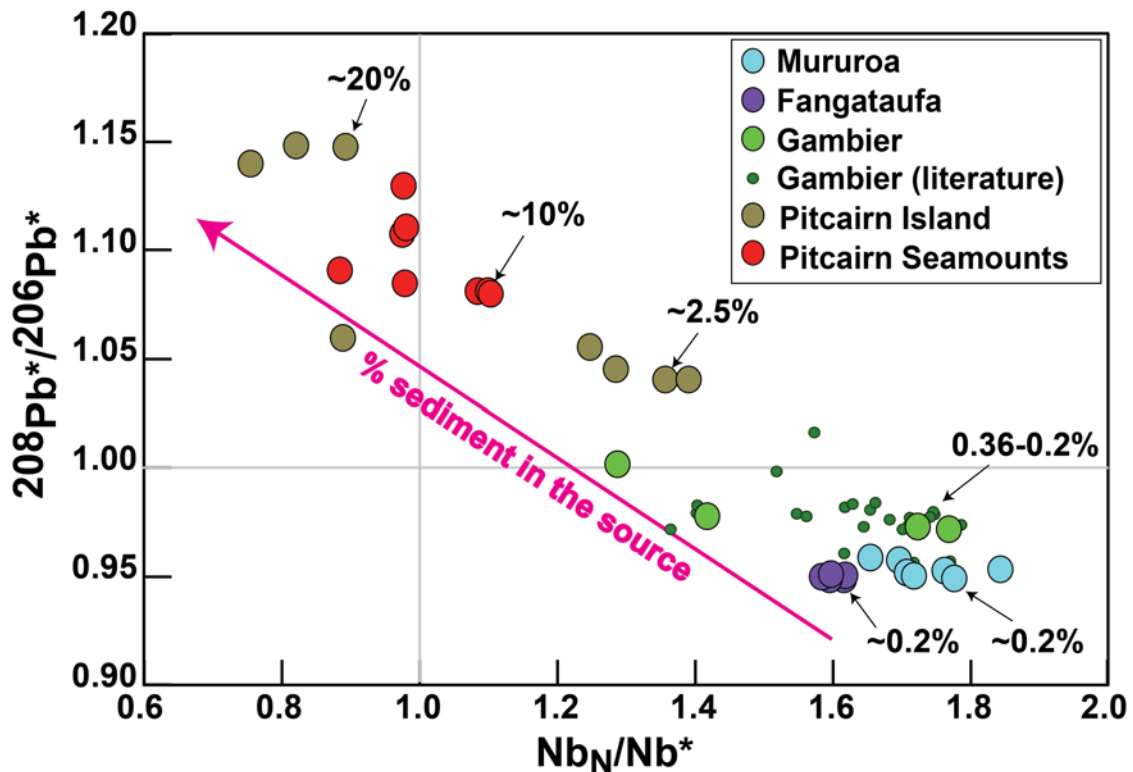


Figure 7: $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ versus Nb anomaly. Percentage of sediment in the source is given for selected samples. A decrease in the size of the Nb anomaly is accompanied by increases in both $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ and the percentage of sediment in the recycled material (as calculated by Delavault et al. (2014, in prep.-b)). The small green dots represent Gambier data from Delavault et al. (2014, in prep.-a)

The large positive Nb anomaly in the source is mostly controlled by the recycled material, i.e. recycled basaltic crust (see Section 5.2.). The size of this anomaly decreases with decreasing age of the islands and becomes negative in some samples from Pitcairn Island and Pitcairn seamount. From the isotopic arguments presented by Delavault et al. (2014, in prep.-a), however, the proportion of recycled oceanic crust remains high. This leads to the question of why the Nb anomaly disappears while recycled oceanic crust is still present in the source?

5.3.2. *Role of basaltic crust versus sediment in generating Nb anomalies across the Pitcairn-Gambier chain*

Both modern sediments (like GLOSS) and Archean sediments (like cherts) have strong negative Nb anomalies ($Nb_N/Nb^*_{GLOSS(II)} = 0.19$, calculated after Plank (2014); average of Nb_N/Nb^* in Archean cherts = 0.32 ($n=38$), calculated from Rouchon et al. (2008), Hofmann and Harris (2008) and Ledevin (2013)). In contrast, because of the retention of rutile (Section 5.2.) basaltic crust that has passed through a subduction zone acquires a positive Nb anomaly. The size of the Nb anomaly in the Pitcairn-Gambier Chain may therefore be controlled by the proportion of sediment in the source. The positive Nb anomaly inherited from the modified basaltic crust would progressively diminish as the proportion of sediment in the source increases.

Ce/Pb ratios provide an additional constraint. The Ce/Pb ratio is low in sediment ($Ce/Pb_{(GLOSS II)} = 2.7$ (Plank, 2014); $Ce/Pb_{(chert)} \sim 1.9$ ($n=20$), from Rouchon et al. (2008) and Ledevin (2013)) and therefore, an increasing amount of sediment in the source should decrease this ratio. In our study, high Ce/Pb ratios are observed in samples from Mururoa, Fangataufa and Gambier Islands (Figure 8) and lower ratios are seen in Pitcairn Island and Seamounts. As the sediment input into the source increases, the Ce/Pb in the magmas generated should decrease and follow the Nb anomaly. However no clear correlation between the proportion of sediment

into the source, the Ce/Pb ratio and Nb anomaly can be evidenced in Figure 8a. The low Ce/Pb ratios in Pitcairn Island and Seamounts samples can therefore be attributed to the higher proportion of low Ce/Pb sediments in their source (Figure 8b).

The islands can be divided in two different groups on the basis of their $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ ratios: (1) the older islands (Mururoa, Fangataufa and Gambier) have high $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^* < 1$ and (2) Pitcairn Island and Pitcairn seamounts have low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^* > 1$ (Figure 8b). This feature may be explained by the involvement of sediments with different trace element characteristics, as previously suggested by Delavault et al. (2014, in prep.-b) on the basis of isotopic data: (1) 'GLOSS-like' Proterozoic sediments (1-1.5 Gy) with moderate Th/U and low U/Pb in Mururoa, Fangataufa and Gambier; and (2) old Archean sediment (>2.5 Gy) formed by chert with barite layers, with high Th/U and low U/Pb in Pitcairn Island and Pitcairn Seamounts.

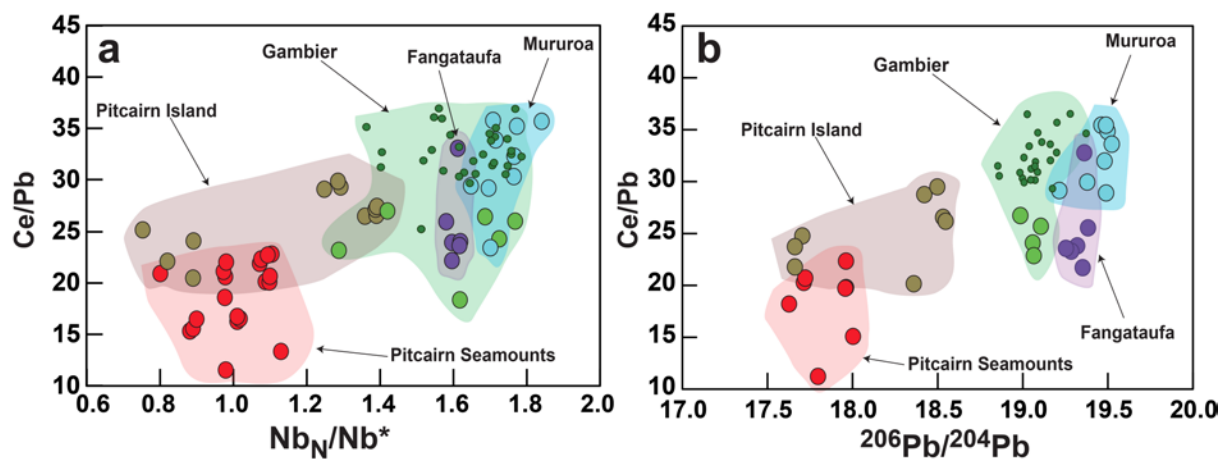


Figure 8: a) Ce/Pb versus Nb anomaly and b) Ce/Pb versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ in samples from Pitcairn-Gambier chain. Small green dots are Gambier data from Delavault et al. (2014, in prep.-a).

The observed Pb isotopic compositions are a consequence of the $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratios and the age of the sediment. However, the dominant trace element characteristics are due to the dominance of recycled basaltic crust in their source. Figure 9 shows that the Pitcairn magmas

have the highest $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ of all OIB and EMI basalts. This feature can be attributed to the high Th/U of Archean chert with barite layers. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ remained low because of the low U/Pb in the chert (Rouchon et al., 2008; Hofmann and Harris, 2008; Ledevin et al., 2014). The presence of Archean chert readily explains the extreme EMI isotopic characteristics of these samples.

To summarize, we propose that the decrease of the size of the Nb anomaly along the Pitcairn-Gambier Chain is mainly controlled by the proportion of sediment versus basaltic crust in the source of the magmas and the composition and age of the sediments. The presence of recycled subduction-modified basaltic crust explains the positive Nb anomaly and the HIMU characteristics of the older islands (Mururoa, Fangataufa and Gambier) and the presence of a high proportion (up to 20%) of Archean chert explains the absent or negative Nb anomalies, low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and high $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ ratios of Pitcairn Islands and Seamounts.

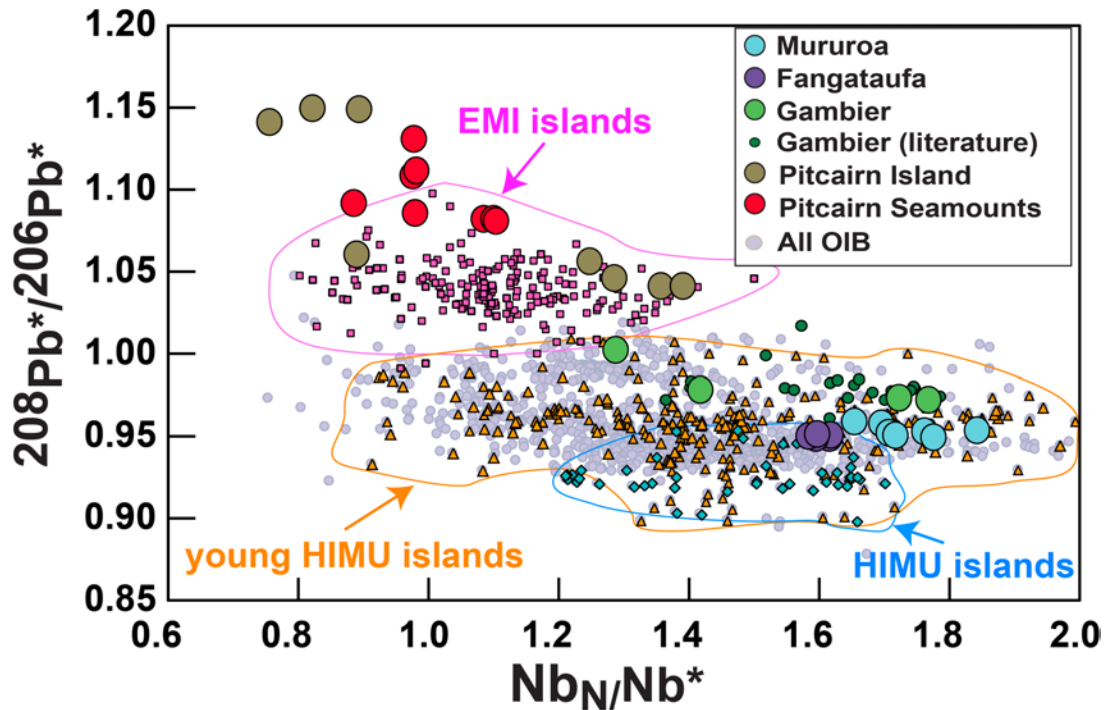


Figure 9: A plot of the $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ versus Nb anomaly, including data from this study and from the literature. The field of HIMU islands includes Mangaia, Raivavae, Rurutu, Tubuai and St Helena; the field of young HIMU islands includes Azores Islands, Canary Islands, Cape Verde Islands, Fatu Hiva, Motane and Ua Pou; the field of EMI islands includes Walvis Ridge and Kerguelen Archipelago. Data from HIMU, young HIMU, EMI islands and all OIB are from GEOROC database.

5.4. Global increase of positive Nb anomalies through time: clues from young HIMU and HIMU islands

On a worldwide scale, the positive Nb anomalies in Mururoa, Fangataufa and Gambier samples are more pronounced than in other HIMU islands with similar $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (Figure 10). Pitcairn Island and seamounts show the same range of variation in their Nb anomalies as EMI islands such as Walvis Ridge and Kerguelen (Figure 10). Mururoa, Fangataufa and Gambier islands have the same range of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ as the Canary, Azores and Cape Verde islands, but the latter show a larger range of Nb anomalies, from highly positive to slightly negative (Figure 10).

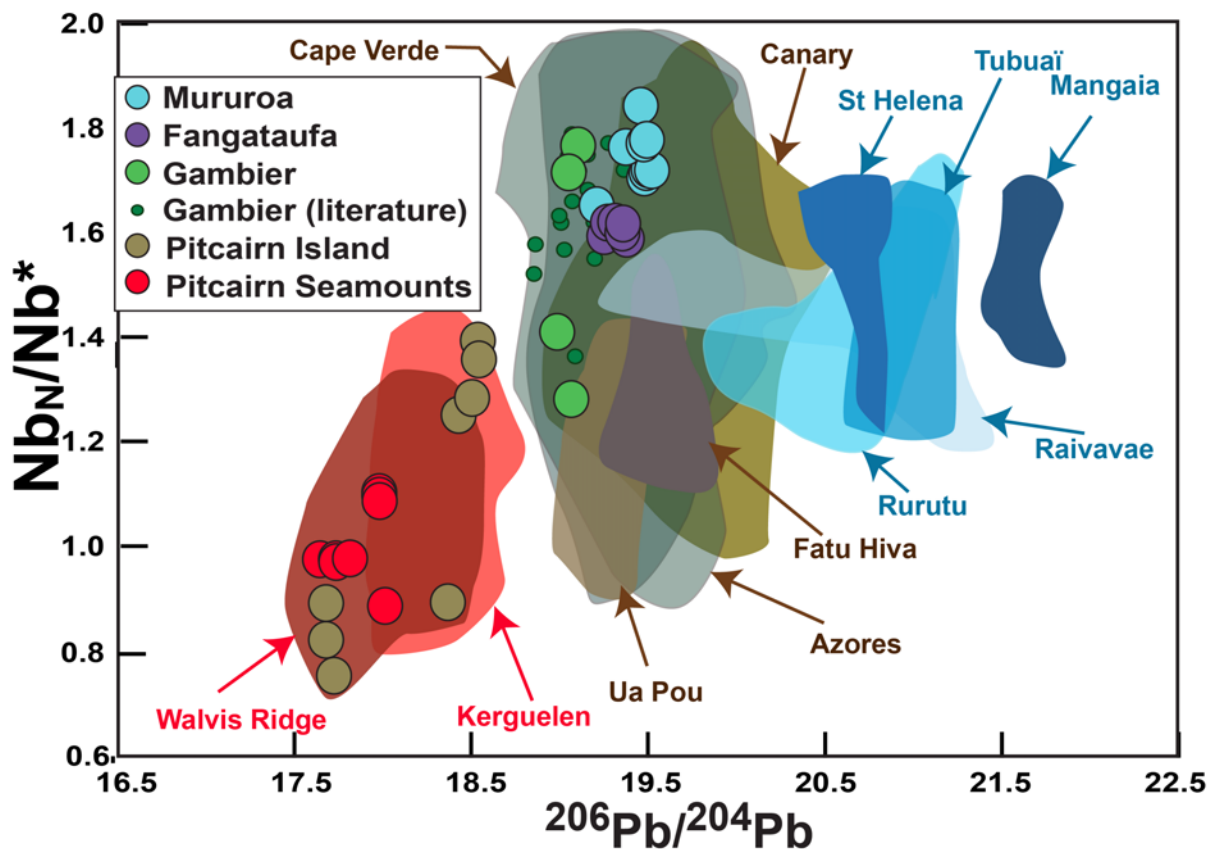


Figure 10: Nb_N/Nb^* versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. The blue fields represent HIMU islands, green and brown fields represent young HIMU islands and red fields represent EMI islands. All fields were drawn from the GEOROC database. Dots are data from Pitcairn-Gambier Chain.

Delavault et al. (2014, in prep.-a) explain the high $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ observed in HIMU islands, compared to lower values on Mururoa, Fangataufa and Gambier Islands, by a different age of the recycled oceanic crust sampled by the plume. Old recycled oceanic crust (>2 Gy) with high U/Pb is involved in the source of the HIMU type basalts, and with time the high $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ leads to high $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Young recycled oceanic crust also has high $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ (Delavault et al., 2014, in prep.-a), but since the age is less (1.5 Gy), the recycled material has lower $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. This is the case for Mururoa, Fangataufa and Gambier Islands. Lavas from these islands have higher Nb positive anomalies than the other HIMU islands (Chauvel et al., 1992; Vidal, 1992). They also show high Ce/Pb (Mururoa ~31, Fangataufa ~25 and Gambier ~31) that are in the same range than those observed on the other HIMU islands (Vidal et al., 1989; Woodhead, 1996; Willbold and Stracke, 2006; Willbold and Stracke, 2010). However, as discussed in section 4.2., $\text{Nb}_\text{N}/\text{Nb}^*$ on Gambier and Mururoa can reach values as high as 1.8 whereas values on the other HIMU islands are always lower (Figure 10).

We explain the difference as follows. HIMU islands are known to incorporate old (Archean) recycled oceanic crust in their source (Chauvel et al., 1992; Vidal, 1992; Cabral et al., 2013; Nebel et al., 2013). During subduction, Nb (and Ta) are preferentially retained within rutile (compared to other incompatible elements as Th or La), leading to positive Nb anomalies. Oceanic crust with these Nb anomalies is transferred back into the mantle with the sinking slab. The residence time of this old recycled material in the mantle will be long enough for at least part of this material to be incorporated in the ambient mantle, perhaps during repeated cycles of plume development, the formation of oceanic islands, and subduction of these islands. In addition, since the mantle was hotter in the Archean than today, the convection was more rapid and efficient (Bickle, 1978; Brown, 2006), which allowed a better mixing of the recycled material. With time, and since subduction is a continuous process since at least the Archean (e.g., Shirey et al. (2008), Shirey and Richardson (2011), Van Hunen and Moyen

(2012), Arndt (2013)), the Nb anomaly of the mantle increases through time. When new oceanic crust is formed at oceanic ridge, this new crust will have a higher Nb anomaly. During subduction of this young oceanic crust, the Nb budget will be retained and re-injected in the mantle. These processes will lead to increase in Nb anomaly of the mantle by dilution of recycled basaltic component. Chondritic value for Nb anomaly is 1, whereas recent MORB show positive Nb anomalies (1.2 on average, calculated from Gale et al. (2013)). Those observations are consistent with a progressive increase in the Nb anomaly of the mantle through time.

6. Conclusion

Lavas from Pitcairn-Gambier chain (Southeast Polynesian plume) show a decrease in their Nb anomaly, from the oldest island of Mururoa to the youngest volcanic edifices of Pitcairn Island and Pitcairn seamounts. The range of Nb anomalies variation in Pitcairn-Gambier Chain ($Nb_N/Nb^* = 1.8-0.8$) covers the entire range of Nb anomalies in OIB worldwide. Large positive Nb anomalies can be explained by the stability of rutile in subduction-modified basaltic crust and the persistence of this anomaly as the crust is recycled into a plume. Sediments display strong negative Nb anomalies, and the decrease of the Nb anomaly in the Pitcairn-Gambier through time is attributed to an increasing proportion of sediment in the source. On a worldwide scale, the large positive Nb anomalies observed in the young HIMU islands of the Pitcairn-Gambier Chain are greater than in other HIMU islands. We explain this feature by a progressive increase of the Nb positive anomaly in the mantle via subduction throughout Earth history. As a consequence, and since subduction is a continuous process, the size of the Nb anomaly of the mantle increases through time. This study ultimately shows that the positive Nb anomaly can be used to monitor the presence of recycled basaltic oceanic

crust in the source of the magmas, although the proportion of sediment present in the source controls its size.

7. Acknowledgments

We thank S. Bureau and S. Campillot for their help in the clean lab and N. Arndt for his help in improving a previous version of this manuscript. This study was supported by People and finance from ANR (Grant ANR-10-BLAN-0603M&Ms — Mantle Melting — Measurements, Models, Mechanisms).

8. References

- Achard, S., 1987. Etude d'une série moyennement alcaline en contexte intra-plaque océanique: Mururoa (Polynésie française). In: Clermont-Ferrant, U.C.-F.I. (Editor), pp. 176.
- Arndt, N.T., 2013. Formation and evolution of the continental crust. *Geochemical Perspectives*, 2: 405-533.
- Audétat, A., Keppler, H., 2005. Solubility of rutile in subduction zone fluids, as determined by experiments in the hydrothermal diamond anvil cell. *Earth and Planetary Science Letters*, 232: 393-402.
- Bardintzeff, J.-M., Demange, J., Gachon, A., 1986. Petrology of the volcanic bedrock of Mururoa atoll (Tuamotu Archipelago, French Polynesia). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 28: 55-83.
- Bickle, M.J., 1978. Heat loss from the earth: A constraint on Archaean tectonics from the relation between geothermal gradients and the rate of plate production. *Earth and Planetary Science Letters*, 40: 301-315.
- Binard, N., 1991. Les points chauds de la Société, des Australes et de Pitcairn (Pacifique Sud): approche volcanologique et pétrologique, UBO, Brest.
- Binard, N., Hékinian, R., Stoffers, P., 1992. Morphostructural study and type of volcanism of submarine volcanoes over the Pitcairn hot spot in the South Pacific. *Tectonophysics*, 206: 245-264.

- Brown, M., 2006. Duality of thermal regimes is the distinctive characteristic of plate tectonics since the Neoproterozoic. *Geology*, 34: 961-964.
- Buick, R., Dunlop, J.S.R., 1990. Evaporitic sediments of Early Archaean age from the Warrawoona Group, North Pole, Western Australia. *Sedimentology*, 37: 247-277.
- Cabral, R.A., Jackson, M.G., Rose-Koga, E.F., Koga, K.T., Whitehouse, M.J., Antonelli, M.A., Farquhar, J., Day, J.M.D., Hauri, E.H., 2013. Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archaean crust. *Nature*, 496: 490-493.
- Caroff, M., 1992. Géochimie et pétrologie des roches volcaniques des forages d'Eiao et de Mururoa (Polynésie française): approche des processus de genèse et d'évolution des magmas basaltiques en contexte intraplaque océanique. Ph. D. Thesis, UBO, Brest.
- Caroff, M., Maury, R., Guille, G., Bellon, H., Cotten, J., 1993. Les basaltes de l'Archipel des Gambier (Polynésie française) = Basalts from the Gambier Archipelago (French Polynesia). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 317: 359-366.
- Chauvel, C., Bureau, S., Poggi, C., 2011. Comprehensive Chemical and Isotopic Analyses of Basalt and Sediment Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35: 125-143.
- Chauvel, C., Hofmann, A.W., Vidal, P., 1992. HIMU-EM: The French Polynesian connection. *Earth and Planetary Science Letters*, 110: 99-119.
- Chauvel, C., Maury, R.C., Blais, S., Lewin, E., Guillou, H., Guille, G., Rossi, P., Gutscher, M.-A., 2012. The size of plume heterogeneities constrained by Marquesas isotopic stripes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13: Q07005.
- Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R.C., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M., Brousse, R., 1995. Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: evidence from French Polynesia. *Chemical Geology*, 119: 115-138.
- Deb, M., Hoefs, J., Bauman, A., 1991. Isotopic composition of two Proterozoic stratiform barite deposits from the Indian shield. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 303-308.
- Delavault, H., Chauvel, C., Sobolev, A.V., Batanova, V.G., 2014, in prep.-a. Melting of a cold "young HIMU" source in Gambier Island, Pitcairn chain.
- Delavault, H., Chauvel, C., Thomassot, E., 2014, in prep.-b. Enriched-Mantle I (EMI) source revisited: A tale from Archean cherts.
- Devey, C.W., Lackschewitz, K.S., Mertz, D.F., Bourdon, B., Cheminée, J.L., Dubois, J., Guivel, C., Hékinian, R., Stoffers, P., 2003. Giving birth to hotspot volcanoes:

- Distribution and composition of young seamounts from the seafloor near Tahiti and Pitcairn islands. *Geology*, 31: 395-398.
- Dudoignon, P., Meunier, A., Beaufort, D., Gachon, A., Buigues, D., 1989. Hydrothermal alteration at Mururoa Atoll (French Polynesia). *Chemical Geology*, 76: 385-401.
- Duncan, R.A., McDougall, I., Carter, R.M., Coombs, D.S., 1974. Pitcairn Island—another Pacific hot spot? *Nature*, 251: 679-682.
- Eiler, J.M., Farley, K.A., Valley, J.W., Stolper, E.M., Hauri, E.H., Craig, H., 1995. Oxygen isotope evidence against bulk recycled sediment in the mantle sources of Pitcairn Island lavas. *Nature*, 377: 138-141.
- Eisele, J., Sharma, M., Galer, S.J.G., Blichert-Toft, J., Devey, C.W., Hofmann, A.W., 2002. The role of sediment recycling in EM-1 inferred from Os, Pb, Hf, Nd, Sr isotope and trace element systematics of the Pitcairn hotspot. *Earth and Planetary Science Letters*, 196: 197-212.
- Foley, S.F., Barth, M.G., 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: 933-938.
- Gale, A., Dalton, C.A., Langmuir, C.H., Su, Y., Schilling, J.-G., 2013. The mean composition of ocean ridge basalts: MEAN MORB. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14: 489-518.
- Galer, S.J.G., O'Nions, R.K., 1985. Residence time of thorium, uranium and lead in the mantle with implications for mantle convection. *Nature*, 316: 778-782.
- Gast, P.W., 1968. Trace element fractionation and the origin of tholeiitic and alkaline magma types. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32: 1057-1086.
- Gillot, P.-Y., Cornette, Y., Guille, G., 1992. Age (K-Ar) et conditions d'édification du soubassement volcanique de l'atoll de Mururoa (Pacifique Sud). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 314: 393-399.
- Guillou, H., 1990. Le soubassement volcanique de l'atoll de Fangataufa (Polynesie Française), géologie et pétrologie, Université Paris-Sud, Centre Orsay.
- Guillou, H., Guille, G., Brousse, R., Bardintzeff, J.M., 1990. Evolution de basaltes tholeiitiques vers des basaltes alcalins dans le substratum volcanique de Fangataufa (Polynesie française). Evolution of tholeiitic basalts towards alkali basalts in the volcanic substratum of Fangataufa, French Polynesia. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 6: 537-549.

- Gutzmer, J., Banks, D., Kock, M.O., McClung, C.R., Strauss, H., Mezger, K., 2006. The origin and paleoenvironmental significance of stratabound barites from the Mesoarchean Fig Tree group, Barberton mountainland, South Africa. 5th South American Symposium on Isotope Geology, 311: 258-262.
- Guy, C., Daux, V., Schott, J., 1999. Behaviour of rare earth elements during seawater/basalt interactions in the Mururoa Massif. *Chemical Geology*, 158: 21-35.
- Harrison, W.J., 1981. Partitioning REE between minerals and coexisting melts during partial melting of a garnet lherzolite. *American Mineralogist*, 66: 242-259.
- Hart, S.R., 1988. Heterogeneous mantle domains: signatures, genesis and mixing chronologies. *Earth and Planetary Science Letters*, 90: 273-296.
- Heinrichs, T.K., Reimer, T., 1977. A sedimentary barite deposit from the Archean Fig Tree Group of the Barberton Mountain Land (South Africa). *Economic Geology*, 72: 1426-1441.
- Hekinian, R., Cheminée, J.L., Dubois, J., Stoffers, P., Scott, S., Guivel, C., Garbe-Schönberg, D., Devey, C., Bourdon, B., Lackschewitz, K., McMurtry, G., Le Drezen, E., 2003. The Pitcairn hotspot in the South Pacific: distribution and composition of submarine volcanic sequences. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 121: 219-245.
- Hofmann, A., Harris, C., 2008. Silica alteration zones in the Barberton greenstone belt: A window into subseafloor processes 3.5–3.3 Ga ago. *Chemical Geology*, 257: 221-239.
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90: 297-314.
- Hofmann, A.W., 1997. Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. *Nature*, 385: 219-229.
- Holm, P.M., Wilson, J.R., Christensen, B.P., Hansen, L., Hansen, S.L., Hein, K.M., Mortensen, A.K., Pedersen, R., Plesner, S., Runge, M.K., 2006. Sampling the Cape Verde Mantle Plume: Evolution of Melt Compositions on Santo Antão, Cape Verde Islands. *Journal of Petrology*, 47: 145-189.
- Johnson, K.T.M., 1998. Experimental determination of partition coefficients for rare earth and high-field-strength elements between clinopyroxene, garnet, and basaltic melt at high pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 133: 60-68.
- Kay, R.W., Gast, P.W., 1973. The Rare Earth Content and Origin of Alkali-Rich Basalts. *The Journal of Geology*, 81: 653-682.

- Lambert, I.B., Donnelly, T.H., Dunlop, J.S.R., Groves, D.I., 1978. Stable isotopic compositions of early Archaean sulphate deposits of probable evaporitic and volcanogenic origins. *Nature* 276: 808-811.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Rocks, I.S.o.t.S.o.I., 1986. A Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram. *Journal of Petrology*, 27: 745-750.
- Ledevin, M., 2013. Les cherts Archéens de la ceinture de roches vertes de Barberton (3.5-3.2 Ga), Afrique du Sud. Processus de formation et utilisation comme proxys paleo-environnementaux, Grenoble.
- Legendre, C., Maury, R.C., Caroff, M., Guillou, H., Cotten, J., Chauvel, C., Bollinger, C., HÉmond, C., Guille, G., Blais, S., Rossi, P., Savanier, D., 2005. Origin of Exceptionally Abundant Phonolites on Ua Pou Island (Marquesas, French Polynesia): Partial Melting of Basanites Followed by Crustal Contamination. *Journal of Petrology*, 46: 1925-1962.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical geology*, 120: 223-253.
- Nebel, O., Arculus, R.J., van Westrenen, W., Woodhead, J.D., Jenner, F.E., Nebel-Jacobsen, Y.J., Wille, M., Eggins, S.M., 2013. Coupled Hf–Nd–Pb isotope co-variations of HIMU oceanic island basalts from Mangaia, Cook-Austral islands, suggest an Archean source component in the mantle transition zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112: 87-101.
- Plank, T., 2014. 4.17 - The Chemical Composition of Subducting Sediments. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 607-629.
- Rouchon, V., Orberger, B., 2008. Origin and mechanisms of K–Si-metasomatism of ca. 3.4–3.3 Ga volcanoclastic deposits and implications for Archean seawater evolution: Examples from cherts of Kittys Gap (Pilbara craton, Australia) and Msauli (Barberton Greenstone Belt, South Africa). *Precambrian Research*, 165: 169-189.
- Schiano, P., Dupré, B., Lewin, E., 1993. Application of element concentration variability to the study of basalt alteration (Fangataufa atoll, French Polynesia). *Chemical Geology*, 104: 99-124.
- Shimizu, N., Kushiro, I., 1975. The partitioning of rare earth elements between garnet and liquid at high pressures: Preliminary experiments. *Geophysical Research Letters*, 2: 413-416.

- Shirey, S.B., Kamber, B.S., Whitehouse, M.J., Mueller, P.A., Basu, A.R., 2008. A review of the isotopic and trace element evidence for mantle and crustal processes in the Hadean and Archean: Implications for the onset of plate tectonic subduction. *Geological Society of America Special Papers*, 440: 1-29.
- Shirey, S.B., Richardson, S.H., 2011. Start of the Wilson Cycle at 3 Ga Shown by Diamonds from Subcontinental Mantle. *Science*, 333: 434-436.
- Simonsen, S.L., Neumann, E.R., Seim, K., 2000. Sr–Nd–Pb isotope and trace-element geochemistry evidence for a young HIMU source and assimilation at Tenerife (Canary Island). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 103: 299-312.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Kuzmin, D.V., Yaxley, G.M., Arndt, N.T., Chung, S.-L., Danyushevsky, L.V., Elliott, T., Frey, F.A., Garcia, M.O., Gurenko, A.A., Kamenetsky, V.S., Kerr, A.C., Krivolutsкая, N.A., Matvienkov, V.V., Nikogosian, I.K., Rocholl, A., Sigurdsson, I.A., Sushchevskaya, N.M., Teklay, M., 2007. The Amount of Recycled Crust in Sources of Mantle-Derived Melts. *Science*, 316: 412-417.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Sobolev, S.V., Nikogosian, I.K., 2005. An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. *Nature*, 434: 590-597.
- Stracke, A., Hofmann, A.W., Hart, S.R., 2005. FOZO, HIMU, and the rest of the mantle zoo. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6: Q05007.
- Thirlwall, M.F., 1997. Pb isotopic and elemental evidence for OIB derivation from young HIMU mantle. *Chemical Geology*, 139: 51-74.
- Van Hunen, J., Moyen, J.F., 2012. Archean Subduction: Fact or Fiction? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40: 195-219.
- Vidal, P., 1992. Mantle: More HIMU in the future? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 4295-4299.
- Vidal, P., Rocaboy, A., Dupuy, C., 1989. Composition du manteau: le réservoir HIMU. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 308: 635-639.
- Weaver, B.L., 1991a. The origin of ocean island basalt end-member compositions: trace element and isotopic constraints. *Earth and Planetary Science Letters*, 104: 381-397.
- Weaver, B.L., 1991b. Trace element evidence for the origin of ocean-island basalts. *Geology*, 19: 123-126.
- White, W.M., 1985. Sources of oceanic basalts: Radiogenic isotopic evidence. *Geology*, 13: 115-118.

- Willbold, M., Stracke, A., 2006. Trace element composition of mantle end-members: Implications for recycling of oceanic and upper and lower continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7.
- Willbold, M., Stracke, A., 2010. Formation of enriched mantle components by recycling of upper and lower continental crust. *Chemical Geology*, 276: 188-197.
- Woodhead, J., McCulloch, T.M., 1989. Ancient seafloor signals in Pitcairn Island lavas and evidence for large amplitude, small length-scale mantle heterogeneities. *Earth and Planetary Science Letters*, 94: 257-273.
- Woodhead, J.D., 1996. Extreme HIMU in an oceanic setting: the geochemistry of Mangaia Island (Polynesia), and temporal evolution of the Cook—Austral hotspot. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 72: 1-19.
- Woodhead, J.D., Devey, C.W., 1993. Geochemistry of the Pitcairn seamounts, I: source character and temporal trends. *Earth and Planetary Science Letters*, 116: 81-99.
- Zindler, A., Hart, S., 1986. Chemical Geodynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14: 493-571.

Conclusions
et
Perspectives



Mon travail de thèse fut consacré à la géochimie et à la pétrologie des panaches mantelliques. Il fut organisé autour de l'alignement volcanique de Pitcairn-Gambier situé au sud-est de la Polynésie, un des quatre alignements constituant le panache polynésien. Sur chaque volcan composant cet alignement, une dizaine à une trentaine d'échantillons furent sélectionnés. Le but était de regrouper le plus de laves non différenciées en couvrant la totalité de l'alignement pour étudier l'évolution de la source de l'alignement de Pitcairn-Gambier à travers le temps.

L'étude s'est construite autour de données géochimiques sur roche totale par la mesure d'éléments majeurs et en traces, et de compositions isotopiques en Pb, Sr, Nd et Hf sur une centaine d'échantillons, ainsi que des analyses ponctuelles sur olivines et sulfures contenus dans certains échantillons. Les compositions isotopiques en Hf des îles de Mururoa, Fangataufa et Gambier, ainsi que l'analyse haute précision d'olivines sur Gambier et de sulfures sur les monts sous-marins de Pitcairn constituent les premières données disponibles dans la littérature. Les systèmes isotopiques du Pb, du Sr et du Nd, ainsi que l'analyse d'éléments en traces haute précision dans les échantillons réactualisent et complètent les données disponibles.

La première étude a permis de caractériser la source des laves de l'île de Gambier. L'une des caractéristiques la plus frappante est que la source des laves est bien plus froide (~1450°C) que celle d'autres panaches bien connus comme Hawaï (~1550°C). Le deuxième point important est qu'un dixième du panache est composé de matériel recyclé composé de sédiments (<3%) combinés à de la croûte océanique basaltique d'un âge de 1.5 Ga. Ces calculs et observations permettent d'expliquer la troisième caractéristique importante de Gambier définissant l'île comme possédant une source « HIMU jeune ». En détail, l'analyse des olivines a montré que la source des basaltes de l'île de Gambier était composée de péridotite ambiante au manteau ainsi

que de pyroxénite (matériel recyclé). La modélisation des terres rares montre que les composants ont des degrés de fusion différents, élevés pour la pyroxénite (25-30%) et faibles pour la péridotite (2-7%). La nature de ce composant recyclé a été contrainte avec des modèles isotopiques impliquant les systèmes du Pb, de l'Hf, du Nd, et du Sr, et l'âge défini grâce aux isotopes du Pb. L'étude de l'île de Gambier nous permet d'introduire la présence d'une anomalie positive en Nb et Ta ainsi qu'un rapport élevé en Ce/Pb combiné à des valeurs isotopiques en $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variant entre 18.8 et 19.4. L'anomalie positive en Nb et Ta et les hauts rapports Ce/Pb sont comparables aux îles HIMU, en revanche les rapports isotopiques en Pb sont trop bas pour correspondre aux critères de ces îles caractérisant ainsi la source comme « HIMU jeune » (la croûte basaltique de 1.5 Ga n'ayant pas le temps de développer des caractéristiques isotopiques extrêmes).

Dans la deuxième étude furent présentées de nouvelles données isotopiques acquises sur les basaltes des îles de la chaîne Pitcairn-Gambier en Polynésie. Ce travail a une implication importante au niveau de la contrainte du composant EMI, dans la mesure où il remet en cause les précédents modèles. Ce nouveau modèle implique la présence de croûte basaltique recyclée (1.5 Ga), comme observé sur les autres îles de l'alignement, mais nécessite, dans ses sources, la présence d'un matériel beaucoup plus vieux et très appauvri en certains éléments en trace (Rb, U, Th, Pb, Lu, Hf, Sm et Nd), mais relativement moins en Sr. Grâce à une simulation dite « Brute Force », il a été possible de déterminer l'âge de recyclage de ce composant à environ 2.5 Ga (Archéen). A cette époque, le matériel le plus évident regroupant toutes ces caractéristiques sont les cherts archéens contenant de petites couches de barite (riches en Ba et Sr). La composition de ce matériel ainsi que son âge est appuyée par les données isotopiques du soufre, qui montrent des $\Delta^{33}\text{S}$ négatifs (preuve d'un environnement archéen) combinés à des $\delta^{34}\text{S}$ négatifs. Cette

hypothèse peut probablement aussi expliquer les valeurs isotopiques observées sur les basaltes de Walvis Ridge et de l'archipel des Kerguelen, qui montrent les mêmes caractéristiques EMI que les édifices volcaniques de Pitcairn.

La dernière étude se consacrait à l'évolution des éléments en trace le long de l'alignement volcanique de Pitcairn-Gambier. L'observation la plus importante est la présence d'anomalies positives en Nb (et Ta) qui diminuent avec le temps. Cette anomalie est fonction des composants contenus dans la source des magmas car une corrélation forte existe entre les rapports isotopiques du Pb et cette anomalie. L'importante anomalie positive en Nb sur les îles les plus vieilles est attribuée à la présence importante de croûte basaltique recyclée. La diminution de cette anomalie est expliquée par l'augmentation de la proportion de sédiments dans la source, qui possèdent une anomalie extrêmement négative en Nb. L'anomalie positive en Nb peut ainsi être utilisée pour contrôler la présence d'une croûte océanique basaltique recyclée dans la source des magmas. À plus grande échelle, les anomalies en Nb positives élevées observées dans les îles « HIMU jeunes » de la chaîne Pitcairn-Gambier sont similaires aux valeurs les plus élevées observées dans d'autres îles « HIMU jeunes » telles que le Cap-Vert, les Açores ou les Canaries. Les anomalies positives en Nb sur ces îles sont toujours supérieures à celles observées sur les îles HIMU classiques. Le budget en Nb est principalement contrôlé par le rutile dans la croûte océanique subduite (par rapport aux éléments voisins de compatibilité similaire Th et La). La subduction fournit donc un mécanisme efficace pour le transfert du Nb de la croûte océanique recyclée vers le manteau convectif. À l'échelle du manteau terrestre, la différence relative entre l'anomalie positive en Nb très élevée des îles « HIMU jeunes » et celle un peu moins importante des îles HIMU pourrait s'expliquer par une augmentation progressive de l'anomalie en Nb du manteau à travers le temps.

Ces trois études sur l'alignement de Pitcairn-Gambier ont permis de contraindre la partie sud-est du panache polynésien. Elles montrent que la source des laves est plutôt froide ($\sim 1450^{\circ}\text{C}$) comparée à un panache tel que Hawaii ($\sim 1550^{\circ}$). L'étude montre également que le panache vient échantillonner différents matériels à travers le temps, en commençant par de la croûte océanique composée de quelques pourcents de sédiments, puis d'importantes proportions de sédiments anciens (archéens) dans le cas des édifices les plus jeunes. Ce recyclage montre alors des compositions de type « HIMU jeune » sur les îles de Mururoa, Fangataufa et Gambier (recyclant en majorité de la croûte océanique jeune) jusqu'aux valeurs les plus EMI connues à travers les îles océaniques sur l'île de Pitcairn et ses monts sous-marins (recyclant préférentiellement des cherts archéens).

Le panache polynésien dans son ensemble semble impliquer de nombreuses sources différentes avec des signatures HIMU dans la chaîne Austral-Cook, des signatures EMII bien distinctes dans les chaînes de la Société et des Marquises et des signatures EMI bien marquées dans la chaîne de Pitcairn-Gambier, mais aussi avec des signatures plus modérées dans toutes les chaînes de l'île. Toutes les îles des chaînes volcaniques polynésiennes sont connues pour avoir des compositions isotopiques extrêmement hétérogènes. Il est alors suggéré que ces hétérogénéités isotopiques et élémentaires peuvent être expliquées par fusion sous chaque île de petits morceaux de matériels de composition et d'âge différents. Une esquisse possible pour l'ensemble du panache polynésien, consiste en de « petits panaches » générés à partir d'un super-panache. Ces petits panaches produisent finalement de petits alignements, et échantillonnent de manière imprédictible les différents matériels présents dans le super-panache. La production magmatique en Polynésie est très faible sur une très grande superficie pour des laves émises depuis 20 Ma à aujourd'hui, c'est pourquoi la diversité des signatures géochimiques est conservée non seulement

le long de la chaîne de Pitcairn, mais aussi sur les trois autres alignements. La Polynésie constitue donc une cible idéale pour mieux comprendre l'origine de grandes hétérogénéités présentes dans le manteau terrestre. L'ensemble de ces données et modèles proposés dans cette thèse offre un nouvel angle pour apprécier la variabilité géochimique du panache polynésien et à plus grande échelle de nouvelles perspectives pour comprendre les recyclages à travers le manteau terrestre.

Plusieurs perspectives ressortent de ce travail, autant d'un point de vue insulaire qu'au niveau de la compréhension globale du manteau terrestre. Dans un premier temps, le travail réalisé sur l'île de Gambier en utilisant les analyses ponctuelles d'olivine pourrait s'étendre à la chaîne dans son ensemble, ce qui permettrait de contraindre la température de la source à chaque mise en place de volcans et ainsi contraindre l'évolution de la température du panache de Pitcairn-Gambier à travers le temps. De plus, l'analyse des spinelles en inclusion dans ces olivines pourrait donner une contrainte extérieure de température en utilisant un géothermomètre olivine-spinelle (Wan et al., 2008).

A une échelle globale, le fait de contraindre l'origine de la signature EMI par une importante participation de cherts archéens (jusqu'à 20% dans la source) peut aboutir sur une étude des conditions de dépôt et de recyclage de ces matériaux à l'Archéen. Contraindre les pourcentages de cherts recyclés à travers des bilans de masse pourrait venir étayer l'image de l'environnement archéen.

Bibliographie



A

- Achard, S., 1987. Etude d'une série moyennement alcaline en contexte intra-plaque océanique: Mururoa (Polynésie française). In: Clermont-Ferrant, U.C.-F.I. (Editor), pp. 176.
- Albarède, F., van der Hilst, R.D., 2002. Zoned mantle convection. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 360: 2569-2592.
- Allègre, C.J., 1997. Limitation on the mass exchange between the upper and lower mantle: the evolving convection regime of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 150: 1-6.
- Allègre, C.J., Lewin, E., 1989. Chemical structure and history of the Earth: evidence from global non-linear inversion of isotopic data in a three box model. *Earth and Planetary Science Letters*, 96: 61-88.
- Arndt, N.T., 2013. Formation and evolution of the continental crust. *Geochemical Perspectives*, 2: 405-533.
- Audétat, A., Keppler, H., 2005. Solubility of rutile in subduction zone fluids, as determined by experiments in the hydrothermal diamond anvil cell. *Earth and Planetary Science Letters*, 232: 393-402.

B

- Bardintzeff, J.-M., Demange, J., Gachon, A., 1986. Petrology of the volcanic bedrock of Mururoa atoll (Tuamotu Archipelago, French Polynesia). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 28: 55-83.
- Bardintzeff, J.M., Leyrit, H., Guillou, H., Guille, G., Bonin, B., Giret, A., Brousse, R., 1994. Transition between tholeiitic and alkali basalts: Petrographical and geochemical evidence from Fangataufa, Pacific Ocean, and Kerguelen, Indian Ocean. *Geochemical Journal*, 28: 489-515.
- Batanova, V.G., Sobolev, A.V., 2013. A New Analytical Protocol for Ultra High Precision

-
- EPMA of Olivine. *Mineralogical Magazine*, 77: 667.
- Becker, T.W., Kellogg, J.B., O'Connell, R.J., 1999. Thermal constraints on the survival of primitive blobs in the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 171: 351-365.
- Ben Othman, D., White, W.M., Patchett, J., 1989. The geochemistry of marine sediments, island arc magma genesis, and crust-mantle recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 94: 1-21.
- Bennett, V.C., 2003. 2.13 - Compositional Evolution of the Mantle. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 493-519.
- Bercovici, D., Karato, S.-i., 2003. Whole-mantle convection and the transition-zone water filter. *Nature*, 425: 39-44.
- Bickle, M.J., 1978. Heat loss from the earth: A constraint on Archaean tectonics from the relation between geothermal gradients and the rate of plate production. *Earth and Planetary Science Letters*, 40: 301-315.
- Bigeleisen, J., Mayer, M.G., 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 15: 261-267.
- Binard, N., 1991. *Les points chauds de la Société, des Australes et de Pitcairn (Pacifique Sud): approche volcanologique et pétrologique*, UBO, Brest.
- Binard, N., Hékinian, R., Stoffers, P., 1992. Morphostructural study and type of volcanism of submarine volcanoes over the Pitcairn hot spot in the South Pacific. *Tectonophysics*, 206: 245-264.
- Binard, N., Maury, R.C., Guille, G., Talandier, J., Gillot, P.Y., Cotten, J., 1993. Mehetia Island, South Pacific: geology and petrology of the emerged part of the Society hot spot. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 55: 239-260.
- Birck, J.L., 1986. Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: Application to Rb-Sr chronology. *Chemical Geology*, 56: 73-83.
- Blichert-Toft, J., Chauvel, C., 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.
- Bonneville, A., Dosso, L., Hildenbrand, A., 2006. Temporal evolution and geochemical variability of the South Pacific superplume activity. *Earth and Planetary Science Letters*, 244: 251-269.

-
- Borisova, A.Y., Belyatsky, B.V., Portnyagin, M.V., Sushchevskaya, N.M., 2001. Petrogenesis of Olivine-phyric Basalts from the Aphanasey Nikitin Rise: Evidence for Contamination by Cratonic Lower Continental Crust. *Journal of Petrology*, 42: 277-319.
- Bourdon, B., Van Orman, J.A., 2009. Melting of enriched mantle beneath Pitcairn seamounts: Unusual U–Th–Ra systematics provide insights into melt extraction processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 277: 474-481.
- Brett, R., Kullerud, G., 1967. The Fe -Pb- S system. *Economic Geology*, 62: 354-369.
- Brousse, R., Guille, G., 1974. Géologie et pétrologie des îles Gambier. *Cahiers du Pacifique*, 18: 159-244.
- Brousse, R., Guille, G., 1974. Réseau de dykes aux îles Gambier. *Cahiers du Pacifique*, 18: 253-264.
- Brown, M., 2006. Duality of thermal regimes is the distinctive characteristic of plate tectonics since the Neoproterozoic. *Geology*, 34: 961-964.
- Buick, R., Dunlop, J.S.R., 1990. Evaporitic sediments of Early Archaean age from the Warrawoona Group, North Pole, Western Australia. *Sedimentology*, 37: 247-277.

C

- Cabral, R.A., Beaudoin, G., Munnik, F., 2011. Lead in diagenetic pyrite: evidence for Pb-tolerant bacteria in a red-bed Cu deposit, Quebec Appalachians, Canada. *Mineral. Mag*, 75: 295-302.
- Cabral, R.A., Jackson, M.G., Rose-Koga, E.F., Koga, K.T., Whitehouse, M.J., Antonelli, M.A., Farquhar, J., Day, J.M.D., Hauri, E.H., 2013. Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archaean crust. *Nature*, 496: 490-493.
- Campbell, I.H., Griffiths, R.W., 1990. Implications of mantle plume structure for the evolution of flood basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 99: 79-93.
- Caroff, M., 1992. Géochimie et pétrologie des roches volcaniques des forages d'Eiao et de Mururoa (Polynésie française): approche des processus de genèse et d'évolution des magmas basaltiques en contexte intraplaque océanique. Ph. D. Thesis, UBO, Brest.

- Caroff, M., Maury, R., Guille, G., Bellon, H., Cotten, J., 1993. Les basaltes de l'Archipel des Gambier (Polynésie française) = Basalts from the Gambier Archipelago (French Polynesia). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 317: 359-366.
- Cawood, P.A., Hawkesworth, C.J., Dhuime, B., 2013. The Continental Record and the Generation of the Continental Crust. *Geological Society of America Bulletin*, 125: 14-32.
- Chaussidon, M., Albarède, F., Sheppard, S.M.F., 1989. Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 92: 144-156.
- Chauvel, C., Blichert-Toft, J., 2001. A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 190: 137-151.
- Chauvel, C., Bureau, S., Poggi, C., 2011. Comprehensive Chemical and Isotopic Analyses of Basalt and Sediment Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35: 125-143.
- Chauvel, C., Garçon, M., Bureau, S., Besnault, A., Jahn, B.-m., Ding, Z., 2014. Constraints from loess on the Hf–Nd isotopic composition of the upper continental crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 388: 48-58.
- Chauvel, C., Hofmann, A.W., Vidal, P., 1992. HIMU-EM: The French Polynesian connection. *Earth and Planetary Science Letters*, 110: 99-119.
- Chauvel, C., Lewin, E., Carpentier, M., Arndt, N.T., Marini, J.-C., 2008. Role of recycled oceanic basalt and sediment in generating the Hf-Nd mantle array. *Nature Geoscience*, 1: 64-67.
- Chauvel, C., Maury, R.C., Blais, S., Lewin, E., Guillou, H., Guille, G., Rossi, P., Gutscher, M.-A., 2012. The size of plume heterogeneities constrained by Marquesas isotopic stripes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13: Q07005.
- Condie, K.C., 1998. Episodic continental growth and supercontinents: a mantle avalanche connection? *Earth and Planetary Science Letters*, 163: 97-108.
- Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R.C., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M., Brousse, R., 1995. Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: evidence from French Polynesia. *Chemical Geology*, 119: 115-138.
- Courtillot, V., Davaille, A., Besse, J., Stock, J., 2003. Three distinct types of hotspots in the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 205: 295-308.

D

- Darwin, C.R., 1842. The structure and distribution of coral reefs. Smith Elder and Co., Londres.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth and Planetary Science Letters*, 298: 1-13.
- Dasgupta, R., Jackson, M.G., Lee, C.-T.A., 2010. Major element chemistry of ocean island basalts — Conditions of mantle melting and heterogeneity of mantle source. *Earth and Planetary Science Letters*, 289: 377-392.
- Davies, G.F., 1988. Role of the lithosphere in mantle convection. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 93: 10451-10466.
- Deb, M., Hoefs, J., Bauman, A., 1991. Isotopic composition of two Precambrian stratiform barite deposits from the Indian shield. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 303-308.
- Delavault, H., Chauvel, C., Sobolev, A.V., Batanova, V.G., 2014, in prep. Melting of a cold "young HIMU" source in Gambier Island, Pitcairn chain.
- Delavault, H., Chauvel, C., Thomassot, E., 2014, in prep. Enriched-Mantle I (EMI) source revisited: A tale from Archean cherts.
- Devey, C.W., Lackschewitz, K.S., Mertz, D.F., Bourdon, B., Cheminée, J.L., Dubois, J., Guivel, C., Hékinian, R., Stoffers, P., 2003. Giving birth to hotspot volcanoes: Distribution and composition of young seamounts from the seafloor near Tahiti and Pitcairn islands. *Geology*, 31: 395-398.
- Dhuime, B., Hawkesworth, C.J., Cawood, P.A., Storey, C.D., 2012. A Change in the Geodynamics of Continental Growth 3 Billion Years Ago. *Science*, 335: 1334-1336.
- Dostal, J., Cousens, B., Dupuy, C., 1998. The incompatible element characteristics of an ancient subducted sedimentary component in ocean island basalts from French Polynesia. *Journal of Petrology*, 39: 937-952.
- Duchac, K.C., Hanor, J.S., 1987. Origin and timing of the metasomatic silicification of an early Archean komatiite sequence, Barberton mountain land, South Africa. *Precambrian Research*, 37: 125-146.
- Dudoignon, P., Meunier, A., Beaufort, D., Gachon, A., Buigues, D., 1989. Hydrothermal alteration at Mururoa Atoll (French Polynesia). *Chemical Geology*, 76: 385-401.

-
- Duncan, R.A., McDougall, I., 1976. Linear volcanism in French Polynesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1: 197-227.
- Duncan, R.A., McDougall, I., Carter, R.M., Coombs, D.S., 1974. Pitcairn Island—another Pacific hot spot? *Nature*, 251: 679-682.
- Dupuy, C., Vidal, P., Maury, R., Guille, G., 1993. Basalts from Mururoa, Fangataufa and Gambier islands (French Polynesia): Geochemical dependence on the age of the lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 117: 89-100.

E & F

- Eggins, S.M., 1992. Petrogenesis of Hawaiian tholeiites: 1, phase equilibria constraints. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 110: 387-397.
- Eiler, J.M., Farley, K.A., Valley, J.W., Stolper, E.M., Hauri, E.H., Craig, H., 1995. Oxygen isotope evidence against bulk recycled sediment in the mantle sources of Pitcairn Island lavas. *Nature*, 377: 138-141.
- Eisele, J., Sharma, M., Galer, S.J.G., Blichert-Toft, J., Devey, C.W., Hofmann, A.W., 2002. The role of sediment recycling in EM-1 inferred from Os, Pb, Hf, Nd, Sr isotope and trace element systematics of the Pitcairn hotspot. *Earth and Planetary Science Letters*, 196: 197-212.
- Farley, K.A., Natland, J.H., Craig, H., 1992. Binary mixing of enriched and undegassed (primitive?) mantle components (He, Sr, Nd, Pb) in Samoan lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 111: 183-199.
- Farquhar, J., Bao, H., Thiemens, M., 2000. Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle. *Science*, 289: 756-758.
- Farquhar, J., Peters, M., Johnston, D.T., Strauss, H., Masterson, A., Wiechert, U., Kaufman, A.J., 2007. Isotopic evidence for Mesoarchaeon anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry. *Nature*, 449: 706-709.
- Faure, G., Mensing, T.M., 2004. *Isotopes: Principles and Applications*, 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc, 928 pp.
- Feraud, G., Kaneoka, I., Allègre, C.J., 1980. K/Ar ages and stress pattern in the Azores: Geodynamic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 46: 275-286.

- Foley, S.F., Barth, M.G., 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: 933-938.
- Foulger, G.R., Hamilton, W.B., 2014. Earth science: Plume hypothesis challenged. *Nature*, 505: 618-618.
- Foulger, G.R., Natland, J.H., 2003. Is "Hotspot" Volcanism a Consequence of Plate Tectonics? *Science*, 300: 921-922.
- Frey, F.A., Weis, D., Borisova, A.Y., Xu, G., 2002. Involvement of Continental Crust in the Formation of the Cretaceous Kerguelen Plateau: New Perspectives from ODP Leg 120 Sites. *Journal of Petrology*, 43: 1207-1239.

G

- Gale, A., Dalton, C.A., Langmuir, C.H., Su, Y., Schilling, J.-G., 2013. The mean composition of ocean ridge basalts: MEAN MORB. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14: 489-518.
- Galer, S.J.G., Abouchami, W., 1998. Practical application of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination. *Mineral. Mag*, 62A: 491-492.
- Galer, S.J.G., O'Nions, R.K., 1985. Residence time of thorium, uranium and lead in the mantle with implications for mantle convection. *Nature*, 316: 778-782.
- Garçon, M., Chauvel, C., France-Lanord, C., Limonta, M., Garzanti, E., 2013. Removing the "heavy mineral effect" to obtain a new Pb isotopic value for the upper crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14: 3324-3333.
- Gasparini, D., Blichert-Toft, J., Bosch, D., Del Moro, A., Macera, P., Telouk, P., Albarede, F., 2000. Evidence from Sardinian basalt geochemistry for recycling of plume heads into the Earth's mantle. *Nature*, 408: 701-704.
- Gast, P.W., 1968. Trace element fractionation and the origin of tholeiitic and alkaline magma types. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32: 1057-1086.
- Gillot, P.-Y., Cornette, Y., Guille, G., 1992. Age (K-Ar) et conditions d'édification du soubassement volcanique de l'atoll de Mururoa (Pacifique Sud). *C. R. Acad. Sci. Paris*,

- 314: 393-399.
- Goldstein, S.L., 1988. Decoupled evolution of Nd and Sr isotopes in the continental crust and the mantle. *Nature*, 336: 733-738.
- Gu, Y.J., Dziewonski, A.M., Su, W., Ekström, G., 2001. Models of the mantle shear velocity and discontinuities in the pattern of lateral heterogeneities. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 106: 11169-11199.
- Guille, G., Goutiere, G., Sornien, J.F., Buigues, D., Guy, C., 1995. The atolls of Mururoa and Fangataufa (French Polynesia) I. Geology-Petrology-Hydrogeology from volcano to atoll, 175 pp.
- Guillou, H., 1990. Le soubassement volcanique de l'atoll de Fangataufa (Polynesie Française), géologie et pétrologie, Université Paris-Sud, Centre Orsay.
- Guillou, H., Gillot, P.Y., Guille, G., 1994. Age (K-Ar) et position des îles Gambier dans l'alignement du point chaud de Pitcairn (Pacifique Sud). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 318: 335-641.
- Guillou, H., Guille, G., Brousse, R., Bardintzeff, J.M., 1990. Evolution de basaltes tholeiitiques vers des basaltes alcalins dans le substratum volcanique de Fangataufa (Polynesie française). Evolution of tholeiitic basalts towards alkali basalts in the volcanic substratum of Fangataufa, French Polynesia. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 6: 537-549.
- Gutzmer, J., Banks, D., Kock, M.O., McClung, C.R., Strauss, H., Mezger, K., 2006. The origin and paleoenvironmental significance of stratabound barites from the Mesoarchean Fig Tree group, Barberton mountainland, South Africa. *5th South American Symposium on Isotope Geology*, 311: 258-262.
- Guy, C., Daux, V., Schott, J., 1999. Behaviour of rare earth elements during seawater/basalt interactions in the Mururoa Massif. *Chemical Geology*, 158: 21-35.

H

- Hanan, B.B., Graham, D.W., 1996. Lead and Helium Isotope Evidence from Oceanic Basalts for a Common Deep Source of Mantle Plumes. *Science*, 272: 991-995.
- Hanyu, T., Tatsumi, Y., Senda, R., Miyazaki, T., Chang, Q., Hirahara, Y., Takahashi, T., Kawabata, H., Suzuki, K., Kimura, J.-I., Nakai, S.i., 2011. Geochemical characteristics

- and origin of the HIMU reservoir: A possible mantle plume source in the lower mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12: Q0AC09.
- Harrison, W.J., 1981. Partitioning REE between minerals and coexisting melts during partial melting of a garnet lherzolite. *American Mineralogist*, 66: 242-259.
- Hart, S.R., 1988. Heterogeneous mantle domains: signatures, genesis and mixing chronologies. *Earth and Planetary Science Letters*, 90: 273-296.
- Hart, S.R., Gerlach, D.C., White, W.M., 1986. A possible new Sr-Nd-Pb mantle array and consequences for mantle mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 1551-1557.
- Hart, S.R., Hauri, E.H., Oschmann, L.A., Whitehead, J.A., 1992. Mantle Plumes and Entrainment: Isotopic Evidence. *Science*, 256: 517-520.
- Heinrichs, T.K., Reimer, T., 1977. A sedimentary barite deposit from the Archean Fig Tree Group of the Barberton Mountain Land (South Africa). *Economic Geology*, 72: 1426-1441.
- Hekinian, R., Cheminée, J.L., Dubois, J., Stoffers, P., Scott, S., Guivel, C., Garbe-Schönberg, D., Devey, C., Bourdon, B., Lackschewitz, K., McMurtry, G., Le Drezen, E., 2003. The Pitcairn hotspot in the South Pacific: distribution and composition of submarine volcanic sequences. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 121: 219-245.
- Hémond, C., Devey, C.W., Chauvel, C., 1994. Source compositions and melting processes in the Society and Austral plumes (South Pacific Ocean): Element and isotope (Sr, Nd, Pb, Th) geochemistry. *Chemical Geology*, 115: 7-45.
- Herron, E.M., 1972. Sea-Floor Spreading and the Cenozoic History of the East-Central Pacific. *Geological Society of America Bulletin*, 83: 1671-1692.
- Herzberg, C., 2006. Petrology and thermal structure of the Hawaiian plume from Mauna Kea volcano. *Nature*, 444: 605-609.
- Herzberg, C., Cabral, R.A., Jackson, M.G., Vidito, C., Day, J.M.D., Hauri, E.H., 2014. Phantom Archean crust in Mangaia hotspot lavas and the meaning of heterogeneous mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 396: 97-106.
- Herzberg, C., Gazel, E., 2009. Petrological evidence for secular cooling in mantle plumes. *Nature*, 458: 619-622.
- Herzberg, C., O'Hara, M.J., 2002. Plume-Associated Ultramafic Magmas of Phanerozoic Age. *Journal of Petrology*, 43: 1857-1883.
- Hirschmann, M.M., Kogiso, T., Baker, M.B., Stolper, E.M., 2003. Alkalic magmas generated by partial melting of garnet pyroxenite. *Geology*, 31: 481-484.

-
- Hofmann, A., Harris, C., 2008. Silica alteration zones in the Barberton greenstone belt: A window into subseafloor processes 3.5–3.3 Ga ago. *Chemical Geology*, 257: 221-239.
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90: 297-314.
- Hofmann, A.W., 1997. Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. *Nature*, 385: 219-229.
- Hofmann, A.W., Jochum, K.P., Seufert, M., White, W.M., 1986. Nb and Pb in oceanic basalts: new constraints on mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 79: 33-45.
- Hofmann, A.W., White, W.M., 1982. Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 57: 421-436.
- Holm, P.M., Wilson, J.R., Christensen, B.P., Hansen, L., Hansen, S.L., Hein, K.M., Mortensen, A.K., Pedersen, R., Plesner, S., Runge, M.K., 2006. Sampling the Cape Verde Mantle Plume: Evolution of Melt Compositions on Santo Antão, Cape Verde Islands. *Journal of Petrology*, 47: 145-189.
- Honda, M., Woodhead, J., 2005. A primordial solar-neon enriched component in the source of EM-I-type ocean island basalts from the Pitcairn Seamounts, Polynesia. *Earth and Planetary Science Letters*, 236: 597-612.
- Huang, S., Hall, P.S., Jackson, M.G., 2011. Geochemical zoning of volcanic chains associated with Pacific hotspots. *Nature Geoscience*, 4: 874-878.
- Hulston, J.R., Thode, H.G., 1965. Variations S33, S34 and S36 contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. *Journal of Geophysical Research*, 70: 3475-3484.

J & K

- Jackson, M.G., Dasgupta, R., 2008. Compositions of HIMU, EM1, and EM2 from global trends between radiogenic isotopes and major elements in ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 276: 175-186.

- Janin, M., Hémond, C., Maia, M., Nonnotte, P., Ponzevera, E., Johnson, K.T.M., 2012. The Amsterdam–St. Paul Plateau: A complex hot spot/DUPAL-flavored MORB interaction. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13: Q09016.
- Jarosevich, E.J., Nelen, J.A., Norberd, J.A., 1980. Reference Sample for Electron Microprobe Analysis. *Geostandards Newsletter*, 4: 43.
- Johnson, K.T.M., 1998. Experimental determination of partition coefficients for rare earth and high-field-strength elements between clinopyroxene, garnet, and basaltic melt at high pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 133: 60-68.
- Johnston, D.T., 2011. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle. *Earth-Science Reviews*, 106: 161-183.
- Katz, R.F., Spiegelman, M., Langmuir, C.H., 2003. A new parameterization of hydrous mantle melting: PARAMETERIZATION OF WET MELTING. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4.
- Kay, R.W., Gast, P.W., 1973. The Rare Earth Content and Origin of Alkali-Rich Basalts. *The Journal of Geology*, 81: 653-682.
- Kellogg, L.H., Hager, B.H., van der Hilst, R.D., 1999. Compositional Stratification in the Deep Mantle. *Science*, 283: 1881-1884.
- Kendrick, M.A., Jackson, M.G., Kent, A.J.R., Hauri, E.H., Wallace, P.J., Woodhead, J., 2014. Contrasting behaviours of CO₂, S, H₂O and halogens (F, Cl, Br, and I) in enriched-mantle melts from Pitcairn and Society seamounts. *Chemical Geology*, 370: 69-81.
- Knauth, L.P., 1994. Petrogenesis of chert. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 29: 233-258.
- Kogiso, T., 2004. High-pressure Partial Melting of Mafic Lithologies in the Mantle. *Journal of Petrology*, 45: 2407-2422.
- Kogiso, T., Hirose, K., Takahashi, E., 1998. Melting experiments on homogeneous mixtures of peridotite and basalt: application to the genesis of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 162: 45-61.
- Kogiso, T., Hirschmann, M.M., Frost, D.J., 2003. High-pressure partial melting of garnet pyroxenite: possible mafic lithologies in the source of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 216: 603-617.
- Kramers, J.D., 2002. Global modelling of continent formation and destruction through geological time and implications for CO₂ drawdown in the Archaean Eon. *Geological Society, London, Special Publications*, 199: 259-274.
- Kramers, J.D., Tolstikhin, I.N., 1997. Two terrestrial lead isotope paradoxes, forward

transport modelling, core formation and the history of the continental crust. *Chemical Geology*, 139: 75-110.

Kumagai, I., Davaille, A., Kurita, K., 2007. On the fate of thermally buoyant mantle plumes at density interfaces. *Earth and Planetary Science Letters*, 254: 180-193.

L

Labidi, J., Cartigny, P., Birck, J.L., Assayag, N., Bourrand, J.J., 2012. Determination of multiple sulfur isotopes in glasses: A reappraisal of the MORB $\delta^{34}\text{S}$. *Chemical Geology*, 334: 189-198.

Lambert, I.B., Donnelly, T.H., Dunlop, J.S.R., Groves, D.I., 1978. Stable isotopic compositions of early Archaean sulphate deposits of probable evaporitic and volcanogenic origins. *Nature* 276: 808-811.

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

Lassiter, J.C., Blichert-Toft, J., Hauri, E.H., Barszczus, H.G., 2003. Isotope and trace element variations in lavas from Raivavae and Rapa, Cook–Austral islands: constraints on the nature of HIMU- and EM-mantle and the origin of mid-plate volcanism in French Polynesia. *Chemical Geology*, 202: 115-138.

Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Rocks, I.S.o.t.S.o.I., 1986. A Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram. *Journal of Petrology*, 27: 745-750.

Le Dez, A., Maury, R.C., Vidal, P., Bellon, H., Cotten, J., Brousse, R., 1996. Geology and geochemistry of Nuku Hiva, Marquesas; temporal trends in a large Polynesian shield volcano. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 167: 197-209.

Ledevin, M., 2013. Les cherts Archéens de la ceinture de roches vertes de Barberton (3.5-3.2 Ga), Afrique du Sud. Processus de formation et utilisation comme proxys paleo-environnementaux, Grenoble.

Legendre, C., Maury, R.C., Caroff, M., Guillou, H., Cotten, J., Chauvel, C., Bollinger, C.,

HÉmond, C., Guille, G., Blais, S., Rossi, P., Savanier, D., 2005. Origin of Exceptionally Abundant Phonolites on Ua Pou Island (Marquesas, French Polynesia): Partial Melting of Basanites Followed by Crustal Contamination. *Journal of Petrology*, 46: 1925-1962.

M & N

- Mahoney, J., Nicollet, C., Dupuy, C., 1991. Madagascar basalts: tracking oceanic and continental sources. *Earth and Planetary Science Letters*, 104: 350-363.
- Manhes, G., Allegre, C.J., Provost, A., 1984. U-Th-Pb systematics of the eucrite "Juvinas": Precise age determination and evidence for exotic lead. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2247-2264.
- Maury, R., Caroff, M., Achard, S., Guille, G., Joron, J.L., Gachon, A., Rocaboy, A., Leterrier, J., 1992. Mururoa Atoll French Polynesia; II, Magmatic sequence. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 8: 659-679.
- McCulloch, M.T., 1994. Primitive $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ from an Archean barite and conjecture on the Earth's age and origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 126: 1-13.
- McDonough, W.F., Chauvel, C., 1991. Sample contamination explains the Pb isotopic composition of some Rurutu island and Sasha seamount basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 105: 397-404.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120: 223-253.
- McKenzie, D., O'Nions, R.K., 1983. Mantle reservoirs and ocean island basalts. *Nature*, 301: 229-231.
- Mojzsis, S.J., Coath, C.D., Greenwood, J.P., McKeegan, K.D., Harrison, T.M., 2003. Mass-independent isotope effects in Archean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulfides determined by ion microprobe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 1635-1658.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T., 1997. Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. *Environ. Sci.*

- Technol., 31: 2277-2286.
- Morgan, W.J., 1971. Convection Plumes in the Lower Mantle. *Nature*, 230: 42-43.
- Morgan, W.J., 1972. Plate Motions and Deep Mantle Convection. *Geological Society of America Memoirs*, 132: 7-22.
- Nebel, O., Arculus, R.J., van Westrenen, W., Woodhead, J.D., Jenner, F.E., Nebel-Jacobsen, Y.J., Wille, M., Eggins, S.M., 2013. Coupled Hf–Nd–Pb isotope co-variations of HIMU oceanic island basalts from Mangaia, Cook-Austral islands, suggest an Archean source component in the mantle transition zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112: 87-101.
- Nobre Silva, I.G., Weis, D., Barling, J., Scoates, J.S., 2009. Leaching systematics and matrix elimination for the determination of high-precision Pb isotope compositions of ocean island basalts. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10: Q08012.
- Nolet, G., Allen, R., Zhao, D., 2007. Mantle plume tomography. *Chemical Geology*, 241: 248-263.

P

- Palacz, Z.A., Saunder, A.D., 1986. Coupled trace element and isotope enrichment in the Cook-Austral-Samoa Islands, Southwest Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 79: 270-280.
- Payne, J.A., Jackson, M.G., Hall, P.S., 2013. Parallel volcano trends and geochemical asymmetry of the Society Islands hotspot track. *Geology*, 41: 19-22.
- Perry Jr, E.C., Leticariu, L., 2014. 9.5 - Formation and Geochemistry of Precambrian Cherts. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 113-139.
- Plank, T., 2014. 4.17 - The Chemical Composition of Subducting Sediments. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 607-629.
- Plank, T., Kelley, K.A., Murray, R.W., Stern, L.Q., 2007. Chemical composition of sediments subducting at the Izu-Bonin trench. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8: Q04I16.
- Pujol, M., Marty, B., Burgess, R., Turner, G., Philippot, P., 2013. Argon isotopic composition

of Archaean atmosphere probes early Earth geodynamics. *Nature*, 498: 87-90.

R

- Romanowicz, B., Gung, Y., 2002. Superplumes from the Core-Mantle Boundary to the Lithosphere: Implications for Heat Flux. *Science*, 296: 513-516.
- Rouchon, V., Orberger, B., 2008. Origin and mechanisms of K–Si-metasomatism of ca. 3.4–3.3 Ga volcanoclastic deposits and implications for Archean seawater evolution: Examples from cherts of Kittys Gap (Pilbara craton, Australia) and Msauli (Barberton Greenstone Belt, South Africa). *Precambrian Research*, 165: 169-189.
- Rudnick, R.L., 1995. Making continental crust. *Nature*, 378: 571-578.
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2014. 4.1 - Composition of the Continental Crust. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 1-51.

S

- Salters, V.J.M., Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5.
- Sangster, D.F., Outridge, P.M., Davis, W.J., 2000. Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance. *Environ. Rev.*, 8: 115-147.
- Schiano, P., Burton, K.W., Dupré, B., Birck, J.L., Guille, G., Allègre, C.J., 2001. Correlated Os–Pb–Nd–Sr isotopes in the Austral–Cook chain basalts: the nature of mantle components in plume sources. *Earth and Planetary Science Letters*, 186: 527-537.
- Schiano, P., Dupré, B., Lewin, E., 1993. Application of element concentration variability to the study of basalt alteration (Fangataufa atoll, French Polynesia). *Chemical Geology*, 104: 99-124.
- Scholl, D.W., von Huene, R., 2009. Implications of estimated magmatic additions and recycling losses at the subduction zones of accretionary (non-collisional) and collisional (suturing) orogens. In: Cawood, P.A., Kröner, A. (Eds.), *Earth Accretionary Systems in Space and Time*. Geological Society, London, Special Publications, pp. 105-125.

- Shen, Y., Farquhar, J., Masterson, A., Kaufman, A.J., Buick, R., 2009. Evaluating the role of microbial sulfate reduction in the early Archean using quadruple isotope systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, 279: 383-391.
- Shimizu, N., Kushiro, I., 1975. The partitioning of rare earth elements between garnet and liquid at high pressures: Preliminary experiments. *Geophysical Research Letters*, 2: 413-416.
- Shirey, S.B., Kamber, B.S., Whitehouse, M.J., Mueller, P.A., Basu, A.R., 2008. A review of the isotopic and trace element evidence for mantle and crustal processes in the Hadean and Archean: Implications for the onset of plate tectonic subduction. *Geological Society of America Special Papers*, 440: 1-29.
- Shirey, S.B., Richardson, S.H., 2011. Start of the Wilson Cycle at 3 Ga Shown by Diamonds from Subcontinental Mantle. *Science*, 333: 434-436.
- Siever, R., 1992. The silica cycle in the Precambrian. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 3265-3272.
- Simonsen, S.L., Neumann, E.R., Seim, K., 2000. Sr-Nd-Pb isotope and trace-element geochemistry evidence for a young HIMU source and assimilation at Tenerife (Canary Island). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 103: 299-312.
- Sleep, N.H., 1990. Hotspots and mantle plumes: Some phenomenology. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 95: 6715-6736.
- Sobolev, A.V., 1996. Melt Inclusions in Minerals as a Source of Principle Petrological Information. *petrology*, 4: 209-220.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Brüggemann, G., Batanova, V.G., Kuzmin, D.V., 2008. A Quantitative Link Between Recycling and Osmium Isotopes. *Science*, 321: 536-536.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Kuzmin, D.V., Yaxley, G.M., Arndt, N.T., Chung, S.-L., Danyushevsky, L.V., Elliott, T., Frey, F.A., Garcia, M.O., Gurenko, A.A., Kamenetsky, V.S., Kerr, A.C., Krivolutskaya, N.A., Matvienkov, V.V., Nikogosian, I.K., Rocholl, A., Sigurdsson, I.A., Sushchevskaya, N.M., Teklay, M., 2007. The Amount of Recycled Crust in Sources of Mantle-Derived Melts. *Science*, 316: 412-417.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Nikogosian, I.K., 2000. Recycled oceanic crust observed in 'ghost plagioclase' within the source of Mauna Loa lavas. *Nature*, 404: 986-990.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Sobolev, S.V., Nikogosian, I.K., 2005. An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. *Nature*, 434: 590-597.
- Stacey, J.S., Kramers, J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26: 207-221.

-
- Stein, M., Hofmann, A.W., 1994. Mantle Plumes and Episodic Crustal Growth. *Nature*, 372: 63-68.
- Stracke, A., Hofmann, A.W., Hart, S.R., 2005. FOZO, HIMU, and the rest of the mantle zoo. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6: Q05007.
- Sugitani, K., 1992. Geochemical characteristics of Archean cherts and other sedimentary rocks in the Pilbara Block, Western Australia: evidence for Archean seawater enriched in hydrothermally-derived iron and silica. *Precambrian Research*, 57: 21-47.

T & U

- Tatsumi, Y., 2000. Continental crust formation by crustal delamination in subduction zones and complementary accumulation of the enriched mantle I component in the mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell, 312 pp.
- Thirlwall, M.F., 1997. Pb isotopic and elemental evidence for OIB derivation from young HIMU mantle. *Chemical Geology*, 139: 51-74.
- Thomassot, E., Cartigny, P., Harris, J.W., Lorand, J.P., Rollion-Bard, C., Chaussidon, M., 2009. Metasomatic diamond growth: A multi-isotope study (^{13}C , ^{15}N , ^{33}S , ^{34}S) of sulphide inclusions and their host diamonds from Jwaneng (Botswana). *Earth and Planetary Science Letters*, 282: 79-90.
- Turner, D.L., Jarrard, R.D., 1982. K-Ar dating of the Cook-Austral island chain: A test of the hot-spot hypothesis. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 12: 187-220.
- Turner, S., Tonarini, S., Bindeman, I., Leeman, W.P., Schaefer, B.F., 2007. Boron and oxygen isotope evidence for recycling of subducted components over the past 2.5 Gyr. *Nature*, 447: 702-705.
- Ueno, Y., Ono, S., Rumble, D., Maruyama, S., 2008. Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 5675-5691.

V

- van der Hilst, R.D., Kárason, H., 1999. Compositional Heterogeneity in the Bottom 1000 Kilometers of Earth's Mantle: Toward a Hybrid Convection Model. *Science*, 283: 1885-1888.
- Van Hunen, J., Moya, J.F., 2012. Archean Subduction: Fact or Fiction? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40: 195-219.
- van Keken, P.E., Ballentine, C.J., Hauri, E.H., 2007. 2.12 - Convective Mixing in the Earth's Mantle. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 1-21.
- Vidal, P., 1992. Mantle: More HIMU in the future? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 4295-4299.
- Vidal, P., Chauvel, C., Brousse, R., 1984. Large mantle heterogeneity beneath French Polynesia. *Nature*, 307: 536-538.
- Vidal, P., Rocaboy, A., Dupuy, C., 1989. Composition du manteau: le réservoir HIMU. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 308: 635-639.
- Villaseca, C., Downes, H., Pin, C., Barbero, L., 1999. Nature and Composition of the Lower Continental Crust in Central Spain and the Granulite–Granite Linkage: Inferences from Granulitic Xenoliths. *Journal of Petrology*, 40: 1465-1496.

W

- Wan, Z., Coogan, L.A., Canil, D., 2008. Experimental calibration of aluminum partitioning between olivine and spinel as a geothermometer. *American Mineralogist*, 93: 1142-1147.
- Weaver, B., Tarney, J., 1984. Empirical approach to estimating the composition of the continental crust. *Nature* 310: 575-577.
- Weaver, B.L., 1991. The origin of ocean island basalt end-member compositions: trace element and isotopic constraints. *Earth and Planetary Science Letters*, 104: 381-397.

-
- Weaver, B.L., 1991. Trace element evidence for the origin of ocean-island basalts. *Geology*, 19: 123-126.
- Weis, D., Garcia, M.O., Rhodes, J.M., Jellinek, M., Scoates, J.S., 2011. Role of the deep mantle in generating the compositional asymmetry of the Hawaiian mantle plume. *Nature Geoscience*, 4: 831-838.
- White, W.M., 1985. Sources of oceanic basalts: Radiogenic isotopic evidence. *Geology*, 13: 115-118.
- White, W.M., Albarède, F., Télouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 167: 257-270.
- White, W.M., Duncan, R.A., 1996. Geochemistry and geochronology of the Society Islands: New evidence for deep mantle recycling, *Earth Processes: Reading the Isotopic Code*. Geophys. Monogr. Ser. AGU, Washington, DC, pp. 183-206.
- White, W.M., Hofmann, A.W., 1982. Sr and Nd isotope geochemistry of oceanic basalts and mantle evolution. *Nature*, 296: 821-825.
- Willbold, M., Stracke, A., 2006. Trace element composition of mantle end-members: Implications for recycling of oceanic and upper and lower continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7.
- Willbold, M., Stracke, A., 2010. Formation of enriched mantle components by recycling of upper and lower continental crust. *Chemical Geology*, 276: 188-197.
- Wolfe, C.J., Solomon, S.C., Laske, G., Collins, J.A., Detrick, R.S., Orcutt, J.A., Bercovici, D., Hauri, E.H., 2009. Mantle Shear-Wave Velocity Structure Beneath the Hawaiian Hot Spot. *Science*, 326: 1388-1390.
- Woodhead, J., McCulloch, T.M., 1989. Ancient seafloor signals in Pitcairn Island lavas and evidence for large amplitude, small length-scale mantle heterogeneities. *Earth and Planetary Science Letters*, 94: 257-273.
- Woodhead, J.D., 1996. Extreme HIMU in an oceanic setting: the geochemistry of Mangaia Island (Polynesia), and temporal evolution of the Cook—Austral hotspot. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 72: 1-19.
- Woodhead, J.D., Devey, C.W., 1993. Geochemistry of the Pitcairn seamounts, I: source character and temporal trends. *Earth and Planetary Science Letters*, 116: 81-99.

Workman, R.K., Hart, S.R., Jackson, M., Regelous, M., Farley, K.A., Blusztajn, J., Kurz, M., Staudigel, H., 2004. Recycled metasomatized lithosphere as the origin of the Enriched Mantle II (EM2) end-member: Evidence from the Samoan Volcanic Chain. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5.

Z

Zartman, R.E., Haines, S.M., 1988. The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs—A case for bi-directional transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1327-1339.

Zindler, A., Hart, S., 1986. Chemical Geodynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14: 493-571.

Annexes



Tableau A1: dupliqués de chimie des éléments en trace

| | 48DS2n | 48DS2n dup | % diff | 48DS2n ter | 48DS2n dup | % diff | P189-05 | P189-05 dup | % diff | GMD64 | GMD64dup | % diff | E1 620-0 | E1 620-0dup | % diff |
|----|--------|------------|--------|------------|------------|--------|---------|-------------|--------|--------|----------|--------|----------|-------------|--------|
| Li | 13.8 | 14.3 | 3.62 | 13.9 | 14.3 | 2.88 | 9.96 | 10.1 | 1.41 | 3.99 | 4.17 | 4.51 | 9.40 | 9.57 | 1.81 |
| Sc | 10.1 | 10.3 | 1.98 | 10.2 | 10.3 | 0.98 | 19.1 | 19.1 | 0.00 | 27.3 | 26.9 | -1.47 | 26.6 | 26.8 | 0.75 |
| Ti | 5820 | 5960 | 2.41 | 5940 | 5960 | 0.34 | 18900 | 18800 | -0.53 | 12300 | 12300 | 0.00 | 21300 | 21300 | 0.00 |
| V | 22.7 | 22.9 | 0.88 | 22.9 | 22.9 | 0.00 | 164 | 163 | -0.61 | 233 | 231 | -0.86 | 300 | 300 | 0.00 |
| Cr | 0.818 | 0.780 | -4.65 | 0.898 | 0.780 | -13.14 | 2.53 | 2.51 | -0.79 | 485 | 481 | -0.82 | 61.7 | 60.9 | -1.30 |
| Co | 4.34 | 4.37 | 0.69 | 4.39 | 4.37 | -0.46 | 28.8 | 28.6 | -0.69 | 59.1 | 58.8 | -0.51 | 39.7 | 39.7 | 0.00 |
| Ni | 0.619 | 0.615 | -0.65 | 0.631 | 0.615 | -2.54 | 4.70 | 4.71 | 0.21 | 376 | 376 | 0.00 | 60.6 | 59.6 | -1.65 |
| Cu | 4.09 | 3.87 | -5.38 | 4.00 | 3.87 | -3.25 | 14.4 | 14.5 | 0.69 | 75.5 | 76.0 | 0.66 | 76.0 | 75.7 | -0.39 |
| Zn | 126 | 126 | 0.00 | 129 | 126 | -2.33 | 159 | 159 | 0.00 | 96.4 | 93.9 | -2.59 | 112 | 113 | 0.89 |
| As | 2.83 | 2.92 | 3.18 | 2.94 | 2.92 | -0.68 | 0.612 | 0.587 | -4.08 | <L.D. | <L.D. | | 0.921 | 0.881 | -4.34 |
| Rb | 62.9 | 63.2 | 0.48 | 63.6 | 63.2 | -0.63 | 33.3 | 33.2 | -0.30 | 4.61 | 4.71 | 2.17 | 13.7 | 13.8 | 0.73 |
| Sr | 474 | 479 | 1.05 | 478 | 479 | 0.21 | 580 | 587 | 1.21 | 298 | 292 | -2.01 | 620 | 624 | 0.65 |
| Y | 44.3 | 44.5 | 0.45 | 44.7 | 44.5 | -0.45 | 47.5 | 47.5 | 0.00 | 18.1 | 17.9 | -1.10 | 29.1 | 29.2 | 0.34 |
| Zr | 782 | 792 | 1.28 | 795 | 792 | -0.38 | 382 | 378 | -1.05 | 126 | 125 | -0.79 | 247 | 248 | 0.40 |
| Nb | 73.4 | 73.4 | 0.00 | 74.2 | 73.4 | -1.08 | 65.6 | 64.6 | -1.52 | 21.0 | 20.9 | -0.48 | 45.2 | 45.5 | 0.66 |
| Cs | 0.667 | 0.687 | 3.00 | 0.674 | 0.687 | 1.93 | 0.0816 | 0.0808 | -0.98 | 0.0776 | 0.0725 | -6.57 | 0.387 | 0.381 | -1.55 |
| Ba | 752 | 756 | 0.53 | 752 | 756 | 0.53 | 430 | 428 | -0.47 | 112 | 112 | 0.00 | 223 | 222 | -0.45 |
| La | 73.7 | 73.5 | -0.27 | 73.9 | 73.5 | -0.54 | 52.5 | 52.4 | -0.19 | 13.2 | 13.3 | 0.76 | 30.6 | 30.6 | 0.00 |
| Ce | 122 | 123 | 0.82 | 124 | 123 | -0.81 | 94.8 | 94.1 | -0.74 | 30.8 | 30.5 | -0.97 | 67.8 | 68.1 | 0.44 |
| Pr | 17.6 | 17.7 | 0.57 | 17.8 | 17.7 | -0.56 | 14.9 | 14.8 | -0.67 | 4.15 | 4.10 | -1.20 | 8.76 | 8.70 | -0.68 |
| Nd | 67.0 | 67.0 | 0.00 | 67.2 | 67.0 | -0.30 | 62.3 | 62.5 | 0.32 | 18.6 | 18.3 | -1.61 | 37.0 | 36.3 | -1.89 |
| Sm | 13.3 | 13.2 | -0.75 | 13.2 | 13.2 | 0.00 | 13.5 | 13.5 | 0.00 | 4.47 | 4.45 | -0.45 | 7.99 | 7.79 | -2.50 |
| Eu | 3.76 | 3.70 | -1.60 | 3.75 | 3.70 | -1.33 | 4.21 | 4.34 | 3.09 | 1.52 | 1.52 | 0.00 | 2.68 | 2.58 | -3.73 |
| Gd | 10.7 | 10.6 | -0.93 | 10.7 | 10.6 | -0.93 | 12.1 | 12.2 | 0.83 | 4.29 | 4.36 | 1.63 | 7.31 | 7.22 | -1.23 |
| Tb | 1.57 | 1.57 | 0.00 | 1.58 | 1.57 | -0.63 | 1.67 | 1.70 | 1.80 | 0.637 | 0.629 | -1.26 | 1.07 | 1.05 | -1.87 |
| Dy | 8.71 | 8.71 | 0.00 | 8.81 | 8.71 | -1.14 | 9.46 | 9.34 | -1.27 | 3.56 | 3.55 | -0.28 | 5.91 | 6.01 | 1.69 |
| Ho | 1.58 | 1.58 | 0.00 | 1.59 | 1.58 | -0.63 | 1.69 | 1.67 | -1.18 | 0.648 | 0.648 | 0.00 | 1.10 | 1.09 | -0.91 |
| Er | 4.12 | 4.15 | 0.73 | 4.12 | 4.15 | 0.73 | 4.27 | 4.23 | -0.94 | 1.70 | 1.67 | -1.76 | 2.83 | 2.80 | -1.06 |
| Yb | 3.38 | 3.38 | 0.00 | 3.42 | 3.38 | -1.17 | 3.18 | 3.20 | 0.63 | 1.36 | 1.28 | -5.88 | 2.19 | 2.17 | -0.91 |
| Lu | 0.467 | 0.469 | 0.43 | 0.474 | 0.469 | -1.05 | 0.448 | 0.438 | -2.23 | 0.185 | 0.185 | 0.00 | 0.307 | 0.312 | 1.63 |
| Hf | 16.6 | 16.4 | -1.20 | 16.5 | 16.4 | -0.61 | 8.60 | 8.53 | -0.81 | 3.04 | 3.05 | 0.33 | 5.88 | 5.82 | -1.02 |
| Ta | 4.19 | 4.16 | -0.72 | 4.17 | 4.16 | -0.24 | 3.94 | 3.94 | 0.00 | 1.25 | 1.24 | -0.80 | 2.81 | 2.77 | -1.42 |
| Tl | 0.178 | 0.177 | -0.56 | 0.172 | 0.177 | 2.91 | 0.0248 | 0.0238 | -4.03 | 0.0104 | 0.00686 | -34.04 | 0.133 | 0.137 | 3.01 |
| Pb | 9.99 | 10.0 | 0.10 | 10.0 | 10.0 | 0.00 | 3.87 | 3.88 | 0.26 | 0.965 | 0.940 | -2.59 | 3.84 | 3.85 | 0.26 |
| Th | 11.4 | 11.3 | -0.88 | 11.4 | 11.3 | -0.88 | 5.64 | 5.62 | -0.35 | 1.22 | 1.24 | 1.64 | 3.11 | 3.10 | -0.32 |
| U | 2.71 | 2.70 | -0.37 | 2.73 | 2.70 | -1.10 | 0.955 | 0.958 | 0.31 | 0.303 | 0.297 | -1.98 | 0.853 | 0.864 | 1.29 |

Tableau A2: repliqués de chimie des éléments en trace

| | 48DS2n ter | 48DS2n ter rep | % diff | GMD54 | GMD54rep | % diff | GMV47 | GMV47rep | % diff | V/414-8 | V/414.8 rep | % diff | E1 444-0 | E1 444-0rep | % diff | G1 | G1rep | % diff |
|----|------------|----------------|--------|--------|----------|--------|---------|----------|--------|---------|-------------|--------|----------|-------------|--------|--------|--------|--------|
| Li | 13.9 | 14.3 | 2.9 | 4.01 | 4.17 | 4.0 | 4.32 | 4.35 | 0.7 | 6.18 | 6.18 | 0.0 | 15.3 | 15.6 | 2.0 | 9.85 | 9.67 | -1.8 |
| Sc | 10.2 | 10.3 | 1.0 | 28.9 | 29.5 | 2.1 | 27.8 | 27.5 | -1.1 | 25.8 | 26.4 | -2.3 | 23.0 | 23.7 | 3.0 | 16.8 | 16.8 | 0.6 |
| Ti | 5940 | 5960 | 0.3 | 13000 | 13200 | 1.5 | 12600 | 12400 | -1.6 | 25600 | 26100 | -1.9 | 17200 | 17800 | 3.5 | 7690 | 7650 | -0.5 |
| V | 22.9 | 22.9 | 0.0 | 232 | 234 | 0.9 | 220 | 218 | -0.9 | 311 | 315 | -1.3 | 229 | 231 | 0.9 | 134 | 135 | 0.7 |
| Cr | 0.898 | 0.78 | -13.1 | 766 | 766 | 0.0 | 309 | 304 | -1.6 | 359 | 364 | -1.4 | 345 | 348 | 0.9 | 1290 | 1310 | 1.6 |
| Co | 4.39 | 4.37 | -0.5 | 61.6 | 60.9 | -1.1 | 42.4 | 41.9 | -1.2 | 56.2 | 56.7 | -0.9 | 52.5 | 52.7 | 0.4 | 92.5 | 93.5 | 1.1 |
| Ni | 0.631 | 0.615 | -2.5 | 395 | 390 | -1.3 | 161 | 158 | -1.9 | 177 | 177 | 0.0 | 244 | 245 | 0.4 | 926 | 939 | 1.4 |
| Cu | 4.00 | 3.87 | -3.3 | 87.5 | 85.7 | -2.1 | 58.4 | 58.1 | -0.5 | 71.7 | 72.4 | -1.0 | 39.2 | 39.1 | -0.3 | 49.6 | 50.1 | 1.0 |
| Zn | 129 | 126 | -2.3 | 90.5 | 91.0 | 0.6 | 85.4 | 84.6 | -0.9 | 113 | 112 | 0.9 | 91.2 | 91.1 | -0.1 | 91.9 | 92.5 | 0.7 |
| As | 2.94 | 2.92 | -0.7 | 0.409 | 0.410 | 0.2 | <L.D. | <L.D. | | 0.919 | 0.919 | 0.0 | 0.500 | 0.565 | 13.0 | 0.405 | 0.387 | -4.4 |
| Rb | 63.6 | 63.2 | -0.6 | 10.6 | 10.5 | -0.9 | 0.828 | 0.791 | -4.5 | 21.7 | 21.5 | 0.9 | 20.0 | 20.2 | 1.0 | 2.06 | 2.05 | -0.5 |
| Sr | 478 | 479 | 0.2 | 359 | 361 | 0.6 | 375 | 370 | -1.3 | 651 | 645 | 0.9 | 499 | 504 | 1.0 | 218 | 221 | 1.4 |
| Y | 44.7 | 44.5 | -0.4 | 27.0 | 27.0 | 0.0 | 17.7 | 17.6 | -0.6 | 21.6 | 21.6 | 0.0 | 21.4 | 21.5 | 0.5 | 11.4 | 11.4 | 0.0 |
| Zr | 795 | 792 | -0.4 | 167 | 167 | 0.0 | 130 | 129 | -0.8 | 280 | 281 | -0.4 | 204 | 204 | 0.0 | 90.9 | 91.9 | 1.1 |
| Nb | 74.2 | 73.4 | -1.1 | 24.7 | 24.8 | 0.4 | 23.1 | 23.2 | 0.4 | 51.9 | 52 | -0.2 | 39.8 | 40.1 | 0.8 | 15.1 | 15.1 | 0.0 |
| Cs | 0.674 | 0.687 | 1.9 | 0.0587 | 0.0515 | -12.3 | 0.0138 | 0.0117 | -15.2 | 0.146 | 0.153 | -4.6 | 0.116 | 0.105 | -9.5 | 0.0576 | 0.0517 | -10.2 |
| Ba | 752 | 756 | 0.5 | 142 | 143 | 0.7 | 111 | 111 | 0.0 | 241 | 240 | 0.4 | 241 | 243 | 0.8 | 50.8 | 51.8 | 2.0 |
| La | 73.9 | 73.5 | -0.5 | 22.0 | 22.3 | 1.4 | 14.4 | 14.3 | -0.7 | 30.9 | 30.8 | 0.3 | 26.5 | 26.7 | 0.8 | 9.99 | 10.1 | 1.1 |
| Ce | 124 | 123 | -0.8 | 38.3 | 38.8 | 1.3 | 33.4 | 33.2 | -0.6 | 71.6 | 71.2 | 0.6 | 58.7 | 58.8 | 0.2 | 23.0 | 23.0 | 0.0 |
| Pr | 17.8 | 17.7 | -0.6 | 6.05 | 6.19 | 2.3 | 4.37 | 4.3 | -1.6 | 9.57 | 9.6 | -0.3 | 7.46 | 7.41 | -0.7 | 3.02 | 3.03 | 0.3 |
| Nd | 67.2 | 67.0 | -0.3 | 26.2 | 26.9 | 2.7 | 18.8 | 19.3 | 2.7 | 40.3 | 40.6 | -0.7 | 30.9 | 30.9 | 0.0 | 13.2 | 13.1 | -0.8 |
| Sm | 13.2 | 13.2 | 0.0 | 5.87 | 5.82 | -0.9 | 4.68 | 4.65 | -0.6 | 8.65 | 8.6 | 0.6 | 6.49 | 6.42 | -1.1 | 3.06 | 2.94 | -3.9 |
| Eu | 3.75 | 3.70 | -1.3 | 2.01 | 1.98 | -1.5 | 1.58 | 1.59 | 0.6 | 2.60 | 2.64 | 1.5 | 2.12 | 2.07 | -2.4 | 1.01 | 1.04 | 3.0 |
| Gd | 10.7 | 10.6 | -0.9 | 5.78 | 5.81 | 0.5 | 4.40 | 4.34 | -1.4 | 7.06 | 7.06 | 0.0 | 5.71 | 5.60 | -1.9 | 2.81 | 2.82 | 0.4 |
| Tb | 1.58 | 1.57 | -0.6 | 0.809 | 0.817 | 1.0 | 0.641 | 0.633 | -1.2 | 0.943 | 0.94 | 0.3 | 0.804 | 0.804 | 0.0 | 0.402 | 0.409 | 1.7 |
| Dy | 8.81 | 8.71 | -1.1 | 4.64 | 4.69 | 1.1 | 3.68 | 3.66 | -0.5 | 4.88 | 4.80 | 1.7 | 4.45 | 4.47 | 0.4 | 2.29 | 2.35 | 2.6 |
| Ho | 1.59 | 1.58 | -0.6 | 0.891 | 0.898 | 0.8 | 0.672 | 0.676 | 0.6 | 0.821 | 0.817 | 0.5 | 0.81 | 0.794 | -2.0 | 0.434 | 0.425 | -2.1 |
| Er | 4.12 | 4.15 | 0.7 | 2.33 | 2.31 | -0.9 | 1.73 | 1.80 | 4.0 | 1.95 | 1.92 | 1.6 | 1.99 | 2.05 | 3.0 | 1.07 | 1.10 | 2.8 |
| Yb | 3.42 | 3.38 | -1.2 | 1.70 | 1.72 | 1.2 | 1.36 | 1.32 | -2.9 | 1.35 | 1.34 | 0.7 | 1.52 | 1.56 | 2.6 | 0.882 | 0.879 | -0.3 |
| Lu | 0.474 | 0.469 | -1.1 | 0.243 | 0.244 | 0.4 | 0.176 | 0.185 | 5.1 | 0.167 | 0.176 | -5.1 | 0.216 | 0.206 | -4.6 | 0.122 | 0.118 | -3.3 |
| Hf | 16.5 | 16.4 | -0.6 | 3.35 | 3.38 | 0.9 | 3.14 | 3.12 | -0.6 | 6.54 | 6.56 | -0.3 | 4.80 | 4.78 | -0.4 | 2.18 | 2.15 | -1.4 |
| Ta | 4.17 | 4.16 | -0.2 | 1.52 | 1.53 | 0.7 | 1.40 | 1.38 | -1.4 | 3.23 | 3.23 | 0.0 | 2.43 | 2.44 | 0.4 | 0.912 | 0.919 | 0.8 |
| Tl | 0.172 | 0.177 | 2.9 | 0.0105 | 0.011 | 4.8 | 0.00547 | 0.00479 | -12.4 | 0.0594 | 0.0664 | -10.5 | 0.00633 | 0.0107 | 69.0 | 0.0377 | 0.0351 | -6.9 |
| Pb | 10.0 | 10.0 | 0.0 | 1.12 | 1.10 | -1.8 | 1.46 | 1.43 | -2.1 | 2.02 | 2.07 | -2.4 | 1.79 | 1.82 | 1.7 | 0.701 | 0.686 | -2.1 |
| Th | 11.4 | 11.3 | -0.9 | 1.52 | 1.52 | 0.0 | 2.57 | 2.58 | 0.4 | 3.02 | 3.02 | 0.0 | 2.70 | 2.74 | 1.5 | 1.03 | 1.01 | -1.9 |
| U | 2.73 | 2.70 | -1.1 | 0.428 | 0.422 | -1.4 | 0.186 | 0.183 | -1.6 | 0.88 | 0.883 | -0.3 | 0.481 | 0.476 | -1.0 | 0.308 | 0.331 | 7.5 |

Tableau A3: "Bis" d'analyse en éléments en trace

| | 49DS1 | 49DS1bis | % diff | 66DS1 | 66DS1bis | % diff | GMD54 | GMD54bis | % diff | P18905 | P18905bis | % diff | V1397-0 | V1397-0bis | % diff | E1 601-6 | E1 601-6bis | % diff |
|----|-------|----------|--------|--------|----------|--------|--------|----------|--------|--------|-----------|--------|---------|------------|--------|----------|-------------|--------|
| Li | 5.39 | 5.45 | 1.1 | 4.32 | 4.45 | 3.0 | 4.14 | 4.06 | -1.9 | 9.91 | 9.83 | -0.8 | 6.26 | 6.3 | 0.6 | 5.48 | 5.58 | 1.8 |
| Sc | 18.3 | 18.5 | 1.1 | 27.2 | 27.9 | 2.6 | 27.9 | 29.3 | 5.0 | 18.8 | 19.0 | 1.1 | 27.8 | 27.7 | -0.4 | 27.4 | 28.2 | 2.9 |
| Ti | 15800 | 16200 | 2.5 | 16800 | 17100 | 1.8 | 12800 | 13200 | 3.1 | 18300 | 18600 | 1.6 | 23200 | 23200 | 0.0 | 17900 | 18100 | 1.1 |
| V | 183 | 187 | 2.2 | 240 | 244 | 1.7 | 229 | 234 | 2.2 | 160 | 162 | 1.3 | 281 | 279 | -0.7 | 265 | 266 | 0.4 |
| Cr | 674 | 684 | 1.5 | 75.7 | 76.6 | 1.2 | 74.2 | 77.1 | 3.3 | 2.65 | 2.53 | -4.5 | 448 | 445 | -0.7 | 125 | 126 | 0.8 |
| Co | 74.1 | 74.9 | 1.1 | 38.3 | 38.7 | 1.0 | 37.9 | 37.8 | -0.3 | 28.8 | 28.7 | -0.3 | 66.8 | 66.1 | -1.0 | 42.7 | 42.4 | -0.7 |
| Ni | 524 | 528 | 0.8 | 44.6 | 44.8 | 0.4 | 39.3 | 39.4 | 0.3 | 4.63 | 4.82 | 4.1 | 296 | 290 | -2.0 | 87.6 | 87.1 | -0.6 |
| Cu | 43.1 | 43.5 | 0.9 | 32.9 | 33.3 | 1.2 | 32.3 | 32.2 | -0.3 | 14.4 | 14.3 | -0.7 | 58.3 | 57.2 | -1.9 | 83.8 | 83.1 | -0.8 |
| Zn | 117 | 118 | 0.9 | 107 | 107 | 0.0 | 106 | 105 | -0.9 | 158 | 160 | 1.3 | 117 | 114 | -2.6 | 101 | 100 | -1.0 |
| As | 1.33 | 1.39 | 4.5 | 0.954 | 0.956 | 0.2 | 0.938 | 0.924 | -1.5 | 0.817 | 0.807 | -1.2 | 0.59 | 0.592 | 0.3 | 0.763 | 0.727 | -4.7 |
| Rb | 18.7 | 18.8 | 0.5 | 15.9 | 16.2 | 1.9 | 16.0 | 15.9 | -0.6 | 32.5 | 33.4 | 2.8 | 4.00 | 4.06 | 1.5 | 9.72 | 9.62 | -1.0 |
| Sr | 507 | 510 | 0.6 | 550 | 559 | 1.6 | 543 | 544 | 0.2 | 572 | 582 | 1.7 | 591 | 597 | 1.0 | 572 | 570 | -0.3 |
| Y | 22.7 | 22.7 | 0.0 | 30.2 | 30.7 | 1.7 | 30.0 | 29.8 | -0.7 | 46.9 | 47.7 | 1.7 | 21.1 | 21.1 | 0.0 | 23.6 | 23.6 | 0.0 |
| Zr | 233 | 234 | 0.4 | 251 | 256 | 2.0 | 249 | 249 | 0.0 | 323 | 327 | 1.2 | 255 | 255 | 0.0 | 201 | 201 | 0.0 |
| Nb | 29.5 | 29.3 | -0.7 | 25.8 | 26.3 | 1.9 | 25.7 | 25.6 | -0.4 | 63.7 | 64.6 | 1.4 | 48.5 | 49 | 1.0 | 34.0 | 34.2 | 0.6 |
| Cs | 0.186 | 0.189 | 1.6 | 0.172 | 0.18 | 4.7 | 0.177 | 0.173 | -2.3 | 0.0805 | 0.0817 | 1.5 | 0.181 | 0.186 | 2.8 | 0.171 | 0.159 | -7.0 |
| Ba | 284 | 285 | 0.4 | 229 | 233 | 1.7 | 227 | 229 | 0.9 | 425 | 425 | 0.0 | 223 | 225 | 0.9 | 157 | 156 | -0.6 |
| La | 30.9 | 30.8 | -0.3 | 26.3 | 26.7 | 1.5 | 26.2 | 26.1 | -0.4 | 52.3 | 52.3 | 0.0 | 29.3 | 29.5 | 0.7 | 23.2 | 23.3 | 0.4 |
| Ce | 65.5 | 65.8 | 0.5 | 59.1 | 60.4 | 2.2 | 59.3 | 58.6 | -1.2 | 115 | 115 | 0.0 | 67.8 | 67.7 | -0.1 | 53.2 | 52.9 | -0.6 |
| Pr | 8.08 | 8.10 | 0.2 | 7.77 | 7.92 | 1.9 | 7.74 | 7.65 | -1.2 | 14.8 | 15.0 | 1.4 | 8.91 | 8.96 | 0.6 | 6.97 | 6.99 | 0.3 |
| Nd | 32.8 | 32.6 | -0.6 | 33.4 | 34.0 | 1.8 | 33.2 | 33 | -0.6 | 62.4 | 62.5 | 0.2 | 37.5 | 37.6 | 0.3 | 29.6 | 29.8 | 0.7 |
| Sm | 6.89 | 6.62 | -3.9 | 7.54 | 7.70 | 2.1 | 7.59 | 7.56 | -0.4 | 13.1 | 13.0 | -0.8 | 7.98 | 8.08 | 1.3 | 6.76 | 6.73 | -0.4 |
| Eu | 2.06 | 2.10 | 1.9 | 2.43 | 2.51 | 3.3 | 2.41 | 2.42 | 0.4 | 4.2 | 4.27 | 1.7 | 2.45 | 2.44 | -0.4 | 2.19 | 2.20 | 0.5 |
| Gd | 5.86 | 5.83 | -0.5 | 7.04 | 7.11 | 1.0 | 7.10 | 6.97 | -1.8 | 11.9 | 11.8 | -0.8 | 6.56 | 6.56 | 0.0 | 6.07 | 6.14 | 1.2 |
| Tb | 0.815 | 0.828 | 1.6 | 1.04 | 1.05 | 1.0 | 1.03 | 1.03 | 0.0 | 1.66 | 1.68 | 1.2 | 0.889 | 0.901 | 1.3 | 0.911 | 0.896 | -1.6 |
| Dy | 4.65 | 4.57 | -1.7 | 5.94 | 6.10 | 2.7 | 5.97 | 5.87 | -1.7 | 9.25 | 9.12 | -1.4 | 4.65 | 4.72 | 1.5 | 4.92 | 4.82 | -2.0 |
| Ho | 0.842 | 0.839 | -0.4 | 1.10 | 1.13 | 2.7 | 1.10 | 1.10 | 0.0 | 1.68 | 1.67 | -0.6 | 0.815 | 0.803 | -1.5 | 0.887 | 0.894 | 0.8 |
| Er | 2.15 | 2.14 | -0.5 | 2.89 | 2.94 | 1.7 | 2.89 | 2.84 | -1.7 | 4.23 | 4.25 | 0.5 | 1.93 | 1.92 | -0.5 | 2.25 | 2.23 | -0.9 |
| Yb | 1.76 | 1.78 | 1.1 | 2.34 | 2.38 | 1.7 | 2.34 | 2.34 | 0.0 | 3.17 | 3.18 | 0.3 | 1.37 | 1.38 | 0.7 | 1.7 | 1.71 | 0.6 |
| Lu | 0.238 | 0.243 | 2.1 | 0.328 | 0.335 | 2.1 | 0.329 | 0.329 | 0.0 | 0.445 | 0.44 | -1.1 | 0.18 | 0.177 | -1.7 | 0.232 | 0.241 | 3.9 |
| Hf | 5.17 | 5.15 | -0.4 | 5.73 | 5.81 | 1.4 | 5.70 | 5.69 | -0.2 | 8.56 | 8.50 | -0.7 | 6.06 | 6.09 | 0.5 | 4.79 | 4.8 | 0.2 |
| Ta | 1.84 | 1.82 | -1.1 | 1.60 | 1.62 | 1.3 | 1.59 | 1.59 | 0.0 | 3.93 | 3.91 | -0.5 | 3.08 | 3.10 | 0.6 | 2.09 | 2.11 | 1.0 |
| Tl | 0.056 | 0.0535 | -4.5 | 0.0541 | 0.0503 | -7.0 | 0.0506 | 0.0492 | -2.8 | 0.0262 | 0.0245 | -6.5 | 0.0156 | 0.0169 | 8.3 | 0.0902 | 0.0927 | 2.8 |
| Pb | 3.51 | 3.53 | 0.6 | 2.75 | 2.81 | 2.2 | 2.72 | 2.73 | 0.4 | 3.93 | 3.92 | -0.3 | 2.12 | 2.12 | 0.0 | 2.45 | 2.44 | -0.4 |
| Th | 3.48 | 3.43 | -1.4 | 2.60 | 2.64 | 1.5 | 2.58 | 2.59 | 0.4 | 5.74 | 5.69 | -0.9 | 3.04 | 2.98 | -2.0 | 2.3 | 2.29 | -0.4 |
| U | 0.764 | 0.777 | 1.7 | 0.669 | 0.68 | 1.6 | 0.654 | 0.653 | -0.2 | 0.965 | 0.955 | -1.0 | 0.775 | 0.765 | -1.3 | 0.698 | 0.707 | 1.3 |