

Origine de la diversité géochimique des magmas équatoriens: de l'arc au minéral

Marie-Anne Ancellin

▶ To cite this version:

Marie-Anne Ancellin. Origine de la diversité géochimique des magmas équatoriens : de l'arc au minéral. Sciences de la Terre. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2017. Français. NNT : 2017CLFAC083 . tel-01822623

HAL Id: tel-01822623 https://theses.hal.science/tel-01822623

Submitted on 25 Jun 2018

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.

UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE U.F.R. Sciences et Technologies Laboratoire Magmas et Volcans

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES N°178

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de **DOCTEUR D'UNIVERSITÉ** spécialité : Géochimie

Par

Marie-Anne ANCELLIN Titulaire du Master 2 Recherche Terre et Planètes

Origine de la diversité géochimique des magmas équatoriens : de l'arc au minéral

Thèse dirigée par Ivan VLASTÉLIC

Soutenue publiquement le 17/11/2017

Membres de la commission d'examen :

Janne BLICHERT-TOFT	Directrice de recherche à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon	Rapporteur
Gaëlle PROUTEAU	Maitre de Conférence HDR à l'Université d'Orléans	Rapporteur
Kevin BURTON	Professeur à l'Université de Durham	Examinateur
Hervé Martin	Professeur à l'Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand	Examinateur
Silvana HIDALGO	Professeur à l'Escuela Politécnica Nacional, Quito	Invité
François NAURET	Maitre de Conférence à l'Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand	Invité
Ivan VLASTÉLIC	Chargé de recherce HDR à l'Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Pablo SAMANIEGO	Chargé de recherche à l'IRD, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand	Co-encadrant de thèse

Laboratoire Magmas et Volcans

Université Clermont Auvergne Campus Universitaire des Cézeaux 6 Avenue Blaise Pascal TSA 60026 – CS 60026 63178 AUBIERE Cedex

Origine de la diversité géochimique des magmas équatoriens : de l'arc au minéral

Les laves d'arc ont une géochimie complexe du fait de l'hétérogénéité des magmas primitifs et de leur transformation dans la croûte. L'identification des magmas primitifs dans les arcs continentaux est difficile du fait de l'épaisseur de la croûte continentale, qui constitue un filtre mécanique et chimique à l'ascension des magmas. En Équateur, cette problématique est particulièrement critique du fait de la grande épaisseur de la croûte (\approx 50-60 km) et de la rareté des magmas primitifs arrivant en surface. Cette thèse a pour but de déterminer la composition des liquides primitifs dans l'arc équatorien, à l'échelle de l'arc entier, et à celle de deux édifices volcaniques : le Pichincha et le Tungurahua. Elle vise également à mieux comprendre comment ces liquides primitifs évoluent à travers la croûte continentale.

En Équateur, le pendage, le relief et l'âge de la plaque plongeante varient du nord au sud de l'arc. Ainsi, la première partie de la thèse aborde la question de l'influence de ces paramètres sur la géochimie des magmas, via une étude sur roches totales couvrant la totalité de l'arc. Elle confirme les variations géochimiques décrites à travers l'arc par les études précédentes : augmentation de la teneur en éléments incompatibles et diminution de l'enrichissement en éléments "mobiles" d'est en ouest. L'étude identifie des variations géochimiques le long du front volcanique (e.g., rapport Ba/Th), liées au changement de nature des fluides métasomatiques, qui sont aqueux au centre de l'arc (environ 0,5°S) et silicatés au Nord et possiblement au Sud. Ce changement est attribué à la jeunesse du plancher océanique dans le nord de l'arc, qui pourrait promouvoir la fusion de la plaque plongeante. Enfin, il semble que la contamination par la croûte inférieure augmente vers le sud du front volcanique.

Dans un deuxième temps, les produits émis par le Tungurahua lors de ses derniers 3000 ans d'activité sont étudiés. À cette échelle de temps, les paramètres tectoniques de la première étude sont constants. Ce travail détaille le rôle de la croûte dans la production des magmas différenciés, qui sont systématiquement associés à des éruptions plus explosives. Elle conclut que les andésites ont des compositions isotopiques hétérogènes (206 Pb/ 204 Pb = 18,834 - 19,038), acquises en profondeur (manteau ou croûte inférieure), qui se restreignent lors de la différenciation des andésites en dacites (206 Pb/ 204 Pb = 18,965 - 19,030), par cristallisation fractionnée et assimilation de la croûte supérieure locale (7-9 %).

Enfin, la troisième partie de la thèse se focalise sur l'hétérogénéité des magmas primitifs. Des études sur minéraux individuels ont été effectuées au Pichincha et au Tungurahua, et montrent que la majorité des minéraux sont en déséquilibre avec la roche hôte (jusqu'à 8600 ppm en 206 Pb/ 204 Pb). Au Pichincha, la diversité des minéraux échantillonnés permet d'identifier la diversité des liquides mantelliques (206 Pb/ 204 Pb = 18,816 - 19,007), qui s'alignent dans les espaces Pb-Pb. Comme dans le cas des roches totales du Tungurahua, l'assimilation crustale écrase cette diversité isotopique lors de la différenciation des liquides primitifs, dont la signature n'est pas préservée dans les roches. Au Tungurahua, les minéraux individuels montrent que l'hétérogénéité des signatures est acquise en profondeur. L'analyse de deux lots d'olivines met en évidence une signature radiogénique dans les liquides primitifs du Tungurahua, interprétée comme la présence de croûte délaminée dans la source mantellique du Tungurahua. Enfin, l'étude de lots d'olivines provenant de sept volcans équatoriens montre qu'il n'existe pas de signature primitive unique dans l'arc. La totalité de l'hétérogénéité isotopique des magmas est héritée du manteau (206 Pb/ 204 Pb = 18,583 - 19,000). Les compositions des liquides primitifs sont ensuite déviées par la contamination crustale, dans la majorité des cas, vers des signatures plus radiogéniques.

Mots-clés : magmas primitifs, subduction, arcs continentaux, Équateur, source, isotopes, Pichincha, Tungurahua, analyse de minéraux individuels, amphibole, plagioclase, pyroxène, olivine

Origin of the geochemical diversity of Ecuadorian magmas: from the arc to the mineral

Arc lavas display a complex geochemistry resulting from the heterogeneity of primitive magmas and their transformation within the crust. Identifying primitive magma compositions in continental arcs is challenging because continental crust is thick and acts as a mechanical and chemical filter for ascending magmas. This issue is particularly criticial in Ecuador owing to the great thickness of the continental crust (\approx 50-60 km) and the scarcity of erupted primitive magmas. This thesis aims to determine the composition of primitive silicate melts in the Ecuadorian arc, on the scale of the whole arc, as well as on the scale of two volcanic edifices: the Pichincha and the Tungurahua. This study also intends to better understand how those primitive melts evolve during their journey through the continental crust.

In Ecuador, slab dip, relief and age change from north to south. Hence, the first part of the PhD focuses on the influence of those parameters on magma geochemistry, through a whole rock study covering the entire arc. It confirms the across-arc geochemical variations described by previous studies: an increase of incompatible element contents and a decrease of fluid-mobile over fluid-immobile element ratios from west to east. We identify along-arc geochemical variations in the volcanic front (e.g. Ba/Th), related to the changing nature of metasomatic fluids, which are aqueous fluids at the centre of the arc (around 0.5°S) and silicate melts to the north and probably to the south. This change may be due to the subduction of a younger and warmer oceanic crust to the north, which might promote slab melting. Lastly, it seems that deep crustal contamination increases towards the south of the volcanic front.

Secondly, volcanic products emitted for the last 3,000 years at Tungurahua are studied. On this timescale, the tectonic parameters of the first study are constant. This work details the role of continental crust in the production of differentiated magmas, which are systematically associated with more explosive eruptions. We conclude that andesites have heterogeneous isotopic compositions $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.834 - 19.038)$, acquired at depth (mantle or deep crust), that homogeneize through andesite differentiation to dacite $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.965 - 19.030)$ by fractional crystallization and assimilation of the local upper crust (7-9 %).

Lastly, the third part of the PhD focuses on the heterogeneity of primitive magmas. We study individual minerals from Pichincha and Tungurahua volcanoes and show that most minerals are in disequilibrium with their host rock (up to 8,600 ppm for $^{206}Pb/^{204}Pb$). The diversity of Pichincha minerals allows the identification of mantle melt diversity ($^{206}Pb/^{204}Pb = 18.816 - 19.007$), with compositions forming a tight trend in Pb-Pb isotope spaces. As for Tungurahua whole rocks, crustal assimilation erases the diversity of primitive melt isotope signatures through differentiation, so that primitive melt signatures are not preserved in whole rock samples. At Tungurahua, individual minerals show that the heterogeneity of isotope compositions is acquired at depth. The analysis of two olivine fractions reveals the existence of a radiogenic signature in the mantle source of Tungurahua volcano, interpreted as the presence of delaminated crust within the mantle beneath its edifice. Finally, olivine fractions from seven Ecuadorian volcanoes highlight the fact that no unique primitive signature exists in the arc. Isotopic heterogeneity is entirely inherited from the mantle ($^{206}Pb/^{204}Pb = 18.583 - 19.000$). Primitive melt compositions are then shifted by continental crust contamination which, in most cases, results in more radiogenic signatures.

Keywords: primitive magmas, subduction, continental arcs, Ecuador, source, isotopes, Pichincha, Tungurahua, single mineral analysis, amphibole, plagioclase, pyroxene, olivine

Voilà un peu plus de trois ans que je suis arrivée dans cette ville de Clermont-Ferrand, prête pour de nouvelles rencontres et l'aventure de la thèse, et je dois l'avouer... je n'ai pas été déçue ! Ces années ont sûrement été les meilleures de ma vie. J'ai tant de monde à remercier, ça ne va pas être facile!

Les premières personne que je tiens à remercier de tout cœur sont mes trois encadrants : **Ivan, Pablo et François**. Merci de m'avoir fait confiance et choisi pour mener à bien le projet que vous aviez imaginé, et surtout pour m'avoir autant appris pendant ces années de doctorat! Vous avez toujours su être présents à juste dose. Vous étiez toujours disponibles pour m'enrichir de vos connaissances et de votre savoir-faire, et pour m'encourager dans les moments difficiles. Merci aussi d'avoir supporté mon caractère assez fort pendant 3 ans. Vous avez nourri ma passion pour la science et je vous dois mon enthousiasme pour continuer dans cette voie. Merci beaucoup.

J'aimerais également remercier toutes les personnes qui m'ont aidé pour les manips et enrichie par leurs discussions scientifiques (et pas que!). Merci **Mouhcine** pour m'avoir autant appris sur le fonctionnement du Neptune mais aussi pour toutes nos autres conversations. Merci **Chantal** pour toute ton aide en salle blanche. Merci **Jean-Luc Piro** pour ce temps passé avec moi à l'ICP-MS. Merci **Jean-Luc Devidal** pour les coups de main à la sonde et au laser, et pour les quelques manips que tu as faites pour moi! Merci **Claire** pour ton aide précieuse au sciage, broyage, tamisage et à la séparation. Merci **Mhammed** pour les analyses mais surtout tous nos échanges. Merci **Delphine** de m'avoir appris à maniper sur le TIMS. Merci **Estelle** pour nos nombreuses conversations et pour m'avoir appris à reconnaître des olivines ! Merci à toutes les personnes que je ne cite pas (car il s'agit d'une bonne partie du labo) mais qui ont été présentes par leurs encouragements et leur gentillesse pendant ces trois années.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont entouré d'un peu plus près au laboratoire, je pense bien évidemment aux thésards et post-docs ! Vous m'avez tellement fait rire et soutenu! On a rigolé, discuté, dansé, mangé, bu, pleuré, encouragé l'ASM, fait du rugby, déguisé ensembles. Sans vous la vie ici n'aurait pas été si bien! Merci à Mélo, Alejandra, Silvia, Lola, Marina, Anne, Swetha, Valentin F, Valentin G, Gio, Juliette, Vincent, Yannick, Julien, Simon, Nina, Baptiste, Marine, Angélie, Taya, Mathias, Alexis, Pierre F., Simon, Nathan, Damien, Marion, Lois, Paul, Claudine, Natacha, Baraa, Luca, Jean-Marie, Oryaëlle, Federica, Julie, Lydie, Nico, Emilie B., Martin, Mickael, Pierre B., David, Julia, Manon, Maryam, Nick, Viktor, Siet. Ça en fait du monde une fois couché sur le papier... J'espère n'avoir oublié personne, parmi tout ceux qui ont rendu ma vie si intéressante ici. J'aimerais remercier particulièrement tous mes co-bureaux qui ont supporté ma langue bien pendue, mes humeurs toujours extrêmes (dans les deux sens) et ma surexcitation! Vous écrire un message à chacun serait un peu fastidieux et je m'excuse de ne pas en avoir le courage, mais notre quotidien ensemble vous a bien montré à quel point je vous apprécie chacun tous autant que vous êtes.

Parmi les plus importantes personnes à remercier sont mes colocataires, et il y en a eu quelques uns. **Benedict**, je ne sais pas par quel miracle tu t'es retrouvé sur ma route, mais je ne pourrai jamais être assez reconnaissante. Tu es une des personnes les plus incroyables que je connaisse, et sans toi, je n'aurais sûrement pas tenu ce marathon. Merci pour ce que tu es : attentionné, délicat, drôle, gentil, taquin, fiable, calme, simple, clairvoyant, patient, tolérant, disponible, ouvert et excellent cuisinier! J'arrête là la liste de tes qualités, tu pourrais prendre la grosse tête. Merci pour ces conversations, ces fous rires (notamment ceux où tu te moques de mon rire), ces bons repas partagés tous les deux, ces moments anodins qui m'ont rendu heureuse pendant ces 3 ans et demi de colocation.

Brahim, je suis tellement heureuse que tu sois arrivée chez nous! Je n'oublierais jamais nos interminables discussions qui s'avancent dans la nuit, tisanes, séries et mes fous rires en voyant ta tête soit-disant impassible. Sans toi la vie à Clermont aurait été un peu plus fade. Tu as toujours des réactions, des histoires, des répliques ou des comportements inattendus. Tu n'arrêteras jamais de me surprendre et de me faire rire, et malgré ce que peut dire Bene, tes blagues sont supers!

Brahim et Bene, vous êtes mes deux rayons de soleil quotidiens. J'ai pu rentrer dans n'importe quel état à l'appart, vous m'avez toujours, toujours mis le sourire aux lèvres. Merci infiniment pour l'amitié dont vous m'honorez.

Évidemment, je n'oublie pas toutes les autres personnes qui ont partagé ma vie au 1 avenue Jean Jaurès. **Matthieu**, merci pour ton sourire et tes idées loufoques. Ta motivation pour la vie est assez exceptionnelle et inspirante pour moi! **Thibaud**, je me souviendrai toujours de ton amour pour le machiavel! Je ne sais pas combien de soirée on a passé à y jouer tous les deux, mais c'était super! Un jour tu me battras peut-être haha ! Petit sournois au cyclade et au nerf, tu nous a quand même bien fait rire! **Camille**, même s'il y a eu de l'orage, tu es une fille super, motivée et toujours enjouée. Merci d'avoir partagé ces deux ans avec moi et de m'avoir soutenu dans les moments difficiles. **Charlotte**, merci pour ta simplicité et ton sourire. Nous n'avons pas encore passé tant de temps ensembles, mais j'ai eu le temps d'apprécier énormément ton ouverture aux autres et ta simplicité. **François et Anne-Lena**, votre passage a été rapide et remarqué! C'était sympa de partager ce mois de vie commune et d'échanger autant! Enfin, une petite pensée pour **Myriam, Yann et Polo** qui sont restés aussi à l'appart.

Merci également à tous mes autres copains, qui m'ont aidé à me changer les idées au cours de la thèse et apporté leur amitié dans le sport ou autre. Merci aux skateurs qui m'ont appris et fait découvrir une nouvelle passion, ou juste accompagné dans les descentes : Gaetan, Phil, Quentin, Clément, Vivien, Max, Charles et Bastien. Merci aux copains de l'escalade : Basile, Robin et Antoine notamment.

Pour finir, merci à tous ceux qui me soutiennent et m'ont toujours encouragé à me dépasser depuis beaucoup plus longtemps. Merci **Papa et Maman** d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir toujours accompagné et soutenu dans toutes mes décisions depuis le début, d'être toujours là quand il faut. Rien ne remplace de bons parents, et vous êtes les meilleurs! **Claire**, tu n'aimes pas la niaiserie alors je ne sifflerai pas dans ton oreille. Je me tais avec mon doctorat. Et d'ailleurs, justement, au sujet de "comme tu veux", je voudrais te demander de ne plus me tutoyer. Pourquoi ? Parce que dans un ménage comme le nôtre, qui a acquis une certaine aisance, une certaine classe... on n'se tutoie plus! Merci **Mémé** pour tes prières et encouragements. Merci à ma toute ma famille et tout particulièrement à **Prisca** qui est venue me prêter main forte pour ma dernière année à Clermont. Merci à mes amies **Orianne et Estelle**, les deux meilleures ! Et tous les autres amis de lycée, de prépa, de géol, de Taizé et autres. Excusezmoi de ne pas tous vous citer, mais vous savez bien que je vous porte dans mon cœur. Vous avez tous apporté une petite pierre à l'édifice qui font de moi la personne que je suis aujourd'hui, et je vous en suis reconnaissante.

Merci

Table des matières

	Rés	umé .		iii
	Abs	stract		v
	Ren	nercie	ments	vii
	List	te des t	îgures	XX
	List	te des t	ableaux	xxi
In	trod	uctior	générale	1
Cl	napi	tre I	Le magmatisme d'arc	5
	1.	Histo	rique des modèles de magmatisme dans les zones de subduction	7
	2.	Etat a	actuel de la connaissance des zones de subduction	15
		2.1	Structure thermique de la zone de subduction et phénomènes de	
			déshydratation/hydratation	15
			2.1.1 Structure thermique du coin de manteau et de la plaque plongeante	15
			2.1.2 Modèles thermo-mécano-chimiques des zones de subduction et	
			déshydratation de la plaque plongeante	17
		2.2	La composition des fluides de subduction et leur évolution chimique	21
			2.2.1 Composition des fluides de subduction	23
			2.2.1.1 Les liquides adakitiques : une observation directe des	
			fluides de subduction ?	23
			2.2.1.2 Fluide aqueux ou liquide silicaté ?	24

			2.2.1.3	Données expérimentales sur la composition des fluides de	
				subduction	24
			2.2.1.4	Données naturelles sur les fluides de subduction	29
		2.2.2	Le tran	sport des fluides de subduction et échanges avec l'encaissant	32
			2.2.2.1	Modes de transport physique des fluides	32
			2.2.2.2	Interaction avec l'encaissant, dissolution, précipitation et	
				métasomatisme	33
	2.3	Comp	position de	es magmas d'arc	38
		2.3.1	Compo	osition du manteau sous les arcs : quelques reliques	38
		2.3.2	Mécan	ismes de fusion dans le manteau	41
			2.3.2.1	La décompression adiabatique	42
			2.3.2.2	Le "flux-melting"	43
		2.3.3	Transp	ort des liquides magmatiques	43
			2.3.3.1	Le transport le long de fractures	44
			2.3.3.2	Transport chromatographique et le long de chenaux de	
				faible viscosité	44
		2.3.4	Compo	osition des liquides magmatiques les plus primitifs	45
			2.3.4.1	Liquides primaires – liquides primitifs	45
			2.3.4.2	Les caractéristiques des laves primitives dans les arcs	46
			2.3.4.3	Origine de la diversité des compositions	48
			2.3.4.4	Les liquides primitifs dans les échantillons naturels	51
		2.3.5	Evoluti	on chimique des magmas dans la croûte	52
3.	Probl	ématiq	ue scientif	âque et démarche	54
Chapi	tre II	Cont	exte géolo	ogique de l'Équateur	57
1.	Les A	Andes, o	quelques g	généralités	58
2.	Carac	ctéristic	ques de la	subduction	60
	2.1	Paran	nètres de s	ubduction et morphologie de la plaque subduite	60
	2.2	Carac	téristiques	s de la plaque subduite	60

3.	Carao	ctéristiqu	les actuelles de l'arc équatorien	63
	3.1	Géomo	orphologie de l'Équateur et distribution du volcanisme	63
	3.2	Croûte	continentale	63
4.	Géoc	himie du	a magmatisme en Équateur et problématiques spécifiques	65
Chap	itre III	Techn	iques analytiques	67
1.	Le ch	allenge	analytique de l'analyse isotopique du Pb dans les minéraux	69
2.	Bref	historiqu	e des analyses isotopiques en Pb	69
	2.1	Polluti	on atmosphérique au Pb	70
	2.2	Histori	que récent de la spectrométrie de masse : le cas des isotopes du Pb.	71
		2.2.1	Les différentes générations de spectromètres de masses	71
		2.2.2	Isotopes du Pb et corrections	73
	2.3	L'anal	yse de nano-quantités	75
		2.3.1	Les premiers développements	75
		2.3.2	Les analyses in-situ	76
		2.3.3	Bref résumé des techniques actuelles d'analyse du Pb en petite	
			quantité	77
3.	Com	paraison	des divers protocoles de purification du Pb et d'analyse : choix de	
	la str	atégie d'	analyse	78
	3.1	Equilit	ore entre quantité analysée et précision de la mesure	78
	3.2	Les dif	fférentes techniques de purification du Pb	80
		3.2.1	Chimies sur résines anioniques	80
		3.2.2	Chimies sur résines spécifiques	80
		3.2.3	Sélection de la chimie HBr-HNO $_3$ pour la thèse	81
		3.2.4	Tests sur les NBS 981 avec les séries de roches totales	81
4.	L'ana	lyse géo	ochimique des minéraux par voie humide	83
	4.1	Quelqu	ues détails sur les conditions de préparation chimique	84
	4.2	Prépar	ation des échantillons pour l'analyse mono-grain	84
		4.2.1	Sélection des minéraux	84

		4.2.2	Prépar	ation chimique	86
	4.3	Analys	es des él	léments majeurs et traces	87
	4.4	Analys	e des isc	otopes du Pb	89
		4.4.1	Purific	ation du Pb	89
		4.4.2	Mesure	e des rapports isotopiques du Pb	89
		4	.4.2.1	Conditions analytiques	90
		4	.4.2.2	Test sur le choix des amplificateurs	90
		4	.4.2.3	Méthodes d'analyses	91
	4.5	Analys	e des isc	otopes du Sr	94
	4.6	Analys	e des lea	achates	95
	4.7	Analys	e des lot	ts d'olivines	96
	4.8	Blancs	de chim	ie	97
5.	Amél	iorations	s possibl	es du protocole d'analyse sur minéraux	99
Chapi	tre IV	Variat	ions gé	ochimiques à travers et le long de l'arc volcanique	
		équato	orien		101
1.	Résui	né de l'a	article.		102
	1.1	Contex	te de l'é	tude	102
	1.2				
2		Princip	aux résu	Iltats et interprétations	103
Ζ.	Acros	Princip s-arc ve	aux résu	Iltats et interprétations	103
2.	Acros volca	Princip rs-arc ve nic arc (aux résu ersus ale G-cubea	Iltats et interprétations	103 105
2. Chapi	Acros volca tre V	Princip rs-arc ve nic arc (Relatio	oaux résu ersus ald G-cubea ons gén	Iltats et interprétations	103 105
2. Chapi	Acros volca tre V	Princip s-arc ve nic arc (Relatio Tungu	oaux résu ersus alo G-cubea ons gén rahua (Iltats et interprétations Iltats et interprétations ong-arc Sr-Nd-Pb isotope variations in the Ecuadorian d 2017) Iltats Iltats isotope variations in the Ecuadorian d 2017) Interprétations In the Ecuadorian hétiques entre les andésites et les dacites du volcan Equateur) Interprétations Interprétations Interprétations Interprétations Interprétations	103 105 133
2. Chapi 1.	Acros volca tre V Conte	Princip rs-arc ve nic arc (Relatio Tungu exte de l'	ersus ale G-cubea ons gén rahua (Illtats et interprétations Illtats et interprétations ong-arc Sr-Nd-Pb isotope variations in the Ecuadorian 1 2017) Illtats inétiques entre les andésites et les dacites du volcan Equateur)	103 105 133 134
2. Chapi 1. 2.	Acros volca tre V Conte Princ	Princip rs-arc ve nic arc (Relatio Tungu exte de l' ipaux rés	ersus ale G-cubea ons gén rahua (étude sultats et	Illtats et interprétations	103 105 133 134 135
2. Chapi 1. 2. 3.	Acros volca tre V Conte Princ Comp	Princip es-arc ve nic arc (Relatio Tungu exte de l' ipaux rés paraison	ersus ale G-cubea ons gén rahua (étude sultats et avec l'ét	alltats et interprétations	103 105 133 134 135 137
2. Chapi 1. 2. 3. Chapi	Acros volca tre V Conte Princ Comp tre VI	Princip rs-arc ve nic arc (Relatio Tungu exte de l' ipaux rés paraison Divers	ersus ale G-cubea ons gén rahua (étude . sultats et avec l'ét	Illtats et interprétations Illtats et interprétations ong-arc Sr-Nd-Pb isotope variations in the Ecuadorian 1 2017) Illtats id 2017) Illtats détiques entre les andésites et les dacites du volcan Equateur) Interprétations t interprétations tude régionale et discussion des échelles rolution géochimique des magmas primitifs révélées par	103 105 133 134 135 137

1.	Artic	le en pr	réparation "Primitive melt Pb isotope compositions recorded in			
	mine	inerals from differentiated arc lavas (Pichincha, Ecuador)"				
	1.1	Résum	é de l'article	43		
	1.2	Corps	de l'article	44		
		1.2.1	Abstract	44		
		1.2.2	Introduction	45		
		1.2.3	Samples and method	46		
		1.2.4	Composition of single minerals and differentiation within the arc			
			crust	47		
		1.2.5	Diversity of primitive melts	50		
		1.2.6	Conclusion	53		
		1.2.7	Acknowledgments	54		
	1.3	Annex	es de l'article : figures complémentaires	54		
	1.4	Discus	sion sur la qualité des données en éléments majeurs par ICP-MS 15	59		
2.	Les n	ninéraux	séparés au Tungurahua	63		
	2.1	Roches	s sélectionnées	63		
	2.2	Compo	osition des minéraux	64		
		2.2.1	Éléments majeurs	64		
		2.2.2	Éléments traces	65		
		2.2.3	Isotopes du Pb	66		
	2.3	Compa	araison avec les minéraux du Pichincha	68		
	2.4	Discus	sion	69		
	2.5	Conclu	usion	72		
3.	Nouv	velle app	roche des liquides primitifs en Équateur : l'apport des isotopes du			
	Pb da	ans les ol	livines	73		
	3.1	Les roc	ches choisies	73		
	3.2	Compo	osition en éléments majeurs et traces	77		
		3.2.1	Signification des teneurs élémentaires	77		

	3.2.2	Composition en éléments majeurs	179
	3.2.3	Compositions en éléments traces	181
3.3	Compo	ositions isotopiques en Pb des olivines	183
	3.3.1	Composition des lots d'olivines	183
	3.3.2	Comparaison entre les lots d'olivines et leur roches hôtes	185
	3.3.3	Liens entre teneurs en FeO et MgO des olivines et des roches	
		totales et leurs compositions isotopiques	189
	3.3.4	Comparaison avec les compositions de l'arc équatorien	190
3.4	Compa	raison avec l'étude sur minéraux séparés (VI.1.)	196
3.5	Origine	e de la diversité des signatures isotopiques des liquides primitifs	198
3.6	Conclu	sion	200
Conclusions	et nersr	nectives	201
Conclusions	et per sp		201
Synthèse	des résul	tats	201
Quelques	perspect	ives d'étude	203
Références l	oibliogra	iphiques	209
Annexes			237

Liste des figures

1	Modèle de Coats (1962)	8
2	Modèle de Ringwood (1974)	10
3	Modèle de Wyllie et Sekine (1982)	12
4	Modèle de la couverture visqueuse de Kincaid et Sacks (1997)	16
5	Configuration thermique d'une zone de subduction	17
6	Carte paragénétique d'une plaque subduite de 40 Ma (Bouilhol et al., 2015)	19
7	Carte paragénétique d'une plaque subduite de 5 Ma (Bouilhol et al., 2015)	20
8	Contribution des composants de subduction à la géochimie des laves d'arc	
	(Ulmer, 2001)	22
9	Diagramme Pression-Température pour une croûte supérieure typique	25
10	Coefficients de partage expérimentaux pour un MORB moyen à des pressions de	
	4 GPa et 6 GPa (Kessel <i>et al.</i> , 2005)	27
11	Schéma représentant l'intensité des flux dans la porosité et dans des chenaux	33
12	Schéma conceptuel du changement de la chimie d'un fluide aqueux lors de sa	
	traversée de la lithosphère océanique subduite	35
13	Trajet et évolution des fluides depuis le slab jusqu'à la zone de fusion du coin de	
	manteau (Manning, 2004)	37
14	Diagramme schématique des mécanismes de fusion partielle dans le coin	
	mantellique (Cagnioncle <i>et al.</i> , 2007)	41
15	Schémas illustrant le flux chromatographique à travers le manteau	45

16	Composition en SiO ₂ et MgO (pds. %) des laves d'arc (Farner et Lee, 2017)	53
17	Segmentation de l'orogène Andin (Ramos, 2009)	59
18	Surface hypothétique de la plaque subduite sous l'arc équatorien (Yepes et al., 2016)	61
19	Coupe simplifiée de la croûte équatorienne (Jaillard <i>et al.</i> , 2002)	64
20	Fractionnement isotopique du Pb lors du protocole analytique	83
21	Protocole analytique pour les analyses de minéraux	85
22	Tableau périodique des éléments chimiques présentant les éléments analysés à	
	l'ICP-MS Agilent	88
23	Comparaison entre l'utilisation d'amplificateurs $10^{11} \Omega$ et $10^{12} \Omega$ lors de la	
	mesure de petits signaux de Pb (< 1 ppb)	92
24	Choix du plateau de signal lors des analyses Quick	94
25	Figure 8 de l'article "The genetic relationship between andesites and dacites at	
	Tungurahua volcano, Ecuador"	136
26	Map of the Ecuadorian subduction zone showing main geological features and	
	the location of the Pichincha volcano (after Ancellin et al. 2017)	146
27	206 Pb/ 204 Pb vs. 208 Pb/ 204 Pb plot comparing the composition of minerals to those	
	of whole rocks	149
28	La (ppm) vs. ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb compositions of amphiboles from PICH158 and PICH66D	151
29	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs. ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb plot highlighting the signature of early-crystallizing	
	amphiboles	153
30	Spider-diagram displaying the trace element compositions of dissolved	
	amphiboles, plagioclases and pyroxenes of PICH 158 and PICH 66D	155
31	Variations of amphibole 206 Pb/ 204 Pb ratios in function of Al ₂ O ₃ , Eu/Eu*, Ba, La,	
	Nb and Nb/Zr	156
32	206 Pb/ 204 Pb vs 208 Pb/ 204 Pb diagram derived from figure 29, displaying regression	
	lines through several group of samples	157

33	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb diagram displaying the compositions of Ecuadorian	
	samples (Ancellin et al., 2017) and primitive amphiboles from PICH 158 and	
	PICH 66D	158
34	Comparaison des compositions en éléments majeurs des minéraux de PICH 158	
	et PICH 66D obtenues par dissolution et à la microsonde électronique dans les	
	lames minces	159
35	Composition en MgO, FeO, CaO et Al_2O_3 des plagioclases et des clinopyroxènes	
	séparés de T-MA-05	164
36	Spider diagrammes montrant la composition en éléments incompatibles des	
	plagioclases et pyroxènes séparés de T-MA-05	166
37	Diagrammes ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb et ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb montrant	
	la composition des plagioclases et des clinopyroxènes séparés de T-MA-05 et des	
	deux lots d'olivines de T-MA-08	167
38	Diagramme ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb montrant la composition des minéraux	
	séparés de T-MA-05, T-MA-08, PICH 158 et PICH 66D	169
39	Carte géologique simplifiée de l'Équateur présentant les édifices pour lesquels un	
	échantillon a été sélectionné pour l'analyse de ses olivines	175
40	Diagrammes MgO vs SiO ₂ montrant la composition des roches totales depuis	
	lesquelles ont été extraites les olivines ainsi que les compositions des autres	
	roches de leurs volcans d'origine	177
41	Partage du La et de l'Yb entre les inclusions et la matrice de l'olivine	179
42	Spider diagrammes montrant la composition des dissolutions d'olivines et celles	
	des inclusions dans les même échantillons	182
43	Diagrammes ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb et ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb montrant	
	la composition des lots d'olivines par rapport à leur roche hôte	184
44	Diagrammes montrant la composition isotopique des lots d'olivines par rapport à	
	leurs roches hôtes et l'inclinaison de ces relations dans les espaces Pb-Pb	188

45	Diagrammes ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb et ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb montrant
	les champs de variation des compositions des lots d'olivines et de leurs roches hôtes 89
46	Diagrammes ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb et ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb montrant
	la composition des lots d'olivines par rapport aux roches totales équatoriennes 191
47	Compositions en 207 Pb/ 204 Pb - 206 Pb/ 204 Pb des lots d'olivines dans l'espace 193
48	Carte de l'Équateur indiquant les pentes des relations roche hôte-olivines dans
	l'espace ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb pour chaque volcan
49	Diagrammes ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb et ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb montrant
	la composition des lots d'olivines par rapport aux roches totales équatoriennes et
	aux minéraux séparés du Pichincha
50	Diagramme ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb et ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb exposant
	schématiquement l'interprétation privilégiée des composants mantelliques à
	l'origine de la diversité isotopique

Liste des tableaux

1	Comparaison des pouvoirs de résolution des méthodes de mesure des isotopes du	
	Pb (in-situ et par dissolution et analyse au Neptune <i>Plus</i>)	79
2	Compositions isotopiques des standards de Pb NBS 981 ayant suivi l'intégralité	
	du protocole chimique	82
3	Déroulement d'une analyse à l'ICP-MS	88
4	Configuration des cages Faraday du MC-ICP-MS Neptune Plus pour la mesure	
	des isotopes du Pb	90
5	Paramètres instrumentaux du MC-ICP-MS Neptune Plus pour la mesure des	
	isotopes du Pb	90
6	Intensité du signal sur la masse 204 du Pb obtenue pour différentes concentrations	
	de Pb	91
7	Protocole de séparation du Sr sur les colonnes mini Sr-spec	95
8	Blancs des séries d'échantillons analysés au cours de la thèse	98
9	Suivi des compositions isotopiques des salles blanches au cours de la thèse	99
10	Teneurs en forstérite des lots d'olivines	180
11	Écarts de composition isotopique entre les roches totales (WR) et les olivines (Ol)	185
12	Pentes des corrélations entre lots d'olivines et roches hôtes dans les diagrammes	
	207 Pb/ 204 Pb vs 206 Pb/ 204 Pb et 208 Pb/ 204 Pb vs 206 Pb/ 204 Pb	187

Introduction générale

La planète Terre est un corps dynamique dont la majorité de la masse (le manteau) est soumise à des processus de convection impliquant, entre autres, des recyclages de matière. La subduction est le moteur de la tectonique des plaques et de la convection mantellique. Elle entraîne en profondeur des portions de lithosphère océanique d'âge variable, et dans quelques rares cas, de lithosphère continentale. La subduction de lithosphère océanique (ou subduction océanique) est le processus dominant de transfert de matière de la surface du globe vers le manteau. Bien que les zones de subductions soient étudiées depuis plus d'un demi-siècle, la compréhension des processus complexes qui y ont lieu reste entachée de larges zones d'ombre.

Le plongement de la plaque océanique dans le manteau est accompagné d'une multitude de réactions chimiques à l'intérieur de cette dernière, résultant en la formation de fluides hydratés plus ou moins riches en éléments, qui sont injectés dans le manteau sus-jacent. L'hydratation du manteau engendre une diminution du solidus de la péridotite (ou autre lithologie secondaire) et déclenche sa fusion partielle. Ainsi, l'amont des zones de subduction est marqué par une activité magmatique importante, à l'origine du volcanisme d'arc et de la formation de croûte continentale. Une multitude de paramètres influencent la composition des magmas arrivant en surface : la composition des fluides de subduction, la composition du manteau sous l'arc, les processus d'évolution dans la croûte. Dans les arcs continentaux, identifier l'apport de ces sources est particulièrement complexe du fait de la large modification des magmas primitifs dans la croûte continentale. L'arc équatorien est d'un intérêt particulier pour cette problématique, du fait de la complexité de la morphologie de la plaque plongeante et de la grande épaisseur et hétérogénéité de sa croûte continentale.

Objectifs de la thèse et démarche

L'objectif de cette thèse est de proposer différentes approches pour identifier les variations dans l'espace et le temps de la géochimie des magmas en Équateur. Elle vise à déterminer les influences respectives de la croûte continentale et des apports de la plaque plongeante sur la géochimie des magmas à l'échelle de l'arc équatorien, mais aussi à plus petites échelles : un édifice volcanique, un échantillon.

Différentes démarches analytiques ont donc été adoptées, toutes impliquant de la chimie par voie humide d'échantillons de tailles diverses : roches totales, plusieurs types de minéraux individuels et lots d'olivines contenant des inclusions magmatiques et minérales. Le couplage de plusieurs échelles spatiales et temporelles permet de contraindre l'échelle de variabilité des processus mis en jeu. La précision analytique atteinte lors de l'analyse isotopique de petites quantités de Pb ouvre de nouvelles perspectives quant à l'identification des magmas les plus primitifs, et au suivi de l'évolution chimique des magmas lors de leur passage dans la croûte.

Organisation de la thèse

La thèse se compose de 6 chapitres suivis d'une conclusion générale et de quelques perspectives d'études qu'ouvre ce travail.

Le premier chapitre est une revue bibliographique du magmatisme d'arc et une introduction de la problématique scientifique du travail de thèse. Il débute par un bref historique du cheminement scientifique ayant amené au modèle actuel de magmatisme dans les arcs. Puis une revue des connaissances actuelles sur le magmatisme d'arc est effectuée, ayant pour but de détailler tous les phénomènes influençant la géochimie d'un magma d'arc. Ainsi, la composition des fluides de subduction et les paramètres qui l'influencent sont décrits (conditions pression et température, réactions de déshydratation et minéraux impliqués,

transport des fluides) ainsi que la composition des magmas d'arc, en accordant une importance particulière aux liquides primitifs. Enfin, la problématique scientifique de la thèse est introduite, le choix de l'Équateur comme cible d'étude et la démarche sont expliqués.

Le second chapitre présente succinctement les principales caractéristiques de l'arc équatorien. Les caractéristiques de la plaque plongeante, les paramètres de subduction, la distribution du volcanisme et la composition de la croûte continentale y sont détaillés. Enfin, sur la base des études existantes, les problématiques spécifiques liées à l'Équateur sont développées.

Le troisième chapitre détaille les techniques analytiques développées au cours de la thèse. Les protocoles des analyses de routine sur roche totale sont, quant à eux, mis en annexe. Le chapitre commence par un résumé historique de l'analyse isotopique du Pb depuis le début du vingtième siècle. Le développement analytique sur la mesure des compositions isotopiques en Pb, notamment sur de très petites quantités, a été fortement influencé par les progrès techniques de la spectrométrie de masse, par le développement des techniques de correction et par l'amélioration des blancs de chimie. Parallèlement, le choix de la stratégie d'analyse sur minéraux par voie humide est expliqué. Enfin, les protocoles d'analyse de minéraux individuels (amphibole, pyroxène et plagioclase) et de lots d'olivines sont détaillés.

Le quatrième chapitre est constitué d'un article publié dans Geochemistry, Geophysics, Geosystems en 2017, et résumé dans une première partie. Il traite des variations géochimiques à travers et le long de l'arc équatorien. L'approche de la géochimie des sources est régionale et se base sur l'analyse d'un grand nombre d'échantillons analysés en "roche totale". L'étude met en évidence les variations de l'apport de la plaque plongeante et de la contamination à travers l'arc et le long de l'arc. La morphologie complexe de la plaque subduite influence fortement la nature des fluides de subduction le long de l'arc.

Le cinquième chapitre est un résumé d'un article résultant d'une collaboration, et soumis à Journal of Volcanology and Geothermal Research. Cet article s'intéresse aux variations géochimiques des produits volcaniques du Tungurahua au cours des derniers 3000 ans d'activité, via une étude de roches totales. Il montre que la signature isotopique des produits les plus mafiques (andésites) est très variable tandis que les termes les plus siliceux (dacites) sont très homogènes. Un modèle d'assimilation de la croûte continentale locale et de cristallisation fractionnée rend compte de l'évolution géochimique des andésites aux dacites. L'origine de la diversité des andésites reste discutée.

Le sixième chapitre couple un article soumis à Geology, concernant les analyses des minéraux individuels du Pichincha en première partie, l'étude sur les minéraux du Tungurahua en deuxième partie et l'étude sur les lots d'olivines analysés pour 7 volcans équatoriens en troisième partie. L'article propose une nouvelle méthode pour différencier l'apport des fluides de subduction des apports crustaux, via l'étude des minéraux dans deux roches différenciées. La seconde partie montre les résultats d'une courte étude sur minéraux individuels au Tungurahua. Enfin, la troisième partie sur les lots d'olivines explore la variabilité des liquides primitifs, rejoignant l'approche régionale des sources effectuée au chapitre IV.

Chapitre I

Le magmatisme d'arc

Amstutz introduit le terme "subduction" en 1951. A cette époque, la tectonique des plaques telle que nous la connaissons aujourd'hui n'était pas encore développée. En effet, celle-ci a été introduite au cours des années 1960 avec la découverte de l'expansion océanique formulée par Harry Hammond Hess (Hess, 1962), reprenant les travaux sur la dérive continentale d'Alfred Wegener et d'Arthur Holmes (Holmes, 1931). Hess déduit de l'observation des structures dans les Alpes que la lithosphère océanique peut être recyclée dans le manteau. D'autre part, l'étude de la série magmatique calco-alcaline était déjà commencée depuis les années 30 (Williams, 1932, 1934, 1935 ; Holmes, 1932 ; Daly, 1933 ; Nockolds, 1934) mais il faut attendre l'étude de Coats (1962) pour que ces magmas soient associés au contexte de subduction.

Hurley *et al.* (1962) sont les premiers à réussir à différencier l'origine des magmas en fonction de leur composition isotopique et à faire la différence entre source mantellique et source crustale grâce aux isotopes du Sr. La géochimie isotopique n'a ensuite cessé de réduire les échelles spatiales et temporelles des études, affinant la connaissance des hétérogénéités des réservoirs et des magmas. Le manteau, considéré homogène dans les premières études, s'est révélé hétérogène en termes de compositions chimique et isotopique (Hedge et Walthall, 1963 ; Gast, 1968 ; Tatsumoto et Hedge, 1965 ; Hart, 1971), tout comme la croûte continentale.

Depuis, des milliers de publications ont alimenté la connaissance de la géochimie du manteau et de la croûte. Elles ont également montré la complexité et l'hétérogénéité fine des réservoirs. La plupart des études sur les sources se sont d'abord focalisées sur les basaltes océaniques (voir l'article de synthèse de Hofmann en 2003), laissant de côté les contextes continentaux. En effet, quand les magmas traversent la croûte continentale, ces derniers peuvent

être affectés par plusieurs processus modifiant leurs compositions chimiques. Ainsi, il est plus difficile à la fois de déterminer la composition primitive du magma mais également de contraindre avec précision son évolution géochimique depuis sa formation jusqu'à son éruption. Ce chapitre passe en revue les modèles de fusion et transport des magmas dans les arcs continentaux. Chaque étape affectant les roches sources et/ou le magma lors de son ascension est susceptible de modifier sa composition, rendant complexe la discussion de la composition des magmas d'arc.

Organisation du chapitre

1.	Histo	rique des modèles de magmatisme dans les zones de subduction	7
2.	Etat actuel de la connaissance des zones de subduction		15
	2.1	Structure thermique de la zone de subduction et phénomènes de	
		déshydratation/hydratation	15
	2.2	La composition des fluides de subduction et leur évolution chimique	21
	2.3	Composition des magmas d'arc	38
3.	Prob	ématique scientifique et démarche	54

1. Historique des modèles de magmatisme dans les zones de subduction

Les séries calco-alcalines ont attiré l'attention des chercheurs depuis les années 30. Les premières études montrent que la série calco-alcaline diffère de la série tholéiitique, observée sur le plancher océanique, sur plusieurs points (caractéristiques résumées par Green et Ringwood (1968) et Ringwood (1974)) :

- au niveau des éléments majeurs : absence d'enrichissement précoce en fer avec l'augmentation de la teneur en alcalins, variabilité et enrichissement des compositions basiques en fer et en silice pour une teneur en magnésium donnée et haute teneur en aluminium;
- au niveau des éléments traces : enrichissement en éléments incompatibles (K, U, Ba, REE) à teneur en silice égale et fractionnement du spectre de terres rares avec enrichissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes ;
- occurrence de volumes de magma différencié beaucoup plus importants que dans la série tholéitique.

Coats (1962) est le premier à lier le volcanisme d'arc (Aléoutiennes), présentant les roches de la série calco-alcaline, à un contexte géodynamique : la subduction. A l'époque, la génération des andésites est pensée comme provenant de l'assimilation de matériel continental par des magmas basaltiques. Or, l'absence de socle continental dans l'arc des Aléoutiennes ne permet pas la formation des andésites par ce mécanisme. Il propose que l'eau transportée en profondeur par les sédiments le long d'une "méga-faille" serpentinise le manteau sus-jacent et fait fondre des poches de matériel hyper fusible (de composition éclogitique) contenues dans le manteau (cf figure 1). Enfin les débris ignés et sédimentaires amenés en profondeur le long de la méga-faille fondent et donnent naissance à des liquides granitiques.

Cependant, ce sont Green et Ringwood (1968) qui proposent le modèle fondateur



Figure 1 : Modèle de Coats (1962) montrant l'évolution du magmatisme d'arc océanique depuis l'initiation de la subduction. Les roches andésitiques sont formées par addition d'eau et de matériel hyper fusible provenant d'un eugéosynclinal (notion désuète aujourd'hui utilisée pour désigner une fosse sous-marine profonde et longue, divisée en sillons par des rides, et où se seraient accumulés des sédiments et des roches ophiolitiques) à du matériel basaltique éruptible. Figure tirée de Coats (1962).

du magmatisme dans les zones de subduction en s'appuyant sur de nombreuses études expérimentales. Ils retiennent trois modèles plausibles pour la génération de la suite calcoalcaline. Les deux premiers modèles impliquent la formation de larges piles de basalte (la croûte océanique). En s'épaississant, la base de la croûte océanique se transforme : si le basalte est anhydre et que l'activité volcanique cesse, il se transforme en éclogite (modèle 1) ; si le basalte est hydraté, il se transforme en amphibolite (modèle 2). Dans le modèle 1, l'arrêt de l'activité volcanique engendre le refroidissement de la croûte et l'éclogite, plus dense que le manteau, plonge dans celui-ci. Quand l'éclogite atteint des profondeurs de 100 à 150 km, elle fond partiellement et donne naissance aux magmas calco-alcalins. La composition de ces magmas dépend des conditions de fusion sèche ou hydratée de l'éclogite, de la composition initiale de la pile basaltique et des degrés de cristallisation variables lors de la remontée des liquides magmatiques. Dans le modèle 2, l'épaississement de la croûte océanique hydratée engendre la transformation de sa base en amphibolite. Un fort gradient thermique lié à une activité volcanique persistante ou renouvelée favorise la fusion de cette amphibolite à des pressions jusqu'à 10 kbar. Les compositions des magmas calco-alcalins sont soumis aux mêmes facteurs que dans le modèle 1. Enfin, le dernier modèle (modèle 3) invoque la fusion de basalte hydraté à 30-40 km de profondeur. Ce basalte serait lui-même dérivé de la fusion partielle du manteau hydraté associé au plongement de la croûte océanique dans les zones de subduction.

En 1974, Ringwood enrichit ce modèle grâce aux nombreuses études expérimentales effectuées depuis 1968 (Kushiro et Yoder, 1969 ; Kushiro, 1972 ; Green, 1972 ; Green et Ringwood, 1972 ; Holloway et Burnham, 1972 ; Nicholls et Ringwood, 1972, 1973 ; Green, 1973, entre autres). Il décrit l'évolution magmatique d'un arc insulaire en 2 étapes (cf figure 2), en se basant sur les Petites Antilles:

 dans les premiers stades de magmatisme d'arc, il observe des laves qu'il nomme "tholéiites d'arc insulaire", et qu'il interprète comme provenant de la cristallisation fractionnée de diapirs de magma issus de la fusion partielle du manteau pyrolitique, permise par la déshydratation des minéraux hydratés de la plaque plongeante (notamment l'amphibole); à plus grande profondeur, l'amphibolite de la croûte océanique subduite se transforme en éclogite et à des profondeurs de 100 à 150 km, la fusion partielle de cette croûte océanique métamorphisée forme des magmas rhyodacitiques à rhyolitiques qui métasomatisent le manteau sus-jacent en pyroxénite à grenat. Le fractionnement de diapirs de pyroxénite hydratée partiellement fondus à différentes profondeurs donne naissance à la série calco-alcaline.



Figure 2 : Modèle de magmatisme dans les zones de subduction par Ringwood (1974). a) Phase de développement précoce de l'arc insulaire. La déshydratation de l'amphibolite de la croûte océanique subduite libère de l'eau dans le manteau sus-jacent et génère les tholéiites d'arc par fusion de ce dernier. b) Phase tardive de l'arc insulaire. La croûte océanique subduite fond et métasomatise le manteau sus-jacent en pyroxénite à grenat. Les diapirs générés par la fusion de la pyroxènite hydratée et des magmas de la croûte océanique donnent naissance aux magmas calco-alcalins. Figure tirée de Ringwood (1974).

Ce modèle est supporté par Armstrong (1971) qui compare les compositions isotopiques en Pb des laves des petites Antilles et de la Nouvelle Zélande aux compositions des sédiments du Pacifique et de l'Atlantique. Il invoque l'idée d'une large contribution des sédiments subduits au budget du Pb dans les laves d'arc par fusion de ces derniers (Coats, 1962 ; Tatsumoto, 1969).

Au fur et à mesure des années et des études expérimentales, la communauté scientifique s'accorde sur la multiplicité des processus entrant en jeu dans le magmatisme d'arc. L'accumulation de données sur les laves d'arcs insulaires et continentaux donne lieu à l'établissement de nouvelles caractéristiques communes pour ces magmas (décrites par Green, 1980):

- faible teneur en TiO₂ (< 1,2 pds. % dans les roches mafiques et < 3 pds. % dans les roches siliceuses);
- haute teneur en Al₂O₃ (16-19 pds. % dans les roches mafiques à intermédiaires) ;
- enrichissement en K_2O (à teneur fixe en SiO₂) à travers l'arc ;
- corrélation du rapport (Na₂O + K₂O) / CaO avec l'âge ;
- subdivision des séries et des roches volcaniques dominantes à travers l'arc :
 - a) tholéiites insulaires : enrichissement en fer, majorité d'andésites basaltiques, faible teneur en Cr et Ni, pas de fractionnement des terres rares, les plus faibles teneurs en incompatibles des séries d'arc ;
 - b) série calco-alcaline : peu ou pas d'enrichissement en fer, majorité d'andésites, enrichissement en éléments incompatibles et en LREE par rapport à (a) et enrichissement en LILE (Large Ion Lithophile Elements);
 - c) séries alcalines d'arc : peu ou pas d'enrichissement en fer, basalte ou andésite variablement dominants, enrichissement en éléments incompatibles, LILE et en LREE par rapport à (b);
 - d) séries siliceuses : peu ou pas d'enrichissement en fer, teneurs en incompatibles proche de (c)
- Anomalies négatives en Nb et Ta

En 1980, le modèle de Ringwood (1974) est complexifié en y impliquant l'influence de la croûte (Kay, 1980 ; Green, 1980).

Wyllie et Sekine (1982) proposent un modèle dans le même esprit que Ringwood (1974). Ils développent le modèle de métasomatisme dans la région sus-jacente au slab (terme utilisé par la suite pour désigner la plaque plongeante) grâce à de nouvelles études expérimentales (Fyfe et McBirney, 1975 ; Sekine et Wyllie, 1982a, b). La déshydratation de la plaque plongeante commence dès les premiers kilomètres d'enfouissement et perdure jusqu'à des profondeurs
supérieures à 150 km. Jusqu'à 100 km, elle métasomatise le coin de manteau sans générer de magmas (cf figure 3). Dès 100 km de profondeur, les diapirs de magma, montant depuis le slab suite à la fusion de la croûte océanique (amphibolite ou éclogite à quartz hydratées) dans la péridotite plus chaude du manteau, se transforment par diffusion chimique et se solidifient progressivement. Le diapir cristalliserait l'assemblage phlogopite + quartz juste au-dessus du slab, et l'assemblage phlogopite + enstatite plus loin dans le manteau. Les fluides incorporés dans le premier magma sont relâchés dans le manteau lors de la solidification du diapir. Lorsqu'ils atteignent la profondeur/température croisant le solidus de la péridotite hydratée, une nouvelle zone de fusion est créée. La convection du coin de manteau emporte les diapirs solidifiés à des niveaux plus profonds. Plus bas, les diapirs formés dans la plaque plongeante sont plus chauds et peuvent atteindre la base de la croûte continentale.



Figure 3: a) Coupe idéalisée présentant la pétrologie d'une zone de subduction pour une structure thermique spécifique, dominée par le refroidissement de la croûte océanique lors des réactions de déshydratation endothermiques et réchauffement du coin de manteau par convection. b) Représentation schématique d'un diapir de magma siliceux montant depuis la zone M (cf coupe a). Le liquide magmatique s'hybride avec la péridotite et se refroidit en cristallisant des assemblages minéralogiques composés de phlogopite et d'enstatite. Voir le texte pour plus de détails. Figure tirée de Wyllie et Sekine (1982).

En résumé, le modèle de Wyllie et Sekine (1982) présente la possibilité de génération d'une multitude de magmas différents : des magmas provenant de la fusion de la péridotite hydratée et métasomatisée par les fluides enrichis en éléments incompatibles, des magmas provenant directement des diapirs formés dans la plaque plongeante, des magmas provenant de la fusion de ces diapirs solidifiés. Dans l'idée, ce modèle est quasiment identique à celui de Ringwood (1974) mais détaille la formation de magma par déshydratation de la plaque plongeante puis la formation de pyroxénites à l'interface slab-manteau.

Le modèle de Wyllie et Sekine s'appuie sur les premiers modèles thermiques modélisant les températures dans le coin de manteau et dans la plaque plongeante. Cependant, ces modèles sont empreints de larges incertitudes et donnent une grande marge aux interprétations pétrologiques. En effet, les estimations de température à l'interface plaque plongeante-manteau s'échelonnent entre 400 °C pour Andrews et Sleep (1974) à 1400°C pour Griggs (1972). Le problème des modèles thermiques proposés à cette époque est le faible nombre d'observations géophysiques disponibles pour contraindre les calculs et l'utilisation des modèles géochimiques du magmatisme d'arc pour déduire la structure thermique du slab. Ainsi, les géochimistes valident leurs modèles avec les modèles thermiques alors que ceux-ci sont eux-même calibrés grâce aux interprétations géochimiques et pétrologiques :

- de fortes contraintes de cisaillement et de friction sont appliquées de façon arbitraires au sommet de la plaque plongeante pour permettre sa fusion (modèles de Toksöz *et al.*, 1971);
- ou la convection du coin de manteau est la source privilégiée de chaleur pour fondre le manteau et donner naissance au volcanisme d'arc (modèles de Mckenzie et Scatler, 1968 ; Griggs, 1972 ; Andrews et Sleep, 1974).

Le modèle d'Anderson *et al.* (1978) innove en impliquant la déshydratation progressive de la croûte océanique subduite et son influence sur la chaleur produite par friction à l'interface entre le slab et le manteau (la chaleur produite par friction est réduite par l'hydratation du matériau). Leurs calculs sont en accord avec la fusion de la plaque plongeante - uniquement

dans les zones de subduction jeunes. Ainsi, le magmatisme d'arc ne peut pas être expliqué par ce processus dans des zones où la subduction a commencé il y a plus de 20 Ma. Pour ces auteurs, la chaleur émise par la friction entre le manteau et la plaque plongeante a donc peu de rapport avec la genèse des magmas d'arc. Ils optent donc pour une source des magmas d'arc essentiellement située dans le manteau hydraté et enrichi en éléments incompatibles par les fluides de subduction, comme proposé par certains auteurs (Jakes et Gill, 1970; Kay, 1977). En effet, comme rapporté par les études expérimentales de Nakamura et Kushiro (1974) et Fyfe et McBirney (1975), les fluides provenant du slab pourraient s'enrichir fortement en SiO2 et K2O lors de leur passage dans le manteau. Les coefficients de partage déterminés par Arth (1976) et Mysen et al. (1977), entre l'assemblage minéralogique supposé de la croûte océanique métamorphisée (grenat, clinopyroxène, orthopyroxène, olivine et pargasite) et les fluides aqueux montrent que les fluides sont enrichis en incompatibles et en terres rares légères. Ainsi, le métasomatisme du manteau pourrait suffire à expliquer les caractéristiques des magmas d'arc et la genèse des magmas. Celle-ci serait plutôt liée à la convection dans le manteau et à l'abaissement du point de fusion de la péridotite par l'eau provenant de la déshydratation de la plaque plongeante.

Gill (1981) développe ce modèle de magmatisme dans les zones de subduction. Son modèle reçoit l'aval de nombreuses équipes (Tatsumi *et al.*, 1983 ; Arculus et Powell, 1986 ; Tatsumi *et al.*, 1986 ; Tatsumi, 1989) et il est appuyé plus tard par les modèles thermiques de Davies et Stevenson (1992). D'une manière générale, les études s'accordent sur le fait que les processus de fusion et d'évolution des magmas sont complexes : les magmas sont générés dans le manteau avec des contributions variables de la plaque plongeante et une transformation plus ou moins importante dans la croûte. Le métasomatisme du manteau engendre de larges hétérogénéités géochimiques. Cependant, la controverse sur la fusion supposée de la plaque plongeante persiste, notamment depuis la description des "adakites" pour la première fois par Kay (1978) dans les Aléoutiennes et reprise par Defant et Drummond (1990) qui interprètent la signature de ces laves comme témoin de la fusion partielle du slab.

Depuis ces discussions fondatrices, la vision du magmatisme dans les zones de subduction a évolué et les modèles se sont précisés bien que le mécanisme global reste le même. Les fluides de subduction (de quelque nature qu'ils soient) montent par advection dans le coin de manteau engendrant à la fois son métasomatisme (formation possible d'amphibole, de phlogopite, d'enstatite) et sa fusion si les conditions pression-température sont adéquates.

2. Etat actuel de la connaissance des zones de subduction

2.1 Structure thermique de la zone de subduction et phénomènes de déshydratation/hydratation

Les structures thermiques du coin de manteau et de la plaque subduite constituent le premier point critique pour l'établissement des modèles de magmatisme en zone de subduction. En effet, la structure thermique permet de déterminer les zones de déshydratation/réhydratation et de fusion en profondeur. Le deuxième point critique est la détermination précise des paragenèses impliquées, leurs degrés d'hydratation, déterminant leur solidus. Ces deux paramètres fonctionnent de pair pour déterminer les zones de fusion et la composition des liquides, point qui sera abordé dans la section 2.1.2.

2.1.1 Structure thermique du coin de manteau et de la plaque plongeante

Le mouvement de l'asthénosphère dans le coin de manteau détermine la géométrie de sa structure thermique. En effet, les flux de matériel chaud ou froid entrainent la distorsion des isothermes. L'étude d'Ida (1983a) a permis de faire le point sur la vraisemblance des divers mécanismes à l'origine de la convection. A l'époque, trois explications étaient données :

- convection liée à l'entraînement mécanique du manteau par la plaque plongeante (Toksöz et Bird, 1977) ;
- convection thermique liée à la présence d'un gradient de température horizontal créé par

la présence du slab froid (Rabinowicz et al., 1980) ;

 flux induit par l'ascension de diapirs chauds contenant des liquides de faible densité (Ida, 1983b).

Il argumente que l'entraînement par la plaque plongeante est insignifiant aux viscosités typiques de l'asthénosphère (estimées à l'époque < 10^{20} Pa.s). Cependant la viscosité du manteau est aujourd'hui estimée de 10^{20} - 10^{21} Pa.s (Karato et Wu, 1993 ; Stadler *et al.*, 2010) et dans ce cas, le modèle d'Ida (1983a) privilégie l'entraînement mécanique par la plaque plongeante comme un processus dominant. Kincaid et Sacks (1997) ont ensuite développé l'idée d'une "couverture visqueuse" de manteau asthénosphérique fortement couplée au slab, qui est le modèle admis de nos jours. Cette couverture se forme par refroidissement du manteau asthénosphérique au contact du slab, augmentant ainsi sa viscosité et engendrant le couplage des deux entités. La "perte" d'asthénosphère, tirée en profondeur, engendre un flux d'asthénosphère chaude vers le coin de manteau en direction de la fosse (cf figure 4). Ce flux peut venir de l'arrière arc mais aussi parallèlement à la fosse (Wiens et Smith, 2003).



Figure 4 : Représentation schématique de l'équilibre entre les sources et les puits de chaleur dans le coin de manteau, incluant le modèle de la couverture visqueuse. Figure tirée de Kincaid et Sacks (1997).

Depuis ces premiers modèles, la dynamique du manteau a été largement étudiée, notamment grâce à l'anisotropie des olivines dans le manteau (Hall *et al.*, 2000 ; Currie *et al.*, 2004 ; Long et Silver, 2008 ; Jung, 2011 ; Long et Wirth, 2013 ; Nagaya *et al.*, 2016) et de nombreux modèles

thermiques ont été développés au cours des dernières années (Gerya *et al.*, 2002 ; Kelemen *et al.*, 2003a ; Peacock *et al.*, 2005 ; Cagnioncle *et al.*, 2007 ; VanKeken *et al.*, 2002, 2008, 2011 ; Kneller *et al.*, 2005 ; Syracuse *et al.*, 2010 ; Magni *et al.*, 2014 ; Bouilhol *et al.*, 2015 ; Wada *et al.*, 2015, cf figure 5). Les deux facteurs les plus déterminants sur la structure thermique de la zone sont l'état thermique du slab, qui dépend de son âge, et les flux dans le coin de manteau (Wada et Wang, 2009). La structure thermique inférée à l'interface slab-manteau est aussi très largement dépendante de la profondeur du point de couplage entre la plaque plongeante et le manteau (70–80 km selon Wada et Wang 2009 et Syracuse *et al.* 2010).



Figure 5 : Configuration thermique d'une zone de subduction. a) Exemple de structure thermique calculée par VanKeken et al. (2008) dans le cas qu'il définit comme 1a. Nous renvoyons le lecteur à ce document pour plus de détails. b) Géothermes calculés pour 56 zones de subductions par Syracuse et al. (2010). Le géotherme calculé pour la plaque subduite au niveau de la Colombie et de l'Équateur est matérialisé par la ligne rouge dotée d'un point rouge.

2.1.2 Modèles thermo-mécano-chimiques des zones de subduction et déshydratation de la plaque plongeante

L'idée que la position de l'arc volcanique dépend de la profondeur à laquelle se déstabilisent les phases hydratées constitutives du slab a émergé il y a plusieurs décennies (Tatsumi *et al.*,

1986) et a été investiguée avec de nombreuses études expérimentales (Thompson et Ellis, 1994 ; Poli et Schmidt, 1995 ; Schmidt et Poli, 1998 ; Fumagalli et Poli, 2005, etc ...). Plusieurs modèles ont été proposés en associant les réactions de déshydratation de la plaque plongeante avec le comportement thermo-mécanique du coin de manteau (VanKeken *et al.*, 2002 ; Rüpke *et al.*, 2004 ; Arcay *et al.*, 2005 ; VanKeken *et al.*, 2011) et l'emplacement des zones de fusion. Nous proposons de détailler ici le dernier modèle, qui décrit en détails les réactions chimiques dans le slab et le manteau.

Bouilhol *et al.* (2015) présentent un modèle numérique couplant des notions thermiques, chimiques et thermodynamiques. Ils calculent l'évolution de la structure thermique du slab et des paragenèses dans la plaque plongeante et le manteau sus-jacent. Ces modèles sont calculés avec une vitesse de convergence de 5 cm/an et un angle de subduction de 30°. La déstabilisation des phases hydratées de la croûte et du manteau du slab contrôlent le flux d'eau.

Dans le cas d'une subduction froide (40 Ma) (cf figure 6) :

- dans la partie mantellique du slab, l'antigorite puis la chlorite se déstabilisent suivant un chemin pression température quasiment parallèle à l'isotherme 620°C, de 130 km à 160 km de profondeur;
- dans la partie crustale du slab, c'est l'amphibole qui se déstabilise en premier lors de la transformation de la croûte en éclogite (vers 90 km), puis le talc (vers 120 km) et enfin la lawsonite (vers 150 km).

Des phases hydratées telles que la chlorite et l'amphibole apparaissent alors dans le coin de manteau entre 80 et 90 km de profondeur suite aux premières réactions de déshydratation dans le slab. La déstabilisation du talc est synchrone avec le début de la déshydratation de la partie mantellique du slab et une large quantité d'eau est ainsi libérée dans le manteau sus-jacent au slab entre 100 et 105 km de profondeur. A ces conditions P-T, l'assemblage minéralogique stable dans le coin mantellique atteint son degré de saturation en eau avec la déstabilisation de l'amphibole. L'eau devient libre vers 95 km de profondeur et percole à travers le manteau en hydratant la péridotite. Vers 90 km de profondeur, la péridotite à grenat peut fondre en

conditions hydratées. La zone de fusion de la péridotite hydratée s'étend tout au long de la zone de déshydratation de la plaque plongeante.



Figure 6 : Carte paragénétique d'une plaque subduite de 40 Ma (figure tirée de Bouilhol et al., 2015). a) Les symboles colorés représentent les différentes paragenèses. Quand le cercle est entouré de noir, l'eau est libre. La péridotite du coin de manteau et la partie anhydre du slab sont laissées en blanc. Péridotite = Ol + Opx + Cpx ± spinelle/grenat. La transition quartz/coesite (Coe-in) est symbolisée par la ligne pointillée dans la cartouche. b) Teneur en eau liée du slab.

Dans le cas d'une subduction chaude (5 Ma), la déstabilisation des phases hydratées de la croûte océanique s'effectue plus superficiellement (entre 65 et 75 km de profondeur, cf figure 7). Quand le slab atteint les conditions de pression et température de fusion de la croûte océanique hydratée, l'eau contenue dans cette dernière a déjà été complètement libérée dans le manteau. Si le manteau lithosphérique du slab est anhydre alors la fusion de la croûte n'est pas possible car le slab est sec. Si le manteau lithosphérique est hydraté, alors la déstabilisation de ses phases hydratées créée une fenêtre de fusion possible de la croûte océanique vers 80–90 km de profondeur. Dans les deux cas, une épaisse couche de péridotite hydratée s'est



Figure 7 : Carte paragénétique d'une plaque subduite de 5 Ma avec un manteau lithosphérique initialement anhydre (A) ou hydraté (B) (figure tirée de Bouilhol et al., 2015). Le liquide silicaté n'est pas extrait une fois formé et développe une couche fine en B. La cartouche détaille la zone de fusion dans la plaque plongeante.

formée en amont des zones de déshydratation et est entraînée en profondeur par la convection mantellique. Dans ces conditions, l'amphibole se forme dans le coin de manteau et retient une partie de l'eau, qui sera relâchée lors de la déstabilisation du minéral plus profondément. Dans le cas des subductions de croûte océanique jeune, la fusion mantellique s'effectue en présence d'amphibole et peut créer un signal géochimique différent des subductions froides. Cependant, la question de l'hydratation du manteau lithosphérique d'une plaque très jeune est encore en suspens. Il est communément admis que l'hydratation de la plaque océanique est proportionnelle à son âge (Jarrard, 2003) mais les fortes contraintes appliquées lors de la courbure du slab à l'amorce de la subduction sont susceptibles de générer un réseau de failles capables d'hydrater la plaque océanique en profondeur (Ranero *et al.*, 2003 ; Emry et Wiens, 2015).

En résumé, la profondeur de déstabilisation des phases hydratées dans le slab conditionne la position des zones de fusion du manteau péridotitique. Dans le cas d'un slab chaud, la péridotite du coin de manteau contient de l'amphibole formée par métasomatisme. La fusion de la croûte océanique subduite ne peut se produire que dans le cas de slab chaud, ayant un manteau lithosphérique hydraté.

Il faut noter que la structure thermique de la plaque plongeante calculée par le modèle de Bouilhol *et al.* (2015) se trouve dans l'intervalle de température d'autres études (Gerya *et al.*, 2002 ; VanKeken *et al.*, 2008 ; Syracuse *et al.*, 2010). Le fait que ces résultats soient calculés pour des paramètres de subduction fixes (2 âges de plaque plongeante, vitesse et angle de la subduction constants) est à prendre en considération lors de la comparaison à des zones de subduction réelles. Enfin, ce modèle ne prend pas en compte la présence d'une couche sédimentaire au sommet du slab. Cependant, les sédiments ne constituent que 10 % de la croûte océanique, ils contribuent donc faiblement au budget en eau de la plaque plongeante, bien qu'ils soient des réservoirs importants d'éléments comme K, Th, Ba, Rb et Sr.

2.2 La composition des fluides de subduction et leur évolution chimique

Les réactions de déshydratation dans la plaque subduite ont déjà été abordées précédemment, dans cette section il s'agit d'étudier la nature (aqueux, supercritiques ou liquides silicatés) et la composition en éléments des fluides de subduction. En effet, les fluides aqueux de subduction ne sont jamais de l'eau pure, et leur interaction avec la roche source implique qu'ils contiennent des solutés en diverses quantités. L'enrichissement en K, LILE et LREE et l'appauvrissement en HFSE ont été notés depuis plusieurs décennies dans les laves d'arc (cf figure 8). Ce "composant de subduction" est supposé être apporté par la plaque plongeante dans le manteau, par un phénomène appelé le métasomatisme, pour expliquer la

différence géochimique systématique entre les laves d'arc et les MORBs (pour basaltes de dorsale océanique, en anglais Mid-Ocean Ridge Basalts) (Gill, 1981 ; McCulloch et Gamble, 1991 ; Kelemen *et al.*, 1993 ; Hawkesworth *et al.*, 1993 ; Brenan *et al.*, 1994).



Figure 8 : Spider-diagramme montrant schématiquement la contribution des composants de subduction à la géochimie des laves d'arc (figure tirée de Ulmer, 2001).

Cette section présente succinctement les paramètres influençant la composition chimique de ces fluides, en insistant surtout sur les fluides aqueux. Dans une première partie la composition des fluides engendrés dans le slab est abordée. La seconde partie interroge la nature et l'étendue des interactions chimiques du fluide avec le milieu lors de son transport. Par la suite, le mot "fluide" est utilisé dans le sens physique du terme : tout composant qui se déforme sous très peu de contrainte, il englobe les liquides (aqueux ou silicatés) et les gaz.

Des revues plus complètes et récentes de ces phénomènes peuvent être trouvées dans Sanchez-valle (2013), Frezzotti et Ferrando (2015), Bebout et Penniston-Dorland (2016) et Keppler (2017) dont les sections suivantes (notamment la section 2.2.1.4) sont fortement inspirées.

2.2.1 Composition des fluides de subduction

2.2.1.1 Les liquides adakitiques : une observation directe des fluides de subduction ?

La controverse sur la fusion ou non de la plaque plongeante reste active depuis l'article de Defant et Drummond (1990). Ces derniers introduisent le terme "adakite" pour décrire des magmas ayant des signatures particulières :

- fortes teneurs en Al_2O_3 (> 15 pds.%) et $Na_2O(3,5-7,5 pds.\%)$;
- faible teneur en Y (Y < 18 ppm) et en terres rares lourdes (Yb < 2 ppm), entraînant un enrichissement en LREE par rapport aux HREE (La/Yb < 9) et des rapports Sr/Y élevés (> 50), haute teneur en Sr (> 400ppm) et faible teneur en HFSE.

Defant et Drummond proposent que ces magmas proviennent directement de la fusion du slab, possible quand la subduction est jeune (< 25 Ma) en accord avec les modèles thermiques de Peacock (1990). Les modèles thermiques plus récents (cf section 2.1) montrent que la fusion du slab pourraient être plus répandue (VanKeken *et al.*, 2011). Toutefois, l'étendue de la fusion des slabs dans les systèmes naturels reste controversée (Prouteau *et al.*, 2001 ; Bouilhol *et al.*, 2015). Dans les modèles où la fusion du slab est possible, ces liquides silicatés rencontrent sur leur passage une large quantité de magma mantellique, du fait de l'amorce de la déshydratation du slab en amont, et s'hybrident avec ce dernier (Prouteau *et al.*, 2001 ; Martin et Moyen, 2002 ; Martin *et al.*, 2005 ; Bouilhol *et al.*, 2015). Selon ce modèle, il n'est donc pas possible de retrouver en surface un liquide "adakitique" provenant directement du slab. De plus, d'autres modèles ont été proposés pour obtenir des signatures adakitiques dans les zones de subduction : assimilation en base de croûte ou cristallisation fractionnée de grenat et/ou d'amphibole à haute pression (Atherton et Petford, 1993 ; Muir *et al.*, 1998 ; Smithies, 2000).

Les roches adakitiques ne sont donc pas des données directes de la composition des fluides de subduction. Il s'agit alors de combiner les données de la pétrologie expérimentale pour contraindre la nature des fluides émis par la lithosphère océanique en subduction dans le coin de manteau et de corréler ces données avec les échantillons naturels récoltés dans les arcs.

2.2.1.2 Fluide aqueux ou liquide silicaté ?

Aujourd'hui, il est admis qu'il y a une continuité entre un fluide aqueux dilué et un liquide silicaté hydraté sous certaines conditions (Shen et Keppler, 1997 ; Bureau et Keppler, 1999 ; Stalder *et al.*, 2001). A basse pression (< 2 GPa), les fluides aqueux contiennent seulement quelques pour cents de solutés et les liquides silicatés moins de 20 pds.% d'eau. A plus haute pression, la solubilité des éléments augmente dans le fluide aqueux et celle de l'eau augmente dans les fluides silicatés hydratés n'a plus lieu d'être et il y a un continuum de composition entre ces fluides hydratés. Le solidus hydraté disparaît donc au niveau du "point critique", au-dessus duquel on trouve des fluides appelés fluides super-critiques (cf figure 9). Pour une éclogite basaltique, ce point est estimé entre 5 et 6 GPa (Schmidt *et al.*, 2004b) alors qu'il semble être à beaucoup plus basse pression, 3,5 GPa, pour des compositions pélitiques (Hermann et Spandler, 2008).

Les débats actuels reposent davantage sur les incertitudes liées à la détermination expérimentale des coefficients de partage fluide/minéral ou fluide/roche (déterminés sur un large panel de compositions initiales) et des géothermes associés à chaque zone de subduction. La documentation et l'affinement de ces paramètres est d'autant plus précieuse que les zones de subduction divergent largement en conditions pression-température. En effet, la section précédente montre que les profondeurs de déshydratation sont très différentes en fonction des conditions thermiques de la plaque plongeante : ainsi, lors de la déshydratation d'une plaque jeune et chaude, le contraste entre les fluides aqueux et les fluides silicatés est bien plus important que dans le cas d'une subduction froide où les réactions de déshydratation ont lieu à plus haute pression (3-5 GPa par rapport à 2-3 GPa).

2.2.1.3 Données expérimentales sur la composition des fluides de subduction

De nombreuses études expérimentales ont permis de contraindre les coefficients de partage entre les minéraux et les roches présents dans la lithosphère océanique subduite et les fluides (Brenan *et al.*, 1994, 1995 ; Keppler, 1996 ; Kogiso *et al.*, 1997 ; Stalder *et al.*, 1998 ; Kessel



Figure 9 : Diagramme Pression-Température pour une croûte supérieure typique indiquant les positions estimées du solidus hydraté, du point critique (CP) et des isoplèthes de l'eau (données en pds. %). La ligne pointillée correspond à la position estimée de la courbe critique (CC) et le point A représente la fin de l'immiscibilité entre fluide aqueux et fluide super-critique pour la pression P1. Ces deux dernières caractéristiques ne sont observées que pour des systèmes saturés. Figure tirée de Hermann et Rubatto (2014).

et al., 2005; Hermann et Spandler, 2008; Tsay et al., 2014).

Eléments majeurs La molécule d' H_2O est un solvant du fait de sa polarité. La constante diélectrique d'un solvant permet de décrire sa capacité à protéger les charges électriques et donc à solubiliser des solutés sous forme ionique. Celle-ci augmente sous l'effet de la pression et de la densité par concentration du nombre de dipôles par unité de volume et diminue avec la température car l'interaction entre solutés et molécules polaires est entravée par l'agitation thermique. Les solutés dominants dans les fluides de subduction sont le Na et le Si. Les concentrations d'Al sont généralement plus hautes que celles de Ca, Fe et Mg (Manning, 2004). Ces éléments chimiques, notamment le Si et l'Al, forment des polymères dans les fluides

aqueux (Mysen, 1998 ; Zotov et Keppler, 2002). La polymérisation progressive des silicates dans les fluides aqueux à haute pression adoucit la transition entre fluides aqueux et liquides silicatés (silicates complètement polymérisés). La solubilisation de certains éléments chimiques (majeurs ou traces) pourrait être améliorée par leur participation à ces polymères (Manning, 2004 ; Wilke *et al.*, 2012 ; Louvel *et al.*, 2013). Le chlore a un rôle d'agent complexant déterminant dans la solubilité des éléments chimiques dans les fluides de subduction (Manning, 1998). Il est possible de dissoudre jusqu'à deux fois plus de Si et plus de Mg, Ca et Al dans une solution de NaCl (5 mol/L) que dans une solution d'eau pure, quand celles-ci sont équilibrées avec un assemblage d'orthopyroxène et de grenat à 900°C et 2 GPa (Brenan *et al.*, 1995).

Eléments traces L'étude de Kessel et al. (2005) présente le fractionnement des éléments incompatibles pour un fluide (aqueux, silicaté et supercritique) équilibré avec une éclogite basaltique (cf figure 10). A 4 GPa, le liquide aqueux s'enrichit en soluté de 13 à 22 pds.% entre 700°C et 900°C. Les coefficients de partage (fluide/solide) du Rb, Cs, Ba et Pb sont supérieurs à 10 pour des températures de 700°C et 800°C alors que les terres rares et les HFSE (High Field Strengh Elements) ont tendance à rester dans le résidu. A 1000°C, ils observent la formation d'un liquide silicaté dont la teneur en eau est inférieure à 56 pds.% mais dont les coefficients de partage sont supérieurs à 1 pour quasiment tous les éléments incompatibles testés sauf pour les terres rares à partir du Gadolinium. Les terres rares sont donc fortement fractionnées dans ces liquides. A 6 GPa, les fluides entre 800°C et 1200°C sont supercritiques (en accord avec le point critique de Schmidt et al. 2004a). La plupart des éléments incompatibles sont mobilisés sauf les HFSE (pour des températures inférieures à 1000°C) et les terres rares lourdes. On peut noter que les liquides silicatés à 4 GPa et les fluides supercritiques (6 GPa) possèdent des signatures "adakitiques" avec de hauts rapports LREE/HREE et Sr/Y ainsi qu'un excès en Th. À des profondeurs supérieures à 160 km, le composant ajouté par le slab au manteau possède donc des signatures de type "liquide silicaté" (Kessel et al., 2005).

Selon ces données, l'enrichissement en LILE est effectivement expliqué par la forte mobilité de ces éléments dans les fluides aqueux comme silicatés. Les terres rares légères sont mobiles

dans les fluides supercritiques et les liquides silicatés. L'anomalie en Nb –Ta, caractéristique des laves d'arc, est interprétée comme témoin de la présence en profondeur de rutile retenant ces éléments ainsi que le Ti (Brenan *et al.*, 1995 ; Green, 1995 ; Foley *et al.*, 2000 ; Schmidt *et al.*, 2004a ; Kessel *et al.*, 2005).



Figure 10: Coefficients de partage expérimentaux (fluide/solide) pour un MORB moyen à des pressions de 4 GPa (a) et 6 GPa (b) (figure tirée de Kessel et al., 2005). a) Le fluide est aqueux entre 700 et 900°C et devient un liquide silicaté hydraté à 1000°C. b) Le fluide est super-critique pour toute la gamme de température. Les solides résiduels sont calculés (cf détails Kessel et al., 2005), les symboles pleins réfèrent au résidu solide: grenat-clinopyroxène et les symboles ouverts au résidu : grenat-clinopyroxènerutile. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes à 1 σ .

Kessel *et al.* (2005) notent également que les sédiments pélitiques et grauwackes métamorphisés en éclogite ont la même minéralogie que les éclogites basaltiques, et qu'on peut donc supposer que des coefficients de partage similaires s'appliquent pour ces roches à des profondeurs supérieures à 100 km. Cependant, ces derniers étant enrichis en Be, Th, U, Sr et Pb (Plank et Langmuir, 1998), ils contrôlent le budget de ces éléments dans les fluides de subduction (Johnson et Plank, 1999). La présence de phengite en quantité importante dans les sédiments tend à enrichir le fluide en potassium et en LILE, éléments très mobiles dans les fluides (Schmidt *et al.*, 2004a). L'approximation de Kessel *et al.* (2005) quant aux fluides en équilibre avec des sédiments métamorphisés est néanmoins revue par d'autres études expérimentales (Hermann et Green, 2001 ; Hermann, 2002 ; Tenthorey et Hermann, 2004 ;

Hermann et Spandler, 2008 ; Hermann et Rubatto, 2009, 2014). Ces travaux ont étudié l'origine du "composant de subduction" en déterminant les lithologies et les phases contenant ces éléments chimiques et étant susceptibles de les délivrer en profondeur lors de la subduction (Hermann, 2002 ; Tenthorey et Hermann, 2004 ; Hermann *et al.*, 2006). Les phases accessoires peuvent jouer un rôle crucial sur le fractionnement des éléments traces et l'apport de ces éléments dans les fluides (allanite pour les LREE, rutile pour Ti, Nb, Ta et zircon pour Zr et Hf) selon Hermann et Rubatto (2009). Ils argumentent que les compositions en K₂O, en LILE et en terres rares légères des laves primitives ne peuvent être obtenues que par métasomatisme du manteau par des liquides silicatés provenant de la fusion de sédiments hydratés (Hermann et Spandler, 2008 ; Hermann et Rubatto, 2014).

Il existe toutefois une large controverse sur la possibilité de fusion des sédiments lors de la subduction. En effet, l'abondance de certains éléments comme le Th, peu mobile dans les fluides aqueux (Kessel *et al.*, 2005) a été interprétée comme le témoin de la fusion des sédiments de la plaque subduite (Johnson et Plank, 1999 ; Hermann *et al.*, 2006 ; Spandler et Pirard, 2013). Or, les conditions thermiques inférées pour la plupart des subductions ne permettent pas la généralisation de ce phénomène. Il est important de rappeler que les géothermes calculés dans les zones de subduction (Syracuse *et al.*, 2010) ne permettent la fusion de la croûte océanique que lorsque le croisement du géotherme avec le solidus est couplé à l'hydratation des roches. Il y a donc une certaine disparité entre les résultats des études expérimentales.

Enfin, Keppler (2017) rappelle que des fluides en équilibre avec des MORBs et de la péridotite sont légèrement alcalins. La faible constante diélectrique des eaux dans les zones de subduction (30-40 selon Sverjensky *et al.*, 2014) réduit la capacité de l'eau à transporter des solutés (éléments traces par exemple). La présence d'agent complexant dans le fluide de subduction est donc un paramètre à prendre en compte quand la mobilisation des éléments par les fluides est discutée. La corrélation des rapports Cl/H₂O avec de nombreux éléments (LILE e.g. Rb et Sr ; LREE e.g. La et Ce ; U) dans les inclusions magmatiques semble indiquer que des enrichissements en ces éléments sont liés à leur complexation avec du chlore dans des

fluides aqueux plutôt qu'à leur transport dans des liquides silicatés - le Cl n'ayant pas d'effet sur leur mobilité dans les liquides silicatés (Keppler, 2017). Peu d'études expérimentales ont à ce jour inclus les effets de la salinité des fluides sur la solubilité des éléments chimiques, ce qui engendre probablement une surestimation de l'importance des sédiments ou de la fusion du slab dans les enrichissements de la source des magmas d'arc.

2.2.1.4 Données naturelles sur les fluides de subduction

Les inclusions fluides II n'existe que très peu de données directes sur les fluides de subduction. Les seules reliques naturelles peuvent être trouvées dans les ophiolites ou les xénolites mantelliques, sous la forme d'inclusions fluides ou vitreuses dans les roches de haute à ultra-haute pression (par la suite abréviées HP et UHP respectivement). L'analyse de ces inclusions doit être effectuée avec précaution du fait de leur déstabilisation au cours de leur retour en surface. Il est également possible que les portions de lithosphère océanique exhumées ne soient pas complètement représentatives de la portion du slab depuis laquelle les fluides de subduction sont extraits (Scambelluri et Philippot, 2001).

Les inclusions observées dans les roches métamorphiques de HP ou UHP sont de 3 types (Frezzotti et Ferrando, 2015, et références qui y sont citées) :

- les inclusions aqueuses chlorées et les inclusions de gaz non polaires (FI pour fluid inclusions) : la plupart des inclusions aqueuses contiennent trois phases (solide + liquide + gaz) avec 40-90 % de phase fluide (liquide + gaz). Les chlorures sont souvent associés à des carbonates et/ou minoritairement des sulfures, sulfates et oxydes, et plus rarement à des phosphates et des silicates. Elles sont souvent associées à des petites inclusions de gaz mono- ou pluri-phasés (N₂ ou CH₄, rarement CO₂);
- les inclusions multi-phasées solides (MSI pour Multi-phase Solid Inclusions) : elles sont constituées d'agrégats de 4 à 10 différents solides (minéraux hydratés de types aluminosilicates en majorité, silicates anhydres, carbonates, parfois sulfates, sulfures,

phosphates et oxydes) avec de petites cavités remplies de fluide ou vides (< 40% du volume de l'inclusion). La cristallisation semble avoir eu lieu à partir d'un fluide homogène et de faible viscosité ;

 les inclusions magmatiques (MI pour Magmatic Inclusions) se sont formées au début du stade rétrograde par fusion liée à la décompression ou lors de la fusion de minéraux hydratés dans le stade prograde ou le pic de métamorphisme. La plupart de ces inclusions sont cristallisées (feldspaths, micas, quartz, plus rarement carbonates).

L'extrapolation des compositions de ces inclusions à celles des fluides de subduction repose sur deux postulats : la composition chimique des phases présentes (souvent précipitées a posteriori) est représentative de celle du fluide source piégé et l'inclusion évolue ensuite en système fermé. L'étude texturale des inclusions permet le plus souvent de détecter la dérogation à ces règles. La détermination des teneurs en eau est beaucoup plus délicate que celle de la composition chimique car l'eau diffuse facilement et semble être perdue des FI et MSI dans la plupart des cas (Frezzotti et Ferrando, 2015).

Les analyses des FI et MSI dans des roches de HP (jusqu'à 90 km) montrent que les fluides de subduction dominants sont des solutions aqueuses diluées (\pm gaz) contenant des chlorures, des alcalins, du silicium et de l'aluminium. A plus haute pression, les fluides libérés sont plus riches en aluminosilicates alcalins \pm carbonates, phosphates et sulfures/sulfates. Les chlorures, bien que présents en petite quantité, ne semblent plus être les ligands principaux, qui sont plutôt les polymères de silicate. Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales suggérant l'augmentation de la solubilité des silicates avec la pression dans les liquides aqueux (cf section 2.2.1.3). Quelques données d'éléments traces sur les MSI sont présentes dans la littérature (Malaspina *et al.*, 2006, 2009 ; Ferrando *et al.*, 2009) et montrent un enrichissement en LILE, LREE, U, Th et un appauvrissement en HFSE pour des fluides piégés vers 4 GPa et 750°C.

Les inclusions magmatiques montrent la circulation dans le coin de manteau de liquides silicatés hydratés, ayant cristallisé des assemblages de phlogopite, amphibole, orthopyroxène

et clinopyroxène et coexistant avec des fluides exsolvés riches en eau et en soufre, lors de la cristallisation de ces phases minérales (Schiano *et al.*, 1995). Ils sont enrichis en éléments très incompatibles, avec des anomalies négative en Nb et positive en Pb. Les HREE sont très fractionnées, résultant en rapports élevés de La/Yb et Sr /Y. Ces liquides silicatés ont été interprétés comme provenant de la fusion partielle de métabasaltes.

Il semble donc correct de penser que ces signatures caractéristiques des laves d'arc sont apportées par les fluides de subduction, à la fois au vu des données naturelles et expérimentales.

Les isotopes L'analyse de certains éléments chimiques dans les laves est également susceptible de délivrer certaines informations sur la nature des fluides de subduction. En effet, certains isotopes sont utilisés pour déterminer l'abondance de fluides aqueux ajoutés au coin de manteau et déterminer les apports relatifs des parties sédimentaires et mafiques du slab. De même que pour les inclusions, ces données doivent être traitées avec précaution de fait de la pluralité des mécanismes pouvant affecter la composition des laves d'arc.

Dans les principaux systèmes utilisés, on peut citer :

- pour les isotopes stables : le bore (Ishikawa et Nakamura, 1994 ; Peacock et Hervig, 1999 ; Rosner *et al.*, 2003), le lithium (Moriguti et Nakamura, 1998 ; Tomascak *et al.*, 2002 ; Zack *et al.*, 2003 ; Tomascak, 2004 ; Magna *et al.*, 2006), l'oxygène (Ellam et Harmon, 1990 ; Eiler *et al.*, 2000 ; Hidalgo *et al.*, 2012), le cérium (Bellot *et al.*, 2015) et le thallium (Prytulak *et al.*, 2013 ; Nielsen *et al.*, 2017) ;
- pour les isotopes radiogéniques : le Sr et le Pb (Hawkesworth *et al.*, 1979 ; White et Dupré, 1986 ; Stern *et al.*, 1991 ; Vroon *et al.*, 1993 ; Taylor et Nesbitt, 1998 ; Pearce *et al.*, 1999 ; Ishikawa et Tera, 1999, et de nombreux autres) ;
- pour les déséquilibres radioactifs (Gill et Williams, 1990 ; Sigmarsson *et al.*, 1990 ; Reagan *et al.*, 1994 ; Hawkesworth *et al.*, 1997 ; Regelous *et al.*, 1997 ; Turner *et al.*, 2000 ; Turner et Foden, 2001 ; Heyworth *et al.*, 2007).

Les études sur les compositions isotopiques ne sont pas détaillées ici car elles sont spécifiques à chaque zone géographique. Il est proposé pour certaines zones que les compositions isotopiques en Pb des laves primitives sont complètement tamponnées par le composant de subduction (Hawkesworth *et al.*, 1979 ; Taylor et Nesbitt, 1998) et qu'il est possible de tracer précisément la lithologie source du Pb dans le slab grâce aux compositions isotopiques des laves (Regelous *et al.*, 1997).

2.2.2 Le transport des fluides de subduction et échanges avec l'encaissant

La différence de densité est la force motrice de l'ascension des fluides. La densité des fluides libérés sous les arcs est d'environ 1,2-1,3 g.cm⁻³ (Zhang et Duan, 2005). Même si ces derniers contiennent une large fraction de soluté (TDS pour Total Dissolved Solutes), ils sont moins denses que les roches et en sont extraits.

2.2.2.1 Modes de transport physique des fluides

A l'intérieur de la plaque plongeante, le flux de fluides semble être concentré dans des chenaux (Davies, 1999 ; Hacker *et al.*, 2003 ; Zack et John, 2007 ; Ague, 2011). Les réactions de déshydratation augmentent la pression dans la porosité. Quand cette pression devient trop grande, la contrainte est relâchée sous forme de micro-fractures qui peuvent s'interconnecter et donner naissance à de larges failles dans la lithosphère océanique (Davies, 1999). La taille de ces chenaux est de l'ordre du centimètre au décamètre (Hoodgerduijn Strating et Vissers, 1991 ; Dobson *et al.*, 2002 ; Zack et John, 2007) et leur durée de vie est courte i.e. environ 200 ans (John *et al.*, 2012).

Dans le coin de manteau, les transferts de fluides ont lieu selon deux modes :

sous forme de flux chromatographique dans la porosité : l'angle de mouillage entre les minéraux doit être inférieur à 60°C pour permettre à un fluide aqueux de se connecter et de percoler le long des joints de grains. Mibe *et al.* (1999) montrent que cette condition est atteinte à des températures supérieures à 1000°C pour une pression de 2 GPa et à

800°C pour une pression de 4 GPa ;

le long de fractures ou de chenaux de forte perméabilité (Daines et Kohlstedt, 1994 ;
Wilson *et al.*, 2014 ; Keppler, 2017).

Cependant, de même que dans la partie mantellique du slab, il semble difficile de relier les échelles de temps calculées pour les transferts de fluides (30 000 à 120 000 ans, Hawkesworth *et al.* 1997) à un autre mécanisme que la circulation le long de fractures/chenaux (Dobson *et al.*, 2002 ; Hack et Thompson, 2011). Ainsi, même si les deux mécanismes ont lieu simultanément (Iwamori, 1993), le mécanisme principal de transfert de fluides semble être la fracturation ou la création de chenaux, même très fins (32-300 nanomètres selon un calcul simple de Keppler 2017). La dissolution progressive de la péridotite par les fluides permet le passage d'un mécanisme de transport à l'autre : lorsque les liquides s'interconnectent et commencent à percoler entre les joints de grains, ils sont susceptibles de les dissoudre et de former des chenaux de plus en plus larges (Daines et Kohlstedt, 1994) (cf figure 11).



Figure 11 : Schéma représentant l'intensité des flux dans la porosité (a) et dans des chenaux (b). La taille des flèches indique l'intensité du flux (figure tirée de Zack et John 2007).

2.2.2.2 Interaction avec l'encaissant, dissolution, précipitation et métasomatisme

Lors du transport des fluides, ces derniers interagissent avec leur encaissant selon deux modes : la diffusion et la dissolution/précipitation. Les échanges chimiques ont lieu quand les fluides rencontrent un changement de température ou de pression et/ou quand ils sont en déséquilibre chimique avec l'encaissant (Putnis, 2002). L'étendue de l'échange chimique dépend de la surface de contact entre les fluides et les roches, des coefficients de diffusion des éléments dans le milieu solide mais également du potentiel de complexation du fluide et de la vitesse du flux. Ainsi, le fluide est plus susceptible de changer de composition lors d'un flux chromatographique que lors d'un flux chenalisé (où le flux est plus fort et la surface de contact plus petite). Il est également possible que la métasomatisation progressive des parois des chenaux empruntés par les fluides réduisent leurs interactions avec l'encaissant (Malaspina *et al.*, 2006).

Dans le cas d'un flux chenalisé, le temps caractéristique de réaction entre les minéraux et les fluides est au moins 20 fois plus court que le temps d'interaction entre la roche et le fluide, et les transferts diffusifs s'effectuent sur plusieurs mètres (études de veines dans le slab, John *et al.* 2012). Cependant, l'estimation des flux de matière dans ces systèmes est difficile car les temps d'interactions sont beaucoup trop courts pour atteindre l'équilibre pour beaucoup d'éléments (Baxter et DePaolo, 2002 ; Baxter et Depaolo, 2002 ; Zack et John, 2007).

À l'intérieur de la plaque plongeante À la sortie du slab, les fluides ont déjà une histoire chimique complexe (cf figure 12). Zack et John (2007) proposent un modèle simplifié d'évolution chimique des fluides au cours de leur traversée de la lithosphère océanique. Les fluides aqueux libérés par déstabilisation de la serpentine dans la base du slab sont pauvres en éléments traces (sauf en Li et B). En percolant à travers la croûte océanique inférieure, ils engendrent son éclogitisation et mobilisent les LREE. Le fluide s'enrichit en chlore en perdant préférentiellement l'eau lors de l'hydratation des gabbros (Scambelluri *et al.*, 1998). En arrivant dans les MORBs partiellement éclogitisés, il s'enrichit en Ca, Na, Al et Si ainsi qu'en LILE et en REE. Plank et Langmuir (1993) remarquent une corrélation entre le signal en Ba des laves d'arc et la quantité totale de Ba subduit, qu'ils associent à la quantité de fluides aqueux ajoutée au manteau ou à la concentration de la source de Ba. Zack et John (2007) proposent une explication alternative à cette corrélation. Les fluides provenant de portions profondes de la croûte océanique sont pauvres en potassium. Lors de leur passage dans la pile sédimentaire, ils dissolvent donc préférentiellement la phengite, principal porteur de Ba dans le slab. Le signal en Ba serait lié à la quantité de sédiments traversés plutôt qu'à la teneur de la croûte en Ba ou

la quantité de fluides selon ces auteurs. Ils expliquent par des mécanismes similaires les teneurs élevées en Th et les rapports Th/La : par dissolution de la monazite et son remplacement par l'allanite et l'apatite lors du métasomatisme par les fluides aqueux plutôt que par fusion des sédiments.



Figure 12 : Schéma conceptuel du changement de la chimie d'un fluide aqueux lors de sa traversée de la lithosphère océanique subduite (figure tirée de Zack et John 2007). Voir le texte pour plus de détails.

Dans le coin mantellique La solubilité des éléments dans un fluide change avec la température, la pression et l'environnement chimique. Lors du passage des fluides du slab au manteau, ces derniers changent d'environnement thermique et chimique. L'interface slabmanteau est une zone de très forte interaction chimique et de métasomatisme (Ringwood, 1974 ; Manning, 2004 ; Bebout et Penniston-Dorland, 2016). En effet, le manteau est soussaturé en volatils. La présence d'eau libre à l'équilibre n'est possible que via la déstabilisation d'un assemblage de minéraux hydratés (serpentine, amphibole, chlorite et talc) préalablement existants. Ainsi, les fluides aqueux provenant du slab perdent une grande partie de leur eau lors de leur passage dans le coin de manteau et se concentrent donc en éléments dissous par bilan de masse. Cette hypothèse est appuyée par la mesure de la salinité dans les inclusions magmatiques de basaltes d'arc. Le chlore est très incompatible dans les assemblages minéralogiques du manteau, ainsi lors de la séquestration de l'eau dans les phases hydratées, la salinité du fluide augmente. Les rapports Cl/H₂O mesurés pourraient nécessiter l'interaction d'une masse de fluides avec une masse de péridotite jusqu'à 3000 fois supérieure (Bernini *et al.*, 2013). Des interactions d'une telle ampleur impliquent certainement une redistribution des éléments traces entre le manteau et les fluides. Malgré l'incorporation de l'eau dans les phases hydratées du manteau, le flux d'eau induit par la déshydratation du slab est suffisant pour hydrater la majorité du manteau sous les arcs volcaniques (Arcay *et al.*, 2005 ; McGary *et al.*, 2014).

La température et la pression ont des effets inverses (cf section 2.2.1.3). Lors de l'ascension des fluides dans le coin de manteau, la solubilité des éléments augmente le long du chemin P-T car l'influence de l'augmentation en température est plus importante que celle de la baisse de pression (Manning, 2004). Ainsi, le fluide a tendance à s'enrichir en éléments incompatibles lors de son ascension alors qu'il perd assez rapidement ses éléments compatibles (Manning, 2004). La chimie de l'agent métasomatique change donc dans le temps et l'espace. L'interface slab-manteau est enrichie en éléments compatibles (Si, Al, Ca) du fait de la faible solubilité de ces éléments dans les fluides métasomatiques, alors que les régions plus distales du manteau seront enrichies en incompatibles (cf figure 13). Ainsi, la teneur en éléments mobiles dans les fluides de subduction (LILE par exemple) augmente probablement lors du transport des fluides jusqu'à la zone de fusion tandis que la péridotite s'en appauvrit. Le manteau agit donc comme une colonne chromatographique sur les éléments (Navon et Stolper, 1987; Caciagli et al., 2011) : les éléments compatibles ou modérément incompatibles sont tamponnés par la composition du manteau alors que les éléments incompatibles ont des taux de transfert beaucoup plus élevés et gardent en partie la signature du slab sur de grandes distances. Lors de leur passage dans le manteau, les fluides vont donc cristalliser et précipiter des phases minérales à



Figure 13 : Trajet et évolution des fluides depuis le slab jusqu'à la zone de fusion du coin de manteau (Manning, 2004). a) Résultats de la simulation numérique de la production et de la migration de l'eau dans une zone de subduction (Iwamori, 1998). Le modèle prend en compte la convection du manteau et présuppose l'équilibre minéral-fluide-liquide silicaté dans le slab (MORB + H_2O) et dans le coin de manteau (péridotite + H_2O). La migration de l'eau s'effectue par percolation dans la porosité le long d'un gradient de pression. La vitesse de la subduction est de 6 cm/an et la plaque plongeante est agée de 130 Ma. Les couleurs représentent la teneur en eau des roches. Les lignes symbolisent les isothermes (tous les 200°C) et les lignes pointillées le flux mantellique. b) Élargissement de la région indiquée en (a) montrant le trajet schématique des fluides de subduction ainsi que les teneurs en H_2O (pds.%) du manteau. Le fluide migre dans le coin de manteau (flèches pleines oranges) puis est absorbé par la formation de minéraux hydratés. Le flux dans le coin de manteau (flèches pointillées) entraîne ce matériel en profondeur, jusqu'à sa déstabilisation qui libère l'eau. Par plusieurs étapes de déshydratation/hydratation, le fluide entre dans une zone où il est stable avec des minéraux anhydres et progresse sur une plus longue distance, jusqu'à atteindre la zone où les conditions P-T correspondent au solidus hydraté de la péridotite. (c) Diagramme P-T montrant schématiquement l'évolution du fluide lors de son trajet. La zone grisée correspond aux conditions P-T de l'interface slab-maneatu au nord-ouest et sud-est du Japon. Les symboles réprésentent les fluides équilibrés avec un assemblage crustal (symboles pleins) ou mantellique (symboles ouverts) de différentes localités. d) Changements schématiques simplifiés de la composition chimique du liquide au cours de son trajet (présenté en c).

partir des éléments dont ils sont riches (phlogopite pour le potassium par exemple).

S'éloignant du contexte de cette thèse, de nombreux détails n'ont pas été abordés dans cette section, notamment :

- l'influence de la structure de l'interface slab-manteau sur les interactions fluides-roches (signal géochimique extensivement marqué par les roches déformées plutôt que par les zones intactes);
- les agents de solubilisation secondaires dans les fluides aqueux comme les composés sulfurés ou le carbone ;
- les disparités entre les géothermes calculés numériquement et les données de terrain donnant les pics de métamorphisme des roches subduites.

2.3 Composition des magmas d'arc

2.3.1 Composition du manteau sous les arcs : quelques reliques

Le manteau sous les arcs évolue au cours du temps. Comme nous l'avons vu, il est massivement transformé par les fluides de subduction. De nombreuses phases hydratées sont formées (amphibole, chlorite, serpentine, talc), l'interaction avec un fluide riche en silicates engendre la cristallisation de phases riches en Na, Ca et K (phlogopite, pyroxène...). La composition des magmas d'arc est directement dépendante des conditions de fusion et de la composition du manteau.

Les xénolites de manteau sont rares dans les laves d'arc bien que quelques études reportent la présence d'enclaves dans des laves des arcs du Japon, des Philippines, des Aléoutiennes, des Cascades, du Kamchatka, de Lihir, du Mexique et des Andes du sud (Takahashi, 1980 ; Tanaka et Aoki, 1981 ; Conrad et Kay, 1984 ; Vidal *et al.*, 1989 ; Maury *et al.*, 1992 ; Draper, 1992 ; McInnes et Cameron, 1994 ; Kepezhinskas *et al.*, 1995, 1996 ; Ertan et Leeman, 1996 ; Blatter et Carmichael, 1998 ; Abe *et al.*, 1998 ; McInnes *et al.*, 2001 ; Laurora *et al.*, 2001 ; Kilian et Stern, 2002 ; Widom *et al.*, 2003 ; Mukasa *et al.*, 2007 ; Chin *et al.*, 2014). La minéralogie de ces xénolites est variée : lherzolite à spinelle parfois riche en amphibole (Draper, 1992 ; Blatter et Carmichael, 1998 ; McInnes *et al.*, 2001 ; Kilian et Stern, 2002, et la majorité des études), websterite à chromite (Blatter et Carmichael, 1998) ou olivine ou encore grenat, pyroxénite, dunite, harzburgite, wherlite, olivine-pyroxénite à phlogopite (Ertan et Leeman, 1996 ; Kilian et Stern, 2002). La plupart des xénolites portent le signal d'un manteau appauvri par l'extraction de liquides silicatés (appauvrissement en CaO, Al₂O₃, Na₂O de la péridotite) et plus ou moins enrichi et métasomatisé par les fluides de subduction. Le métasomatisme est marqué par la cristallisation de plusieurs phases minérales (en surcroissance autour de grains existants ou par cristallisation/précipitation de nouveaux minéraux) et par la dissolution des phases originelles du manteau (surtout olivine et clinopyroxène, le spinelle semble peu affecté).

Certaines xénolites permettent de retracer l'histoire de métasomatisation du manteau. Par exemple, Ertan et Leeman (1996) identifient trois phases de métasomatisme dans des xénolites des Cascades : (1) métasomatisme par un liquide silicaté plus ou moins aqueux enrichissant en K₂O et SiO₂ la roche originale selon la réaction : olivine + SiO₂ [dans le liquide] \rightarrow orthopyroxène ; des inclusions de phlogopite sont visibles, (2) nouvelle injection de liquide silicaté riche en silice et potassium créant des veines et des plages de verre, avec cristallisation d'olivine et de phlogopite, (3) intrusion de liquides alcalins figés sous forme de veines.

D'autres xénolites ont échantillonné une partie du manteau dont l'histoire semble plus simple. C'est le cas par exemple des lherzolites à spinelle riches en amphibole ou des webstérites à olivines en inclusion dans des andésites à hornblende d'El Peñon (Mexique) (Blatter et Carmichael, 1998 ; Mukasa *et al.*, 2007). Ces xénolites portent les traces du métasomatisme : veines de verre ou dissolution-recristallisation de pyroxène en pargasite riche en chrome. Certaines ont été suffisamment oxydées pour que le spinelle soit remplacé par de la magnétite et de l'hématite. Les zonations des pyroxènes indiquent des enrichissements en Ca. Les études de géothermométrie sur les laves hôtes donnent des températures d'équilibre entre 910 °C et 1055°C et des teneurs en H₂O > 8 pds. %, suggérant qu'elles sont directement dérivées du manteau. Les compositions isotopiques en Sr-Nd-Pb de minéraux contenus dans les xénolites et des laves hôtes sont égales ou proches de celles des tholéites de la dorsale Est-Pacifique, confirmant l'hypothèse que ces matériaux sont directement dérivés du manteau. Les teneurs en incompatibles de ces xénolites suggèrent un appauvrissement préalable de la source par extraction de liquides silicatés basaltiques. La différence de teneur en terres rares trouvée dans les différents grains de clinopyroxène d'une même xénolite (< 2 cm) montre que le transport des fluides métasomatiques n'est pas uniquement chromatographique mais peut être chenalisé et affecter des grains plus que d'autres. La forte oxydation des xénolites d'El Peñon appuie l'idée que la migration des fluides dans le manteau est favorisée par des fractures hydrauliques (souvent < 1cm). Les fractures créent un réseau de chenaux oxydés entourés de péridotite métamorphisée, enrichie en orthopyroxène, clinopyroxène, phlogopite, amphibole, magnétite et sulfures de Fe-Ni (McInnes *et al.*, 2001). Les inclusions fluides retrouvées dans certaines xénolites indiquent souvent un agent métasomatique aqueux, de forte densité avec un composant dissous conséquent (liquide silicaté hydraté riche en aluminosilicates alcalins et/ou fluide aqueux carboné et sulfuré, McInnes *et al.*, 2001).

L'exemple des xénolites d'El Peñon a été décrit plus en détail ici mais la plupart des études montrent le même type de métasomatisme (cristallisation de nouveaux minéraux comme l'amphibole, le pyroxène et le phlogopite notamment, déstabilisation des grains existants avec dissolution et/ou surcroissance, présence de veines riches en phlogopite et en pyroxène, etc...). Les xénolites sont souvent diverses en fonction de leur histoire : péridotite appauvrie par l'extraction de liquides silicatés et/ou péridotite métamorphisée par des fluides de subduction divers de façon chromatographique ou chenalisée (Vidal *et al.*, 1989 ; Kepezhinskas *et al.*, 1995 ; Ertan et Leeman, 1996 ; Laurora *et al.*, 2001 ; McInnes *et al.*, 2001). Elles montrent aussi que le manteau sous les arcs est largement plus oxydé que le manteau dans d'autres contextes géodynamiques (Brandon et Draper, 1996 ; Parkinson et Arculus, 1999).

Les études des xénolites confirment les prédictions des études sur les fluides de subduction (décrits section 2.2). Ces xénolites montrent des enrichissements en K, LILE (Cs, Rb, Ba),

LREE, Th et U (Maury *et al.*, 1992), mais également les phases minérales attendues (amphibole, pyroxène etc...). Les fluides piégés dans les inclusions sont riches en alcalins, Al, Si, Cl, C et S (McInnes *et al.*, 2001 ; Kumagai *et al.*, 2014). Les compositions isotopiques (Sr-Nd-Pb-Os) de certaines xénolites suggèrent l'addition de la signature isotopique de la plaque plongeante lors de la métasomatisation du manteau (Vidal *et al.*, 1989 ; Widom *et al.*, 2003).

2.3.2 Mécanismes de fusion dans le manteau

Le mécanisme engendrant la fusion de la péridotite conditionne les conditions P-T de génération de magma et la composition de celui-ci. Deux modes principaux sont retenus aujourd'hui : la décompression adiabatique, minoritaire, et le "flux-melting", majoritaire (cf figure 14).



Figure 14 : Diagramme schématique des mécanismes de fusion partielle dans le coin mantellique, tiré de Cagnioncle et al. (2007). La structure thermique du manteau est représentée par un dégradé de couleurs. La fusion partielle a lieu par "flux-melting" près de la plaque plongeante et au sommet du coin de manteau par décompression adiabatique. Les flèches bleues représentent le trajet des fluides aqueux et les flèches rouges et oranges ceux des liquides silicatés. Le mouvement de convection est indiqué par les lignes blanches. Les solidus anhydres et secs sont représentés par les lignes noires.

2.3.2.1 La décompression adiabatique

Le premier mode de fusion proposé est la fusion par décompression adiabatique (Tatsumi *et al.*, 1983 ; Nye et Reid, 1986 ; Debari *et al.*, 1987 ; Pearce *et al.*, 1995 ; Sisson et Bronto, 1998 ; Conder *et al.*, 2002) du fait de la présence de basaltes à olivines anhydres dans les arcs (Tatsumi *et al.*, 1983 ; Bartels *et al.*, 1991 ; Sisson et Bronto, 1998 ; Elkins-Tanton *et al.*, 2001). Deux mécanismes physiques peuvent expliquer le croisement du solidus de la péridotite anhydre : la péridotite monte sous forme de diapir de faible densité (Marsh, 1979 ; Tatsumi *et al.*, 1983 ; Sakuyama, 1983 ; Tamura, 1994 ; Hall et Kincaid, 2001 ; Marschall et Schumacher, 2012), ou la péridotite est entraînée par la convection mantellique vers la zone de découplage entre la plaque chevauchante et la plaque plongeante (Conder *et al.*, 2002 ; Wiens *et al.*, 2008).

Dans le premier cas, les modèles considèrent que les diapirs prennent leur origine dans la fine couche sus-jacente au slab, par développement d'instabilités gravitaires dans cette zone où le matériel est plus "flottable". En fonction du flux de fluides au niveau de l'interface slabmanteau, la fréquence des diapirs ainsi que leur taille sont irrégulières. Les plus gros diapirs sont susceptibles d'effectuer une ascension adiabatique ne permettant pas leur fusion partielle alors que les petits diapirs se réchauffent dans le coin de manteau mais sont figés dans la partie plus froide du manteau par diffusion thermique. Sous certaines conditions, les diapirs peuvent s'amalgamer et former des réseaux de faible porosité, empruntés par les diapirs suivants, dont l'ascension est de ce fait accélérée (Hall et Kincaid, 2001). Dans ce derniers cas, le matériel mantellique ascendant est chauffé suffisamment pour croiser le solidus de la péridotite hydratée mais transporté assez rapidement pour éviter son refroidissement dans la partie plus froide du coin de manteau.

Dans les modèles de fusion par entraînement visqueux, la base de la lithosphère est délaminée par le flux mantellique induit par la subduction (Eberle *et al.*, 2002). L'affinement de la plaque chevauchante engendre un flux de manteau asthénosphérique, plus chaud, vers des régions moins profondes où se forment des liquides silicatés par décompression de la péridotite (Conder *et al.*, 2002).

2.3.2.2 Le "flux-melting"

L'hydratation généralisée des magmas d'arc a depuis longtemps conduit à l'idée que la fusion de la péridotite est induite par un ajout de fluide (d'où le terme "flux-melting" qui est utilisé par la suite par commodité). Ce fluide peut être un fluide aqueux (Stolper et Newman, 1994 ; Abe *et al.*, 1998 ; Eiler *et al.*, 2000 ; Grove *et al.*, 2002, 2003) ou un liquide silicaté hydraté (Kelemen, 1986 ; Kelemen *et al.*, 1990 ; Kelemen, 1995 ; Yogodzinski *et al.*, 1995 ; Grove *et al.*, 2003). L'apport d'eau à la péridotite chaude engendre sa fusion partielle en abaissant la température du solidus. Le liquide silicaté aqueux devient lui-même un agent fondant. Il est à noter que les liquides extraits de diapirs mantelliques peuvent être, à leur tour, sujets à ce type de flux.

Le flux-melting étant largement dépendant du transport des fluides à l'intérieur du manteau, il sera détaillé section 2.3.3.2.

2.3.3 Transport des liquides magmatiques

Les mécanismes de transport des liquides magmatiques définissent les conditions dans lesquelles s'effectuent les intéractions avec le manteau (diffusions thermique et chimique). Ils sont exposés ici de façon compartimentée malgré l'existence d'une certaine continuité entre les divers mécanismes. Par exemple, le liquide silicaté est formé aux joints de grains, quand il s'interconnecte avec les autres poches de liquides dans la porosité, il commence à monter. L'ascension des liquides peut alors être chromatographique ou chenalisée si la coalescence des liquides forme des chenaux de faible porosité. Des liquides silicatés peuvent également se ségréger depuis des diapirs de péridotite hydratée et continuer leur ascension aux joints de grains, le long de chenaux de faible porosité ou le long de fractures. Le transport sous forme de diapirs n'est pas détaillé ici car peu probable. Quand le liquide est formé dans des diapirs lors de la décompression plus ou moins adiabatique, il est extrait le long des joints de grains (Iwamori, 1993). Le transport est de plus en plus rapide depuis un flux à travers la porosité jusqu'au flux dans des fractures. La vitesse du flux conditionne l'équilibre chimique avec l'encaissant.

2.3.3.1 Le transport le long de fractures

Furukawa (1993) propose que la contrainte engendrée par la formation de liquide silicaté induise la formation de fractures hydrauliques dans le manteau. Ce mécanisme est inféré depuis l'observation de veines et de dykes dans les complexes péridotitiques (Shaw, 1980 ; Nicolas, 1986) et depuis les calculs de contraintes (Furukawa, 1993). Les réseaux de fractures augmentent la perméabilité du manteau et les fractures remplies de magma peuvent se propager sur des distances verticales atteignant 100 mètres. Ce mode de transport est rapide et laisse peu de place pour l'interaction chimique entre le liquide silicaté et l'encaissant.

2.3.3.2 Transport chromatographique et le long de chenaux de faible viscosité

Il existe de nombreuses études sur la percolation des liquides magmatiques dans le manteau, développées principalement au niveau des dorsales océaniques (pour n'en citer que quelquesunes : Turcotte et Ahern, 1978 ; Scott et Stevenson, 1986 ; Spiegelman et McKenzie, 1987 ; Iwamori, 1993 ; Lundstrom *et al.*, 1995 ; Aharonov et Spiegelman, 1997 ; Kelemen, 1986 ; Kelemen *et al.*, 1990 ; Kelemen, 1995 ; Grove *et al.*, 2002, 2003, 2006). Le principe est le même que pour les fluides de subduction (cf section 2.2.2, figure 11). La plupart des modèles utilisent une loi de Darcy pour modéliser le flux.

Aharonov *et al.* (1995) montrent que la connexion entre les liquides silicatés induit leur coalescence en chenaux de faible porosité par dissolution des grains environnants. Une boucle de rétro-action positive se met en place lors du passage d'un flux chromatographique à un flux chenalisé. Le développement d'une zone de plus forte porosité (le chenal) draine le flux, induisant une dissolution plus importante de la zone et une augmentation de la porosité.

Le modèle de réaction des magmas lors du flux chromatographique a été approfondi par Grove *et al.* (2002, 2003, 2006). Dans ce modèle, les fluides riches en eau advectés dans le manteau par flux chromatographique sont chauffés par le manteau environnant. Quand ces fluides atteignent les conditions P-T correspondant au solidus de la péridotite hydratée, le premier liquide magmatique, très riche en eau (26 – 30 pds. %), est formé. Au cours de son



Figure 15 : Schémas illustrant le flux chromatographique à travers le manteau. a) Modèle d'Iwamori (1993) montrant le trajet des liquides magmatiques entre les grains (flux chromatographique) et leurs drainages vers des chenaux où le flux est plus rapide. B) Modèle de "flux-melting" de Grove et al. (2002) illustrant les mécanismes de fusion par décompression adiabatique et par "flux-melting", la convection dans le coin mantellique et les principaux isothermes sous le Mont Shasta (Etats-Unis).

ascension, sa température et sa composition se rééquilibrent avec le manteau. Ces équilibres impliquent la dissolution des minéraux ultra-mafiques et une déshydratation progressive du liquide silicaté. Ainsi, la structure thermique du manteau influence de façon majeure la transformation du magma lors de son ascension (passage ou non par les portions les plus chaudes).

2.3.4 Composition des liquides magmatiques les plus primitifs

2.3.4.1 Liquides primaires – liquides primitifs

Les liquides magmatiques primaires sont des liquides directement issus de la fusion partielle depuis un matériau homogène (une source). À une température et une pression données, la composition du liquide primaire à partir d'une roche source dépend en premier lieu de la congruence de la fusion et en deuxième lieu du temps écoulé avant extraction du liquide qui conditionne l'équilibre ou non de la réaction. Enfin, les équilibres chimiques sont dépendants

de la pression et de la température. La teneur en eau a également une grande importance sur la fusion du coin mantellique. En effet, l'ajout d'une faible quantité d'eau (0,1-0,5 pds.%) suffit à baisser la température de fusion de la péridotite de 100-150 °C pour des taux de fusion partielle de 5-20 pds.% (Ulmer, 2001).

La section précédente donne un aperçu de la diversité du manteau sous les arcs d'un point de vue pétrologique et d'un point de vue géochimique. Il est argumenté que des lithologies comme les pyroxénites ont un point de fusion légèrement plus bas que la péridotite (Hirschmann et Stolper, 1996). Ainsi, la nature des premiers liquides formés dans le coin de manteau est conditionnée par l'histoire métasomatique de sa source et la nature de la lithologie entrant en fusion. Nous parlerons ensuite de liquides "primitifs" et non primaires car il est très difficile de reconnaître la nature primaire d'un liquide mais également parce que les liquides magmatiques dans les arcs sont très certainement formés par fusion de plusieurs sources (par exemple : lherzolite + veine métasomatique). En effet, les liquides primitifs des arcs sont supposés provenir, pour la plus grande majorité, de la fusion du coin de manteau. Nous emploierons également ce terme pour les liquides silicatés expérimentaux, même si ces derniers sont probablement des liquides primaires.

Les liquides primitifs sont définis par leur Mg number (Mg# = 100* MgO/ (MgO + FeO) où FeO est le fer total). Plus cette valeur est élevée, plus le liquide est considéré comme primitif. Cette limite sémantique est fixée à 60 (Kelemen *et al.*, 2007). Les laves ayant des Mg# supérieurs à 60 sont donc considérées comme n'ayant que très peu évolué depuis leur formation à la source.

2.3.4.2 Les caractéristiques des laves primitives dans les arcs

Il existe une littérature très fournie sur les laves d'arc, à laquelle nous renvoyons le lecteur pour plus de détails (en particulier : Kelemen *et al.*, 2007).

Succinctement, les compositions des laves primitives dans les arcs sont caractérisées par (Kelemen *et al.*, 2007) :

- richesse en eau, jusqu'à 6-8 pds. % (Sisson et Grove, 1993; Sobolev et Chaussidon, 1996; Roggensack, 1997; Newman *et al.*, 2000; Pichavant *et al.*, 2002; Wallace, 2005; Grove *et al.*, 2012) et en autres volatils (Métrich et Wallace, 2008; Kumagai *et al.*, 2014; Zellmer *et al.*, 2017);
- grande variabilité des teneurs en SiO₂ (45-60 pds. %) pour un Mg# ≈ 70 % (Mg# d'un magma proche de l'équilibre avec une péridotite ayant des olivines avec un Mg# = 90 91 %);
- teneurs en TiO₂ généralement plus basses que pour les MORBs ;
- teneurs en Al₂O₃ (10 19 pds. %) s'étendant des deux côtés du champ des MORB avec les teneurs en Al₂O₃ positivement corrélées au Mg# pour Mg# > 50, cette caractéristique étant certainement liée au fractionnement de pyroxénite dans le manteau (Conrad et Kay, 1984 ; Kelemen *et al.*, 2007) ;
- teneurs en FeO_T, MgO et CaO plus faibles que dans les MORB (exception faite des boninites et de quelques picrites et ankaramites montrant de hautes teneurs en MgO) ;
- teneurs en Na₂O et K₂O plus élevées ;
- enrichissement en LILE (K, Rb, Sr, Cs, Ba), LREE, Pb, Th et U, et appauvrissement en HREE, HFSE et Ti.

Le mécanisme par lequel les magmas primitifs acquièrent leurs diverses teneurs en SiO₂ reste controversé. Dans les arcs, les laves primitives (Mg# > 60) peuvent être divisées en trois groupes : les boninites (TiO₂ et Na₂O très bas), les basaltes primitifs (hautes teneurs en TiO₂, FeO_T, MgO et CaO à Na₂O donné) et les andésites primitives (faibles teneurs en TiO₂, FeO_T, MgO et CaO à Na₂O donné). Les andésites primitives ont les teneurs en SiO₂, Na₂O, K₂O et P₂O₅ les plus élevées parmi les laves primitives des arcs. Elles se distinguent également des basaltes primitifs par de plus hautes teneurs en LILE, LREE et autres éléments hautement incompatibles et de plus faibles concentrations en HREE, Y et Sc à Na₂O donné (Kelemen *et al.*, 2007).

Tandis que la source des boninites fait consensus (cristallisation fractionnée d'un magma
andésitique dérivé de larges taux de fusion partielle d'une harzburgite à basse pression et haute température), celle des basaltes et andésites primitifs est débattue. Les compositions en éléments traces des basaltes et des andésites primitives montrent que la différence entre ces deux types de lave ne peut pas être expliquée uniquement par la cristallisation fractionnée (Kelemen *et al.*, 2007). Les faibles teneurs en MgO et FeO_T des andésites primitives seraient liées à des teneurs faibles en ces éléments des liquides primaires en équilibre avec la source mantellique ou à un mélange de magmas.

2.3.4.3 Origine de la diversité des compositions

Le processus invoqué pour la formation des basaltes primitifs est la fusion par décompression (Bartels et al., 1991; Sisson et Bronto, 1998; Conder et al., 2002; Kelemen et al., 2003b). Cependant, la plupart des modèles s'accordent sur l'idée que la majorité du magma dans les arcs est formé par flux-melting (Abe et al., 1998; Eiler et al., 2000; Grove et al., 2003, 2012). La fusion partielle d'une lherzolite sous-saturée en eau produit des liquides basaltiques (Kushiro, 1972 ; Gaetani et Grove, 1998). Les andésites ayant de hautes teneurs en magnésium ne peuvent être générées par fusion partielle d'une lherzolite et sont vraisemblablement produites par la fusion d'une harzburgite appauvrie selon Wood et Turner (2009). Cependant, le transport des magmas à travers le manteau permet de faire évoluer leur composition chimique et il est proposé le plus souvent que les andésites primitives sont générées grâce à l'interaction des fluides avec une longue colonne de manteau (Grove et al., 2002). La diversité des apports du slab et l'évolution des taux de fusion partielle subséquente pourraient être à l'origine de la diversité géochimique des laves primitives (Reiners et al., 2000). Le flux-melting permettrait d'expliquer la diversité de composition des magmas d'arc. En s'équilibrant plus ou moins avec le matériel mantellique, les magmas gardent une signature primitive (Mg# élevé car les olivines mantelliques ont des Mg# autour de 90 %) mais sont susceptibles d'évoluer chimiquement (SiO₂, K₂O, incompatibles...). Ils évoluent donc tout au long de leur trajet, et deviennent eux-mêmes des agents fondants efficaces du fait de leur richesse en eau (Eiler et al., 2000).

La compilation des laves les plus primitives faite par Grove et al. (2012) permet un bref

aperçu de la diversité des compositions. Les profondeurs du dernier équilibre avec le manteau sont pour la majorité entre 1 et 1,2 GPa, ce sont les conditions proches de l'interface manteau - croûte dans les arcs continentaux. Cette faible profondeur implique que les liquides ont été générés par décompression adiabatique au sommet du manteau, ou que les liquides silicatés formés par flux-melting ont traversé une large portion de matériel mantellique en s'équilibrant avec ce dernier jusqu'à de faibles profondeurs. La profondeur de dernier équilibre entre la péridotite et le magma conditionne sa composition. En effet, le fractionnement du magnésium et du fer dans le pyroxène et l'olivine est dépendant de la température et de la teneur en eau, c'est pourquoi les magmas d'arc ont généralement des teneurs en FeO et MgO plus basses et une teneur en SiO₂ plus élevée que les magmas d'autres contextes géodynamiques (Gaetani et Grove, 1998). La température, la teneur en H_2O et la teneur en SiO₂ covarient (Grove *et al.*, 2012). La stabilité du plagioclase, dépendant de la pression mais également de la teneur en eau, joue un rôle important sur les teneurs en Al_2O_3 et en éléments traces (Sr, Eu, etc...) du liquide primaire (Grove et Baker, 1984 ; Bartels et al., 1991 ; Sisson et Grove, 1993). Les enrichissements en silice pourraient également être liés à la fusion partielle d'une source riche en pyroxénite (Sorbadere et al., 2013).

Dans le cas d'un flux-melting par un liquide silicaté, les magmas provenant du matériel mantellique et de la plaque subduite s'hybrident. La majorité des éléments compatibles de ce nouveau magma sont dérivés du manteau (quasiment à l'équilibre chimique) alors que les incompatibles et les alcalins sont majoritairement amenés par le fluide de subduction (Kelemen, 1986 ; Kelemen *et al.*, 1990, 1993 ; Kelemen, 1995 ; Yogodzinski *et al.*, 1995) et augmentent exponentiellement avec l'assimilation de matériel ultra-mafique (Kelemen, 1986). La dissolution du manteau serait facilitée par la décompression du magma lors de sa remontée, qui engendre le réchauffement de celui-ci et facilite la dissolution le long du trajet des fluides.

Enfin, trois modèles sont proposés pour expliquer la différence entre les basaltes et les andésites primitives :

• différence de source : les andésites primitives seraient dérivées d'un manteau ayant

incorporé relativement plus de liquides silicatés provenant de la plaque plongeante (fusion du basalte ou des sédiments) que celui à l'origine des basaltes primitifs (Kay, 1978 ; Kelemen, 1986 ; Saunders *et al.*, 1987 ; Kelemen *et al.*, 1993 ; Kelemen, 1995 ; Kelemen *et al.*, 2003b ; Yogodzinski *et al.*, 1994, 1995 ; Rapp *et al.*, 1999) ;

- différents degrés de fusion partielle : la source est plus ou moins enrichie en fluides provenant du slab provoquant des taux de fusion plus ou moins élevés, c'est le modèle du "flux-melting" (Stolper et Newman, 1994 ; Ozawa et Shimizu, 1995 ; Vernières *et al.*, 1997 ; Abe *et al.*, 1998 ; Eiler *et al.*, 2000 ; Grove *et al.*, 2002, 2003) ;
- mélange ou assimilation d'un magma basaltique avec un matériel plus riche en silice en base de croûte (Kay et Kay, 1994 ; Babeyko *et al.*, 2002 ; Reubi et Blundy, 2009 ; Kent *et al.*, 2010) et possible contamination par du matériel ultramafique (Streck *et al.*, 2007).

Ces modèles ne sont pas mutuellement exclusifs et peuvent avoir lieu simultanément. Le modèle de flux-melting est cependant le modèle privilégié de transport des magmas dans le manteau, du moins immédiatement après leur extraction. Une intense interaction des liquides avec la péridotite tend à dissoudre cette dernière et à canaliser le flux, ce qui limite les réactions de diffusion. Les observations de terrain ainsi que des xénolites sont la preuve de l'existence de telles interactions dans le manteau (cf sections 2.3.1 et 2.3.3).

De plus, les travaux de Plank et Langmuir (1988), Turner et Langmuir (2015a, b) et Turner *et al.* (2016) suggèrent que la composition des laves primitives dépend également de l'épaisseur de la croûte. Ces études sont réalisées en normalisant les teneurs élémentaires à MgO = 6 pds.% et s'affranchissent donc en grande partie de la différenciation. Turner et Langmuir (2015a, b) et Turner *et al.* (2016) argumentent que l'épaisseur de la lithosphère influe sur la structure thermique du manteau, qui contrôle l'étendue de la fusion partielle dans le coin mantellique. Sous une croûte épaisse, le coin de manteau sous l'arc serait à plus haute pression et plus basse température, impliquant une diminution de la fusion partielle et un enrichissement en éléments incompatibles des magmas primitifs. Ces corrélations ne seraient pas dues à l'épaisseur de la colonne mantellique, en tout cas au premier ordre (Turner *et al.*, 2016).

2.3.4.4 Les liquides primitifs dans les échantillons naturels

Les études des inclusions magmatiques capturées dans les xénolites de manteau donnent une vue directe sur la composition de ces liquides primitifs. La texture et composition des xénolites permettent souvent de différencier plusieurs générations d'évènements (appauvrissements par extraction de liquides et métasomatisme). Dans le cas de l'étude de Schiano et al. (1995), présentant des xénolites du Mont Iraya (Philippines), les inclusions magmatiques ont cristallisé la composition du liquide métasomatique (cf section 2.2.1.4) mais une autre génération de liquide a été enregistrée sous forme de verre. Aux joints de grains, le verre interstitiel est interprété comme reflétant le liquide silicaté formé par fusion partielle de l'harzburgite métasomatisée. Ce verre, ayant cristallisé de petits grains d'olivine et de pyroxène, est calcoalcalin, avec de basses teneurs en TiO₂ mais à l'inverse de hautes teneurs en SiO₂ (53,6 – 62,6 pds.%), Al₂O₃ (16,3 – 18,9 pds.%) et alcalins (Na₂O, 3,2 – 5,1 pds.%; K_2O , 2,3 – 4,4 pds.%). Ces liquides sont également riches en chlore (1,6 - 7,3 ppm), en soufre (140 - 2500 ppm) et en eau (4, 4 - 5, 2 pds.%). Ils sont enrichis en LREE et appauvris en HREE et Yttrium, ainsi qu'en Niobium et Titane. Cependant, les liquides primitifs sont très divers. Par exemple, les inclusions magmatiques du Galunggung en Indonésie (Sisson et Bronto, 1998) montrent des teneurs bien plus basses en SiO₂ (43,9 – 51,0 pds.%) et en alcalins (Na₂O, 2,7 – 3,52 pds.%) ; K₂O, 0,42 – 0,66 pds.%) et des teneurs plus élevées en Al₂O₃ (18,4 – 20,8 pds.%). Ces liquides sont également riches en chlore (700 – 1600 ppm), en soufre (500 – 2200 ppm) et pauvres en eau (0.21 - 0.38 pds.%). Ils sont appauvris en HFSE mais enrichis en Sr, K et Ba. Ces liquides silicatés sont interprétés comme provenant du mélange entre un magma issu d'une clinopyroxénite à olivine et d'un liquide basaltique issu de la fusion partielle d'une péridotite fertile.

Les laves hôtes des xénolites d'El Peñon sont supposées être directement dérivées du manteau (Blatter et Carmichael, 2001) au vu de leur Mg# (67 – 75 %) et des données de géothermométrie. Cette hypothèse est fortement appuyée tout d'abord par les expériences de dissolution de Scarfe et Brearley (1987) mettant en évidence la difficulté de garder intactes des

xénolites ultra-mafiques de si petite taille (< 2cm), mais aussi le calcul de Blatter et Carmichael (1998) qui estiment la vitesse d'ascension de ces magmas à 26 km par jour minimum (transit par la croûte < 2 jours). Ces laves sont des andésites basaltiques et des andésites riches en potassium et aluminium et pauvres en titane, présentant des teneurs en éléments traces caractéristiques des laves d'arc (enrichissement général en incompatibles, anomalies négatives en Nb et Ta, enrichissement en Ba, U, Sr, Pb). Les expériences de Hirose et Kawamoto (1995), Hirose (1997) et Blatter et Carmichael (2001) confirment qu'il est possible de générer un magma présentant de telles compositions en éléments majeurs par fusion partielle d'un lherzolite à spinelle sous des conditions saturées en eau, à 1 GPa et 1100 °C.

2.3.5 Evolution chimique des magmas dans la croûte

La discussion s'est focalisée jusqu'ici sur les liquides primitifs. La grande majorité des laves d'arc (83 %) ont des teneurs en MgO inférieures à 6 pds.% et ont donc subi une cristallisation fractionnée très importante (Farner et Lee, 2017). S'additionnant au contrôle à la source (contribution des fluides de subduction, taux de fusion partielle, composition du manteau, évolution lors du transport dans le coin mantellique), la géochimie des magmas d'arc est fortement empreinte de son passage dans la croûte (Taylor, 1980 ; Leeman, 1983 ; Hildreth et Moorbath, 1988 ; Dungan et Davidson, 2004 ; Jagoutz et Schmidt, 2012 ; Lee et Bachmann, 2014 ; Farner et Lee, 2017). Plusieurs études suggèrent qu'une croûte épaisse favorise l'enrichissement en silice (Plank et Langmuir, 1988 ; Farner et Lee, 2017) et le fractionnement des éléments traces (Mantle et Collins, 2008 ; Chapman *et al.*, 2015 ; Dhuime *et al.*, 2015). Il arrive souvent que la signature source soit en partie ou complètement effacée par les processus crustaux.

La différenciation des magmas dans la croûte se produit par cristallisation fractionnée et assimilation (O'Hara, 1977 ; Allègre et Minster, 1978 ; DePaolo, 1981). En fonction de l'importance relative de ces processus et de la profondeur à laquelle ils s'effectuent, la chimie des magmas évolue de façon contrastée. Ils fractionnent divers assemblages de minéraux et

assimilent des croûtes différentes en fonction de leurs niveaux de stockage. Chaque élément chimique évolue selon sa compatibilité avec l'assemblage cristallisé. D'une manière générale, la différentiation a pour effet d'enrichir le magma en éléments incompatibles et à faire tendre la composition du magma vers celle de l'encaissant. De plus, les magmas évoluent le plus souvent en systèmes ouverts, soumis à des recharges et mélanges de magmas (Spera et Bohrson, 2004 ; Eichelberger *et al.*, 2006), ce qui complexifie la détermination de l'influence individuelle de chaque phénomène.



Figure 16 : Composition en SiO₂ et MgO (pds. %) des laves d'arc (figure tirée de Farner et Lee, 2017). L'altitude de la chaîne volcanique est considérée comme un proxy de l'épaisseur de la croûte, en considérant que l'altitude est compensée par de façon isostasique (cf Lee et al., 2015).

Sur cet aspect, les arcs océaniques et continentaux divergent largement. En effet, les premiers ont une croûte relativement fine par rapport aux seconds. Les laves primitives dans les arcs continentaux sont donc beaucoup plus rares que dans les contextes océaniques (cf figure 16). Farner et Lee (2017) observent également que plus la croûte est épaisse, plus la

teneur moyenne des laves en SiO₂ et K₂O est élevée et plus les teneurs en MgO, FeO*, CaO, TiO₂ et le Mg# sont bas. D'une manière générale, les magmas traversant une croûte épaisse sont soumis à une cristallisation fractionnée plus importante. Les rapports La/Yb et Gd/Yb sont positivement corrélés avec l'épaisseur de croûte, semblant indiquer le fractionnement de grenat en profondeur quand la croûte est suffisamment épaisse (Farner et Lee, 2017). Ces effets s'additionnent au contrôle de ces fractionnements chimiques par la structure thermique du manteau (Turner *et al.*, 2016).

3. Problématique scientifique et démarche

Ce chapitre montre la complexité et le questionnement associés aux processus influençant la géochimie des laves d'arcs. Les fluides de subduction composent un panel de composition très large : des fluides aqueux, pauvres en éléments dissous, aux fluides supercritiques, à la fois riches en eau et en silicates, jusqu'aux liquides silicatés hydratés. La dichotomie entre fluides aqueux et liquides silicatés, en ce qui concerne leurs apports élémentaires, s'atténue avec la présence d'agents complexants (comme le chlore), augmentant la solubilité des éléments dans les fluides aqueux. Les fluides de subduction métasomatisent le manteau et rendent sa pétrologie et sa géochimie très complexes. Les divers mécanismes de fusion et de transport des magmas élargissent encore la diversité des signatures géochimiques des liquides primitifs. Enfin, le passage par la croûte est souvent synonyme de différentiation de ces magmas.

De nombreuses études ont identifié des liquides magmatiques primitifs dans les arcs océaniques, ils semblent bien plus rares dans les arcs continentaux. En effet, le transit par la croûte continentale constitue un filtre mécanique à l'ascension des magmas mais promeut également leur transformation par leur stagnation dans des chambres magmatiques (on peut parler de filtre chimique). Il semble que plus la croûte sous l'arc est épaisse, plus les magmas sont empreints de signatures acquises dans la croûte. Cependant, il est fondamental d'identifier la géochimie des liquides primitifs dans les arcs pour contraindre les contributions du slab, du

manteau et de la croûte. Les xénolites étant très rares dans les arcs continentaux, les liquides primitifs sont la source de connaissance la plus riche sur l'hétérogénéité du manteau sous les arcs. De plus, l'identification de l'influence crustale ne peut être effectuée sans connaissance de la composition du liquide primitif.

Le but de ce travail de thèse est de déterminer la composition des liquides les plus primitifs dans les arcs continentaux. L'Equateur a été choisi comme cible d'étude pour plusieurs raisons :

- son géotherme extrême qui situe sa plaque plongeante parmi les subductions les plus chaudes (Syracuse *et al.*, 2010) ;
- la morphologie particulière de la plaque subduite permettant d'étudier l'influence de divers paramètres sur la nature des fluides de subduction (présence d'un plateau océanique, zone de fracture séparant des lithosphères océaniques d'âges différents, variation de la profondeur du slab sous l'arc et par conséquent de l'épaisseur de la colonne mantellique);
- la structure atypique de la croûte continentale composée à la fois de terrains océaniques et continentaux ;
- la présence d'un grand nombre d'édifices volcaniques permettant l'étude géographique du magmatisme.

La croûte continentale très épaisse sous l'arc équatorien (environ 60 km) empêche l'éruption de laves primitives dans l'arc. Le but du travail de thèse est de mettre en place des stratégies analytiques pour identifier ces liquides n'atteignant jamais la surface.

Une stratégie d'échelle a été adoptée, afin d'identifier la diversité des sources de magma dans l'espace et dans le temps. Les échelles spatiales et temporelles des études sont diminuées au fur et à mesure de la thèse, en relation à la taille des échantillons analysés (de la roche totale au minéral). La première partie de la thèse s'est donc focalisée sur une approche régionale du magmatisme permettant de comparer l'influence des divers paramètres cités précédemment sur le magmatisme. L'étude s'est ensuite focalisée sur la diversité de la source pour un seul édifice, le Tungurahua et une échelle de temps restreinte (3 000 ans).

Enfin, suite à ces deux études faites à partir d'analyse de roches totales, la dernière partie de la thèse a consisté à développer des analyses isotopiques précises sur minéraux, afin de servir deux approches :

- une approche visant à reconstruire l'évolution isotopique des liquides et identifier la composition des termes les plus primitifs dans deux échantillons du volcan Pichincha. Le but de cette approche est d'identifier l'intéraction des diverses sources pour un seul produit éruptif. Ici les dimensions temporelles et spatiales sont quasiment éliminées et permettent une focalisation du travail sur la source. Le but de cette approche est de développer une méthode pour connaître le ou les liquide(s) primitif(s) impliqué(s) dans la genèse du magma à partir d'une lave différenciée ;
- une approche focalisée sur les minéraux précoces, et dont l'objectif est de comparer la composition isotopique des liquides primitifs de plusieurs volcans de l'arc équatorien (Pichincha, Cayambe, Reventador, Pan de Azucar, Puñalica, Tungurahua et Sangay). Cette étude fait écho à l'étude régionale en cherchant à déterminer la signature isotopique des magmas primitifs à travers l'arc.

Chapitre II

Contexte géologique de l'Équateur

Dans le chapitre précédent, les problématiques associées à l'identification des liquides primitifs dans les arcs continentaux ont été exposées ainsi que les raisons ayant motivé le choix de l'arc volcanique équatorien (voir Problématique scientifique et démarche). Ce chapitre présente les principales caractéristiques de cet arc, inhérentes au choix de cette cible d'étude. Le contexte tectonique et la structuration de l'arc sont évoqués, ainsi que la composition de la croûte continentale. Les caractéristiques de la subduction dans cette zone y sont également détaillées. Enfin, les études géochimiques réalisées dans la zone sont succinctement passées en revue et la problématique spécifique liée au contexte géologique singulier de l'Équateur est rappelée.

Organisation du chapitre

1.	Les Andes, quelques généralités 5				
2.	. Caractéristiques de la subduction				
	2.1	Paramètres de subduction et morphologie de la plaque subduite	60		
	2.2	Caractéristiques de la plaque subduite	60		
3.	Carao	ctéristiques actuelles de l'arc équatorien	63		
	3.1	Géomorphologie de l'Équateur et distribution du volcanisme	63		
	3.2	Croûte continentale	63		
4.	Géoc	chimie du magmatisme en Équateur et problématiques spécifiques	65		

1. Les Andes, quelques généralités

La Cordillère des Andes résulte de la subduction de la plaque Nazca sous le continent Sud-Américain. Elle constitue le plus grand orogène actif par la subduction d'une lithosphère océanique sous une marge continentale, avec sa longueur de plus de 8 000 km. Les Andes sont divisées en cinq segments, définis par la composition de leur croûte (Gansser, 1973) mais surtout par la segmentation du volcanisme (Barazangi et Isacks, 1976). En effet, Barazangi et Isacks (1976) identifient deux subductions dites "plates" (i.e. dont le pendage est < 10°) au Nord et au centre du Pérou (latitudes 2-15°S) et au centre du Chili (latitudes 27-33°S), au dessus desquelles aucun volcanisme n'a eu lieu au Quaternaire. Autour de celles-ci se trouvent des arcs volcaniques.

Les zones de volcanisme actif sont donc :

- la Zone Volcanique Nord (NVZ), qui s'étend de la Colombie (5°N) au sud de l'Equateur (2°S);
- la Zone Volcanique Centrale (CVZ), qui comprend le volcanisme actif du Sud du Pérou (16°S) au Nord du Chili (28°S), incluant la Bolivie et l'Argentine ;
- la Zone Volcanique Sud (SVZ), qui est située entre les latitudes 33°S et 46°S entre le Chili et l'Argentine ;
- la Zone Volcanique Australe (AVZ), qui comprend les volcans les plus méridionaux du Chili entre 48°S et 54°S.

Cette thèse se concentre sur l'arc équatorien, appartenant à la NVZ. Ci-dessous sont détaillées les caractéristiques de la zone de subduction équatorienne.



Figure 17 : Segmentation de l'orogène Andin présentant les quatre zones volcaniques et les deux subductions plates. Figure tirée de Ramos (2009).

2. Caractéristiques de la subduction

2.1 Paramètres de subduction et morphologie de la plaque subduite

L'arc équatorien appartient à la NVZ, sous laquelle la plaque Nazca subduit depuis le début du Miocène. En effet, il y a environ 23 Ma, un réarrangement majeur des plaques engendre la rupture de la plaque Farallón, donnant naissance à la plaque Cocos (au Nord) et à la plaque Nazca (au Sud), séparées par la dorsale Cocos-Nazca (Hey, 1977 ; Lonsdale et Klitgord, 1978 ; Pennington, 1981 ; Lonsdale, 2005). La vitesse de convergence est estimée entre 55 et 60 mm/an (Trenkamp *et al.*, 2002 ; Nocquet *et al.*, 2014) avec une orientation N83°E (Kendrick *et al.*, 2003).

L'inclinaison de la plaque subduite varie le long de la marge équatorienne (Gutscher *et al.*, 1999 ; Guillier *et al.*, 2001 ; Yepes *et al.*, 2016). L'étude récente de Yepes *et al.* (2016) image la position du slab sous le continent grâce à la localisation des séismes. Le pendage de la plaque subduite est maximum au niveau de l'Equateur central (latitudes 2-3°S) et diminue vers le nord et le sud, donnant une forme de "V" à la plaque du Nord au Sud (cf figure 18). La profondeur de la surface du slab varie de plusieurs dizaines de kilomètres à une longitude donnée. Cette courbure du panneau plongeant induit également une variation de l'épaisseur de la colonne mantellique le long de l'arc.

La plaque subduite est fléchie du fait de l'obliquité de la convergence, liée à la forme de la marge continentale mais également du fait de la présence de la ride de Carnégie et de la zone de fracture de Grijalva (Yepes *et al.*, 2016).

2.2 Caractéristiques de la plaque subduite

La plaque Nazca au niveau de l'arc équatorien présente plusieurs complexités en termes d'âge, de composition du matériel subduit et de morphologie.



Figure 18 : Surface hypothétique de la plaque subduite sous l'arc équatorien. La géométrie de la marge force le slab à se courber. La position actuelle de la zone de fracture de Grijalva coincide avec un point d'inflexion de la fosse (ligne rouge). La grille est ajoutée pour aider la visualisation des angles. L'échelle de couleurs permet de visualiser la profondeur de la plaque. La ride de Carnégie ainsi que la zone de fracture de Grijalva sont indiquées et visibles par leur relief sur le plancher océanique. a) Perspective du sud vers le nord. b) Perspective d'ouest en est. La contorsion du slab en profondeur est visible au Sud de la Grijalva. c) Perspective d'est en ouest. Les séismes de profondeur intermédiaire sont reportés. L'absence de sismicité au nord de la Grijalva est expliquée par la jeunesse de la plaque : sa température trop élevée limite la déformation cassante. Figure tirée de Yepes et al. (2016).

Tout d'abord, la ride de Carnégie résulte de l'activité magmatique du point chaud des Galápagos. Elle constitue un plateau océanique d'environ 200 km de largeur et 2 km de hauteur entrant en subduction au niveau de la marge équatorienne entre les latitudes 1°N et 2,5°S (cf figure 18). L'épaisseur de la croûte océanique de la Carnégie varie entre 14 et 19 km selon les estimations (Sallarès et Charvis, 2003 ; Graindorge et al., 2004). La croûte océanique de la plaque Nazca est donc plus épaisse d'environ 10 km au niveau de la ride de Carnégie. Les effets de la subduction de ce plateau sont encore débattus (pour une revue de cette problématique, voir Michaud et al., 2009) tout comme l'âge de l'entrée en collision de la ride avec la marge sud-Américaine qui varie de 1-3 Ma (Lonsdale et Klitgord, 1978; Cantalamessa et Di Celma, 2004; Pedoja et al., 2006; Witt et al., 2006) à 8 Ma (Daly, 1989; Gutscher et al., 1999) et même jusqu'à 15 Ma (Spikings et al., 2001, 2010). La ride de Carnégie est souvent invoquée comme une structure géologique majeure ayant une influence sur de nombreux paramètres (Michaud et al., 2009). Il semble en effet que la subduction de la ride de Carnégie induit un couplage important entre les plaques Nazca et Sud-Américaine (Nocquet et al., 2014; Yepes et al., 2016), limitant le nombre de séismes en profondeur et rendant difficile la localisation précise du slab. D'autre part, l'influence de la ride de Carnégie, amenée en profondeur, sur la composition géochimique des fluides de subduction est débattue (Bourdon et al., 2003 ; Samaniego et al., 2005; Hidalgo et al., 2007; Samaniego et al., 2010).

La zone de fracture de Grijalva constitue un escarpement de 500 m et sépare des planchers océaniques d'âges différents (Lonsdale et Klitgord, 1978 ; Lonsdale, 2005) :

- au nord de la Grijalva, les anomalies magnétiques sont quasiment perpendiculaires à la fosse. L'âge de la plaque subduite diminue vers le nord, de 22 Ma au niveau de la Grijalva jusqu'à une quinzaine de Ma à la frontière nord de l'Equateur. L'âge de la ride de Carnégie est estimé entre 10 et 15 Ma au niveau de la fosse et surmonte un plancher océanique d'âge variable (Sallarès et Charvis, 2003 ; Lonsdale, 2005) ;
- au sud de la Grijalva, les anomalies magnétiques sont inclinées d'environ 45° par rapport à la fosse. L'âge du plancher océanique à l'entrée en subduction est supérieur à 30 Ma.

La différence d'âge entre ces lithosphères océaniques pourrait impliquer une différence de température et de densité qui semble jouer un rôle sur leur comportement mécanique (cf chapitre IV).

3. Caractéristiques actuelles de l'arc équatorien

3.1 Géomorphologie de l'Équateur et distribution du volcanisme

Le pays est segmenté en plusieurs parties : la plaine côtière, les Andes et la zone sub-Andine (ou la plaine Amazonienne). Les Andes équatoriennes sont un segment de 650 km de long et 150 km de large dans la grande chaîne des Andes Sud-Américaines (plus de 8000 km) (Hall *et al.*, 2008). En Equateur, la morphologie de la chaîne est particulière. En effet, aux environs de la frontière avec la Colombie, l'arc se sépare en deux cordillères qui se rejoignent de nouveau au Sud de l'Equateur. Ces deux cordillères, dont l'altitude moyenne est de 3500-4000 m, sont appelées Cordillère Occidentale et Cordillère Orientale. Elles sont séparées par une dépression nommée la Vallée Interandine. Cette vallée s'étend sur une longueur de 300 km et une largeur de 20-30 km ; son altitude varie entre 2000 et 3000 m (Hall *et al.*, 2008).

A l'heure actuelle, 84 édifices volcaniques d'âge Plio-Quaternaire ont été identifiés en Equateur dont 8 sont actifs (i.e. dernière éruption < 500 ans) selon l'Institut Géophysique de l'Ecole Polytechnique Nationale d'Equateur. Le volcanisme est distribué le long des Cordillères, dans la Vallée Interandine et au pied des Andes, dans la plaine Amazonienne.

3.2 Croûte continentale

L'histoire géologique du continent Sud-Américain est complexe depuis la rupture du continent Rodinia au Paleozoique (Ramos, 2009). Elle est rythmée par des épisodes d'accrétion et de subduction. Actuellement, la croûte continentale a une épaisseur estimée entre 50 et 60 km

sous les Andes et de 30-40 km au niveau de la zone sub-Andine (Feininger et Seguin, 1983 ; Prevot *et al.*, 1996 ; Guillier *et al.*, 2001 ; Araujo, 2017).



Figure 19 : Coupe simplifiée de la croûte équatorienne. La croûte est estimée légèrement plus épaisse aujourd'hui (voir le texte). Figure tirée de Jaillard et al. (2002).

Les terrains les plus anciens sont trouvés à l'est du pays, au niveau de la zone sub-Andine. Le socle pré-Cambrien (craton Guyanais) est recouvert par des séries sédimentaires du Mésozoique et du Cénozoique, interstratifiées avec des batholithes granitiques d'âge Jurassique (Tschopp, 1953 ; Feininger et Seguin, 1983 ; Litherland *et al.*, 1994) (cf figure 19). La Cordillère Orientale repose sur des terrains métamorphiques divers, océaniques et continentaux, d'âges Paléozoique et Mésozoique (Feininger, 1982 ; Aspden et Litherland, 1992 ; Litherland *et al.*, 1994). La vallée Interandine s'est formée à partir du Miocène (Baldock, 1985 ; Lavenu *et al.*, 1992) par extension de la Cordillère Orientale, elle est depuis un bassin sédimentaire majeur. Enfin, une zone de fracture majeure sépare ces terrains du soubassement de la Cordillère Occidentale, composé de terrains océaniques accrétés à la fin du Crétacé et au Paléogène (Feininger et Seguin, 1983 ; Jaillard *et al.*, 1997 ; Hughes et Pilatasig, 2002 ; Mamberti *et al.*, 2003 ; Luzieux *et al.*, 2006). Le magmatisme post-Oligocène recoupe la majorité de ces terrains (Lavenu *et al.*, 1992).

La géochimie de la croûte continentale équatorienne est très variable du fait de la grande

diversité des lithologies présentes (Litherland *et al.*, 1994 ; Reynaud *et al.*, 1999 ; Mamberti *et al.*, 2003 ; Chiaradia *et al.*, 2004b). Ainsi, l'assimilation crustale des magmas dans l'arc équatorien est spécifique à l'emplacement du volcanisme.

4. Géochimie du magmatisme en Équateur et problématiques spécifiques

Depuis les années 1980, de nombreuses études géochimiques ont documenté les édifices volcaniques et identifié les variations des signatures géochimiques des magmas dans le temps et dans l'espace (pour plus de détails, voir le chapitre IV).

La plus grande controverse sur la genèse des laves en Équateur est certainement l'identification du processus à l'origine des signatures dites "adakitiques". En effet, ces signatures particulières sont attribuées soit au métasomatisme du manteau par des liquides silicatés provenant du slab (Bourdon *et al.*, 2003 ; Samaniego *et al.*, 2005 ; Hidalgo *et al.*, 2007 ; Robin *et al.*, 2009 ; Samaniego *et al.*, 2010 ; Martin *et al.*, 2014), soit à l'évolution de magmas basaltiques en base de croûte, par cristallisation fractionnée de grenat (Bryant *et al.*, 2006 ; Chiaradia *et al.*, 2009 ; Chiaradia, 2015) ou par fusion et/ou assimilation crustale (Monzier *et al.*, 1997 ; Garrison et Davidson, 2003 ; Garrison *et al.*, 2006). Le géotherme suggéré par Syracuse *et al.* (2010) permet la fusion partielle du slab en Equateur. Parallèlement, l'épaisseur de la croûte équatorienne permet la stabilisation du grenat. Il reste donc intéressant de différencier l'apport de ces processus non mutuellement exclusifs à la géochimie des magmas équatoriens.

La géométrie particulière de la plaque plongeante suggère que les contributions relatives du manteau et de la plaque plongeante varient dans toutes les dimensions de l'espace (à travers et le long de l'arc) alors que la contribution de la croûte continentale varie certainement de façon significative à travers l'arc, du fait de la maturité croissante des terrains du front volcanique vers l'arrière-arc. Cependant, une étude régionale prend difficilement en compte la dimension

temporelle alors qu'il est montré que les signatures évoluent au cours du temps dans certains volcans équatoriens (Samaniego *et al.*, 2005 ; Hidalgo *et al.*, 2007 ; Chiaradia *et al.*, 2009 ; Samaniego *et al.*, 2010).

Chapitre III

Techniques analytiques

L'approche méthodologique de cette thèse est centrée sur l'analyse géochimique par voie humide, qui consiste à mettre en solution des échantillons. Les analyses se sont articulées autour de deux types d'échantillons : l'analyse de "roches totales" et l'analyse de minéraux séparés.

L'analyse en roche totale (concentrations en éléments majeurs et traces, compositions isotopiques du Sr, du Nd et du Pb) s'effectue sur des poudres de roches silicatées très finement broyées. Deux groupes d'échantillons ont été analysés en suivant différents protocoles : les roches récoltées durant la mission d'échantillonnage d'octobre 2014 (cf Annexe A) et les poudres issues de la collaboration de longue date entre l'IRD-LMV et l'IG-EPN (Institut Géophysique – Ecole Polytechnique Nationale de Quito). Les roches provenant de la mission de terrain ont toutes été analysées au Laboratoire Magmas et Volcans (LMV, Clermont-Ferrand, France) tandis que les poudres de la collection IRD ont été analysées au Laboratoire Domaines Océaniques, Université de Bretagne Occidentale (Brest, France) pour les éléments majeurs et traces et au LMV pour les isotopes.

L'analyse sur minéraux s'effectue sur minéraux séparés depuis des fractions tamisées. Les minéraux sont sélectionnés minutieusement sous la loupe binoculaire. La taille des minéraux permet le développement d'un protocole d'analyse sur grain seul dans un premier temps. Un protocole légèrement différent est appliqué pour des analyses sur lots d'olivines, avec l'ajout d'une étape préliminaire permettant l'optimisation des quantités attaquées. Ces protocoles ont en commun l'analyse des teneurs en éléments majeurs, traces et isotopes sur une même dissolution.

L'essentiel des protocoles analytiques sur roche totale et le détail des échantillons analysés sont disponibles en Annexes A et B, et les données sont disponibles dans les données supplémentaires de l'article présenté au chapitre IV. Ce chapitre se concentre sur le développement de l'analyse isotopique précise des faibles quantités d'éléments (Pb, Sr) extraits des minéraux.

Organisation du chapitre

1.	Le cl	Le challenge analytique de l'analyse isotopique du Pb dans les minéraux 6			
2.	Bref historique des analyses isotopiques en Pb				
	2.1	Pollution atmosphérique au Pb	70		
	2.2	Historique récent de la spectrométrie de masse : le cas des isotopes du Pb .	71		
	2.3	L'analyse de nano-quantités	75		
3.	Comparaison des divers protocoles de purification du Pb et d'analyse : choix de				
	la str	atégie d'analyse	78		
	3.1	Equilibre entre quantité analysée et précision de la mesure	78		
	3.2	Les différentes techniques de purification du Pb	80		
4.	L'ana	alyse géochimique des minéraux par voie humide	83		
	4.1	Quelques détails sur les conditions de préparation chimique	84		
	4.2	Préparation des échantillons pour l'analyse mono-grain	84		
	4.3	Analyses des éléments majeurs et traces	87		
	4.4	Analyse des isotopes du Pb	89		
	4.5	Analyse des isotopes du Sr	94		
	4.6	Analyse des leachates	95		
	4.7	Analyse des lots d'olivines	96		
	4.8	Blancs de chimie	97		
5.	Amé	liorations possibles du protocole d'analyse sur minéraux	99		

1. Le challenge analytique de l'analyse isotopique du Pb dans les minéraux

Le choix d'un protocole analytique est entièrement dépendant de la quantité d'échantillon disponible, de sa nature et de sa concentration en l'élément analysé. Notre étude visant la détermination de l'évolution géochimique des magmas de la source à l'éruption, le plus large panel de minéraux est visé.

La première contrainte est donc la taille des minéraux disponibles : dans le cadre de cette thèse, les minéraux les plus gros mesurent 1,3 mm sur le grand axe, la plupart ont une taille sub-millimétrique. Les roches volcaniques d'arc contiennent en effet rarement des minéraux millimétriques. Le Pb étant un élément incompatible, il est très faiblement concentré dans les minéraux et particulièrement dans les minéraux cristallisés précocement. Les amphiboles et les pyroxènes que nous avons analysés ont des concentrations généralement entre 0,1 et 1,3 ppm. La difficulté de l'analyse isotopique du Pb dans ce cas est la faible quantité de Pb obtenu (de l'ordre du ng) pour des minéraux de cette taille.

Les avantages et inconvénients des techniques in-situ et par voie humide ont été comparés et sont évoqués plus tard (cf section 2.3.3). Il a été choisi de dissoudre complètement les minéraux pour obtenir une analyse précise en éléments traces et en isotopes, représentant exactement le même objet (non pas une fraction du minéral en in-situ par rapport à la totalité de celui-ci en isotopes), au détriment de la précision d'analyse sur les éléments majeurs et de la résolution spatiale.

2. Bref historique des analyses isotopiques en Pb

Les dernières décennies ont donné lieu à des progrès spectaculaires dans la performance des instruments de mesure, et particulièrement des spectromètres de masse. En repoussant les limites de l'analytique, les possibilités scientifiques s'élargissent : il est possible d'analyser des quantités de plus en plus petites avec de plus en plus de précision et de justesse. Les analyses effectuées pendant cette thèse sont le fruit de ce développement analytique mais ont également bénéficié de la réduction spectaculaire des teneurs en Pb de l'atmosphère.

2.1 Pollution atmosphérique au Pb

Dans les années 1970, les rejets de plomb par les carburants automobiles étaient de 380 000 tonnes par an. Au milieu des années 80, l'Europe est le premier émetteur de Pb atmosphérique, loin devant les Etats-Unis qui ont interdit l'ajout de Pb dans les carburants en 1975. Les préoccupations environnementales quant à la pollution par l'essence amènent différents pays d'Europe à interdire l'ajout de Pb dans les carburants au cours des années 1990 puis par une directive européenne en 1998. En France, la commercialisation de l'essence sans plomb commence en 1990 et plus aucune essence contenant du Pb n'est commercialisée sur le territoire métropolitain depuis le 2 janvier 2000 (Miquel, 2001, pour toutes les informations ci-dessus). Avant la généralisation des politiques anti-pollution, plus de 60% du Pb anthropogène dans l'atmosphère provenait des additifs mis dans les carburants automobiles (Pacyna, 1984; Pacyna *et al.*, 1984).

Les études de Migon *et al.* (2008) et Heimbürger *et al.* (2010), qui ont mesuré la teneur en Pb d'aérosols du Cap Ferrat (près de Nice, France) entre 1986 et 2008, montrent clairement la diminution drastique de la concentration en Pb de l'atmosphère depuis le début des années 2000. Entre 1986 et 1993, la teneur en Pb de l'atmosphère était constante autour d'une moyenne de 30 ng.m⁻³. A partir du milieu des années 90, cette teneur baisse pour atteindre 3.33 ng.m⁻³ en 2008. Les concentrations en Pb de l'atmosphère ont donc diminué de 90% entre 1986 et 2008.

Ce changement majeur de la composition de l'atmosphère en Pb a amené les blancs de chimie à diminuer considérablement. En effet, les quantités de Pb introduites lors de la

séparation chimique du Pb dans les années 90 étaient typiquement dans la gamme de 200-600 pg (e.g. Hamelin et Allègre, 1988 ; Chauvel *et al.*, 1997) alors que la majorité des blancs obtenus lors de cette thèse sont inférieurs à 10 pg. Il a aussi ouvert la porte à de nouveau objets d'études avec par exemple, le retour d'un signal de Pb naturel dans les océans (Bridgestock *et al.*, 2016).

2.2 Historique récent de la spectrométrie de masse : le cas des isotopes du Pb

Parallèlement à l'épuration de l'atmosphère en Pb, la spectrométrie de masse connait 3 générations de spectromètres dans les trois dernières décennies, qui permettent l'analyse des rapports isotopiques en Pb sur des quantités de plus en plus faibles mais aussi à de biens meilleures précisions, autorisant ainsi l'observation de variations isotopiques comprises dans l'erreur analytique auparavant.

2.2.1 Les différentes générations de spectromètres de masses

J.J. Thompson est le premier physicien à séparer des isotopes lorsqu'il mesure la déflexion d'un faisceau de Néon et repère deux traces sur sa plaque photographique indiquant la séparation du ²⁰Ne et du ²²Ne par les champs magnétiques et électriques (Thomson, 1913). Dans sa suite, de nombreux scientifiques (Aston, Dempster, Herzog, Nier...) développent le spectromètre de masse en développant les diverses parties de l'instrument : l'ionisation de l'échantillon, les secteurs électriques et magnétiques, les collecteurs, etc... (Platzner *et al.*, 1997). La première mesure des rapports isotopiques du Pb a été accomplie par Nier grâce à son spectromètre de masse à secteur magnétique, qui fut le premier spectromètre entièrement dédicacé à la mesure de rapports isotopiques (Nier, 1940).

Dans les années 1950 et 1960, des spectromètres à source solide (TIMS) expérimentaux (modèles uniques) sont utilisés pour estimer l'âge de la terre (Patterson *et al.*, 1955) et explorer

les variations isotopiques de Pb dans les réservoirs terrestres (e.g. Gast *et al.*, 1964). À la fin des années 1960, les missions lunaires stimulent le développement de spectromètres de masse modernes (Lunatic I par G.J. Wasserburg en 1970, Wasserburg, 2003).

Au début des années 1970, la jeune firme CAMECA commercialise un spectromètre à simple collection (TSN 206S) qui permet d'atteindre des précisions de l'ordre de 1000 ppm sur les rapports ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb (Vidal et Clauer, 1981). Au début des années 1980, deux entreprises : Vacuum Generators en Angleterre et Finnigan MAT en Allemagne, lancent la production de spectromètres développés pour l'analyse automatique d'un grand nombre d'échantillons. Ils possèdent des aimants focalisant deux fois mieux les ions que leurs prédécesseurs, des cages faraday ajustables permettant la mesure simultanée de plusieurs isotopes, et des systèmes de pompages avancés. Si ces spectromètres multicollecteurs permettent de mesurer très précisément les isotopes radiogéniques du Sr et Nd, via la normalisation à un rapport d'isotopes stables mesurés simultanément, la précision des mesures isotopiques de Pb plafonne à 1000 ppm en raison de la normalisation externe du rapport isotopique.

La seconde génération de spectromètre de masse voit la naissance d'un nouveau système d'introduction : l'ionisation par plasma. Ces spectromètres de masse mutli-collecteur avec plasma à couplage inductif (MC-ICP-MS) sont commercialisés sous le nom de VG Plasma 54 par VG Elemental en 1992. Les premières mesures isotopiques du Pb sur cet instrument sont effectuées par Walder et Furuta (1993) sur des aérosols et sédiments avec des précisions jusqu'à 330 ppm (2σ) sur le rapport ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb pour une solution de 45 ppb. L'amélioration drastique de la précision d'analyse est obtenue par l'ajout d'un traceur isotopique de Tl qui permet de corriger le fractionnement isotopique du Pb pendant la mesure. Plus tard, White *et al.* (2000) comparent les performances du TIMS et du MC-ICP-MS pour l'analyse du Pb. Les corrections appliquées sur les mesures du MC-ICP-MS (notamment celle du fractionnement de masse) améliorent nettement la précision des mesures et leur reproductibilité. Ils concluent que les écart-types sont baissés de 2 à 4 fois pour le rapport ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb par rapport au TIMS, sur des

échantillons naturels comme sur les standards (NBS 981). Les écart-types sur la mesure du rapport ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ des standards NBS varient de 118 ppm (2 σ) pour la session la plus stable au MC-ICP-MS (solution à 150 ppb) à 540 ppm (2 σ) lors de leur session TIMS.

Enfin la dernière génération de spectromètre de masse apparaît aux alentours des années 2010 avec les Nu-plasma II (Nu-instruments) et le Neptune Plus (Thermo-Fisher). Les améliorations majeures apportées sur cet instrument sont un pompage à haut débit (100 versus 30 m³/h) à l'interface et un nouveau cône d'échantillonnage pour améliorer la sensibilité. La nouvelle configuration pompe/cône augmente d'un ordre de grandeur la sensibilité, qui atteint 2,5 V/ppb (somme des intensités sur les 4 isotopes du Pb) lorsque l'échantillon est introduit via un système de désolvatation de type aridus.

2.2.2 Isotopes du Pb et corrections

Un des principaux freins à la précision des mesures isotopiques en Pb est l'absence d'un couple d'isotopes stables pour le Pb permettant de corriger le fractionnement de masse pendant l'analyse. Lors des premières mesures sur TIMS, la calibration du fractionnement de masse était externe, en considérant la moyenne des fractionnements mesurés sur les standards comme représentatifs des fractionnements ayant lieu pendant la mesure des échantillons (communément appelée correction "f = c", i.e. f le fractionnement de masse est égal à une constante c). Cette méthode était la principale jusqu'au début des années 2000 et a pour précision environ 0,1 % (2σ) (Gulson *et al.*, 1984 ; Pomiès *et al.*, 1998 ; Taylor *et al.*, 2015). Diverses techniques de spikes ont été testées pour palier à cette lacune et mieux contrôler et corriger le fractionnement de masse instrumental. Le second frein à la précision des mesures des rapports isotopiques du Pb est la faible abondance (i.e. 1,4 %) de l'unique isotope stable du Pb : le ²⁰⁴Pb.

Les premières techniques de spike au Pb ont été développées par Compston et Oversby (1969) et Gale (1970) suite aux calculs de Dodson (1963) montrant que le fractionnement de masse pouvait être corrigé grâce à un "double spike". La technique consiste en l'ajout à l'échantillon d'une solution contenant deux isotopes : les isotopes 207 et 204 du Pb ; le rapport isotopique ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb du double-spike étant connu. Lors de l'analyse, deux mesures sont nécessaires : celle de l'échantillon "spiké" (dilution isotopique) et celle de l'échantillon pur (composition isotopique). La dilution isotopique permet de calculer avec précision la quantité de Pb analysé ainsi que le fractionnement de masse durant l'analyse tandis que la seconde mesure donne la composition isotopique de l'échantillon, qui peut être corrigée grâce à la première. Cette technique a longtemps été emprise d'une erreur significative liée à la teneur du blanc analytique, qui agit comme un deuxième spike.

A plusieurs reprises, la technique des poly spikes au Pb a été re-considérée sur TIMS et sur MC-ICP-MS (Hamelin *et al.*, 1985 ; Woodhead *et al.*, 1995 ; Galer, 1999 ; Thirlwall, 2000, 2002). Walder et Furuta (1993) ont proposé une technique basée sur l'ajout d'un standard de Tl (masses 205 et 203), évitant l'ajout d'isotopes de Pb et la nécessité de deux mesures. Le fractionnement de masse calculé sur les isotopes du Tl est ensuite appliqué aux isotopes du Pb. La principale critique concernant cette technique porte sur le fait que le fractionnement entre les masses est calculé avec un élément chimique, le Thallium, différent du Plomb. Il est possible que le fractionnement entre deux masses soit aussi dépendant de la nature de l'élément chimique. White *et al.* (2000) ont montré que ces fractionnements étaient en effet différents mais très proche ($f_{Pb} = 0.9746 f_{Tl}$). Todt *et al.* (1996) ont trouvé un moyen de parer à ce biais en fabriquant un spike avec des isotopes artificiels du Pb (masses 205 et 202). Enfin, Galer (1999) a calculé les propagations d'erreurs pour diverses compositions de spikes et rapports de teneur en spike/échantillon. Il a conclu que le choix de l'espace isotopique dans laquelle les équations sont résolues est crucial et que le spike optimal est composé des isotopes ²⁰⁷Pb:²⁰⁴Pb:²⁰⁶Pb dans les proportions 5:5:1.

Selon l'article de synthèse de Taylor *et al.* (2015), la correction à l'aide d'un spike augmente d'un ordre de grandeur la précision des mesures. Cependant, la correction au Tl est 2 à 3 fois moins précise que la correction grâce au double-spike au MC-ICP-MS.

2.3 L'analyse de nano-quantités

Les progrès des techniques analytiques ayant ouvert de nouvelles perspectives, les analyses sur des quantités de l'ordre du nano-gramme de Pb se sont développées.

2.3.1 Les premiers développements

Dans les premières communautés de scientifiques ayant travaillé sur les isotopes du Pb en très petite quantité (nanométrique, sub-nanométrique) se trouve les glaciologues. Rosman *et al.* publient en 1993 les rapports isotopiques ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb de neiges groenlandaises ayant des concentrations en Pb de 25 à 71 pg.g $^{-1}$. L'échantillon est chargé sans purification préalable du Pb, et la masse de Pb analysée est d'environ 100 pg. Avec une correction externe du fractionnement de masse, ils obtiennent une précision de 4000 ppm. De nombreux efforts sont faits pour optimiser la pureté de l'échantillon et les blancs. Chisholm et al. (1995) documentent avec précision les sources de contamination possibles à tous les stades du protocole, de l'échantillonnage à l'analyse. Ils réussissent à obtenir des blancs analytiques de 1,4 pg et mesurent des rapports isotopiques sur des quantités jusqu'à 20 pg, avec une précision de 2000 ppm pour le rapport ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb et de 4000 ppm pour le rapport ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. Les procédures de séparation chimique augmentent significativement le blanc (10 pg), empêchant l'analyse des plus petits échantillons. En 2000, Rosman et al. mesurent les rapports isotopiques du Pb dans des glaces du Mont Blanc, un peu plus concentrées en Pb. La précision analytique sur les rapports ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb et ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb est équivalente à celle de Chisholm *et al.* (1995). Dans les deux études, une correction de blanc est effectuée mais celui-ci ne dépasse pas 4 % du budget total en Pb (Pb < 0,3 pg). Dans la continuité de ces développements, Vallelonga et al. (2002) atteignent des blancs de 0,09 pg et analysent des échantillons de glace contenant moins de 1 pg de Pb.

Le Pb est un élément volatil, relativement enrichi dans l'atmosphère par rapport aux silicates. L'absence de purification chimique du Pb avant chargement sur filament est permise

par le rapport élevé Pb/Si, limitant grandement les effets de matrice lors de l'évaporation. Une telle procédure serait impossible sur un échantillon de roche.

Récemment, la communauté travaillant sur le manteau a réalisé des analyses isotopiques de Pb sur des grains de sulfures micrométriques extraits de péridotites et ne contenant que quelques ppm de Pb. Dans ces travaux, la correction du blanc de chimie est un paramètre critique (4-17 % dans l'étude de Burton *et al.* (2012) et 2-69 % a dans l'étude de Warren et Shirey (2012) qui couple la chimie de Pb à celle de Os.

2.3.2 Les analyses in-situ

Parallèlement au développement des analyses de Pb dans les glaces au TIMS, les analyses in-situ se développent pour, cette fois, analyser du Pb à faible résolution spatiale. Les principales techniques in-situ sont le LA-ICP-MS et la SIMS. Walder *et al.* (1993) mesurent les premiers les isotopes du Pb en couplant un laser avec un MC-ICP-MS (LA-ICP-MS pour Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry), avec une précision de 1900 ppm pour le rapport $^{206}Pb/^{204}Pb$ dans un standard NIST 610 (426 ppm de Pb). Durant la même décennie, Saal *et al.* (1998) réalisent les premières analyses isotopiques de Pb sur sonde ionique (SIMS) en mono-collection. Ils mesurent les compositions isotopiques du Pb d'inclusions magmatiques avec une résolution spatiale de 20 à 30 µm pour un matériel contenant environ 3 ppm de Pb. Ils obtiennent une erreur interne variant entre 0,2 % et 1,2 % (sur les rapports $^{208}Pb/^{206}Pb$ et $^{207}Pb/^{206}Pb$), variant en fonction de l'intensité du signal. Ils effectuent également quelques mesures de l'isotope ^{204}Pb quand le signal sur le ^{208}Pb est supérieur à 2000 coups. Pour ce signal, l'erreur interne sur le rapport $^{206}Pb/^{204}Pb$ est de 1,6 %. La reproductibilité externe n'est pas indiquée dans cette étude.

En mono-collection, les reproductibilités externes restent dans cet ordre de grandeur (au mieux 0,5 % sur le rapport 207 Pb/ 206 Pb, Yurimoto *et al.*, 2004 ; Saal *et al.*, 2005). Un progrès net est apporté par la multi-collection sur SIMS. Les premières analyses sont faites par Kobayashi *et al.* (2004) sans amélioration de la précision analytique. Cependant, les mesures de Rose-Koga

et al. (2012) montrent une amélioration de 40 % de la précision analytique (reproductibilité externe - 2σ - de 0,3 % pour le rapport ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, sur un standard contenant 20 ppm de Pb).

Mathez et Waight (2003) adaptent le protocole d'analyse isotopique de grains pour la datation Pb-Pb aux mesures sur plagioclases et sulfures au LA-ICP-MS. Le diamètre d'ablation est de 200 µm mais ils n'obtiennent pas de signal significatif sur le ²⁰⁴Pb pour les plagioclases, qui contiennent quelques ppm de Pb. L'erreur analytique estimée (2σ) pour les mesures sur feldspaths est de 0,3 % sur le rapport ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb. Elle est du même ordre de grandeur pour des échantillons de concentration comparable dans d'autres études (Paul *et al.*, 2005, 2011 ; Gagnevin *et al.*, 2005).

Les analyses sur petites quantités se développent notamment pour la mesure des isotopes du Sr. Suite aux expériences de Walder *et al.* (1993), Christensen *et al.* (1995) sont les premiers à mesurer les isotopes du Sr dans des feldspaths contenant environ 2000 ppm de Sr, en complant un laser avec un MC-ICP-MS, avec une précision de 40 ppm. L'écart de précision analytique entre les systèmes isotopiques stimule le développement des techniques d'analyse in-situ du Sr plutôt que celles du Pb (Davidson *et al.*, 1998 ; Müller *et al.*, 2000, 2002 ; Ramos *et al.*, 2004 ; Charlier *et al.*, 2006). La technique du micro-drilling est utilisée pour d'autres systèmes isotopiques (cf article de synthèse de Neal *et al.* (1995) / O et C : Dettman et Lohmann (1993) / Sr : Davidson (1997) ; Knesel *et al.* (1999) ; Tepley *et al.* (1999) ; Waight *et al.* (2000) ; Siebel *et al.* (2005)) mais pas encore pour le Pb.

2.3.3 Bref résumé des techniques actuelles d'analyse du Pb en petite quantité

Aujourd'hui, différentes techniques sont utilisées pour mesurer les compositions isotopiques de petits échantillons : LA-ICP-MS et SIMS pour l'in-situ et MC-ICP-MS et TIMS pour le bulk.

La SIMS et le LA-ICP-MS ont le même rendement ionique mais une résolution spatiale différente. Les faisceaux sont d'environ 20-30 µm pour les analyses à la sonde ionique (non destructeur) alors que le faisceau laser peut varier de 5 à 300 µm. Cependant, dans le cas

d'échantillon peu concentrés en Pb, il est impossible d'obtenir un signal pour l'isotope 204 Pb. Dans les meilleurs cas, l'erreur analytique (2 σ) est d'environ 0,3 % sur le rapport 207 Pb/ 206 Pb.

Sur très petits échantillons (contenant de l'ordre de 0,1 à 1 ng de Pb), les meilleures précisions d'analyse sont obtenues quand l'échantillon est purifié et chargé sur TIMS ou analysé au MC-ICP-MS. Pour des chargements de 2 ng de standards au TIMS, Wilson *et al.* (2017) obtiennent des précisions (2σ) de 490 ppm sur le rapport ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb avec une correction en double spike 207-204, dans le même ordre de grandeur que Fukami *et al.* (2017) qui obtiennent une reproductibilité de 585 ppm pour des chargements de 0,5 ng.

3. Comparaison des divers protocoles de purification du Pb et d'analyse : choix de la stratégie d'analyse

3.1 Equilibre entre quantité analysée et précision de la mesure

Le choix entre ces différentes techniques dépend du compromis fait entre plusieurs paramètres :

- la résolution spatiale
- la précision de l'analyse
- les interférences et les effets de fractionnement de masse

Le choix de la technique dépend donc à la fois de la concentration de l'échantillon et de la quantité disponible mais aussi de la résolution isotopique nécessaire pour étudier le système choisi. Les contraintes analytiques en termes d'interférences et de fractionnement de masse doivent également être considérées avec précaution en fonction des systèmes isotopiques choisis (par exemple, interférence sur la masse 204 du Pb par le mercure). De plus, certaines techniques (comme l'ablation laser) excluent la possibilité d'analyser sur un même échantillon plusieurs systèmes isotopiques.

Dans notre cas, il est intéressant de comparer le pouvoir de résolution du Pb avec les différentes techniques. Celui-ci correspond à la précision analytique (2σ) divisée par la dispersion des compositions isotopiques. Quand les dispersions du rapport ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb à l'échelle de l'Equateur et des minéraux du volcan Pichincha sont comparées aux précisions sur ce rapport - 3000 ppm pour les méthodes in situ et 66 ppm par MC-ICPMS (valeur de Taylor *et al.*, 2015, sur le Neptune) – on obtient des pouvoirs de résolutions des variations isotopiques 45 fois plus élevés avec le Neptune qu'avec les méthodes in-situ (cf tableau 1).

Tableau 1 : Comparaison des pouvoirs de résolution des méthodes de mesure des isotopes du Pb (in-situ et par dissolution et analyse au Neptune Plus)

	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	Coefficient de	Méthode	Précision	Pouvoir de
	le plus bas	le plus élevé	variation (%)	Wiethode	analytique (2σ)	résolution (%)
				In situ	0,3%	9,06
Équateur	0,8143	0,8417	3,31			
				Neptune +	0,0066%	0,20
				In situ	0,3%	25,47
Minéraux	0,8195	0,8292	1,18			
				Neptune +	0,0066%	0,56

Dans le cas d'une étude du Pichincha par exemple, la variabilité isotopique des minéraux correspond à 25 % de l'erreur analytique avec une méthode in-situ. Ainsi, observer des variations fines à l'échelle du système magmatique du Pichincha est difficle en adoptant une méthode d'analyse in-situ. De plus, les méthodes in-situ proscrivent l'utilisation des rapports isotopiques du Pb normalisés au ²⁰⁴Pb. Pour cette thèse, il a donc été choisi de privilégier la précision au détriment de la résolution spatiale pour pouvoir observer des phénomènes fins.

De plus, les très faibles quantités de Pb à manipuler (parfois inférieures au nanogramme) ont motivé le choix d'une correction du fractionnement de masse à l'aide d'un standard de Tl afin d'éviter de devoir effectuer 2 mesures d'un même échantillon et de perdre en intensité du signal comme ce serait le cas avec un spike au Pb.

3.2 Les différentes techniques de purification du Pb

3.2.1 Chimies sur résines anioniques

La résine anionique communément utilisée pour la séparation du Pb est l'AG1-X8. Manhes *et al.* sont parmi les premiers à proposer des protocoles pour isoler le Pb, avec un chargement sur cette résine en HBr 0,5N et une élution avec de l'eau en 1978 ou avec de l'HCl en 1984. Cependant, ces protocoles ne permettent pas de séparer le Bi et le Pb. Lugmair et Galer (1992) proposent une autre version de la séparation. Ils argumentent une meilleure purification du Pb en utilisant des solutions hybrides HNO₃-HBr (Strelow, 1978). Ils font varier les concentrations des deux acides et procèdent au chargement, au lavage et à l'élution avec ces diverses solutions. Vlastélic *et al.* (2013) reprennent ce protocole et le re-calibre pour éviter tout fractionnement de masse lors de la récupération du Pb. Les blancs obtenus varient entre 7 et 13 pg.

3.2.2 Chimies sur résines spécifiques

Les résines spécifiques sont des résines cationiques spécialement conçues pour séparer un élément en particulier. Divers protocoles ont été proposés pour isoler le Pb grâce aux résines Sr-spec et Pb-spec. La difficulté de séparer le Pb de certaines matrices difficiles (comme les alliages métalliques) avec les résines anioniques a abouti à la fabrication de la résine Pb-Spec. Cette résine est une version modifiée de la Sr-spec, ayant une affinité plus grande pour le Pb et permettant une élution plus facile de celui-ci. Différents protocoles ont été testés par Horwitz *et al.* (1994). Ils recommandent, dans le cas d'échantillons géologiques peu concentrés en Pb, l'utilisation du carbonate d'ammonium pour abaisser les blancs de résine (ou effet mémoire après utilisation) sous 500 pg, même si celui-ci est moins efficace pour éluer le Pb. Cependant Gale (1996) tente de baisser les blancs analytiques, liés à la grande spécificité de la Pb-spec pour l'élément, à l'impureté des solvants utilisés à l'élution et à la présence du Bi dans la fraction éluée, en développant un protocole de séparation du Pb avec la résine Sr-spec. Dans leur suite, Deniel et Pin (2001) proposent un protocole pour séparer à la fois le Sr et le Pb grâce à la résine

Sr-spec. Ils obtiennent des blancs de 150 pg mais déconseillent le recyclage de la résine du fait de son important effet mémoire. Smet *et al.* (2010) proposent une version modifiée de la chimie de Deniel et Pin (2001) et obtiennent des blancs similaires. Nos tests sur colonnes remplies de résine Sr-spec neuve montrent un blanc de chimie reproductible entre 54 et 60 pg (n=3).

3.2.3 Sélection de la chimie HBr-HNO₃ pour la thèse

La chimie sur résine anionique permet d'obtenir les blancs en Pb les plus bas car la résine n'est pas spécifique et ne retient le Pb que sous la forme de complexe anionique avec le Br $(PbBr_3^- \text{ ou } PbBr_4^{2-})$. En l'absence d'HBr, le Pb est très peu retenu sur la résine AG1-X8 $(D_{resine/HCl6N} \sim 2, \text{ contre } 20 \text{ sur la résine Eichrom Pb spec conçue pour moins retenir le}$ Pb que la Sr spec). Un argument fort est lié aux différences de coût : le moindre coût des résines anioniques permet d'utiliser une résine neuve à chaque séparation. Ainsi, la méthode de séparation du Pb utilisée dans cette thèse est celle de Vlastélic *et al.* (2013).

3.2.4 Tests sur les NBS 981 avec les séries de roches totales

Toutes les séries d'échantillons de roches totales effectuées fin 2014-début 2015 ont été accompagnées d'un standard NBS 981 ayant suivi la totalité du protocole analytique.

Le tableau 2 présente toutes les compositions isotopiques trouvées pour les NBS 981 ayant suivi la totalité du protocole chimique. Ces compositions sont normalisées au standard de leur session et ramenées à la valeur du NBS 981 donnée par Todt *et al.* (1996) (206 Pb/ 204 Pb = 16,9356 ; 207 Pb/ 204 Pb = 15,4891 ; 208 Pb/ 204 Pb = 36,7006).

La figure 20 montre les compositions isotopiques des standards NBS 981 passés en chimie en comparaison avec les standards passés durant la même session d'analyse, eux-mêmes normalisés à la valeur de Todt *et al.* (1996). L'erreur indiquée correspond à 2 écart-types calculés sur la répétabilité des standards mesurés lors des sessions d'analyse de janvier 2015 (82 et 84 ppm pour ces sessions). La répétabilité des standards lors de la session de février

Echantillon	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb
NBS981 S1	16,939	15,494	36,716
NBS981 S2	16,934	15,487	36,695
NBS981 S3	16,939	15,494	36,714
NBS981 S4	16,937	15,491	36,706
NBS 981 S5	16,939	15,494	36,715
NBS 981 S6	16,937	15,491	36,707
NBS 981 S7	16,936	15,490	36,704
NBS 981 S8	16,938	15,492	36,710
Moyenne	16,937	15,491	36,708
2 SD	0,0036	0,0048	0,0142
2 SD (ppm)	212	308	388

Tableau 2 : Compositions isotopiques des standards de Pb NBS 981 ayant suivi l'intégralité du protocolechimique. 2 SD correspond à 2 écart-types (Standard Deviation)

2015 était inhabituellement basse (28 ppm) et n'as pas été prise en compte pour dimensionner l'erreur affichée sur la figure.

Il semble que les standards ayant subi des phases d'évaporation et la séparation sur colonne anionique soient légèrement fractionnés par moment. Certains ont des compositions isotopiques comprises dans l'erreur analytique des sessions (4 sur 8) tandis que les autres sont significativement fractionnés vers des rapports plus lourds. En effet, la plupart des standards analysés sont légèrement plus radiogéniques que la valeur supposée du standard ($^{206}Pb/^{204}Pb = 16,9356$; $^{207}Pb/^{204}Pb = 15,4891$). La perte du début de pic lors de l'élution du Pb sur la résine pourrait expliquer ce fractionnement, mais le protocole suivi (Vlastélic *et al.*, 2013) ne devrait pas permettre ce défaut. Il est possible qu'un fractionnement inconnu ait lieu lors d'une phase du protocole ou qu'une compétition entre certains anions et le Pb se passe lors de la séparation.

Quoiqu'il en soit, ces analyses mettent en évidence la présence d'un processus de fractionnement non contraint lors du protocole chimique. Il est probable que les reproductibilités pour les échantillons soient sous-estimées quand uniquement la



Figure 20 : Graphique montrant le fractionnement isotopique du Pb lors du protocole analytique. Les standards "chimie" sont ceux ayant suivi l'intégralité du protocole chimique. Les standards "mesure" résultent de la mesure d'un standard non affecté, servant à calibrer les données lors de la mesure sur le Neptune Plus. L'erreur des sessions d'analyse de janvier 2015 est affichée (cf. texte) sous forme de barre d'erreur de 2 écart-types (2 SD). Une droite de fractionnement de masse est également indiquée.

répétabilité des standards de la session d'analyse sert de référence au calcul de l'écarttype.

4. L'analyse géochimique des minéraux par voie humide

Le protocole développé pour ces analyses est fortement inspiré de celui suivi pour les roches totales (cf annexe B). Quelques adaptations aux analyses sur petites quantités ont été effectuées. Les détails du protocole chimique sont donnés, puis le détail des conditions analytiques et des contraintes d'analyse isotopique sur petites quantités est exposé.
4.1 Quelques détails sur les conditions de préparation chimique

Les échantillons sont tous transformés dans la salle blanche du Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France). La salle blanche est une salle pressurisée (environ 0,100 mbar) dont l'air est filtré. La surpression évite la contamination de la salle par l'atmosphère extérieure. L'extraction et la filtration de l'air de la salle blanche permet d'atteindre une propreté de 50-100 particules/min (mesure ponctuelle des particules X-Y µm, pour référence cette valeur est de 300 000 dans le couloir). Les manipulations de béchers ouverts (mise à part la pesée) sont effectuées sous des hottes où cette concentration de particules est proche de zéro. Toutes les étapes de chauffage (lessivage, attaque, dissolution) utilisent une plaque chauffante placée dans une boite d'évaporation munie d'une extraction.

Les acides utilisés sont des acides commerciaux (Sigma-Aldrich) de grade analytique ; redistillés par Chantal Bosq au Laboratoire Magmas et Volcans. L'eau utilisée est une eau filtrée ultra-pure (appelée Milli-Q ou MQ) de résistivité 18,2 M Ω .cm. Pour nos analyses en micro-quantité, de petites quantités d'acide (HNO₃ et HBr) sont distillées une deuxième fois à l'aide d'un instrument appelé "evapo-clean" (société analab) afin de maximiser leur pureté.

4.2 Préparation des échantillons pour l'analyse mono-grain

Le protocole de préparation des minéraux est résumé figure 21.

4.2.1 Sélection des minéraux

La phase de sélection des minéraux est une des étapes les plus délicates et chronophage car une observation détaillée est nécessaire pour trouver les minéraux les plus propres possibles. En effet, des minéraux tels que l'orthopyroxène ou l'amphibole sont très peu concentrés en incompatibles (teneurs mesurées : 0,1 < Pb < 1,3 ppm) tandis que la matrice des roches dacitiques l'est beaucoup plus (Pb = 5-15 ppm). Ainsi, une faible quantité de matrice attachée au



Figure 21 : Protocole analytique pour les analyses de minéraux.

minéral compromet fortement la représentativité de l'analyse chimique. Un temps conséquent est donc consacré à la sélection des minéraux sous loupe binoculaire et à leur photographie. Pour certains, il est impossible de trouver des minéraux purs, la solution est donc de lessiver le minéral ou de décoller les morceaux de matrice à l'aide d'une aiguille. Dans tous les cas, l'absence de lessivage est préférée car elle change la composition en éléments traces du minéral, mais diminue également la quantité d'élément disponible pour l'analyse isotopique (ce qui est critique dans le cas du plomb).

Une fois sélectionnés, les minéraux sont rincés dans un bécher en polystyrène avec l'eau MQ et passés au bain à ultrasons. L'eau est enlevée grâce à une pipette et le bécher laissé ouvert sous hotte pour un séchage complet. Les minéraux sont ensuite photographiés, numérotés et mis dans des piluliers de 1 mL. Les plus adéquats à l'analyse sont choisis à cette étape.

Ils sont ensuite pesés sur une balance de précision (Mettler Toledo XP6) avec une précision de 0,001 mg pour la majorité (les 2 premières séries avec la balance mettler utilisée pour les pesées de poudre - précision 0,01 mg). Ils sont ensuite rincés avec de l'eau MQ puis séchés à froid sous hotte après pipetage de l'eau.

4.2.2 Préparation chimique

Les minéraux sont ensuite transférés dans des béchers en téflon (savillex). Les séries d'échantillons sont accompagnées d'un blanc "spiké" comme pour les roches totales (NBS 983). S'il n'a pas été possible d'enlever la matrice attachée au cristal, les minéraux suivent la procédure de lessivage. Il s'agit d'une attaque acide relativement légère, qui endommage la partie superficielle du minéral et met en solution la plupart de ses éléments traces. Les minéraux sont en contact avec 3 mL d'HCl 6N et chauffés à 80°C pendant 3h. L'acide est ensuite enlevé à l'aide d'une pipette et les minéraux rincés à l'eau MQ, pipettée à son tour.

La dissolution complète des minéraux est effectuée grâce à une solution de $0,5 \text{ mL d'HNO}_3$ concentré et de 0,5 mL d'HF concentré. Les béchers sont chauffés 48h à 90°C, entrecoupées d'un passage de 20 minutes dans un bain à ultrasons. La solution est ensuite évaporée à 90°C. Une (ou deux) goutte(s) d'HNO₃ concentré est ajoutée aux béchers pour dissoudre les précipités de fluorures, qui est ensuite évaporée à 85° C.

4.3 Analyses des éléments majeurs et traces

Les échantillons sont dissous dans 500 μ L d'HNO₃ 7M (solution pesée). Après dissolution, une aliquote de 50 μ L est prélevée, mise dans un tube en polystyrène et pesée. L'aliquote est ensuite diluée dans un volume donné de solution ICPMS (le plus souvent 3 mL). La composition de cette solution est mesurée avec un ICP-MS (Agilent 7500 CE). Les échantillons sont passés avec deux standards synthétiques : un CMS 1 ppb ou 10 ppb, pour calibrer les concentrations en éléments traces, et un CMS 200 ppb contenant les éléments majeurs suivants : Na, Mg, Al, Ca, Fe. La solution de reprise ainsi que les standards sont mesurés tous les 4 échantillons. Une méthode de mesure a été spécifiquement créée pour l'analyse de ces minéraux dont le déroulement est détaillé tableau 3. Les éléments mesurés sont exposés figure 22, certains sont analysés grâce à la cellule de collision, comme c'est le cas pour les roches totales. Chaque mesure est la moyenne de cinq mesures indépendantes (les réplicas). Pour chaque masse, le pic de signal est scanné et le haut du pic est mesuré sur trois canaux (0,3 sec). Le temps de stabilisation entre le passage d'une méthode à l'autre est de 10 secondes pour le passage en mode He (cellule de collision) et de 30 secondes pour le passage au mode standard. L'acquisition dure au total 268 secondes.

Une série de standard CMS sont passés en fin d'analyse pour vérifier la répétabilité des mesures : l'écart-type est généralement inférieur à 3 % (pour plus de détails, voir Annexe F). L'analyse du blanc spiké est également effectuée pour obtenir la teneur du blanc en éléments majeurs et traces (mis à part le plomb, analysé au MC-ICP-MS).

				IAB	LEA	AU F	'ER	IOD	IQU	IE D	ES	ELE		NIS				
IODE	GROUPE					Δ	nal	VSA	s à l	l'ICI	P.M	S						10 1.0010.0
	1 1009)				r	liui	yse	Ju									18 VIIIA
	H																	Не
PÉF	HYDROGÊNE	2 114									.		13 MA	14 13/04	15 3/4	16 MA	17 MIA	HÉLIUM
	3 6.94	4 9.0122			Elén	nents a	nalysės	s sans o	cellule o	le collis	sion		5 10.81	6 12.011	7 14.007	8 15.999	9 18.998	10 20.180
2	Li	Be			-								В	С	Ν	0	F	Ne
	LITHIUM	BÉRYLLIUM			Elén	nents a	nalysés	s avec o	cellule o	de collis	sion		BORE	CARBONE	AZOTE	OXYGÊNE	FLUOR	NÉON
	11 22.990	12 24.305	í I										13 26.982	14 28.085	15 30.974	16 32.06	17 35.45	18 39.948
3	Na	Mg											Al	Si	Р	S	Cl	Ar
	SODIUM	MAGNÉSIUM	3 1118	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	- VIIIS - 9	10	11 🕫	12 118	ALUMINIUM	SILICIUM	PHOSPHORE	SOUFRE	CHLORE	ARGON
	19 39.098	20 40.078	21 44.956	22 47.867	23 50.942	24 51.996	25 54.938	26 55.845	27 58.933	28 58.693	29 63.546	30 65.38	31 69.723	32 72.64	33 74.922	34 78.971	35 79.904	36 83.798
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	POTASSIUM	CALCIUM	SCANDIUM	TITANE	VANADIUM	CHROME	MANGANÉSE	FER	COBALT	NICKEL	CUIVRE	ZINC	GALLIUM	GERMANIUM	ARSENIC	SÉLÉNIUM	BROME	KRYPTON
	37 85.468	38 87.62	39 88.906	40 91.224	41 92.906	42 95.95	43 (98)	44 101.07	45 102.91	46 106.42	47 107.87	48 112.41	49 114.82	50 118.71	51 121.76	52 127.60	53 126.90	54 131.29
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ic	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ι	Xe
	RUBIDIUM	STRONTIUM	YTTRIUM	ZIRCONIUM	NIOBIUM	MOLYBDÊNE	TECHNÉTIUM	RUTHÉNIUM	RHODIUM	PALLADIUM	ARGENT	CADMIUM	INDIUM	ETAIN	ANTIMOINE	TELLURE		XÉNON
	55 132.91	56 137.33	57-71	72 178.49	73 180.95	74 183.84	75 186.21	76 190.23	77 192.22	78 195.08	79 196.97	80 200.59	81 204.38	82 207.2	83 208.98	84 (209)	85 (210)	86 (222)
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	CÉSIUM	BARYUM	Lanthanide	HAFNIUM	TANTALE	TUNGSTÈNE	RHÉNIUM	OSMIUM	IRIDIUM	PLATINE	OR	MERCURE	THALLIUM	PLOMB	BISMUTH	POLONIUM	ASTATE	RADON
	87 (223)	88 (226)	89-103	104 (267)	105 (268)	106 (271)	107 (272)	108 (277)	109 (276)	110 (281)	111 (280)	112 (285)	113 ()	114 (287)	115 ()	116 (291)	117 ()	118 ()
7	Fr	Ra	Ac-Lr	184	IDb	Sg	1Blh	18(3	MA	lDs	Rg	Cn	Uut	<u>]bj]</u>	Uup	Ľv	Uus	Uuo
	FRANCIUM	RADIUM	Actinides	RUTHERFORDIUM	DUBNIUM	SEABORGIUM	BOHRIUM	HASSIUM	MEITNERIUM	DARMSTADTIUM	ROENTGENIUM	COPERNICIUM	UNUNTRIUM	FLEROVIUM	UNUNPENTIUM	LIVERMORIUM	UNUNSEPTIUM	UNUNOCTIUM
				LANTHAN	IDES												Copyright © 201	6 Eni Generalió
				57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.05	71 174.97
				La	Ce	Pr	Nd	1Pmn	Sm	En	Gd	Th	Dv	Ho	Er	Tm	Vh	Lu
				LANTHANE	CÉRIUM	PRASEODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARILIM	FUROPILIM	GADOLINIUM	TERBILIM		HOLMUM	FRBILIM	THULUM	YTTERBILIM	
				ACTINIDES	3													
				89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cí	Es	Fm	Md	No	Lr
				ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELÉVIUM	NOBÉLIUM	LAWRENCIUM

Figure 22 : Tableau périodique des éléments chimiques présentant les éléments analysés à l'ICP-MS Agilent

Tableau 3 : Déroulement d'une analyse à l'ICP-MS

Étanas	Temps	Vitesse du nébuliseur		
Empes	(secondes)	(tours par seconde)		
Uptake	22	0,5		
Stabilisation	70	0,1		
Acquisition (5 réplicas indépendants)	268	0,1		
Rinçage aiguille passeur (H ₂ O MQ)	10	0,1		
Rinçage pot 1 (0,7M HNO ₃)	60	0,1		
Rinçage pot 2 (0,7M HNO ₃)	70	0,5		
Rinçage pot 3 (0,44M HNO ₃ - 0,05M HF)	70	0,5		

4.4 Analyse des isotopes du Pb

4.4.1 Purification du Pb

L'échantillon restant est évaporé à sec puis dissous dans une goutte d'HBr concentré ensuite évaporé à sec à 90°C. Il suit ensuite le protocole de séparation du plomb sur résine anionique. La procédure est celle utilisée pour les roches totales, légèrement modifiée (voir Annexe B). L'étape d'évaporation entre les deux séparations est supprimée en éluant avec 1 mL de solution B, ensuite transformée directement en solution A en y ajoutant 20 µL d'HBr concentré. Cette modification permet la suppression d'une phase de contamination potentielle pendant laquelle les béchers sont laissés ouverts. Les échantillons, moins concentrés que les roches totales, sont repris dans 20 gouttes de solution A au lieu de 30. Lors de la première purification, la phase de lavage est récupérée dans de nouveaux savillex pour obtenir la fraction contenant le strontium et les terres rares (appelé Sr-REE). Une des étapes de lavage (5 gouttes de solution A) est également supprimée. Les reprises en plus petites quantités ainsi que la suppression d'une phase de lavage limitent l'ajout d'acide potentiellement contaminant à l'échantillon. La fraction Sr-REE et la fraction "Pb" (éluat purifié) sont évaporées à 90°C. Elles sont ensuite reprises dans 2-3 gouttes d'HNO₃ concentré puis évaporées de nouveau.

Pour l'analyse au MC-ICP-MS, la fraction Pb est ensuite dissoute dans un volume choisi d'HNO₃ 0,05N contenant un standard de Tl (NBS 997), de manière à respecter un rapport Pb/Tl entre 2 et 10. Les solutions sont passées aux ultrasons et sur plaque chauffante à 70° C pendant au moins une demi-heure.

4.4.2 Mesure des rapports isotopiques du Pb

Les mesures des isotopes du Pb sont faites sur un MC-ICP-MS Neptune *Plus* (Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand) équipés d'un système de désolvatation Aridus II.

4.4.2.1 Conditions analytiques

Le fractionnement de masse est corrigé par l'intermédiaire d'un standard de Tl (NBS 997, contenant les isotopes de masses 205 et 203). Les corrections suivent une loi exponentielle et le rapport de Tl utilisé est 205 Tl/ 203 Tl = 2,3905. Enfin, l'interférence du Hg sur la masse 204 est corrigée grâce à la mesure de l'isotope 202 Hg et un rapport assumé 202 Hg/ 204 Hg = 4,35037 (Rehkämper et Halliday, 1998).

La répartition des collecteurs et les paramètres instrumentaux sont présentés tableaux 4 et 5 respectivement.

Tableau 4 : Configuration des cages Faraday du MC-ICP-MS Neptune Plus pour la mesure des isotopes du Pb

Cages	L3	L2	L1	С	H1	H2	H3
Isotope mesuré	²⁰² Hg	²⁰³ Tl	²⁰⁴ Pb	²⁰⁵ Tl	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb
Amplificateur (Ω)	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹²	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹

Tableau 5 : Paramètres instrumentaux du MC-ICP-MS Neptune Plus pour la mesure des isotopes du Pb

Nébuliseur	100 µL/min
Gaz transportant l'échantillon	0,9 – 1,1 L/min
Gaz auxiliaire	0,7 – 0,8 L/min
Gaz de refroidissement	14,75 – 15,50 L/min
Sensibilité	1800 – 2200 V/ppm
Débit Ar Aridus	6,5 – 7,5 L/min
Débit N ₂ Aridus	0,04 – 0,06 mL/min

4.4.2.2 Test sur le choix des amplificateurs

Une étude a été menée les années précédant la thèse sur le choix des amplificateurs et les erreurs associées aux mesures de petits signaux. Augmenter la résistance de l'amplificateur ($10^{11} \Omega$ à $10^{12} \Omega$ par exemple) permet d'obtenir un voltage plus fort mais augmente également le niveau de bruit mesuré. Le test consiste à analyser, avec la même méthode, des solutions contenant diverses concentrations de Pb (de 0,06 ppb à 1 ppb) avec l'amplificateur $10^{11} \Omega$ sur toutes les cages, puis à les analyser de nouveau en mettant l'amplificateur $10^{12} \Omega$ pour le plus petit signal (²⁰⁴Pb). Les écarts-type internes des mesures sont ensuite comparés pour apprécier l'influence de l'amplificateur en fonction du signal reçu.

Le tableau 6 montre l'intensité des signaux mesurés en fonction de la concentration du standard en Pb.

Tableau 6 : Intensité du signal sur la masse 204 du Pb obtenue pour différentes concentrations de Pb. Les tests sont effectués avec un standard NBS 981 et avec un amplificateur $10^{11} \Omega$ pour toutes les cages.

Concentration en Pb (ppb)	Signal sur la masse 204 (mV)
0,06	1,52
0,1	2,73
0,2	4,94
0,4	10,35
0,6	14,45
1	26,67

Grâce à la figure 23, on remarque que pour un signal supérieur à 25 mV sur le ²⁰⁴Pb (correspondant à 1 ppb de Pb), les erreurs internes sont les mêmes quelque soit l'amplificateur utilisé. Quand le signal/la concentration est inférieur(e), la reproductibilité se dégrade rapidement et il est donc préférable d'utiliser l'amplificateur $10^{12} \Omega$. Il est à noter que même avec celui-ci, la reproductibilité se dégrade, mais moindrement. Le second diagramme compare les différentes configurations de résistances et de types de cônes d'échantillonnage du plasma (jet versus standard), mettant en avant le gain apporté par les nouveaux cônes "Jet".

4.4.2.3 Méthodes d'analyses

Deux méthodes de mesures sont ensuite utilisées en fonction de la quantité de plomb extrait. La première méthode peut être appelée "méthode standard" et la seconde "méthode quick". La première est appliquée quand la quantité de Pb disponible est supérieure à 1 ng, la seconde dans le cas contraire. Pour chaque session d'analyse, les blancs spikés sont mesurés à la fin de la



Figure 23: Comparaison entre l'utilisation d'amplificateurs $10^{11} \Omega$ et $10^{12}\Omega$ lors de la mesure de petits signaux de Pb (< 1 ppb). a) Rapport des écarts-types obtenus lors de la mesure de différents signaux sur la masse 204 du Pb avec les deux types d'amplificateurs. L'utilisation d'un amplificateur $10^{12} \Omega$ est utile pour des signaux inférieurs à 25 mV sur la masse 204. Il permet l'amélioration de la reproductibilité de plus de 50%. b) Comparaison de différentes configurations de résistances et de types de cônes d'échantillonnage du plasma (jet versus standard) en fonction du signal de Pb (correspondant à sa concentration) par Makishima et Nakamura (2010) (M-N ou Makishima-Nakamura dans la légende). L'utilisation des cônes "Jet" améliore la reproductibilité des mesures.

session pour éviter toute contamination par une composition isotopique artificielle.

Pour la méthode standard, l'analyse est automatique et identique à la méthode utilisée pour les roches totales. La séquence est organisée de telle façon à mesurer un standard de plomb (NBS 981) tous les 2 échantillons. Les concentrations des standards et des échantillons sont ajustées, tout comme la quantité de standard de Tl (rapport Pb/Tl \approx 5, sinon entre 1 et 10). Les mesures commencent chacune par un peak-center (centrage de la cage au maximum du signal) et une baseline (mesure du bruit de fond) de 30 cycles de 1,05 secondes. La mesure consiste ensuite en 60 cycles, chaque cycle de mesure ayant un temps d'intégration de 8,4 secondes. Des tests ont montré que la statistique de comptage n'est pas améliorée au-delà de 60 cycles. L'écart-type des différentes sessions est indiqué dans les tableaux de données (cf Annexe G).

Pour la méthode quick, le temps de signal doit être optimisé. Les échantillons sont repris dans des petits volumes (300-500 μ L) de manière à concentrer au maximum le Pb. Il y a peu de risque de décalage du faisceau en quelques heures ce qui permet d'éliminer la réalisation du "peak center" en début d'analyse. La phase de "baseline" est aussi éliminée. La procédure consiste à :

- plonger manuellement l'aiguille du passeur dans l'échantillon ;
- dès que le signal atteint un plateau, la méthode de mesure est lancée ;
- les données sont ensuite traitées manuellement en isolant le plateau de signal (cf figure 24).

Le nombre de cycle de mesure (environ 15) est testé en amont avec des standards. Les standards sont passés dans des conditions similaires aux échantillons, c'est-à-dire dans des tubes individuels, avec un volume équivalent à celui des échantillons (300 μ L à 500 μ L, la vitesse de l'aspiration libre dépendant du volume de liquide présent dans les tubes). Les corrections sont faites par standard bracketing ou par normalisation aux standards de la session selon l'évolution de leurs compositions au cours de la session d'analyse.

Les échantillons sont corrigés pour une valeur du standard NBS 981 correspondant à la valeur donnée par Todt *et al.* (1996). Ce choix a été motivé par la large utilisation de cette valeur de référence dans la littérature et la nécessité de comparer nos données au plus large panel de données disponibles. De plus, tous les rapports isotopiques sont corrigés du blanc,



Figure 24 : Choix du plateau de signal lors des analyses Quick. L'exemple ci-dessus est celui de A4 Pich 66D, où 15 cylces ont été sélectionnés pour calculer la composition isotopique de l'échantillon. Les signaux sur la masse 204 du Pb et les rapports isotopiques ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$ sont présentés. La composition isotopique moyenne calculée à partir des 15 cycles est indiquée à l'erreur type près (1se pour 1 standard error). L'échantillon contenait 354 pg de Pb, dissous dans 300 µL de solution d'HNO₃ 0,05N contenant un standard de Tl (1,18 ppb).

mais la correction est systématiquement inférieure à l'erreur analytique.

4.5 Analyse des isotopes du Sr

La fraction Sr-REE récupérée lors de la chimie Pb est dissoute dans 2-3 gouttes d'HNO₃ concentré puis évaporée à 90°C. Après reprise dans 500 μ L d'HNO₃ 2M, le Sr est purifié sur des colonnes Sr-spec, de moindre volume (33 mg) que pour la roche totale. Le protocole est détaillé tableau 7. La résine des colonnes est changée à chaque utilisation.

La fraction contenant le Sr est évaporée à 90°C puis diluée dans 500 μ L de solution ICP-MS. Une aliquote de 50 μ L est prélevée pour doser la quantité de Sr récupérée à l'ICP-MS puis diluée dans 3mL de solution ICP-MS. La solution restante est évaporée à sec puis reprise dans un volume donné d'HNO₃ 0,05N de telle sorte à obtenir une concentration de 100 ng/ μ L.

Étapes	Volume et acide ajoutés		
Chargement de la résine	100 µL de résine Sr spec neuve		
Ŧ	1 réservoir HCl 6N		
Lavage	1 réservoir HNO ₃ 0,05N		
Conditionnement	3 fois 100 µL HNO ₃ 3N		
	5 fois 100 µL échantillon		
Chargement échantillon	dissous dans HNO ₃ 3N		
	2 fois 200 μ L HNO ₃ 3N		
Lavage	2 fois 500 μ L HNO ₃ 7N		
	1 fois 200 μ L HNO ₃ 3N		
Elution	2 fois 0,5mL HNO ₃ 0,05N		

Tableau 7 : Protocole de séparation du Sr sur les colonnes mini Sr-spec

Les échantillons sont ensuite analysés au spectromètre de masse à thermo-ionisation (Finnigan TRITON, Laboratoire Magmas et Volcans) de la même façon que les roches totales (cf Annexe B). L'analyse répétée de standards permet d'estimer l'erreur analytique à 10 et 14 ppm pour les deux sessions d'analyse. Une panne du dégazeur a été détectée environ 1 mois après les analyses isotopiques. Les signaux instables lors des mesures sur TIMS étaient possiblement dûs à l'échec de l'étape de dégazage des filaments avant l'analyse.

4.6 Analyse des leachates

Un test a été effectué pour analyser la composition des acides ayant servi à lessiver les minéraux. Il aurait donc été possible d'avoir une composition intermédiaire, représentant la matrice de l'échantillon et une partie du minéral. Cependant, les concentrations étaient trop faibles pour permettre une analyse isotopique.

4.7 Analyse des lots d'olivines

Les olivines n'incorporent quasiment pas de Pb dans leur réseau cristallin (coefficient de partage minéral/liquide < 10^{-3}). L'analyse au laser de la matrice du cristal montre que la teneur en Pb est proche ou inférieure à la limite de détection (0,3 ppb). Cependant, si le volume des inclusions représente 1/100 du volume de l'olivine (ordre de grandeur réaliste), pour un coefficient de partage de 10^{-3} , 90 % du Pb récupéré provient des inclusions et 10 % du réseau cristallin. Ce protocole part du principe que la majorité du Pb récupéré par la dissolution d'olivines a été incorporé lors de la formation de l'olivine : soit dans le système cristallin, soit dans des inclusions (vitreuses ou minérales). Le but est d'obtenir une mesure précise de la composition isotopique du Pb, la plus primitive possible, en dissolvant la totalité du minéral. La concentration moyenne en Pb dans une olivine contenant des inclusions ne permet pas d'analyse mono-minérale et nécessite la dissolution de fractions.

Lorsque les olivines sont peu nombreuses dans l'échantillon, des séparations magnétiques et/ou par liqueur dense (iodure de méthylène) permettent de pré-concentrer l'échantillon et de faciliter la séparation à la main. Certaines fractions d'olivines nous ont été gracieusement données par Diego Narvaez Rivadeneira, Marion Le Voyer et Estelle Rose-Koga.

Le protocole chimique utilisé pour analyser les fractions d'olivines est légèrement adapté par rapport à celui sur minéral individuel. Les fractions d'olivines sont systématiquement lessivées contrairement aux minéraux mais pour une durée de 1h à 2h. La quantité d'olivine nécessaire pour obtenir entre 1 et 1,5 ng de Pb varie fortement selon les échantillons (les différents volcans). Un test préalable est toujours effectué sur une petite quantité d'olivine pour optimiser la quantité à attaquer, afin d'effectuer une mesure "standard" à l'MC-ICP-MS. Le test consiste à dissoudre une petite fraction d'olivines, à lessiver le Pb avec de l'HBr dilué puis à analyser l'échantillon à l'ICP-MS.

4.8 Blancs de chimie

Les blancs de chimie permettent de déterminer la quantité de matériel extérieur contaminant les échantillons. Il s'agit d'un bécher initialement vide, qui suit toutes les étapes de la chimie depuis la dissolution. Les blancs sont analysés à l'ICP-MS.

Il est aussi possible d'utiliser un spike, ce que nous avons fait pour le Pb. "Spiker" avec un élément consiste à ajouter une quantité de standard ayant une concentration et une composition isotopique connues précisément. La composition isotopique est totalement artificielle et très éloignée de celle des échantillons. La déviation de ce rapport isotopique permet de déterminer la quantité de Pb (par exemple) ajouté à ce bécher par bilan de masse. Nous avons utilisé cette technique pour déterminer avec précision la teneur du blanc en Pb de nos analyses. Toutes les séries ont été accompagnées d'un bécher contenant 30 μ L d'NBS 983, de concentration 9,3 ppb et de composition isotopique ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb = 73,427, analysé au MC-ICP-MS après les échantillons.

Les valeurs des blancs de chimie sont données tableau 8.

Le blanc de l'MC-ICP-MS a été aussi testé en mesurant un standard NBS 983 dilué et a donné un résultat d'environ 2,2 pg de Pb. Dans ces conditions, les meilleurs blancs mesurés (4,5 pg) reflètent des contributions égales du blanc de chimie (2,3 pg) et du blanc de spectrométrie (2,2 pg).

La composition isotopique de l'air de la salle blanche a été mesurée à plusieurs reprises en laissant un bécher, rempli d'eau MQ, ouvert pendant un mois (en rajoutant régulièrement de petits volumes d'eau pour compenser l'évaporation). En fin de période d'exposition, une solution concentrée d'HF-HNO₃ est ajoutée à l'eau pour dissoudre les poussières, et le blanc est traité comme un échantillon (séparation du Pb). Les rapports isotopiques (tableau 9) montrent une variabilité qui témoigne d'une contamination de l'air variable dans le temps. Les corrections de blancs ont été effectuées soit avec la composition isotopique du blanc du mois de

	Blancs	Teneur (pg)	Date analyse du blanc
	Equateur S1	9,1	26-nov-15
	Equateur S2	105	26-nov-15
	Equateur S3	8,2	26-nov-15
	Equateur S4	10,8	26-nov-15
	Equateur S5	9,1	26-nov-15
Roches totales	Equateur S6	17,7	26-nov-15
	Equateur S7	10,2	26-nov-15
	Equateur S8	10,8	26-nov-15
	Equateur Pich	N.D. signal insuffisant	
	Equateur Tung	N.D. signal insuffisant	
	Amph S1 Pich 158	21,4	16-sept-15
	Amph S2 Pich 158	8,4	10-déc-15
	Pl S1 Pich 158	9,8	28-sept-15
	Pl T-MA-05	7,2	10-déc-15
	Px + poly-ol T-MA-05	7	11-janv-16
Minéraux	Pl S2 Pich 158	4,7	17-nov-16
	Px Pich 158	4,5	17-nov-16
	Mnx Pich 66D	10,8	13-mars-17
	Poly-ol 1	5,2	22-mai-17
	Poly-ol 2	5,8	22-mai-17

 Tableau 8 : Blancs des séries d'échantillons analysés au cours de la thèse

manipulation des échantillons, soit avec une moyenne des blancs (salle blanche cézeaux) quand la composition du blanc du mois n'a pas été déterminée. Ils ne changent pas significativement les compositions isotopiques des échantillons, même dans le cas des quantités les plus faibles analysées (150 pg).

Période	Lieu	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb
janv-14	Salle blanche Kessler	18,43	15,606	38,062
avr-14	Salle blanche Kessler	18,116	15,607	37,81
janv-15	Salle blanche Kessler	18,355	15,604	38,01
sept-15	Salle blanche Kessler	18,494	15,596	38,143
sept-15	Salle Neptune Kessler	17,833	15,575	37,708
2015	Salle sép. min. Kessler	18,131	15,620	38,125
juin-16	Salle blanche Cezeaux	18,302	15,619	38,117
aout-16	Salle blanche Cezeaux	18,047	15,603	37,948
sept-16	Salle blanche Cezeaux	18,051	15,601	38,019
oct-16	Salle blanche Cezeaux	18,102	15,588	38,015
nov-16	Salle blanche Cezeaux	17,961	15,592	37,838

Tableau 9 : Suivi des compositions isotopiques des salles blanches au cours de la thèse

5. Améliorations possibles du protocole d'analyse sur minéraux

Les deux points les plus délicats concernant l'analyse sur minéraux sont leurs faibles concentrations en plomb (notamment les amphiboles et les pyroxènes) et leur propreté. La quantité de Pb qu'il est possible d'extraire du minéral est le facteur limitant de l'analyse. Les analyses au MC-ICP-MS de quantités inférieures à 150 pg sont évitées pour maintenir une erreur analytique raisonnable et une faible influence du blanc de chimie sur la mesure. La matrice des roches andésitiques et dacitiques peut contenir jusqu'à 10-15 ppm de Pb alors que le minéral le moins riche que nous ayons analysé en contenait 0,1 ppm. Une très faible quantité de matrice collée au minéral a donc des conséquences significatives sur la signification de la donnée isotopique. Compte tenu de ces deux difficultés, le lessivage des minéraux est évité pour garder un maximum de Pb (limite ratio taille/concentration du minéral). Cependant, il est parfois impossible de trouver des minéraux assez propres et un lessivage est nécessaire. Dans

ce présent cas, les concentrations mesurées en éléments traces sont moins représentatives des teneurs réelles du minéral et une certaine quantité de Pb est perdue au lessivage.

Si les minéraux séparés sont assez volumineux et concentrés, il est possible d'envisager la mesure des éléments majeurs à la sonde et des éléments traces au laser. Cependant, la résine utilisée pour monter le minéral sur un plot est un potentiel vecteur de contamination et un lessivage serait alors nécessaire a posteriori pour s'assurer de la fiabilité de la mesure isotopique. Ce développement, même s'il est chronophage, permettrait une mesure plus fiable des teneurs en éléments majeurs et traces dans les minéraux. D'un autre côté, un certain nombre de désavantages y sont associés :

- les analyses à la sonde et au laser sont ponctuelles impliquant automatiquement un problème de représentativité des mesures. Ce point est particulièrement critique en cas de zonation du minéral tandis que l'analyse par voie humide moyenne par essence la composition du minéral ;
- la perforation du minéral au laser et le lessivage impliquent une perte conséquente de matériel.

Chapitre IV

Variations géochimiques à travers et le long de l'arc volcanique équatorien

Ce chapitre est constitué d'un article s'intitulant "Across-arc versus along-arc Sr-Nd-Pb isotope variations in the Ecuadorian volcanic arc" publié dans Geochemistry, Geophysics, Geosystems en 2017 et brièvement résumé dans une première section. Il s'agit d'une étude des sources de magmas à une échelle régionale, visant à déterminer les influences respectives des différentes sources à l'échelle de l'arc équatorien. L'abondance des données géochimiques sur roches totales dans la littérature, complétées par les analyses supplémentaires faites pendant cette thèse, permettent une étude des variations géochimiques à la fois à travers et le long de l'arc.

Organisation du chapitre

1.	Résu	mé de l'article	102					
	1.1	Contexte de l'étude	102					
	1.2	Principaux résultats et interprétations	103					
2.	Acros	ss-arc versus along-arc Sr-Nd-Pb isotope variations in the Ecuadorian						
	volcanic arc (G-cubed 2017)							

1. Résumé de l'article

1.1 Contexte de l'étude

Les magmas d'arcs continentaux sont sujets à d'amples modifications dans la croûte (cf chapitre I), ainsi la déconvolution des sources mantelliques et crustales dans le magmatisme d'arc est une problématique récurrente (Taylor, 1980 ; Leeman, 1983 ; Hildreth et Moorbath, 1988 ; Ellam et Harmon, 1990 ; Hawkesworth *et al.*, 1993 ; Dungan et Davidson, 2004 ; Hidalgo *et al.*, 2012 ; Turner et Langmuir, 2015a ; Farner et Lee, 2017).

Comme évoqué succinctement dans les chapitres I et II, plusieurs études ont argumenté l'influence de divers paramètres sur la géochimie des laves d'arc : épaisseur du coin de manteau, structure thermique et composition de la plaque plongeante, épaisseur de la croûte continentale. La géologie et le contexte géodynamique qui caractérisent l'Équateur et sa plaque plongeante soulèvent de nombreuses questions sur l'influence respective de ces paramètres sur la composition des magmas de l'arc équatorien.

Ici ont été questionnées les influences de :

- la croûte continentale, variant drastiquement de composition entre la Cordillère Occidentale (terrains accrétés de nature océanique), la Cordillère Orientale (terrains accrétés de nature continentale) et l'arrière-arc (craton Amazonien);
- la ride de Carnégie et la zone de fracture de Grijalva, formant à la fois des reliefs qui déforment le slab et matérialisant les variations d'âge du plancher océanique (de plus en plus jeune vers le nord depuis la Grijalva, et plus âgé au sud de la Grijalva).

Ces caractéristiques permettent de tester à la fois l'influence de la croûte, attendue majoritairement de façon longitudinale (à travers l'arc), et de l'âge et de la structure thermique du slab, qui changent le long de l'arc (i.e. avec la latitude).

La majorité des études concernant l'arc équatorien se sont focalisées sur les variations

géochimiques soit à travers l'arc (Barragan et al., 1998; Bourdon et al., 2003; Bryant et al., 2006; Le Voyer et al., 2008; Chiaradia et al., 2009; Hidalgo et al., 2012), soit en fonction du temps à l'échelle d'un complexe volcanique (Samaniego et al., 2005 ; Hidalgo et al., 2007 ; Chiaradia et al., 2009; Robin et al., 2009; Samaniego et al., 2010). Ces travaux ont montré une diminution de la déshydratation du slab et du taux de fusion partielle des magmas avec la distance à la fosse. La contamination crustale, quant à elle, semble omniprésente dans l'arc, avec des taux variant de 6 à 14 % (Hidalgo et al., 2012). De plus, des complexes volcaniques comme le Pichincha, le Cayambe, le Moyanda-Fuya Fuya ou l'Illiniza montrent une évolution de la géochimie de leur source au cours du temps, interprétée comme un changement de la composition des fluides de subduction. Cependant, la littérature montre également la présence de variations géochimiques le long des arcs d'Izu-Bonin, des Aléoutiennes, des Nouvelles-Hybrides, de Sangihe, des Andes Centrales et du Sud et enfin de l'Amérique Centrale (Monzier et al., 1997; Kelemen et al., 2003b; Yogodzinski et al., 2015; Hanyu et al., 2012; Ishizuka et al., 2007; Mamani et al., 2008; Heydolph et al., 2012; Hildreth et Moorbath, 1988; Hickey-Vargas et al., 2016). Il paraissait donc nécessaire d'aborder la question des variations géographiques des sources de magma dans les deux dimensions de l'espace (à travers et le long de l'arc). Néanmoins, la faible abondance de datations précises pour la plupart des données géochimiques publiées dans la littérature ne permettait pas d'intégrer la dimension temporelle à l'étude régionale.

1.2 Principaux résultats et interprétations

Dans le cadre de ce travail, une compilation des données de la littérature a été effectuée (> 1400 échantillons), parmi lesquels ont été choisis 71 échantillons, dont les éléments majeurs et traces ainsi que les isotopes du Sr, du Nd et du Pb ont été analysés.

Les nouvelles données de Pb permettent de discriminer les compositions isotopiques de l'arrière-arc de celles de la cordillère Occidentale, jusque là confondues en termes de compositions isotopiques. En effet, une claire dichotomie existe entre les Cordillères occidentale et orientale en isotopes du Sr et du Nd tandis que les compositions en Sr et Nd de la Cordillère occidentale et de l'arrière-arc sont similaires.

La géochimie des magmas (majeurs, traces et isotopes) varie à travers l'arc au premier ordre et le long de l'arc au second. Les variations à travers l'arc sont liées à la déshydratation du slab principalement sous la partie frontale de l'arc, puis à une diminution des taux de fusion partielle des magmas du front vers l'arrière-arc (Barragan et al., 1998; Bourdon et al., 2003; Bryant et al., 2006; Le Voyer et al., 2008; Chiaradia et al., 2009; Hidalgo et al., 2012). Les variations isotopiques longitudinales sont principalement générées par la différence de contamination crustale. La maturité de la croûte continentale sous la Cordillère orientale rend l'empreinte crustale plus visible. Le taux d'assimilation y semble également plus marqué selon notre modèle (10-30 % vs < 10 % de part et d'autre). La comparaison entre les compositions en Pb du sud de la Cordillère occidentale et celles de la Cordillère orientale suggère que l'assimilation se fait à des niveaux crustaux profonds. En effet, la similarité des signatures isotopiques en Pb en dépit du contraste de composition des croûtes supérieures des deux cordillères implique un héritage plus profond des signatures radiogéniques. L'étude conclut que les signatures radiogéniques en Pb, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr et non radiogéniques en ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd sont le reflet d'une assimilation en base de croûte. Les signatures peu radiogéniques en Pb de l'arrière-arc pourraient refléter l'empreinte d'une signature crustale locale.

Les variations latitudinales, particulièrement marquées dans le front volcanique, concernent les éléments traces et les isotopes. Elles reflètent deux phénomènes simultanés, visibles dans la partie frontale de l'arc : l'augmentation de l'assimilation en base de croûte dans le sud et l'évolution de l'agent métasomatique produit par le slab. Les changements de composition et de nature des fluides de subduction sont attribués aux variations d'âge du plancher océanique de la plaque Nazca, qui changent potentiellement le régime thermique de la plaque subduite. Il est proposé que les fluides provenant du slab sont aqueux au centre de l'arc (autour de la latitude 0,5°S) et qu'ils s'enrichissent en silice vers le nord et possiblement le sud, devenant des fluides supercritiques ou des liquides silicatés hydratés.

Enfin, l'évolution de l'épaisseur du coin mantellique à travers et le long de l'arc joue très probablement un rôle sur la dilution du composant du slab dans le manteau. L'enfoncement de la plaque au fur et à mesure de sa subduction induit une augmentation de l'épaisseur de la colonne mantellique au dessus du slab, tandis que la torsion du slab le long de la zone de fracture de Grijlava (cf chapite II) produit également des variations de l'épaisseur du coin de manteau le long de l'arc.

La validité des interprétations qualitatives a été testée par un calcul de bilan de masse simple prenant en compte 4 composants. Du fait de la faible contrainte sur la teneur des sources en éléments, et leur probable variation dans l'espace, il a été choisi de restreindre le calcul aux trois dimensions isotopiques du Pb. Le modèle confirme les tendances générales décrites dans l'étude. Cependant, la simplicité du modèle impose une grande précaution quant à l'utilisation des proportions de mélange. En effet, comme expliqué en détail dans le manuscrit, plusieurs aspects majeurs ne sont pas inclus dans le modèle :

- la grande hétérogénéité de la croûte continentale équatorienne, regroupée dans le modèle par une valeur générique de croûte continentale supérieure ;
- l'hétérogénéité de composition des fluides provenant du slab dans toutes les dimensions de l'espace, incluant (1) un partage des éléments différent au cours du plongement de la plaque (changement d'ouest en est) avec l'épuisement de certains éléments comme le Pb et les éléments mobiles sous le front volcanique, et (2) une probable modification de composition liée au changement d'âge du plancher océanique du nord au sud.

2. Across-arc versus along-arc Sr-Nd-Pb isotope variations in the Ecuadorian volcanic arc (G-cubed 2017)

AGUPUBLICATIONS



RESEARCH ARTICLE

10.1002/2016GC006679

Key Points:

- Subduction of a younger oceanic crust in the northern arc promotes slab melting
- Southward increase of crustal contamination along the front arc (from 3% to 14%)
- The slab structure (Grijalva Fracture Zone, age) and shape (flexure along the Grijalva Fracture Zone) influences magmatism

Supporting Information:

Supporting Information S1Data Set S1

Correspondence to:

Marie-Anne Ancellin m.a.ancellin@opgc.univ-bpclermont.fr

Citation:

Ancellin, M.-A., P. Samaniego, I. Vlastélic, F. Nauret, A. Gannoun, and S. Hidalgo (2017), Across-arc versus along-arc Sr-Nd-Pb isotope variations in the Ecuadorian volcanic arc, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *18*, doi:10.1002/2016GC006679.

Received 10 OCT 2016 Accepted 20 FEB 2017 Accepted article online 27 FEB 2017

.....

1. Introduction

It is widely accepted that magmas of subduction zones are generated in the mantle wedge as a result of dehydration or melting process in the subducting slab. Released fluids or melts rise through the mantle wedge, modifying its composition by metasomatism and reducing its solidus temperature. Primitive arc magmas are almost never sampled in continental arc settings due to extensive crustal processing as magma rises. Thus, tracing the contribution of the potential sources in arc magma genesis (subducted slab, mantle wedge, and complex arc crust) is a challenging task. In addition, deep-seated magmatic processes impact trace element recycling at subduction zones [*Spandler and Pirard*, 2013] and formation of continental crust [*Martin et al.*, 2014; *Gazel et al.*, 2015].

Across-arc versus along-arc Sr-Nd-Pb isotope variations

¹Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France, ²Instituto

Abstract Previous studies of the Ecuadorian arc (1°N-2°S) have revealed across-arc geochemical trends

that are consistent with a decrease in mantle melting and slab dehydration away from the trench. The aim

of this work is to evaluate how these processes vary along the arc in response to small-scale changes in the age of the subducted plate, subduction angle, and continental crustal basement. We use an extensive data-

base of 1437 samples containing 71 new analyses, of major and trace elements as well as Sr-Nd-Pb isotopes

volcanoes also show two major latitudinal trends: (1) the southward increase of ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb and decrease of

metasomatism in the subarc mantle wedge with the aqueous fluid/siliceous slab melt ratio decreasing away

from 0.5°S. Subduction of a younger and warmer oceanic crust in the Northern part of the arc might pro-

and higher crustal assimilation lead to the reduction of slab contribution in southern part of the arc.

mote slab melting. Conversely, the subduction of a colder oceanic crust south of the Grijalva Fracture Zone

 143 Nd/ 144 Nd reflect more extensive crustal contamination of magma in the southern part (up to 14%); and (2) the increase of 206 Pb/ 204 Pb and decrease of Ba/Th away from $\sim 0.5^{\circ}$ S result from the changing nature of

from Ecuadorian and South Colombian volcanic centers. Large geochemical variations are found to occur

along the Ecuadorian arc, in particular along the front arc, which encompasses 99% and 71% of the total variations in ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios of Quaternary Ecuadorian volcanics, respectively. The front arc

Marie-Anne Ancellin¹, Pablo Samaniego¹, Ivan Vlastélic¹, François Nauret¹,

in the Ecuadorian volcanic arc

Adbelmouhcine Gannoun¹, and Silvana Hidalgo² 🕩

Geofísico, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador

In this paper, we examine magma source variations in the Ecuadorian arc, located in the Northern Andean Volcanic Zone (NVZ). Most studies on magma sources in this arc segment focused on geochemical variations associated with the distance from the trench [*Barragan et al.*, 1998; *Bourdon et al.*, 2003; *Bryant et al.*, 2006; *Le Voyer et al.*, 2008; *Chiaradia et al.*, 2009; *Hidalgo et al.*, 2012], which were carried out along East-West transects at ~0–0.5°S. All the studies noted a marked across-arc geochemical zonation, which is expressed by an increase in incompatible element contents (e.g., K, Ba, Nb, Rb, La, Pb, Th) away from the trench, while ratios of trace elements that are more versus less fluid-mobile decrease (e.g., Ba/Th, Ba/La, Ba/Nb, Pb/Th, Li/Th, B/Be). These features were interpreted as a decrease in the degree of mantle partial melting induced by a reduction of slab fluids input into the mantle further away from the trench [*Barragan et al.*, 1998; *Bourdon et al.*, 2003; *Le Voyer et al.*, 2008; *Hidalgo et al.*, 2012]. An additional feature concerns the Sr-Nd isotope zonation, which is ascribed to the upper crustal interaction of an oceanic-like basement (forming the Western Cordillera) or a continental basement (below the Eastern Cordillera) with magmas by a process of crustal melting and/or assimilation [*Bryant et al.*, 2006; *Chiaradia et al.*, 2009; *Hidalgo et al.*, 2012]. Up to 14% upper crustal assimilation is estimated for volcanoes of both Cordilleras.

© 2017. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

ANCELLIN ET AL.

ALONG-ARC ECUADOR



A second geochemical characteristic of the Ecuadorian arc is the occurrence of the so-called "adakitic" lavas [e.g., *Defant and Drummond*, 1990]. This term was defined to describe andesites and dacites with high concentrations of Al_2O_3 (>15 wt %) and Na_2O (3.5–7.5 wt %), low concentrations of heavy REE and Y (Y < 18 ppm, Yb < 2 ppm), high concentration in Sr (> 400 ppm) resulting in extreme enrichment in LREE over HREE (La/Yb > 9) and high Sr/Y ratios (>50). However, this term has often been used loosely, based on the assumption that all rocks displaying these characteristics are derived from subducted slab melting in the eclogite facies. We choose not to use this term to clearly separate the geochemical composition of rocks and their formation processes. Several interpretations for this characteristic in Ecuadorian lavas have been raised: partial melting of the slab and its subsequent interactions in the mantle wedge [*Bourdon et al.*, 2003; *Samaniego et al.*, 2005; *Hidalgo et al.*, 2012], crustal melting and/or assimilation of the lower crust [*Garrison and Davidson*, 2003; *Garrison et al.*, 2006, 2011] and even high-pressure fractionation of garnet and/or amphibole [*Bryant et al.*, 2006; *Chiaradia et al.*, 2009]. Some authors consider these processes as to be mutually exclusive even though they can all occur during the evolution of arc magmas.

In this paper, we aim to evaluate the relative influence of deep-seated processes taking place in the subducted slab and mantle wedge, and shallower processes occurring in the crust. Our study focused on the scale of the whole arc and relates magma source variations to the geological and geodynamical characteristics of the Quaternary Ecuadorian arc. Previous large scale studies of arcs, including the New Hebrides Central Chain [Monzier et al., 1997], the Aleutian arc [Kelemen et al., 2003; Yogodzinski et al., 2015], the Sangihe arc [Hanyu et al., 2012], the Izu-Bonin arc [Ishizuka et al., 2007], the Andean Central Volcanic Zone [Mamani et al., 2008], the Central American Volcanic Arc [Heydolph et al., 2012], and the Andean Southern Volcanic Zone [Hildreth and Moorbath, 1988; Hickey-Vargas et al., 2016], show that large along-arc geochemical variations are either linked to a lateral change in slab contribution or to the heterogeneity of arc crust. We find significant geochemical variations along the Ecuadorian arc (North-South variations), which show that it is necessary to take all spatial dimensions into account to obtain a complete understanding of how magma sources vary spatially in Ecuador.

2. Geological Setting

The Northern Volcanic Zone (NVZ) of the Andes results from the subduction of the Nazca plate below the South-American lithosphere. Three tectonically distinct ocean floor domains characterize the Nazca plate to the west of Colombia, Ecuador and Northern Peru (Figure 1). In Colombia, between latitudes 7°N and 1°N, the subducted plate is 10–26 Ma old and plunges at roughly 30–35° with an azimuth of N120° [Pennington, 1981]. In front, the Colombian volcanic arc is made up of a single row of stratovolcanoes. In southern Ecuador and northern Peru, south of 2°S-3°S, the subducting slab is older (25-30 Ma) and dips at only 10-14°, defining a flat slab segment [Barazangi and Isacks, 1976; Gutscher et al., 1999], and no active volcanism exists. Between these two domains (i.e., from 1°N to 2°S), the Nazca plate and the overlying Carnegie Ridge impinge upon and subduct beneath mid-northern Ecuador. The Carnegie Ridge is a 200–250 km wide, 2 km high aseismic submarine mountain range that represents the track of the Galapagos hot spot across the Nazca plate. It is constructed upon a relatively young (12-16 Ma) oceanic crust [Sallarès et al., 2003]. The current convergence rate of this segment with South America is estimated at 5-6 cm/yr with a dip of around 25° and an azimuth of N83°E [Guillier et al., 2001; Kendrick et al., 2003]. The Ecuadorian province of the NVZ is characterized by an extensive volcanism with at least 80 volcanic centers of Pleistocene-Holocene age, which are distributed along the Western and Eastern Cordilleras, the Inter-Andean valley and the back-arc region [Hall et al., 2008; Bernard and Andrade, 2011].

The Ecuadorian Andes consist of two subparallel mountain ranges, the Western and Eastern Cordilleras, which are separated by a tectonic depression, termed the Inter-Andean valley. The active volcanic arc is distributed along and across these structures, including an additional group of volcanoes located to the east, along the sub-Andean Amazonian low lands (Figure 2). Based on gravimetric and seismological studies, the crustal thickness is inferred to be >50 km beneath the active volcanic arc [*Feinenger and Seguin*, 1983; *Prevot et al.*, 1996; *Guillier et al.*, 2001]. The composition and age of the crustal basement beneath these volcanic alignments varies. The Western Cordillera basement consists of oceanic MORB-like basalts and overlying sedimentary rocks, which were accreted onto the ancient Ecuadorian margin during Late Cretaceous and Cenozoic times [*Hughes and Pilatasig*, 2002; *Luzieux et al.*, 2006; *Jaillard et al.*, 2008]. In contrast, the Eastern



Figure 1. Geological setting of Ecuador (modified from Yepes et al. [2016]). CCPP consists of four major transpressive fault systems from NE to SW: Chingual, Cosanga, Pallatanga, and Puñá. Lines on the oceanic floor represent magnetic anomalies with their corresponding ages (modified after *Lonsdale et al.* [2005]). Dashed yellow lines correspond to the slab depth beneath the arc (from Yepes et al. [2016]). In the text, the oceanic plate south to the Grijalva Fracture Zone is referred as the southern Nazca plate.

Cordillera basement consists of older continental formations, made up of Palaeozoic to late Mesozoic felsic and mafic igneous and metamorphic rocks [*Aspden and Litherland*, 1992; *Chiaradia et al.*, 2004]. Basement rocks in both cordilleras are overlain by Cenozoic volcanic and volcaniclastic deposits. Lastly, the basement of the Amazonian basin is formed by the Guyanese craton [*Aspden and Litherland*, 1992], which is overlain by Mesozoic to Cenozoic sedimentary sequences [*Baby et al.*, 2004].

In a recent paper, *Yepes et al.* [2016] stress the importance of an additional topographic feature that characterizes the subduction of the Nazca plate: the Grijalva fracture zone which subducts between 2°S and 3°S, in front of the Gulf of Guayaquil (Figure 1). It consists of a 500 m high escarpment separating "young" crust derived from the Galapagos spreading center to the north from "old" crust formed at the East Pacific rise to the south. The difference of up to nine million years in age between the young and old crustal segments is probably associated with a density contrast [cf. *Yepes et al.*, 2016]. As the Grijalva fracture zone is believed to have been subducting for at least the last 3–6 Ma [*Lonsdale*, 2005; *Michaud et al.*, 2009; *Yepes et al.*, 2016], the contact between those two oceanic segments should lie beneath the Andean arc. The presence of both this escarpment and the Carnegie Ridge will have a strong influence not only on the morphology of the subducted slab but also on the thermal regime of the slab-mantle system. It is widely accepted [*Peacock et al.*, 1994; *Syracuse et al.*, 2010] that the age of the subducted slab coupled with the presence (or not) of asperities in the slab are the main parameters controlling the geothermal regime at the slab-mantle interface.

3. Sampling Strategy and Analytical Methods

Over the last two decades an extensive geochemical database has been developed for Quaternary Ecuadorian lavas through a French-Ecuadorian cooperative program between the Institut de Recherche pour le



Figure 2. Schematic map of the main geological zones in Ecuador (modified from *Jaillard et al.* [2008]). Volcanic centers are displayed and sorted according to their geographical location (Western Cordillera, Inter-Andean Valley, Eastern Cordillera, and back arc). Basement compositions are separated into oceanic (blue) and continental (green), although detailed maps show a degree of interleaving. Projection of the Grijalva Fracture Zone, separating the younger Nazca plate carrying the Carnegie Ridge to the North and the older Nazca plate to the South, is displayed.

Developpement (IRD) and the Instituto Geofísico of the Escuela Politecnica Nacional (IG-EPN). A large part of these data have been published in two regional-oriented papers that discussed the trace element [*Schiano et al.*, 2010] and Sr-Nd-O isotopic variations [*Hidalgo et al.*, 2012] of the Ecuadorian volcanic arc. Additional data have been published by our group and other authors, in papers dealing with several large Ecuadorian volcances such as Sangay [*Monzier et al.*, 1999], Antisana [*Bourdon et al.*, 2002b], Cayambe [*Samaniego et al.*, 2005], Illinizas [*Hidalgo et al.*, 2007]; Puyo and Pan de Azucar [*Hoffer et al.*, 2008], Reventa-dor [*Samaniego et al.*, 2008], Mojanda-Fuya Fuya [*Robin et al.*, 2009], Pichincha [*Bourdon et al.*, 2002a; *Robin et al.*, 2008; *Samaniego et al.*, 2011], Cotopaxi [*Garrison et al.*, 2006, 2011], Pilavo [*Chiaradia et al.*, 2011], Chimborazo [*Samaniego et al.*, 2012], and Tungurahua [*Samaniego et al.*, 2011]. Some data were also published in regional studies such as those of *Barragan et al.* [1998], *Bourdon et al.* [2003], *Bryant et al.* [2006], and *Chiaradia et al.* [2009]. Additional data from *Droux and Delaloye* [1996] and the IRD/IG-EPN unpublished database were also used to include the Southern Colombian volcanoes (Azufral de Tuquerres, Cumbal, Doña Juana, and Galeras) in this regional study. On the basis of this extensive database (1437 samples), which covers the entire volcanic arc, we selected 71 samples from 33 volcanoes located in the Western and Eastern Cordilleras, the Inter-Andean valley, and the back-arc region. We chose samples to fill local gaps in

data and improve our view of the geographical distribution of volcano signatures on the scale of Ecuador as a whole. New data are provided in the supporting information.

3.1. Major and Trace Element Chemistry

Most major and trace element analyses were performed at the Laboratoire Domaines Océaniques, Université de Bretagne Occidentale (Brest, France). For major elements, agate-ground powders were dissolved in HNO₃ and HF and then measured by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), following the method described by *Cotten et al.* [1995]. Trace element compositions of a selected group of samples (57) analyzed for Sr-Nd-Pb isotopes were reanalyzed following the method of *Barrat et al.* [1996]. For this subgroup, agate-ground powders were also dissolved in HNO₃ and HF and spiked with a thulium solution used as the internal standard. Samples were analyzed by quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) along with three rock standards (BHVO-2 for calibration and BCR2 and Bir 1 as blind standards to measure the results' reliability). Relative standard deviations were 1% for SiO₂ and $\leq 2\%$ for the other major elements. For trace elements, the relative standard deviation was $\leq 5\%$.

3.2. Pb, Sr, and Nd Isotope Analysis

All samples were leached with 6 N HCl in order to eliminate potential dust contamination in the crushing room. Samples were placed for 15 min in an ultrasonic bath, and after about 45 min of decantation, HCl was removed with a pipette. The powder was rinsed with 18.2 M Ω water following the same procedure as for HCl. About 100 mg of powdered samples were dissolved in a solution composed of 2 mL of concentrated HF and 1 mL of concentrated HNO_3 at 90°C for 48 h and then evaporated to dryness at 90°C. Each sample batch included a standard and a blank. NBS981 was processed as a sample to evaluate potential isotopic bias during Pb separation. Lead blanks were determined by isotopic dilution using the NBS983 spike: they ranged from 8 to 18 pg, with one value at 105 pg. In order to minimize fluoride precipitates, 15 drops of concentrated HNO₃ were placed on the deposit and evaporated at 90°C. Then, 15 drops of concentrated HBr were put in the beaker and evaporated to dryness. Indeed, this is necessary to convert all the lead present in bromide form, suitable for our chemical separation scheme. Samples were centrifugated and loaded on 100 µL teflon columns filled with an anionic resin (Bio-Rad AG1-X8 resin 100-200 mesh) for lead purification [Vlastelic et al., 2013]. The separation process was carried out twice consecutively. The fraction containing Nd and Sr was recovered for further purification. Insoluble fluorides were dissolved and analyzed by ICP-MS (Agilent 7500, Laboratoire Magmas et Volcans, Clemont-Ferrand) in order to estimate the amount of Pb, Nd, and Sr left behind. Depending on the sample, up to 89% of Nd was trapped in insoluble fluorides. Thus, for some samples, a new dissolution was performed for Nd and Sr separations.

Pb isotopic composition was analyzed with a MC-ICP-MS Neptune Plus, coupled to an Aridus II desolvating nebulizer system (Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand). Samples were diluted in a solution of $HNO_3 0.05 N$ spiked with Thallium NBS997 so that the solution has 20 ppb Pb and 4 ppb TI. Thallium is used to correct isotope ratios for instrumental mass bias and drift. Repeated analysis of the NBS981 standard yielded an error of approximately 50 ppm/a.m.u. over the sessions. TI-normalized ratios were renormalized to the NBS981 value recommended by *Todt et al.* [1996] ($^{206}Pb/^{204}Pb = 16.9356$, $^{207}Pb/^{204}Pb = 15.4891$, $^{206}Pb/^{204}Pb = 36.7006$).

For Sr and Nd separation, samples were processed through four columns following the method of *Pin et al.* [1994] and *Pin and Santos Zalduegui* [1997]. First, AG50 X8 removed Fe ions, which could reduce efficiency of TRU spec columns. After evaporation and dissolution in HNO₃ 2 *M*, a coupled passage on Sr spec and TRU spec was used to separate Sr and rare earth elements. Lastly, Nd was isolated with LN spec columns. Strontium and Neodymium isotopic measurements were performed by TIMS (TRITON, Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand) and MC-ICP-MS (Neptune plus coupled to an Aridus II desolvating nebulizer system, Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand), respectively. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratios were normalized to ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr = 0.1194 and ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219, respectively. Sr and Nd isotopic ratios are given relative to ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.710230 ± 11 (2 σ) for NBS SRM987 and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512115 ± 16 (2 σ) for JNdi-1. Total procedural blanks were lower than 1 ng for both Sr and Nd.



Figure 3. SiO₂ versus K₂O diagram of *Peccerillo and Taylor* [1976] classifying arc rock types. Samples from the literature are represented by the gray-shaded area [*Barragan et al.*, 1998; *Bourdon et al.*, 2002a, 2002b; *Bourdon et al.*, 2003; *Samaniego et al.*, 2005; *Bryant et al.*, 2006; *Hidalgo et al.*, 2007; *Robin et al.*, 2008; *Chiaradia et al.*, 2009; *Schiano et al.*, 2001; *Robin et al.*, 2000; *Samaniego et al.*, 2011; *Chiaradia et al.*, 2009; *Schiano et al.*, 2010; *Samaniego et al.*, 2011; *Chiaradia et al.*, 2011; *Garrison et al.*, 2011; *Hidalgo et al.*, 2012] and samples from this study are displayed (see supporting information).Vol-cano geological setting is color coded according to: blue = Western Cordillera (WC), Yellow = Inter-Andean Valley (IV), Green = Eastern Cordillera (EC), Orange = Back-Arc (BA). Arc zonation is visible as alkaline content at given SiO₂ increases away from the trench. Composition of other Andean volcanic zones are displayed, the Central Volcanic Zone (CVZ) by the green shaded area [*Davidson and de Silva*, 1992; *Feeley and Davidson*, 1994; *Delacour et al.*, 2007; *Mamani et al.*, 2006; *Sørensen and Holm*, 2008] and the Southern Volcanic Zone (SVZ) by the red shaded area [*Hickey-Vargas et al.*, 2016].

4. Results

4.1. Major and Trace Elements

Whole-rock analyses of Ecuadorian volcanic rocks define a broad medium-K to high-K calc-alkaline magmatic trend (Figure 3). Most samples are basaltic andesites to dacites (52-70 wt % SiO₂) while some basalts and rhyolites can be found amongst back-arc and Eastern Cordillera samples, respectively. Back-arc samples differ from the others as they plot along the alkaline trend and display shoshonitic compositions. A key feature of Ecuadorian magmas is that for a given silica content, there is a large diversity of K₂O content, from low concentrations (0.5 wt %) along the Western Cordillera to higher values in the back arc (3-4 wt %). This characteristic is highlighted in Figure 3, where Ecuadorian samples are plotted together with the variation fields of the Central and Southern Volcanic Zones of the Andes [Mamani et al., 2010; Hickey-Vargas et al., 2016] which define narrow calc-alkaline trends.

Our database confirms the across-arc geochemical zonation observed by several authors [*Barragan et al.*, 1998; *Bourdon et al.*, 2003; *Bryant et al.*, 2006; *Le Voyer et al.*, 2008; *Chiaradia et al.*, 2009; *Hidalgo et al.*, 2012]. K₂O and most incompatible elements contents (e.g., Ba, Nb, Pb, Th, Be, Y, Rb, Sr, Zr, all REE) increase with the distance from trench, whereas ratios of fluid-mobile

to fluid-immobile ratios decrease (e.g., Ba/Th, Ba/La, Ba/Nb, Pb/Th, Pb/Nb, Li/Th, Li/Nb, Li/La) (Figure 4).

Figure 4 shows along-arc trace element variations. Note that the trends described are observed for both the whole data set and the selected subset of samples with Mg-numbers higher than 50. There is a decrease in the minimum content of incompatible elements toward 0.5° S (e.g., Be, Ba, Th, Pb, La, Yb, Y) for the edifices located on the oceanic basement (those of the Western Cordillera and some volcanoes of the Inter-Andean valley, hereafter called the frontal part of the arc). The incompatible element minimum values tend to increase away from this latitude (Figures 4a and 4b). A similar trend is observed for La (and LREE; not shown) in volcanoes located on the continental basement (those of the Eastern Cordillera and some volcanoes of the Inter-Andean valley, hereafter called main arc). This feature is correlated with maximum values in most incompatible trace elements (e.g., Rb, Pb, Th) in the main arc. In addition, back-arc volcanics have highly variable incompatible element contents. Sumaco volcano is the most enriched back-arc volcano for many incompatible elements (e.g., REE, Th, Nb, Pb) and is located at ~0.5°S. Hence, the maximum contents of most incompatible elements in the back-arc area are also found at ~0.5°S. Thus, volcanoes situated around 0.5°S display the largest range of incompatible element content.

Fluid-mobile elements (e.g., Ba, Pb, Li, Cs) are enriched with respect to fluid-immobile elements (e.g., Th, Nb, La) in the frontal part of the Ecuadorian arc, as pointed out above. It is noteworthy that fluid-mobile to



Figure 4. Trace element content and ratio evolutions with latitude. Symbols correspond to samples having Mg# > 50 (legend as for Figure 3), grouped according to basement type: from left to right, edifices located on oceanic crust, continental crust and sub-Andean zone. The blue-shaded area corresponds to geochemical variations in the frontal part of the arc (volcanoes located on the oceanic basement) and the gray field marks the supposed position of the Carnegie Ridge beneath the Ecuadorian arc. The dashed line corresponds to the supposed position of the Gringlava Fracture Zone (GFZ) beneath the arc. (a) log(La) versus latitude (similar trends are also observed for Ba, LREE, and MREE); (b) log(Yb) versus latitude variations (similar trends are also observed for other "fluid-mobile" versus "fluid-immobile" elements (Pb, Cs, Li, Ba, over Th, Nb, La)); (d) Sm/Yb versus latitude variations (similar trends are also observed for La/Yb). For each volcano, primitive samples with Mg# > 50 (symbols) and unfiltered data (gray bars) are shown. Thus, the trends observed are only slightly affected by differentiation. Trace element data correspond to those of the literature as well as new analyses included in the supporting information. This figure includes IRD-IGEPN data for Chiles-Cerro Negro, Carihuairazo-Puñalica, and Huisla volcanoes given in personal com.



Figure 5. Sr-Nd isotopic compositions of Ecuadorian volcanic products. (a) Compositional fields of Ecuadorian products (data are from the literature references Figure 3—and new data from this study (supporting information), Central Volcanic Zone (SVZ) and Southern Volcanic Zone (SVZ). (b and c) Sr-Nd isotopic composition of our data set, compositional fields are taken from [*Hidalgo et al.*, 2012]; GSC = Galapagos Spreading Center. ϵ_{Nd} was calculated with a reference chondritic value of ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512638. Legend as in Figure 3.

fluid-immobile element ratios are high in the northern part of the frontal arc (around 0°S-0.5°S) but are similar to Eastern Cordillera values in its southern part (below 1°S) (Figure 4c). Along the frontal part of the arc, fluid-mobile to fluid-immobile element ratios are clearly more variable, and generally higher at ~0°S-0.5°S latitude.

The decrease of incompatible element minimum content toward 0.5°S is also observed for Sm/Yb ratios in the frontal part of the arc (Figure 4d, also seen with La/Yb). Sm/Yb ratios are more variable and generally higher between 0.5°N and 1°S in the frontal part of the arc and in the northernmost volcanoes located on the continental basement (Soche and Cayambe). In the back-arc area, fractionation between Sm and Yb is maximal in Sumaco samples.

4.2. Sr-Nd Isotopes

On the scale of the Andean arc, Ecuadorian samples resemble those of the Southern Volcanic Zone, although some samples from the SVZ display higher ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values (Figure 5a). In contrast, the Ecuadorian magmas show less radiogenic Sr and more radiogenic Nd signatures than those of the Andean Central Volcanic Zone (whose maximum ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr is 0.712). Figures 5b and 5c show isotopic data for Ecuador, including both new analyses and published data. The data define a negative correlation on the ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd versus ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr plot, ranging from 0.5125 to 0.5130 and from 0.7036 to 0.7047, respectively (Figure 5c). In detail, volcanic products of the Western Cordillera and back-arc regions present the least radiogenic Sr and most radiogenic Nd compositions (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr: 0.7038-0.7044 and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd: 0.5128-0.51295), where-

as Eastern cordillera volcanoes display slightly more radiogenic Sr (87 Sr/ 86 Sr: 0.7041–0.7047) and unradiogenic Nd values (143 Nd/ 144 Nd: 0.51255–0.51285). Within this isotope space, it is impossible to distinguish back-arc and Western Cordillera volcanoes but there is a clear division between Western Cordillera—back-arc and Eastern Cordillera volcanoes at 143 Nd/ 144 Nd = 0.5128 (Figure 5c). In addition, Inter-Andean valley volcanoes plot within the field of the Western Cordillera—back-arc cluster apart from samples from Huisla volcano, which shows some affinity with the Eastern Cordillera. The isotopic compositions for Cotopaxi and Licto are transitional between the Western Cordillera—back-arc and the Eastern Cordillera clusters.



Figure 6. Pb isotopic compositions of Ecuadorian volcanic products. Data are from the literature (see references for Figure 3) and new data from this study (supporting information); compositional fields are taken from *Chiaradia et al.* [2009] in Figure 6b and from literature data (see references Figure 3) in Figure 6a. Legend as in Figure 3.

The Sr-Nd isotopic compositions of the Ecuadorian volcanic products are also compared to those of the crustal rocks of the Northern Andes as well as the adjacent oceanic domains (Figure 5b). All Ecuadorian samples plot at the edge of the Columbian lower crustal xenolith field [*Weber et al.*, 2002]. Western Cordillera basement rocks [*Chiaradia et al.*, 2004] cover a very wide range of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values (0.703–0.706) and have radiogenic Nd values (mostly ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd > 0.5129). The volcanic products with the most radiogenic Nd of the Western Cordillera plot within this latter field. Pilavo and Puñalica lavas, which have the least radiogenic Sr values, have compositions close to the Galapagos Islands field [*White et al.*, 1993] and to Western Cordillera basement rocks [*Reynaud et al.*, 1999; *Chiaradia et al.*, 2004].

4.3. Pb Isotopes

Ecuadorian volcanoes are much more homogeneous in lead isotopic composition than the Central Volcanic Zone volcanoes but more diverse than the Southern Volcanic Zone ones (Figure 6a). Ecuadorian samples display the most radiogenic ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb values amongst the Andean chain products while they have intermediate ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb compositions. Figure 6b shows lead isotopic data from Ecuador, including both literature and new data. Almost all Western Cordillera and back-arc volcanoes display very homogeneous ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb (15.58–15.63) while ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb compositions vary significantly (from 18.47 to 19.15). In contrast, most Inter-Andean Valley and Eastern Cordillera volcanic centers display a large range of ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb values (from 15.59 to 15.70) with little ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb variation (18.95–19.05). In the ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb versus ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb space (Figure 6b), these two trends intersect at ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb = 18.85–18.97 and ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb = 15.585–15.625. Interestingly, these Pb isotopic signatures correspond to back-arc isotopic compositions, represented by Sumaco and Conos de Puyo volcanoes. The highest ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb values are found at Tungurahua and Antisana whereas the most radiogenic ²⁰⁶Pb samples are from Pilavo and Imbabura in the northern part of the Western Cordillera.

10.1002/2016GC006679



Figure 7. Intravolcano isotopic variability for Pichincha, Sumaco, Cotopaxi, and Tungurahua volcanoes in 207 Pb/ 204 Pb versus 206 Pb/ 204 Pb space. All compositions are displayed as well as mean values for each volcano. Legend as in Figure 3.

In general, back-arc volcanoes along with Reventador, on the margin of the Eastern Cordillera, seem to display the least radiogenic ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb compositions, whereas Western Cordillera volcanic centers define the other end of this trend. Thus, our new lead isotopic data allow us to distinguish Western Cordillera volcanic centers from Eastern Cordillera ones, as well as those from the back-arc (Figure 6). The same trends are observed within the ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb versus ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb space.

Eastern Cordillera metamorphic rocks have radiogenic ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb values and show a wide range of ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb compositions, matching Tungurahua and Antisana signatures (Figure 6b). Colombian granulites [*Weber et al.*, 2002] also have radiogenic

²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb values (15.62–15.75) and slightly higher ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb than Eastern Cordillera and Inter-Andean valley volcanic products (19.0–19.3). Western Cordillera basement covers the majority of the range in Ecuadorian lead isotopic compositions except for the extremities of the three trends described above. Only some Galapagos Islands rocks are enriched in ²⁰⁶Pb without being enriched in ²⁰⁷Pb; Pilavo, Imbabura, and Pichincha rocks plot within this field. Finally, Reventador, Sangay, and Soche have higher ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb than the Galapagos Spreading Center and the East Pacific Rise but are similar to Jurassic intrusions in the sub-Andean zone.

5. Geographical Distribution of Sr-Nd-Pb Signatures in Ecuador

5.1. Preliminary Data Treatment

Here we propose a geographical approach aimed at comparing isotopic variations across the arc (E-W) with those along the arc (N-S). In order to show Sr-Nd-Pb isotopic variations on a map, we take the average value for each volcanic center.

Individual volcanoes display a restricted range of isotopic variations and can be distinguished from each other (Figures 5–7). We focus first on lead compositions, which best discriminate Western Cordillera, Eastern Cordillera, and back-arc eruptive products. To illustrate our approach, we selected one volcano from each alignment: Pichincha (Western Cordillera), Cotopaxi (at the boundary between the Inter-Andean valley and the Eastern Cordillera), Tungurahua (Eastern Cordillera), and Sumaco (back arc). These volcanoes are well-documented for their lead isotopic compositions: 20 samples for Pichincha [this paper; *Chiaradia et al.*, 2009; *Bourdon et al.*, 2002; *Bryant et al.*, 2006], 16 for Cotopaxi [*Garrison et al.*, 2011; *Bryant et al.*, 2006], 64 for Tungurahua (this paper; and Nauret, personal communication) and 23 for Sumaco [this paper; unpublished IRD data; *Chiaradia et al.*, 2009; *Boyant et al.*, 2006; *Bourdon et al.*, 2003]. For each volcano, we show mean isotopic composition and individual data points in Figure 7, allowing a comparison of intravolcano and intervolcano isotopic variability. This highlights the fact that the intravolcano isotopic variability is smaller than the intervolcano variability and that the difference between each volcanic center is accurately represented by the average values.

Table 1 summarizes the average Pb isotopic composition for each edifice. In some cases, data for individual volcanoes are not regularly distributed around the mean. For example, Imbabura samples plot in two distinct clusters, which may reflect two distinct populations [cf. *Bryant et al.*, 2006]. In addition, when only two samples are analyzed for lead isotopic compositions and the results are very different, the significance of an average is debatable. Fortunately this rarely occurs in our data set (only observed for Cotocachi and Soche volcanoes) (Figure 6 and Table 1).

Most importantly, we emphasize that intravolcano variability does not overlap the large variability of lead isotopic compositions observed throughout the arc and that the spatial distribution of average

10.1002/2016GC006679

 Table 1. Average Values of Volcano Isotopic Compositions^a

Volcano		⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	143Nd/144Nd	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	δ^{18} O	Majors-Traces No. Samples Max
Almas Santas	No samples	6	5	1	1	1	5	27
Ainas Santas	Mean	0 70404	0 51288	18.96	15 625	38.72	732	27
	1 SD	0.00016	0.00004	10.50	15.625	50.72	0.93	
Atacazo	No. samples	30	30	5	5	5	23	128
, (ded20	Mean	0.70424	0.51286	18.94	15.604	38.62	8.29	120
	1 SD	0.00007	0.00002	0.04	0.014	0.08	0.72	
Carihuairazo	No. samples	1	1	1	1	1	0	31
	Mean	0.70410	0.51284	18.99	15.635	38.77	-	
Casitagua	No samples	1	1	1	1	1	0	1
custuguu	Mean	0.70414	0.51291	18.93	15.606	38.65	0	
Chachimbiro	No. samples	4	4	4	4	4	0	11
	Mean	0.70399	0.51293	19.03	15.611	38.77		
	1 SD	0.00005	0.00001	0.04	0.001	0.03		
Chiles/Cerro Nearo	No. samples	0	0	0	0	0	0	21
Chimborazo	No samples	0	0	0	0	0	5	145
Chimbold20	Mean	Ŭ	Ŭ	Ũ	Ũ	Ũ	7 76	115
	1 SD						0.25	
Corazon/Cerro Bombo	No samples	1	1	1	1	1	0.25	5
Coluzon, cento bombo	Mean	0 70412	0 51288	18.92	15 622	38.68	0	5
Cotacachi	No samples	0.70412	1	2	2	2	0	10
cotacacin	Moan	0 70308	0 51 201	19.96	15 603	38.60	0	10
		0.70398	0.31291	0.21	0.016	0.23		
Cuisasha	No complet	0.00019	2	0.21	0.010	0.25	0	20
Culcocha	No. samples	2	2 0 51201	2	15 61 2	2 29 60	0	20
	1 CD	0.70430	0.51291	18.97	15.012	38.09		
10 m la a	I SU	0.00002	0.00001	0.00	0.001	0.00	10	CO
lliniza	No. samples	/	/	3	3	3	13	60
	iviean	0.70412	0.51287	18.96	15.013	38.68	8.40	
	T SD	0.00010	0.00001	0.01	0.006	0.01	0.61	
Pichincha	No. samples	35	35	20	20	20	10	165
	Mean	0.70403	0.51289	18.95	15.591	38.69	7.59	
	1 SD	0.00005	0.00002	0.12	0.010	0.11	0.23	
Pilavo	No. samples	15	15	15	15	15	0	40
	Mean	0.70387	0.51293	19.05	15.590	38.74		
	1 SD	0.00004	0.00001	0.04	0.013	0.06		
Pululahua	No. samples	11	11	11	11	11	0	11
	Mean	0.70414	0.51291	18.91	15.599	38.59		
	1 SD	0.00003	0.00002	0.02	0.008	0.03		
Quilotoa	No. samples	2	2	2	2	2	0	14
	Mean	0.70402	0.51287	18.98	15.634	38.73		
	1 SD	0.00001	0.00002	0.01	0.015	0.03		
Calpi	No. samples	1	1	1	1	1	0	20
	Mean	0.70408	0.51283	18.90	15.637	38.73		
Cotopaxi	No. samples	9	10	16	16	16	0	16
	Mean	0.70422	0.51280	18.94	15.626	38.73		
	1 SD	0.00013	0.00010	0.04	0.018	0.06		
Huisla	No. samples	1	1	1	1	1	0	56
	Mean	0.70416	0.51274	18.77	15.613	38.59		
Ilalo	No. samples	5	5	4	4	4	0	5
	Mean	0.70408	0.51286	18.95	15.612	38.68		
	1 SD	0.00004	0.00005	0.01	0.007	0.03		
Imbabura	No. samples	16	16	16	16	16	0	16
	Mean	0.70410	0.51289	19.02	15.617	38.75		
	1 SD	0.00007	0.00003	0.08	0.009	0.07		
Licto	No. samples	1	1	1	1	1	0	7
	Mean	0.70415	0.51282	18.90	15.640	38.74		
Mojanda - Fuya Fuya	No. samples	9	9	3	3	3	4	92
	Mean	0.70416	0.51290	18.95	15.612	38.69	8.80	
	1 SD	0.00006	0.00002	0.03	0.006	0.04	0.35	
Pasochoa	No. samples	1	1	1	1	1	1	21
	Mean	0.70409	0.51289	18.95	15.620	38.70	7.5	
Puñalica	No. samples	3	3	3	3	3	3	38
	Mean	0.70382	0.51290	19.02	15.629	38.79	6.97	50
	1 SD	0.00022	0.00002	0.03	0.001	0.02	0.12	
Antisana	No samples	22	22	8	8	8	2	27
	Mean	0.70437	0.51275	18 93	15.654	38 81	6.40	27
	1 SD	0.00011	0.00003	0.03	0.020	0.00	0.42	
	150	0.00011	0.00005	0.05	0.029	0.09	0.42	

ANCELLIN ET AL.

ALONG-ARC ECUADOR

Table 1. (continued)

Volcano		⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	δ^{18} O	Majors-Traces No. Samples Max
Cayambe	No. samples	17	17	5	5	5	6	175
	Mean	0.70438	0.51274	18.96	15.634	38.78	7.18	
	1 SD	0.00010	0.00005	0.04	0.014	0.04	0.38	
Chacana	No. samples	26	27	27	27	27	0	27
	Mean	0.70432	0.51275	18.94	15.632	38.74		
	1 SD	0.00016	0.00005	0.05	0.018	0.07		
Chalupas	No. samples	2	2	2	2	2	0	2
	Mean	0.70445	0.51275	18.99	15.660	38.85		
	1 SD	0.00003	0.00001	0.01	0.012	0.03		
Reventador	No. samples	3	3	3	3	3	0	18
	Mean	0.70452	0.51277	18.60	15.607	38.51		
	1 SD	0.00002	0.00002	0.02	0.003	0.02		
Sangay	No. samples	14	14	4	4	4	0	97
	Mean	0.70433	0.51273	18.75	15.622	38.63		
	1 SD	0.00009	0.00003	0.07	0.017	0.12		
Soche	No. samples	2	2	2	2	2	0	11
	Mean	0.70440	0.51278	18.76	15.615	38.52		
	1 SD	0.00002	0.00003	0.34	0.037	0.35		
Tungurahua	No. samples	22	22	64	64	64	13	64
•	Mean	0.70427	0.51276	19.00	15.669	38.86	7.57	
	1 SD	0.00004	0.00002	0.04	0.007	0.03	0.29	
Pan de Azucar	No. samples	2	2	2	2	2	0	25
	Mean	0.70410	0.51289	18.75	15.592	38.54		
	1 SD	0.00005	0.00004	0.06	0.004	0.04		
Puyo	No. samples	2	2	2	2	2	0	33
,	Mean	0.70385	0.51287	18.91	15.588	38.71		
	1 SD	0.00002	0.00000	0.00	0.006	0.01		
Sumaco	No. samples	33	33	23	23	23	2	38
	Mean	0.70416	0.51289	18.84	15.595	38.60	6.20	
	1 SD	0.00006	0.00001	0.04	0.011	0.04	0.00	
Azufral de Tuquerres	No. samples	0	0	0	0	0	0	10
Cumbal	No. samples	0	0	0	0	0	0	5
Doña Juana	No. samples	0	0	0	0	0	0	4
Galeras	No. samples	0	0	0	0	0	0	25

^aFor each volcano, number of samples and standard deviation of isotopic data are given. Number of samples used for calculation of average major and trace element composition is also shown. The significance of each mean depends on the number of samples used. We choose to include all existing data even though some seem to be outliers (cf. Figure 7, Pichincha data). Obviously, statistical means can be used to decide whether or not to include a sample, based on a Gaussian distribution for data. However, there is no objective reason that such an assumption is valid for natural data. Data filtering would also require an equivalent level of knowledge of each volcano, sampling and analytical methods, which is (1) beyond the level of detail aimed at in this study, and (2) difficult to achieve here as most of data are taken from the literature.

compositions is meaningful (cf. standard deviations in Table 1). Thus, maps representing the isotopic diversity of Ecuador are drawn up by using the average isotopic composition for each volcano. Isotopic composition ranges are color-coded, choosing a variation range equal to or higher than the mean standard deviation within volcanoes. Hence, differences between colors are mathematically significant and we traced isovalues lines so as to define color (i.e., compositional) limits.

5.2. Across-Arc Versus Along-Arc Variations

Previous studies have shown that the two Cordilleras can be distinguished based on Sr, Nd, and O isotopes [cf. *Bourdon et al.*, 2003; *Hidalgo et al.*, 2012]. Nevertheless, the signatures of the Western Cordillera and back-arc volcances overlap to a large extent. Across-arc studies [*Bourdon et al.*, 2003; *Bryant et al.*, 2006; *Chiaradia et al.*, 2009; *Hidalgo et al.*, 2012] have focused on Sumaco as the reference back-arc volcano. However, these studies did not take into account the geochemical and isotopic variations that occur along the arc, namely the differences between the Pan de Azucar, Sumaco, and Conos de Puyo volcances in the back-arc or the large difference in Western Cordillera volcances (e.g., Pilavo and Carihuairazo) (Figures 5 and 6).

Figure 8 displays geographical variations of 87 Sr/ 86 Sr and 143 Nd/ 144 Nd. The 143 Nd/ 144 Nd ratio is the lowest along a N-S axis formed by the Cayambe, Chalupas, Huisla, and Sangay volcanoes, and increases on both sides of this line. The most radiogenic Sr isotopic compositions (up to 87 Sr/ 86 Sr = 0.70466 in Chacana volcano) are found in the Eastern Cordillera while unradiogenic values occur in the Western Cordillera and in the



Figure 8. Schematic map showing the distribution of (a) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and (b) ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd compositions in Ecuador.

Conos de Puyo in the back arc. All isotope maps clearly confirm that the main Sr-Nd isotopic variability is along the E-W axis.

We also note a general southward decrease in ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr along the Eastern Cordillera and especially along the back-arc region. Meanwhile ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd generally decreases toward the south along the Western Cordillera, from Pilavo to Carihuairazo. In contrast, Nd isotopic data for the Eastern Cordillera display rather homogeneous values from north to south.

Instead of showing raw Pb data, Figure 9b shows the distribution of four major Pb signatures distinguished in ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb versus ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb diagram (Figure 9a). We define these fields to analyze sample distribution along the two Pb-Pb trends described above (Figure 9c). The map highlights the already recognized differences between the Western Cordillera, the Eastern Cordillera and the back arc, but also highlights the latitudinal changes.

The frontal part of the arc (Western Cordillera and most of the Inter-Andean valley edifices) is divided into two main sectors: the northern part displays radiogenic ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb and unradiogenic ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb (blue and violet sectors in Figure 9c) while the southern part displays radiogenic ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb and radiogenic ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb signatures (green sector in Figure 9c). The northernmost volcanoes of the frontal part of the arc display the highest ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb (violet sector in Figure 9c). These variations resemble those observed for the Nd isotopes. The Eastern Cordillera is quite homogeneous, displaying radiogenic ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb





Figure 9. (a) ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb versus ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb diagram displaying Ecuadorian volcanic products (detail of Figure 6) and highlighting the trends discussed in the text. (b) ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb versus ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb diagram showing mean values for each volcano. Main isotopic signatures are color coded with blue representing the intersection of the two trends, and the other colors representing the extremities. (c) Geographical distribution of the main lead isotopic signatures; colors as in Figure 9b.

ALONG-ARC ECUADOR
compositions. Volcanoes furthest from the trench, such as Sumaco and Conos de Puyo, have the same lead isotopic compositions as most of the northern volcanoes of the Western Cordillera. Volcanic centers located on the eastern part of the Eastern Cordillera (Sangay, Reventador, Pan de Azucar, Soche) have lower ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb and ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb than the main part of this cordillera. It should be noted that the data for Soche and Huisla volcanoes should be interpreted with caution as there is only one sample for Huisla, and the two samples for Soche are very different from each other.

Comparison between Figures 8 and 9 emphasizes that geographic variations in Sr, Nd, and Pb isotopes do not coincide exactly. This might reflect the well-known decoupling between Sr-Nd and Pb isotopes and, to a lesser extent, the fact that Sr and Nd are not strongly correlated (Figure 5). The threshold values used to draw contour lines might also contribute to some extent to this geographical decoupling.

Figures 8 and 9 clearly show that the geochemical evolution across the Ecuador arc is dependent on latitude. Radiogenic ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb is not present in the northernmost part of Ecuador, whereas it occurs elsewhere in the arc. On the contrary, radiogenic ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb is only found Northern volcanoes. In contrast, in the southern part of Ecuador (south of 1°S), there is no distinction between the Western and Eastern Cordillera in terms of lead isotopes. The back-arc volcanoes do not have the same signature from north to south. Thus, the geochemical variation of lavas throughout the Ecuadorian arc cannot be explained by a single process such as crustal contamination or binary mixing.

6. Discussion

6.1. The Crustal Imprint

Previous works [*Barragan et al.*, 1998; *Bourdon et al.*, 2003; *Bryant et al.*, 2006; *Samaniego et al.*, 2005; *Hidalgo et al.*, 2012] have estimated the amount of upper crustal contamination in Ecuadorian magmas using different tools (trace elements and Sr-Nd-O isotopes). This amount is similar throughout Ecuador, ranging from 7 to 14 vol % in the Western Cordillera and from 6 to 13 vol % in the Eastern Cordillera according to *Hidalgo et al.* [2012]. Most of those studies agree that upper crustal assimilation plays a key role in magma evolution but does not overprint slab and mantle signatures.

Concerning lead isotopes, the most striking feature in Figure 9 is the similarity in lead isotopic composition ($^{206}Pb/^{204}Pb$: 18.95–19.00; $^{207}Pb/^{204}Pb \ge 15.63$; green field in Figure 9) between the southern volcanoes of the frontal part of the arc and the volcanoes of the Eastern Cordillera, despite their having contrasted basements in terms of lithology (oceanic and continental, respectively) and lead isotopic signature (roughly 207 Pb/ 204 Pb < 15.65 and 207 Pb/ 204 Pb > 15.65, respectively, cf. Figure 6). Thus, the geographical distribution of lead isotopic signatures suggests that upper crustal contamination is not the main parameter controlling the lead isotopic composition of Ecuadorian magmas. Since this trend lies in the direction of the Columbian granulites field (Figure 6), which are interpreted as having a lower crustal origin [Weber et al., 2002], we propose that magmas acquire their signature (high ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb values) at lower crustal levels by a process such as that proposed by Hildreth and Moorbath [1988] and more recently by Annen et al. [2006]. This model includes processes of accumulation, recycling, fractionation, and assimilation of crustal material in the so-called deep crustal hot zones. In addition, acquirement of higher ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb at mantle level is unlikely because mantle components have low ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb [Hofmann, 1997]. Hence, volcanoes located in the Eastern Cordillera and the south of the frontal part of the arc would inherit their isotopic signature from the lower crust, which is in agreement with their more radiogenic Sr and unradiogenic Nd compositions (Figure 8).

The group that is characterized by unradiogenic ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb and ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb compositions (Pan de Azucar, Reventador, Huisla, Sangay, and Soche; orange field in Figure 9) could also have inherited their signature from the upper crust. Indeed, in Figure 6, the only geological unit corresponding to this composition is represented by the Jurassic intrusions of the sub-Andean zone [*Chiaradia et al.*, 2004], whose radiogenic Sr compositions also support this idea (Figure 5).

In conclusion, radiogenic ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb compositions in Ecuadorian samples reflect the imprint of lower crustal assimilation, which seems significant in the south of the frontal part of the arc and in the main arc, while unradiogenic ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb and ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb compositions would reflect upper crustal contamination in the eastern Ecuadorian arc.

	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb
Across-Arc Variation (0.2°S) (%)	73	94	87	98	89
Along-arc Volcanic Front (%)	71	33	99	55	76
Along-arc Main Arc variation (%)	63	78	93	88	100
Along-arc Back Arc variation (%)	57	14	32	33	29

^aWe calculated variations taking all samples from the volcanic edifices chosen for each transect (one across-arc transect and three along-arc transects). The across-arc variability was calculated taking volcanic products from edifices located along a transect at about 0.2°S (namely Atacazo, Pichincha, Pasochoa, Ilalo, Antisana, Chacana, Pan de Azucar, Sumaco), which was used in previous publications for assessing the across-arc geochemical variations. We calculated along-arc variations for the frontal part of the arc, the main arc and the back arc. Then, the difference between minimum and maximum for each transect was normalized to the whole arc variation (maximum-minimum).

6.2. Variation of the Slab Input into the Mantle Wedge

After having discriminated the isotopic compositions inherited from the arc crust, we now focus on deeper processes in the mantle wedge and the subducting slab. Quantitatively, we compare across-arc and alongarc isotope variability to variations in the arc as a whole (normalized to 100%) in Table 2 (details of the calculation in the caption of Table 2). Variability in ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd are greater acrossarc (73%, 98% and 94%, respectively) than along-arc (57–71%, 33–88%, and 14–78%, respectively). However, along-arc variations in the frontal part of the arc encompass 99% of ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb variability in the whole arc compared to 88% across the arc.

6.2.1. Across-Arc Variations

Trace elements show two across-arc trends that have been extensively discussed. First, the general increase of incompatible elements (LILE, HFSE; e.g., Ba, Th, Rb, Pb, Nb) toward the back-arc region (Figure 4) has been interpreted as being due to a decrease in slab input into the mantle wedge resulting in lower degrees of partial melting [*Barragan et al.*, 1998; *Bourdon et al.*, 2003; *Bryant et al.*, 2006; *Le Voyer et al.*, 2008; *Chiaradia et al.*, 2009; *Hidalgo et al.*, 2012]. This is a common feature in arcs worldwide [*Dickinson*, 1975; *Stolper and Newman*, 1994; *Davidson and De Silva*, 1995; *Ryan et al.*, 1995]. The low degree of melting of the backarc mantle would explain the extreme enrichment in incompatible elements in the back-arc volcanics.

Second, the enrichment of aqueous fluid-mobile over aqueous fluid-immobile elements (Ba/Th, Figure 4; Ba/Nb, Ba/La, Pb/Th, Pb/La, Cs/Th, Cs/Nb, Li/Th, not shown) in the frontal part of the Ecuadorian arc suggests an early release of fluid-mobile elements from the slab and extensive slab dehydration below the frontal part of the arc. However, it does not rule out the possibility of a simultaneous input of silicate melt from the slab into the mantle wedge. Indeed, as the slab sinks into the mantle, some portions of the oceanic crust might undergo dehydration while others might melt [Elliot et al., 1997; Kelemen et al., 2014; Spandler and Pirard, 2013]. As a result, the invoked "slab-component" released into the mantle wedge could be highly variable in composition. In fact, it may be either an aqueous-dominated fluid or a hydrous silicate melt, depending on the thermal regime of the subducting slab. Trace element partitioning during slab processing depends on their mobility in aqueous fluids or their affinity for silicate melts [Kessel et al., 2005]. The highly contrasting behavior of elements during slab descent yields a marked and systematic chemical evolution of the slab-component across the arc [Kessel et al., 2005; Kelley et al., 2005]. Consequently, ratios such as Ba/Th indicate an input of aqueous fluid into the mantle wedge since Ba is mobile in any kind of fluid or melt while Th is only mobile in silicate melts [cf. Kessel et al., 2005]. Volcanoes in the frontal part of the arc display higher Ba/Th ratios than those further from the trench (Figure 4), thus the subducted slab is dehydrating extensively beneath the frontal part of the arc. Yet, high ratios of Ba/Th are also observed at the Conos de Puyo volcano in the back arc, but these values reflect a constantly low Th content (Th < 8 ppm) compared to other incompatible elements which are enriched and highly variable (for instance, Ba: 580-2774 ppm) rather than an extensively dehydrating slab beneath the back-arc region. In fact, the magma source of Conos de Puyo is believed to be a hydrated phlogopite-bearing and garnet-bearing lherzolite, which accounts for the extreme enrichment in Ba and other incompatible elements [Hoffer et al., 2008].

Element partitioning between slab and fluids might also influence the isotopic budget of the fluids expelled from the slab. Pb and Sr are more mobile than Nd (in both types of fluids) [*Kessel et al.*, 2005]. Normally, Pb and to a lesser extent Sr, are released early in the front arc mantle, whereas Nd is released further from the trench [*Kelley et al.*, 2005]. Hence, at constant volume of fluids released by the slab, the influence of the slab

component on Pb and Sr isotopic compositions would be greater in the frontal arc than in the back arc. Thus, the isotopic systems record slab fluid input across the arc with variable sensitivity, depending on the balance of Sr, Nd, or Pb inherited from the slab, the mantle and the crust. In the Ecuadorian arc, the across-arc isotopic variability, at least in Sr and Nd, is mainly controlled by crustal influence [*Bryant et al.*, 2006; *Chiaradia et al.*, 2009; *Hidalgo et al.*, 2012]. The highest ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, and lowest ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd are indeed found in the Eastern Cordillera (Figures 8 and 9), where magmas seem to be most highly contaminated (upper and lower crust). Conversely, across-arc variations in ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb seem mainly to record mantle wedge compositions rather than crustal processes.

6.2.2. Along-Arc Variations

A more detailed study of the evolution of slab input along the Ecuadorian arc is possible in the frontal arc volcanoes since along-arc geochemical variations further to the trench seem related to crustal contamination. Based on Sr-Nd-Pb isotopic data, crustal contamination in the northern part of the frontal part of the arc is low and does not overprint the isotopic signatures of the mantle-derived melts. Hence, isotopic compositions in that region must be inherited from the mantle wedge variably metasomatized by slab aqueous fluids or silicate melts. The composition of the mantle beneath the Ecuadorian arc is expected to correspond to the blue-violet field in Figure 9b (206 Pb/ 204 Pb = 18.8–19.2; 207 Pb/ 204 Pb = 15.575–15.625). As pointed out above, more than 50% of the Pb in the slab is released beneath the frontal part of the arc [*Kelley et al.*, 2005], making Pb isotopic composition of the mantle wedge very sensitive to addition of slab aqueous fluids or melts.

Pilavo, Imbabura, and Chachimbiro volcanoes, all located in the northern part of the frontal arc, plot at the high $^{206}Pb/^{204}Pb$ end of the mantle field (Figure 9a). This signature cannot be explained by crustal contamination from the oceanic basement whose $^{206}Pb/^{204}Pb$ does not exceed 19.1 (Macuchi terrane, *Chiaradia* [2009]). Samples from the Galapagos Islands (Figure 6b) [*White et al.*, 1993; *Werner et al.*, 2003] are the only ones displaying this type of signature (high $^{206}Pb/^{204}Pb$, relatively low $^{207}Pb/^{204}Pb$). It is thus possible that the mantle beneath the northernmost part of Ecuador is influenced by the Carnegie Ridge oceanic crust. In Costa Rica, *Gazel et al.* [2015] suggested a similar feature. The onset of the Cocos Ridge's subduction strongly modified magma geochemistry, shifting erupted products from basalts with local MORB lead isotopic compositions to andesites displaying higher $^{206}Pb/^{204}Pb$ and fractionated La/Yb. If the Carnegie ridge impacts the isotope composition of the mantle wedge, we do not exclude an influence of slab sediments, whose isotopic composition is unknown. However, they would affect in a small the slab component as the recent work of *Proust et al.* [2016] showed that the sediment cap in front of the Ecuadorian margin is very thin (\approx 100 m).

In frontal volcanoes samples, incompatible element contents and some trace element ratios (e.g., La/Yb, Sm/Yb) progressively increase away from 0.5°S latitude while fluid-mobile to fluid-immobile ratios decrease (Figure 4c). These trends are comparable to the increase in $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios away from \sim 0°S–0.5°S, and contrast with the continuous increase in $^{207}Pb/^{204}Pb$ and decrease in $^{143}Nd/^{144}Nd$ from north to south (Figure 10). Thus, if the northward increase in $^{206}Pb/^{204}Pb$ is related to a slab input, as postulated above, the southward increase in $^{206}Pb/^{204}Pb$ must derive from another process as it is associated with an increase in $^{207}Pb/^{204}Pb$ and a decrease in $^{143}Nd/^{144}Nd$. As proposed above, magmas appear to be contaminated by lower crust in the southern part of the frontal region, which is in agreement with the strongly coupled variations in $^{207}Pb/^{204}Pb$ and $^{143}Nd/^{144}Nd$. This could explain both isotopic compositions (more radiogenic $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, and unradiogenic $^{143}Nd/^{144}Nd$ in the south) and the increase in incompatible trace elements (which are concentrated in the crust) toward the south. The increase in Sm/Yb in the southern part could also indicate the presence of garnet in the lower crust.

On the other hand, the northward trend (higher ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb at constant ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb) could be linked to the nature and extent of slab input into the mantle wedge. Fluid-mobile to fluid-immobile ratios suggest that dehydration of the slab is maximum at around 0.5°S in the frontal part of the arc and decreases away from this latitude. As ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb is negatively correlated with Ba/Th (Figure 11, and other fluid-mobile to fluid-immobile ratios, not shown), radiogenic ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb could be carried by a siliceous melt originating from the basaltic crust of the slab. Galapagos island basalts are the only known source in the study area which carries this isotopic signature (radiogenic ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb with ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb < 15.65). Metasomatism by a siliceous melt could also account for the progressive fractionation of Sm relative to Yb, which indicates partial melting in the garnet stability field, as well as the increase in incompatible element content toward the



Figure 10. Mean compositions of ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, and ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb for volcanoes from the frontal part of the Ecuadorian arc displayed by latitude. Legend of Figure 3 displayed again.

north (fluid-mobile as well as fluid-immobile). Thus, the "slab component" would gradually evolve along the arc from a dominantly aqueous fluid in the middle of the frontal part of the arc (0.5°S) toward a dominantly siliceous melt to the north and to the south. The nature of the slab component in the southern termination of the frontal arc is more difficult to determine as magmas undergo modifications in the lower crust, which would overprint the slab signature. However, Ba/Th ratios indicate that extensive metasomatism of the mantle wedge by an aqueous fluid is unlikely in the south of the frontal arc.

Figure 12 summarizes source influences on isotopic compositions. Several trends are clearly distinguishable in the diagram. First, the decrease in ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd at constant ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb marks the lower crustal imprint upon the mantle signature. Second, mantle-derived magmas (bearing the lower crustal imprint or not) undergoing upper crustal contamination show a decrease in ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb at constant ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (such as for some back-arc samples and samples erupted at the eastern edge of the Western Cordillera). Lastly, slab input increases both ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd in the mantle wedge.

6.3. The Role of the Subducted Slab on Ecuadorian Magmatism

The influence of the subducted slab structure on magmatism in Ecuador has been discussed since the pioneering works of *Hall and Wood* [1985] and *Barberi et al.* [1988]. However, these works lack of in-depth studies of the subducted slab geometry. The role of the Carnegie Ridge has been invoked to explain some characteristics of the Ecuadorian arc (for a critical review, see, *Michaud et al.* [2009]), such as the enhanced crustal deformation and uplift in the forearc region [*Pedoja et al.*, 2006], the Andean Cordillera [*Spikings et al.*, 2001] and the sub-Andean foothills [*Bès de Berc et al.*, 2005]; the northward sliding of the Northern Andean block along the Chingual-Cosanga-Pallatanga-Puná (CCPP) fault system [*Pennington*, 1981]; and the unusual geochemical signature of the Ecuadorian arc [*Gutscher et al.*, 1999; *Bourdon et al.*, 2003]. These last authors proposed that a flat slab subduction, induced by the presence of young and buoyant oceanic lithosphere, is responsible for a high geothermal gradient that favors slab partial melting and thus adakitic magmatism throughout the arc. Even though the flat slab model proposed by *Gutscher et al.* [1999] was revoked by *Guillier et al.* [2001], the origin of the adakitic signature is still controversial [*Bourdon et al.*, 2003; *Garrison and Davidson*, 2003; *Samaniego et al.*, 2005; *Bryant et al.*, 2006; *Chiaradia et al.*, 2009; *Samaniego et al.*, 2010; *Hidalgo et al.*, 2012].

In contrast, the influence of the Grijalva Fracture Zone (GFZ) on Ecuadorian magmatism has not been discussed in the literature. On the basis of new seismic data from a recently improved local seismic network,



Figure 11. Ba/Th versus ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb and ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb of Ecuadorian samples, displaying the distinct influences of slab components (aqueous fluid or silicate melt) and arc crust on lead isotopic signatures of magmas. Ba/Th variation range in the continental crust was calculated after the determination of total crust estimates of *Taylor and McLennan* [1985], *Rudnick and Fountain* [1995], *Wedepohl* [1995], and *Rudnick and Gao* [2003]. Legend as in Figures 3 and 10.

Yepes et al. [2016] accurately define the geometry of the subducted slab beneath the active Ecuadorian arc. They show that the subducted slab displays flexure along the Grijalva Fracture Zone and that the inland projection of this structure lies beneath Puñalica and Chimborazo volcanoes in the Western Cordillera and extends between the Conos de Puyo and Sumaco volcanoes in the back-arc region. As a result, the depth of the slab is greatest along the GFZ and decreases away from it. The flexure of the slab would be due to differences in rheology between the oceanic crust on both sides of the GFZ and the change in convergence obliquity resulting from the convex shape of the continental margin. *Yepes et al.* [2016] stress that the older part of the Nazca plate, located south of 1°S, displays strong seismicity, while the subducted plate to the north of the Grijalva Fracture Zone is characterized by a lack of intermediate seismicity (80–150 km depth).



Figure 12. ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd versus ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb showing the different source influences on magma isotopic compositions in Ecuador. EC = Eastern Cordillera, BA = Back-Arc. Legend as in Figures 3 and 10.

The lack of seismicity along the Benioff plane is ascribed to the younger age of the Nazca plate, which is too hot and ductile to trigger large in-slab earthquakes [*Yepes et al.*, 2016].

On the basis of this new geodynamic framework and the along-arc zonation described in this work, we propose that the older and probably colder Nazca plate (located south of the GFZ) may dehydrate and/or melt to a lesser extent than the younger Nazca plate (located north of the GFZ). As the Nazca plate decreases in age northwards, it is also possible that slab rheology changes progressively, with partial melting of the slab being favored as it becomes hotter northwards. Hence, production of siliceous

melts in the slab would be enhanced in the northernmost part of the arc. This assumption is corroborated by the N-S variations described in the frontal part of the arc (N-S increase in incompatible element contents, greater fractionation of Sm over Yb and radiogenic ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb).

An additional observation is that the dip of the subducting slab determines the thickness of the mantle wedge beneath the active magmatic arc. The flux melting model proposed by *Grove et al.* [2002] suggests that fluids and/or melts from the subducted slab ascend by porous flow through the mantle wedge and continuously reequilibrate (thermally and chemically) with their surroundings. The final composition of the mantle-derived melts is thus influenced by the thermal state of the mantle wedge and by its width. This model was recently tested for the Chilean Southern Volcanic Zone by *Turner et al.* [2016] who conclude that the mantle-wedge thermal structure controls the trace-element budget in this arc segment. In Ecuador, the slab bends along the GFZ. Thus, this geometry may have an influence on the evolution of melts in the mantle wedge. The deeper the slab, the more extensive the melt-mantle equilibration, the more diluted the slab signature. This process could also explain why the slab isotopic signature is stronger in the northernmost volcanoes of the frontal arc. Conversely, mantle signatures are stronger in the back-arc region in Sumaco and Conos de Puyo, as well as in the middle of the frontal part of the arc (Figures 8 and 9), where the mantle wedge is thicker.

7. Quantitative Assessment of Source Contributions

7.1. Mass-Balance Model

We performed a principal component analysis (PCA) in five dimensions (⁸⁶Sr/⁸⁷Sr, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb) to resolve the number of components needed to explain the dispersion of our data set. The PCA indicates that four components explain more than 99% of the variability. Thus, the contributions of upper crust, lower crust, mantle melts, and slab component at each volcanic center are evaluated in a mass-balance model. Mass-balance equations are solved in three-dimension ²⁰⁴Pb-normalized isotope space using matrix formulation [*Vlastelic and Dosso*, 2005]. End-member choice is discussed hereafter and detailed in Table 3. We acknowledge that our model is very simple and does not take into account slab heterogeneity at local and regional scale, the progressive loss of Pb as the slab subducts [*Kelley et al.*, 2005], and the small-scale compositional variations of the crustal basement. However, we prefer not to make poorly constrained assumptions that could distort the major, most important trends.

We choose the presumed depleted mantle isotopic composition beneath Galapagos Islands defined as DUM by *Harpp and White* [2001] as the reference mantle beneath Ecuador and use the average DMM Pb concentration calculated by *Workman and Hart* [2005]. Lead concentration in mantle melts is estimated

Table 3. End-Member Compositions of the Sources Used in the Mass-Balance Model						
	Pb (ppm)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Reference for Pb Concentration	Reference for Pb Isotope Ratios
Depleted mantle	0.18	18.10	15.46	37.50	Workman-Hart [2005]; DMM compo- sition, 10% partial melting with total mobilization of Pb	Harpp-White, [2001]; DUM component
Slab component	22	19.83	15.64	39.53	White [1993]; Floreana samples aver- age composition $D_{\text{liq/sol}} = 10$ considered	White [1993]; Floreana samples aver- age composition
Lower Crust	2.8	19.26	15.73	39.13	Rudnick-Fountain [1995]; estimate for continental arcs	Weber et al., [2002]; extreme isotopic composition of Colombian xeno- liths (sample GRL-1)
Upper Crust	13	18.97	15.71	38.89	Rudnick-Gao [2003]; total crust composition	Rudnick-Goldstein [1990] and Paul et al. [2003]

assuming 10% partial melting and strong partitioning of Pb into melt (i.e., $D^{1/s} \gg 1$). Most of the subducted slab beneath Ecuador consists of the Carnegie ridge underlain by the Nazca plate oceanic crust and lithospheric mantle. The amount of sediments entering the subduction zone is likely very small and can be neglected. The Carnegie ridge consists of products emitted by the Galapagos hot spot. Its composition is explained by mixing four components according to *Harpp and White* [2001], whose extreme end-members are represented by the "unaffected" depleted mantle (DUM) and the enriched FLO component, corresponding to Floreana Island samples. We choose the enriched end-member signature (Floreana Island, *White et al.* [1993]) as representative of the slab component end-member. Lead concentration in slab fluids is inferred from the partitioning experiments of *Kessel et al.* [2005]. At 4 GPa, the partition coefficient of Pb between fluid and slab varies between 3.2 at 700°C and 19 at 800°C. In the absence of constraints on slab temperature variation across and along the arc, a unique intermediate value of 10 is used.

For lower crust, we take the most radiogenic composition of the Columbian xenoliths [*Weber et al.*, 2002], which are the best representative of the Ecuadorian lower crust, and the Pb concentration of lower crust estimated by *Rudnick and Fountain* [1995] for continental arcs. The upper crust in Ecuador is extremely heterogeneous, and its average composition poorly constrained. We thus use the global average estimated by *Rudnick and Goldstein* [1990] (with ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb ratio determined by *Paul et al.* [2003]) and the Pb concentration of total crust from *Rudnick and Gao* [2003]. Note that the average continental crust plots roughly at the unradiogenic end of Ecuadorian upper crust compositional range while Columbian xenoliths plot at the radiogenic end.

7.2. Geographical Distribution of Sources Imprint

Figure 13 displays component fractions against the distance from the trench. First of all, mantle melts largely dominate (mass fraction >70%) the Pb budget of Ecuadorian magmas. Mantle melts influence is greater in the frontal part of the arc and in the back arc (mass fraction >90%) than in the main arc (between 70% and 90% in mass). Conversely, lower crust assimilation increases away from the trench, from 3% in the Pilavo volcano up to 27% in Tungurahua, with a minimum of 10% in the main arc, but is low in the back arc (less than 5–6%). Upper crust assimilation plays a minor role compared to lower crust but nevertheless reaches 1–2.4% in the main arc and back-arc edifices. We notice that back-arc magmas are amongst the least contaminated by lower crust but bear upper crustal imprint. Lastly, slab component imprint is maximum (\sim 1%) along the frontal part of the arc and decreases away from the trench.

Figure 14 confirms that lower crust assimilation increases continuously from north to south in the frontal part of the arc while slab contribution decreases. Such a pattern is also observed along the Eastern Cordillera. However, Reventador and Sangay generally plot outside the trends of the Eastern Cordillera. The two volcanoes have the highest upper crust (>2%) and lowest slab (<0.25%) imprints of the Eastern Cordillera. Sangay, the southernmost volcano, is little contaminated by lower crust (13%) and has a strong mantle imprint (80%). Anomalously high slab contributions are recorded at Conos de Puyo and Puñalica, which could be linked to their peculiar location: those volcanic edifices lie upon the projected Grijalva Fracture Zone where tear could enhance slab melting as suggested by *Yogodzinski et al.* [2001] for the Kamchatka arc.



Figure 13. Mass-balance model. The mass fractions of upper crust, lower crust, mantle melts, and slab component at each volcanic center are plotted against distance from trench. Legend as in Figures 3 and 10.

In summary, based on the mass-balance model presented here, the mantle wedge is, by far, the major component of the magmas erupted in the Ecuadorian arc. Continental crust assimilation plays a key role, especially far from the trench, with the Eastern Cordillera volcanoes assimilating up to 27% of lower crust. In the frontal part of the arc, our model confirms that slab influence decreases from North to South while lower crust assimilation increases.



Figure 14. Mass-balance model. Component mass fractions plotted against latitude. Legend as in Figures 3 and 10.

8. Conclusion

This work filled in local gaps in data and allowed us to establish a detailed map of the geographical distribution of isotopic signatures in the Quaternary Ecuadorian arc. Our new data allowed us to discriminate between Western Cordillera, Eastern Cordillera and back-arc volcanic eruptive products based on lead isotopes. We confirmed the conclusions of previous across-arc studies regarding the decrease of slab input and mantle melting away from the trench, and the early dehydration of the slab beneath the frontal part of the arc. We estimated the various contributions of the mantle wedge, the slab component and the upper and lower crust in Ecuadorian volcanism. Crustal contamination is dominated by lower crust assimilation, which is maximal in the main arc (from 10% to 27%). Our model also confirms the decreasing contribution of slab component on magma geochemistry away from the trench. Along-arc variations in trace element ratios and isotopes were also identified, especially in the frontal part of the arc which shows two major trends: (1) antithetic variations of ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd record an increase in crustal contamination of magma southwards, confirmed by the quantitative model; and (2) increase in ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb and decrease in Ba/Th north and south to 0.5°S reflects a change in subducting slab inputs, with the aqueous fluid/siliceous melt ratio decreasing away from 0.5°S. Slab melting might be linked to the decreasing age of the oceanic floor toward the north while decreasing influence of the slab to the south may be due to the subduction of an older and colder oceanic crust south of the Grijalva Fault Zone. Along-arc isotopic variations might also record the geometry of the subducting slab, whose flexure induces a change in the thickness of the mantle wedge beneath the volcanic arc, and thus, affects the dilution of the slab input into the mantle wedge.

Acknowledgments

The complete data set (new analyses and unpublished IRD/IGEPN data) is available online as supporting information. This work benefited from the financial support from the French Government Laboratory of Excellence initiative ANR-10-LABX-0006, the Région Auvergne and the European Regional Development Funds. It is also part of an Ecuadorian-French cooperation programme carried out between the Instituto Geofísico, Escuela Politécnica Nacional (IGEPN), Quito, Ecuador and the French Institut de Recherche pour le Développement (IRD): the Laboratoire Mixte International "Séismes et Volcans dans les Andes du Nord." We thank Chantal Bosq, Jean-Luc Piro, Marie-Laure Rouget, Delphine Auclair and Mhammed Benbakkar for providing analytical support and Fran van Wyk de Vries for the English improvement of this manuscript. We also thank the editor Janne Blichert-Toft for handling this paper and the three reviewers (Dennis Geist, Kenneth W.W. Sims, and an anonymous reviewer) whose advice significantly improved the quality of this manuscript. This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution number 243.

References

- Annen, C., J. D. Blundy, and R. S. J. Sparks (2006), The genesis of intermediate and silicic magmas in deep crustal hot zones, J. Petrol., 47(3), 505–539, doi:10.1093/petrology/egi084.
- Aspden, J. A., and M. Litherland (1992), The geology and Mesozoic collisional history of the Cordillera Real, Ecuador, *Tectonophysics*, 205(1–3), 187–204, doi:10.1016/0040-1951(92)90426-7.
- Baby, P., M. Rivadeneria, and R. Barragan (2004), La Cuenca Oriente: Geología y Petróleo, Travaux de l'Institut Français d'Etudes Andines, vol. 144, 414 pp.
- Barazangi, M., and B. L. Isacks (1976), Subduction of the Nazca plate beneath Peru: Evidence from spatial distribution of earthquakes, Geology, 4, 686–692, doi:10.1111/j.1365-246X.1979.tb06778.x.
- Barberi, F., M. Coltelli, G. Ferrara, F. Innocenti, J. M. Navarro, and R. Santacroce (1988), Plio-Quaternary volcanism in Ecuador, *Geol. Mag.*, 125(1), 1–14.
- Barragan, R., D. Geist, M. L. Hall, P. Larson, and M. Kurz (1998), Subduction controls on the compositions of lavas from the Ecuadorian Andes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 154, 153–166, doi:10.1016/S0012-821X(97)00141-6.
- Barrat, J. W., F. Keller, J. Amossé, R. N. Taylor, R. W. Nesbitt, and T. Hirata (1996), Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by Icp-Ms After Tm addition and ion exchange separation, *Geostand. Newslett.*, 20(1), 133–139, doi:10.1111/j.1751-908X.1996.tb00177.x.
- Bernard, B., and D. Andrade (2011), Volcanes Cuaternarios del Ecuador Continental, Instituto Geofísico Escuela Politécnica Nacional and Institut de Recherche pour le Développement, Poster Informativo.
- Bès de Berc, S., J. C. Soula, P. Baby, M. Souris, F. Christophoul, and J. Rosero (2005), Geomorphic evidence of active deformation and uplift in a modern continental wedge-top—Foredeep transition: Example of the eastern Ecuadorian Andes, *Tectonophysics*, 399(1–4), 351– 380, doi:10.1016/j.tecto.2004.12.030.
- Bourdon, E., J.-P. Eissen, M.-A. Gutscher, M. Monzier, P. Samaniego, C. Robin, C. Bollinger, and J. Cotten (2002a), Slab melting and slab melt metasomatism in the Northern Andean Volcanic Zone: Adakites and high-Mg andesites from Pichincha volcano (Ecuador), Bull. Soc. Geol. France, 173(3), 195–206.
- Bourdon, E., J.-P. Eissen, M. Monzier, C. Robin, H. Martin, J. Cotten, and M. L. Hall (2002b), Adakite-like lavas from Antisana Volcano (Ecuador): Evidence for slab melt metasomatism beneath Andean Northern Volcanic Zone, J. Petrol., 43(2), 199–217. [Available at http://petrology.oxfordjournals.org/content/43/2/199.short.]
- Bourdon, E., J.-P. Eissen, M.-A. Gutscher, M. Monzier, M. L. Hall, and J. Cotten (2003), Magmatic response to early aseismic ridge subduction: The Ecuadorian margin case (South America), *Earth Planet. Sci. Lett.*, 205(3–4), 123–138.
- Bryant, J. A., G. M. Yogodzinski, M. L. Hall, J. L. Lewicki, and D. G. Bailey (2006), Geochemical constraints on the origin of volcanic rocks from the Andean Northern volcanic zone, Ecuador, J. Petrol., 47(6), 1147–1175, doi:10.1093/petrology/egl006.
- Chiaradia, M. (2009), Adakite-like magmas from fractional crystallization and melting-assimilation of mafic lower crust (Eocene Macuchi arc, Western Cordillera, Ecuador), Chem. Geol., 265(3–4), 468–487, doi:10.1016/j.chemgeo.2009.05.014.
- Chiaradia, M., L. Fontboté, and A. Paladines (2004), Metal sources in mineral deposits and crustal rocks of Ecuador (1°N–4°S): A lead isotope synthesis, *Econ. Geol.*, 99(6), 1085–1106, doi:10.2113/gsecongeo.99.6.1085.
- Chiaradia, M., O. Müntener, B. Beate, and D. Fontignie (2009), Adakite-like volcanism of Ecuador: Lower crust magmatic evolution and recycling, Contrib. Mineral. Petrol., 158(5), 563–588, doi:10.1007/s00410-009-0397-2.
- Chiaradia, M., O. Müntener, and B. Beate (2011), Enriched basaltic andesites from mid-crustal fractional crystallization, recharge, and assimilation (Pilavo volcano, Western Cordillera of Ecuador), J. Petrol., 52(6), 1107–1141, doi:10.1093/petrology/egr020.
- Cotten, J., A. Le Dez, M. Bau, M. Caroff, R. C. Maury, P. Dulski, S. Fourcaden, M. Bohn, and R. Brousse (1995), Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: Evidence from French Polynesia, *Chem. Geol.*, 119(1–4), 115–138, doi: 10.1016/0009-2541(94)00102-E.

Davidson, J. P., and S. L. De Silva (1992), Volcanic rocks from the Bolivian Altiplano: Insights into crustal structure, contamination, and magma genesis in the Central Andes, *Geology*, 20(12), 1127–1130, doi:10.1130/0091-7613(1992)020<1127:VRFTBA>2.3.CO;2.
Davidson, J. P., and S. L. De Silva (1995), Late Cenozoic magmatism of the Bolivian Altiplano, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 119, 387–408, doi:

10.1007/BF00286937.

Defant, M., and M. Drummond (1990), Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere, *Nature*, 347, 662–665.

Delacour, A., M. C. Gerbe, J. C. Thouret, G. Wörner, and P. Paquereau-Lebti (2007), Magma evolution of Quaternary minor volcanic centres in southern Peru, Central Andes, *Bull. Volcanol.*, 69(6), 581–608, doi:10.1007/s00445-006-0096-z.

Dickinson, W. R. (1975), Potash-Depth (K-h) relations in continental margin and intra-oceanic magmatic arcs, *Geology*, 3(2), 53–56, doi: 10.1130/0091-7613(1975)3 < 53:PKRICM>2.0.CO;2.

Droux, A., and M. Delaloye (1996), Petrography and geochemistry of Plio-Quaternary calc-alkaline volcanoes of Southwestern Colombia, J. South Am. Earth Sci., 9(1–2), 27–41, doi:10.1016/0895-9811(96)00025-9.

Elliott, T., T. Plank, A. Zindler, W. M. White, and B. Bourdon (1997), Element transport from slab to volcanic front at the Mariana Arc, J. Geophys. Res., 102(B7), 14,991–15,019.

Feeley, T. C., and J. P. Davidson (1994), Petrology of calc-alkaline lavas at volcan ollagüe and the origin of compositional diversity at central andean stratovolcanoes, J. Petrol., 35(5), 1295–1340, doi:10.1093/petrology/35.5.1295.

Feininger, T., and M. K. Seguin (1983), Simple Bouguer gravity anomaly field and the inferred crustal structure of continental Ecuador, Geology, 11(1), 40–44, doi:10.1130/0091-7613(1983)11 < 40:SBGAFA>2.0.CO;2.

Garrison, J. M., and J. P. Davidson (2003), Dubious case for slab melting in the Northern volcanic zone of the Andes, *Geology*, 31(6), 565–568, doi:10.1130/0091-7613(2003)031 < 0565:DCFSMI>2.0.CO;2.

Garrison, J., J. Davidson, M. Reid, and S. Turner (2006), Source versus differentiation controls on U-series disequilibria: Insights from Cotopaxi Volcano, Ecuador, Earth Planet. Sci. Lett., 244(3–4), 548–565, doi:10.1016/j.epsl.2006.02.013.

Garrison, J. M., J. P. Davidson, M. L. Hall, and P. Mothes (2011), Geochemistry and petrology of the most recent deposits from Cotopaxi Volcano, Northern Volcanic Zone, Ecuador, J. Petrol., 52(9), 1641–1678, doi:10.1093/petrology/egr023.

Gazel, E., et al. (2015), Continental crust generated in oceanic arcs, Nat. Geosci, 8(4), 321–327, doi:10.1038/ngeo2392.

Grove, T., S. Parman, S. Bowring, R. Price, and M. Baker (2002), The role of an H₂O-rich fluid component in the generation of primitive basaltic andesites and andesites from the Mt. Shasta region, N California, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 142(4), 375–396, doi: 10.1007/s004100100299.

Guillier, B., J.-L. Chatelain, É. Jaillard, H. Yepes, G. Poupinet, and J.-F. Fels (2001), Seismological evidence on the geometry of the orogenic system in central-northern Ecuador (South America), Geophys. Res. Lett., 28(19), 3749–3752.

Gutscher, M.-A., J. Malavieille, S. Lallemand, and J. Y. Collot (1999), Tectonic segmentation of the North Andean margin: Impact of the Carnegie Ridge collision, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 168(3–4), 255–270, doi:10.1016/S0012-821X(99)00060-6.

Hall, M. L., and C. A. Wood (1985), Volcano-tectonic segmentation of the northern Andes Volcano-tectonic segmentation of the northern Andes, *Geology*, 13, 203–207, doi:10.1130/0091-7613(1985)13 < 203.

Hall, M. L., P. Samaniego, J.-L. Le Pennec, and J. B. Johnson (2008), Ecuadorian Andes volcanism: A review of Late Pliocene to present activity, J. Volcanol. Geotherm. Res., 176(1), 1–6, doi:10.1016/j.jvolgeores.2008.06.012.

Hanyu, T., et al. (2012), Across- and along-arc geochemical variations of lava chemistry in the Sangihe arc: Various fluid and melt slab fluxes in response to slab temperature, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 13, Q10021, doi:10.1029/2012GC004346.

Harpp, K. S., and W. M. White (2001), Tracing a mantle plume: Isotopic and trace element variations of Gala' pagos seamounts, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2(6), 1042, doi:10.1029/2000GC00013.

Heydolph, K., K. Hoernle, F. Hauff, P. Van den Bogaard, M. Portnyagin, I. Bindeman, and D. Garbe-Schönberg (2012), Along and across arc geochemical variations in NW Central America: Evidence for involvement of lithospheric pyroxenite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 84, 459–491, doi:10.1016/j.gca.2012.01.035.

Hickey-Vargas, R., S. Holbik, D. Tormey, F. A. Frey, and R. H. Moreno Roa (2016), Basaltic rocks from the Andean Southern Volcanic Zone: Insights from the comparison of along-strike and small-scale geochemical variations and their sources, *Lithos*, 258–259, 115–132, doi: 10.1016/j.lithos.2016.04.014.

Hidalgo, S., M. Monzier, H. Martin, G. Chazot, J.-P. Eissen, and J. Cotten (2007), Adakitic magmas in the Ecuadorian Volcanic Front: Petrogenesis of the Iliniza Volcanic Complex (Ecuador), J. Volcanol. Geotherm. Res., 159(4), 366–392, doi:10.1016/j.jvolgeores.2006.07.007.

Hidalgo, S., M. C. Gerbe, H. Martin, P. Samaniego, and E. Bourdon (2012), Role of crustal and slab components in the Northern Volcanic Zone of the Andes (Ecuador) constrained by Sr–Nd–O isotopes, *Lithos*, *132–133*, 180–192, doi:10.1016/j.lithos.2011.11.019.
Hildrath W. and S. Maerbath (1989). Crustal contributions to are magnetism in the Ander of Central Chile. Centrib Minoral Patrol. 081

Hildreth, W., and S. Moorbath (1988), Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of Central Chile, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 98(4), 455–489, doi:10.1007/BF00372365.

Hoffer, G., J.-P. Eissen, B. Beate, E. Bourdon, M. Fornari, and J. Cotten (2008), Geochemical and petrological constraints on rear-arc magma genesis processes in Ecuador: The Puyo cones and Mera lavas volcanic formations, J. Volcanol. Geotherm. Res., 176(1), 107–118, doi: 10.1016/j.jvolgeores.2008.05.023.

Hofmann, A. W. (1997), Mantle geochemistry: The message from oceanic volcanism, Nature, 385, 219-229.

Hora, J. M., B. S. Singer, and G. Wörner (2007), Volcano evolution and eruptive flux on the thick crust of the Andean Central Volcanic Zone: 40Ar/39Ar constraints from Volcán Parinacota, Chile, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 119(3–4), 343–362, doi:10.1130/B25954.1.

Hughes, R. A., and L. F. Pilatasig (2002), Cretaceous and tertiary terrane accretion in the Cordillera Occidental of the Andes of Ecuador, *Tectonophysics*, 345(1–4), 29–48, doi:10.1016/S0040-1951(01)00205-0.

Ishizuka, O., R. N. Taylor, M. Yuasa, J. A. Milton, R. W. Nesbitt, K. Uto, and I. Sakamoto (2007), Processes controlling along-arc isotopic variation of the southern Izu-Bonin arc, Geochem. Geophys. Geosyst., 8, Q06008, doi:10.1029/2006GC001475.

Jaillard, É., P. Bengtson, M. Ordoñez, W. Vaca, A. Dhondt, J. Suárez, and J. Toro (2008), Sedimentary record of terminal Cretaceous accretions in Ecuador: The Yunguilla Group in the Cuenca area, J. South Am. Earth Sci., 25(2), 133–144, doi:10.1016/j.jsames.2007.08.002.

Kelemen, P. B., G. M. Yogodzinski, and D. W. Scholl (2003), Along-strike variation in the Aleutian Island Arc: Genesis of high Mg# and esite and implications for continental crust, *Geophys. Monogr.*, 138, 223–276, doi:10.1029/138GM11.

Kelemen, P. B., K. Hanghoj, and A. R. Greene (2014), One view of the geochemistry of subduction-related magmatic arcs, with an emphasis on primitive andesite and lower crust, *Treat. Geochem.*, 4, 749–806, doi:10.1016/B978-0-08-095975-7.00323-5.

Kelley, K. A., T. Plank, L. Farr, J. Ludden, and H. Staudigel (2005), Subduction cycling of U, Th, and Pb, Earth Planet. Sci. Lett., 234, 369–383, doi:10.1016/j.epsl.2005.03.005.

Kendrick, E., M. Bevis, R. Smalley, B. Brooks, R. B. Vargas, E. Lauría, and L. P. S. Fortes (2003), The Nazca-South America Euler vector and its rate of change, J. South Am. Earth Sci., 16(2), 125–131, doi:10.1016/S0895-9811(03)00028-2. Kessel, R., M. W. Schmidt, P. Ulmer, and T. Pettke (2005), Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth, *Nature*, 437, 724–727, doi:10.1038/nature03971.

Le Voyer, M., E. F. Rose-Koga, M. Laubier, and P. Schiano (2008), Petrogenesis of arc lavas from the rucu pichincha and pan de azucar volcanoes (Ecuadorian arc): Major, trace element, and boron isotope evidences from olivine-hosted melt inclusions, *Geochem. Geophys. Geo*syst., 9, Q12027, doi:10.1029/2008GC002173.

Lonsdale, P. (2005), Creation of the Cocos and Nazca plates by fission of the Farallon plate, *Tectonophysics*, 404(3–4), 237–264, doi:10.1016/j.tecto.2005.05.011.

Luzieux, L. D. A., F. Heller, R. A. Spikings, C. F. Vallejo, and W. Winkler (2006), Origin and Cretaceous tectonic history of the coastal Ecuadorian forearc between 1°N and 3°S: Paleomagnetic, radiometric and fossil evidence, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 249(3–4), 400–414, doi:10.1016/ j.epsl.2006.07.008.

Mamani, M., A. Tassara, and G. Wörner (2008), Composition and structural control of crustal domains in the central Andes, Geochem. Geophys. Geosyst., 9, Q03006, doi:10.1029/2007GC001925.

Mamani, M., G. Wörner, and T. Sempere (2010), Geochemical variations in igneous rocks of the Central Andean orocline (13°S to 18°S): Tracing crustal thickening and magma generation through time and space, *Bull. Geol. Soc. Am.*, *122*(1–2), 162–182, doi: 10.1130/B26538.1.

Martin, H., J. F. Moyen, M. Guitreau, J. Blichert-Toft, and J.-L. Le Pennec (2014), Why Archaean TTG cannot be generated by MORB melting in subduction zones, *Lithos*, 198–199(1), 1–13, doi:10.1016/j.lithos.2014.02.017.

Michaud, F., C. Witt, and J.-Y. Royer (2009), Influence of the subduction of the Carnegie volcanic ridge on Ecuadorian geology: Reality and fiction, *Geol. Soc. Am. Mem.*, 204(10), 217–228, doi:10.1130/2009.1204(10).

Monzier, M., C. Robin, J.-P. Eissen, and J. Cotten (1997), Geochemistry vs. seismo-tectonics along the volcanic New Hebrides Central Chain (Southwest Pacific), J. Volcanol. Geotherm. Res., 78(1–2), 1–29, doi:10.1016/S0377-0273(97)00006-1.

Monzier, M., C. Robin, P. Samaniego, M. L. Hall, J. Cotten, P. Mothes, and N. Arnaud (1999), Sangay volcano, Ecuador: Structural development, present activity and petrology, J. Volcanol. Geotherm. Res., 90(1–2), 49–79, doi:10.1016/S0377-0273(99)00021-9.

Paul, D., W. M. White, and D. L. Turcotte (2003), Constraints on the 232 Th//238U ratio (K) of the continental crust, Geochem. Geophys. Geosyst., 4(12), 1102, doi:10.1029/2002GC000497.

Peacock, S. M., T. Rushmer, and A. B. Thompson (1994), Partial melting of subducting oceanic crust, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 121(1–2), 227–244, doi:10.1016/0012-821X(94)90042-6.

Pedoja, K., J. F. Dumont, M. Lamothe, L. Ortlieb, J. Y. Collot, B. Ghaleb, M. Auclair, V. Alvarez, and B. Labrousse (2006), Plio-Quaternary uplift of the Manta Peninsula and La Plata Island and the subduction of the Carnegie Ridge, central coast of Ecuador, J. South Am. Earth Sci., 22(1–2), 1–21, doi:10.1016/j.jsames.2006.08.003.

Pennington, W. D. (1981), Subduction of the Eastern Panama basin and seismotectonics of the Northwestern South America, J. Geophys. Res., 86(B11), 10,753–10,770.

Pin, C., and J. F. Santos Zalduegui (1997), Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks, Anal. Chim. Acta, 339, 79–89.

Pin, C., D. Briot, C. Bassin, and F. Poitrasson (1994), Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography, *Anal. Chim. Acta*, 298, 209–217.

Proust, J. N., C. Martillo, F. Michaud, J. Y. Collot, and O. Dauteuil (2016), Subduction of seafloor asperities revealed by a detailed stratigraphic analysis of the active margin shelf sediments of Central Ecuador, *Mar. Geol.*, 380, 345–362, doi:10.1016/j.margeo.2016.03.014.

Reynaud, C., E. Jaillard, H. Lapierre, M. Mamberti, and G. H. Mascle (1999), Oceanic plateau and island arcs of southwestern Ecuador: Their place in the geodynamic evolution of northwestern South America, *Tectonophysics*, 307, 235–254, doi:10.1016/S0040-1951(99)00099-2.
Robin, C., P. Samaniego, J.-L. Le Pennec, P. Mothes, and J. Van der Plicht (2008), Late Holocene phases of dome growth and Plinian activity.

at Guagua Pichincha volcano (Ecuador), J. Volcanol. Geotherm. Res., 176(1), 7–15, doi:10.1016/j.jvolgeores.2007.10.008.

Robin, C., J.-P. Eissen, P. Samaniego, H. Martin, M. L. Hall, and J. Cotten (2009), Evolution of the late Pleistocene Mojanda-Fuya Fuya volcanic complex (Ecuador), by progressive adakitic involvement in mantle magma sources, *Bull. Volcanol.*, 71(3), 233–258, doi:10.1007/s00445-008-0219-9.

Rudnick, R. L., and S. L. Goldstein (1990), The Pb isotopic compositions of lower crustal xenoliths and the evolution of lower crustal Pb, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 98, 192–207.

Rudnick, R. L., and D. M. Fountain (1995), Nature and composition of the continental crust: A lower crustal perspective, *Rev. Geophys.*, 33(3), 267–309.

Rudnick, R. L., and S. Gao (2003), Composition of the continental crust, Treat. Geochem., 3, 1–64, doi:10.1016/B0-08-043751-6/03016-4.

Ryan, J. G., J. Morris, F. Tera, W. P. Leeman, and A. Tsvetkov (1995), Cross-arc geochemical variations in the Kurile Arc as a function of slab depth, *Science*, 270(5236), 625–627, doi:10.1126/science.270.5236.625.

Sallarès, V., P. Charvis, E. R. Flueh, and J. Bialas (2003), Seismic structure of Cocos and Malpelo Volcanic Ridges and implications for hot spot-ridge interaction, J. Geophys. Res., 108(B12), 1–21, doi:10.1029/2003JB002431.

Samaniego, P., H. Martin, M. Monzier, C. Robin, M. Fornari, J.-P. Eissen, and J. Cotten (2005), Temporal evolution of magmatism in the Northern Volcanic Zone of the Andes: The geology and petrology of cayambe volcanic complex (Ecuador), J. Petrol., 46(11), 2225–2252, doi: 10.1093/petrology/egi053.

Samaniego, P., J. P. Eissen, J. L. Le Pennec, C. Robin, M. L. Hall, P. Mothes, D. Chavrit, and J. Cotten (2008), Pre-eruptive physical conditions of El Reventador volcano (Ecuador) inferred from the petrology of the 2002 and 2004-05 eruptions, J. Volcanol. Geotherm. Res., 176(1), 82–93, doi:10.1016/j.jvolgeores.2008.03.004.

Samaniego, P., C. Robin, G. Chazot, E. Bourdon, and J. Cotten (2010), Evolving metasomatic agent in the Northern Andean subduction zone, deduced from magma composition of the long-lived Pichincha volcanic complex (Ecuador), Contrib. Mineral. Petrol., 160(2), 239– 260, doi:10.1007/s00410-009-0475-5.

Samaniego, P., J.-L. Le Pennec, C. Robin, and S. Hidalgo (2011), Petrological analysis of the pre-eruptive magmatic process prior to the 2006 explosive eruptions at Tungurahua volcano (Ecuador), J. Volcanol. Geotherm. Res., 199(1–2), 69–84, doi:10.1016/j.jvolgeores.2010.10.010.

Samaniego, P., D. Barba, C. Robin, M. Fornari, and B. Bernard (2012), Eruptive history of Chimborazo volcano (Ecuador): A large, ice-capped and hazardous compound volcano in the Northern Andes, J. Volcanol. Geotherm. Res., 221–222, 33–51, doi:10.1016/ i.jvolgeores.2012.01.014.

Schiano, P., M. Monzier, J.-P. Eissen, H. Martin, and K. T. Koga (2010), Simple mixing as the major control of the evolution of volcanic suites in the Ecuadorian Andes, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 160(2), 297–312, doi:10.1007/s00410-009-0478-2.

Sørensen, E. V., and P. M. Holm (2008), Petrological inferences on the evolution of magmas erupted in the Andagua Valley, Peru (Central Volcanic Zone), J. Volcanol. Geotherm. Res., 177(2), 378–396, doi:10.1016/j.jvolgeores.2008.05.021.

Spandler, C., and C. Pirard (2013), Element recycling from subducting slabs to arc crust: A review, *Lithos*, 170–171, 208–223, doi:10.1016/j.lithos.2013.02.016.

Spikings, R. A., W. Winkler, D. Seward, and R. Handler (2001), Along-strike variations in the thermal and tectonic response of the continental Ecuadorian Andes to the collision with heterogeneous oceanic crust, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 186(1), 57–73, doi:10.1016/S0012-821X(01)00225-4.

Stolper, E., and S. Newman (1994), The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas, *Earth Planet. Sci. Letters*, 121, 293–325, doi:10.1016/0012-821X(94)90074-4.

Syracuse, E. M., P. E. Van Keken, G. A. Abers, D. Suetsugu, C. Bina, T. Inoue, D. Wiens, and M. Jellinek (2010), The global range of subduction zone thermal models, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 183(1–2), 73–90, doi:10.1016/j.pepi.2010.02.004.

Taylor, S., and S. McLennan (1995), The geochemical evolution of the continental crust, *Rev. Geophys.*, 33(2), 241–265, doi:10.1029/95RG00262.

Todt, W., R. Cliff, A. Hanser, and A. Hofmann (1996), Evaluation of a 202Pb–205Pb double spike for high-precision lead isotope analysis, *Geophys. Monogr. Ser.*, 95(October 2015), 429–437, doi:10.1029/GM095p0429.

Turner, S. J., C. H. Langmuir, R. F. Katz, M. A. Dungan, and S. Escrig (2016), Parental arc magma compositions dominantly controlled by mantle-wedge thermal structure, *Nat. Geosci.*, 1(August), 1–6, doi:10.1038/NGEO2788.

Vlastélic I., and L. Dosso (2005), Initiation of a plume-ridge interaction in the South Pacific recorded by high-precision Pb isotopes along Hollister Ridge, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 6, Q05011, doi:1029/2004GC000902.

Vlastélic, I., T. Staudacher, C. Deniel, J. L. Devidal, B. Devouard, A. Finizola, and P. Télouk (2013), Lead isotopes behavior in the fumarolic environment of the Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 100, 297–314, doi:10.1016/ j.gca.2012.09.016.

Weber, M. B. I., J. Tarney, P. D. Kempton, and R. W. Kent (2002), Crustal make-up of the northern Andes: Evidence based on deep crustal xenolith suites, Mercaderes, SW Colombia, *Tectonophysics*, 345, 49–82, doi:10.1016/S0040-1951(01)00206-2.

Wedepohl, K. H. (1995), The composition of the continental crust, Geochim. Cosmochim. Acta, 59(7), 1217–1232, doi:10.1016/0016-7037(95)00038-2.

Werner, R., K. Hoernle, U. Barckhausen, and F. Hauff (2003), Geodynamic evolution of the Galapagos hot spot system (Central East Pacific) over the past 20 m.y.: Constraints from morphology, geochemistry, and magnetic anomalies, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 4(12), doi: 10.1029/2003GC000576.

White, W. M., A. R. McBirney, and R. A. Duncan (1993), Petrology and geochemistry of the Galapagos Islands: Portait of a pathological mantle plume, J. Geophys. Res., 98(B11), 19,533–19,563.

Workman, R. K., and S. R. Hart (2005), Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM), Earth Planet. Sci. Lett., 231(1–2), 53–72, doi:10.1016/j.epsl.2004.12.005.

Yepes, H., L. Audin, A. Alvarado, C. Beauval, J. Aguilar, Y. Font, and F. Cotton (2016), A new view for the geodynamics of Ecuador: Implication in seismogenic source definition and seismic hazard assessment, *Tectonics*, 35(5), 1249–1279, doi:10.1002/2015TC003941.

Yogodzinski, G. M., J. M. Lees, T. G. Churikova, F. Dorendorf, G. Wöerner, and O. N. Volynets (2001), Geochemical evidence for the melting of subducting oceanic lithosphere at plate edges, *Nature*, 409, 500–504, doi:10.1038/35054039.

Yogodzinski, G. M., S. T. Brown, P. B. Kelemen, J. D. Vervoort, M. Portnyagin, K. W. W. Sims, K. Hoernle, B. R. Jicha, and R. Werner (2015), The role of subducted basalt in the source of Island Arc Magmas: Evidence from seafloor lavas of the Western Aleutians, J. Petrol., 56(3), 441–492, doi:10.1093/petrology/egv006.

Chapitre V

Relations génétiques entre les andésites et les dacites du volcan Tungurahua (Equateur)

Ce court chapitre présente un travail piloté par François Nauret. Les données de la thèse ont contribué à cette étude tandis que la démarche et la réflexion s'inscrivent dans la dynamique de recherche du projet de thèse. Ainsi l'article "The genetic relationship between andesites and dacites at Tungurahua volcano, Ecuador" publié dans Journal of Volcanology and Geothermal Research, est placé en Annexe F et résumé ci-après.

Organisation du chapitre

1.	Contexte de l'étude	134
2.	Principaux résultats et interprétations	135
3.	Comparaison avec l'étude régionale et discussion des échelles	137

1. Contexte de l'étude

Dans le chapitre précédent (chapite IV), la géochimie des produits volcaniques a été abordée avec une approche géographique régionale. Cette nouvelle étude se focalise maintenant sur une échelle plus restreinte dans l'espace et dans le temps, échelle intermédiaire entre l'étude régionale précédente et l'étude sur minéraux du chapitre VI. A présent, il s'agit d'étudier la variabilité géochimique des magmas pendant 3000 ans et à l'échelle d'un seul édifice volcanique : le Tungurahua. Les paramètres dont l'influence a été décrite dans le chapitre précédent sont, à cette nouvelle échelle, invariants (composition et âge de la plaque plongeante, épaisseur de la colonne mantellique, composition de la croûte). L'échelle de temps de cette étude est de 2 ordres de grandeur inférieure aux échelles des études temporelles sur les séries magmatiques d'autres volcans équatoriens (plusieurs centaines de milliers d'années, Samaniego *et al.*, 2005 ; Hidalgo *et al.*, 2007 ; Robin *et al.*, 2009 ; Samaniego *et al.*, 2010).

Le chapitre précédent montre que la variabilité des compositions isotopiques à l'échelle d'un édifice est plus faible que celle entre les édifices de l'arc (cf section 5.1 de l'article). Cependant, les études s'intéressant à l'évolution des magmas à l'échelle d'un édifice montrent que les phénomènes à l'origine de la diversité des magmas à l'échelle de l'arc se retrouvent à l'échelle d'un complexe volcanique de longue durée. Par exemple, la source du Pichincha semble évoluer durant 1 Ma d'activité (Samaniego *et al.*, 2010) sous l'influence d'un fluide métasomatique changeant de composition (Defant *et al.*, 1991, 1992 ; Samaniego *et al.*, 2005 ; Mori *et al.*, 2007). Les variations de temps de résidence des magmas dans la croûte et leurs hétérogénéités, visibles à grande échelle, pourraient avoir une influence à petite échelle (Reagan *et al.*, 2003). On peut donc se demander comment les paramètres contribuant à la diversité géochimique des magmas à l'échelle régionale et à l'échelle de la vie d'un édifice volcanique, jouent-ils à plus petites échelles. Ainsi, cette étude s'intéresse à la fois aux processus profonds et aux processus superficiels modifiant la composition des magmas du Tungurahua pendant ces 3000 dernières années d'activité.

2. Principaux résultats et interprétations

La majorité des éruptions au Tungurahua sont andésitiques et de taille moyenne (Volcanic Explosive Index VEI \leq 3), avec une récurrence d'environ 1 événement explosif par siècle (Le Pennec *et al.*, 2008, 2016). Cependant, le Tungurahua a également connu quelques explosions plus violentes lors des 3000 dernières années (VEI \geq 4), accompagnées d'éruptions de magmas dacitiques. Cette étude s'axe sur la détermination de l'origine du composant siliceux et l'influence de la croûte dans la genèse de ce dernier. Dans le cadre de cette étude, 67 échantillons issus de 14 éruptions ont été récoltés et analysés en éléments majeurs, éléments traces et isotopes du Sr et du Pb. La série d'échantillons comprend 56 andésites basiques et andésites, et 11 dacites.

La principale observation de cette étude est la distribution triangulaire des compositions isotopiques quand celles-ci sont tracées en fonction de la silice (considérée ici comme indicateur de la différenciation) ou d'un élément trace (cf figure 25). En effet, les compositions isotopiques des andésites sont hétérogènes alors que celles des dacites sont, au contraire, très homogènes. De cette observation, il a été déduit que les magmas du Tungurahua ne peuvent pas être issus d'un mélange de magmas provenant de deux sources, comme proposé antérieurement (Schiano *et al.*, 2010 ; Samaniego *et al.*, 2011), mais de trois. Deux sources sont nécessaires pour produire la diversité des termes andésitiques, une troisième rentre en jeu lors de la différenciation menant à terme aux produits dacitiques. La diversité des andésites est attribuée à des processus profonds. Les andésites sont produites par fusion d'un magma mantellique enrichi soit par un composant provenant du slab, soit par la croûte inférieure. Les dacites sont générées par cristallisation fractionnée des andésites et assimilation du socle local dans des réservoirs superficiels.

Les données géophysiques et pétrologiques suggèrent des zones de stockage de magma entre 8-10 et 15-16 km. On suppose donc que les magmas andésitiques, formés et déjà transformés en profondeur, se stockent à ces niveaux dans la croûte supérieure et se différencient par



Figure 25 : Composition en ${}^{207}Pb/{}^{206}Pb$ en fonction de SiO₂ (A et B), de ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$ (C et D) des andésites et dacites du Tungurahua. Les trois pôles de mélange supposés sont nommés X₁, X₂ et ULB (pour Upper Local Basement, croûte supérieure locale). La contribution de chacun de ces pôles est détaillée dans le schéma explicatif en A). D) Le triangle en pointillé est dessiné pour illustrer le résultat de plusieurs scénarios de mélange entre le manteau et les composants du slab (MORB, Ride de Carnegie, sédiments subduits). DMM désigne le manteau appauvri (Depleted MORB Mantle), S correspond à la composition des sédiments subduits, G.H au point chaud des Galapagos, C.G aux granulites colombiennes de base de croûte, And. Tung aux andésites du Tungurahua. Figure 8 de l'article "The genetic relationship between andesites and dacites at Tungurahua volcano, Ecuador".

cristallisation fractionnée et assimilation (7-9 %) de l'encaissant. La dispersion triangulaire des compositions andésitiques indique que des mélanges entre andésites et dacites ont eu lieu tout au long des 3000 dernières années.

Par ailleurs, aucune systématique temporelle n'est observée quant à la composition des magmas au cours des trois derniers milliers d'années, si ce n'est la plus grande variation géochimique associée aux quelques éruptions ayant produit des dacites. Il semble donc que la nature de la croûte assimilée lors de la différenciation des andésites est invariante à cette échelle d'étude.

3. Comparaison avec l'étude régionale et discussion des échelles

Les résultats de ce chapitre sont en adéquation avec l'étude régionale qui indique une forte contribution de la croûte dans la genèse des magmas du Tungurahua, mais les taux d'assimilation diffèrent (7-9 % ici vs > 20 % dans l'étude régionale). Cependant, si l'on considère que l'hétérogénéité des andésites est liée à l'assimilation de croûte inférieure, alors les résultats sont plus cohérents avec les chiffres donnés par l'étude régionale. De plus, la valeur élévée des rapports ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb des produits du Tungurahua joue en faveur de l'hypothèse d'une maturation des magmas en base de croûte, même si aucun argument ne révoque la possibilité d'une hétérogénéité acquise dans le manteau et que ces deux hypothèses ne sont pas mutuellement exclusives.

L'absence de systématique temporelle montre que l'hétérogénéité des magmas est formée sur des temps ou très courts ou très longs. En effet, soit la diversité des signatures se régénère entre chaque éruption, soit elle s'est développée antérieurement à ces 3000 années d'activité et les systèmes magmatiques intracrustaux conservent des magmas hétérogènes, stockés à divers niveaux, qui se mélangent régulièrement et produisent la diversité des signatures observées lors des éruptions. La seconde hypothèse est la plus probable compte tenu du temps de résidence des magmas dans les systèmes magmatiques transcrustaux (Bachmann et Huber, 2016 ; Cashman *et al.*, 2017 ; Sparks et Cashman, 2017). La différenciation en base de croûte s'effectue sur des durées de l'ordre de la dizaine à la centaine de milliers d'années (Annen *et al.*, 2006). D'autre part, la ségrégation de liquides magmatiques depuis un mush cristallin s'effectue en 10^3 - 10^5 années selon Solano *et al.* (2012) tandis qu'un système mush cristallin/liquide magmatique peut se déstabiliser en des temps beaucoup plus courts (plusieurs mois voire années), pendant lesquels les liquides magmatiques s'amalgament et les amas de cristaux descendent dans la croûte (Sparks et Cashman, 2017). Les échelles de temps calculées pour la réorganisation interne des systèmes magmatiques transcrustaux en régime ductile s'étendent entre la dizaine de minutes et quelques mois (Sparks et Cashman, 2017). Ainsi, les longues périodes enregistrées dans les zircons (Hawkesworth *et al.*, 2004) représenteraient les temps d'évolution chimique des magmas (i.e. $\leq 10^3$ - 10^5) alors que les temps de l'ordre de la décennie ou du siècle, enregistrés dans la zonation des minéraux (Davidson *et al.*, 2007 ; Costa et Morgan, 2010), représenteraient les réarrangements dans le système magmatique.

A l'échelle de l'étude du Tungurahua, cette hétérogénéité des magmas serait présente dans le système crustal tout au long des trois derniers milliers d'années (< 10^4 ans, temps minimun de différenciation en base de croûte). Les éruptions auraient lieu lors des déstabilisations du système magmatique transcrustal, donnant lieu au mélange des liquides andésitiques et parfois dacitiques, si les magmas andésitiques ont été stockés suffisamment longtemps pour se différencier en magmas dacitiques dans les réservoirs superficiels (Samaniego *et al.*, 2011). Cette complexité des zones de stockage et d'extraction de magmas dans la croûte sur de longues périodes explique l'absence de systématique temporelle dans la géochimie des magmas.

On rappelle cependant que la diversité des signatures isotopiques des andésites peut être héritée du manteau et conservée et/ou modifiée (augmentée ou diminuée) dans les réservoirs crustaux. Dans ce cas, la diversité des andésites les moins différenciées reflète soit des apports hétérogènes de la plaque subduite, soit d'une hétérogénéité mantellique héritée d'un autre phénomène ou antérieure à la subduction. L'hétérogénéité de composition du manteau peut être spatiale et/ou temporelle. La composition des andésites les moins différenciées est alors révélatrice :

- de l'échantillonnage de différentes régions d'un manteau très hétérogène à petite échelle spatiale ;
- du changement à haute fréquence de la composition du fluide métasomatique.

Chapitre VI

Diversité et évolution géochimique des magmas primitifs révélées par l'analyse de minéraux séparés

Les résultats et interprétations des analyses (majeurs, traces et isotopes du Pb) sur minéraux séparés sont présentés dans ce chapitre. L'avantage fondamental des analyses de minéraux séparés dans des roches differenciées est de répondre à la fois à la problématique de la composition isotopique des liquides les plus primitifs et d'appréhender les évolutions géochimiques liées à l'assimilation et à la cristallisation fractionnée. Ceci est encore plus essentiel dans le contexte de l'arc équatorien où les roches primitives et/ou à olivines sont relativement rares. Dans un deuxième temps, l'analyse de minéraux séparés s'est focalisée sur les minéraux primitifs de plusieurs volcans équatoriens (analyse de lots d'olivines). Cette étude permet de faire le lien avec le chapitre IV traitant de la variabilité des sources de magmas dans l'espace, à l'échelle de l'arc, et de comparer les approches.

Ce chapitre est organisé en 3 parties. Tout d'abord, les résultats sur les minéraux du Guagua Pichincha sont présentés sous forme d'article en préparation. Puis les données obtenues sur les minéraux du Tungurahua sont succinctement évoquées. Enfin, les résultats du travail sur les olivines de 7 volcans équatoriens sont présentés.

Organisation du chapitre

1.	Articl	e en préparation "Primitive melt Pb isotope compositions recorded in
	miner	rals from differentiated arc lavas (Pichincha, Ecuador)"
	1.1	Résumé de l'article
	1.2	Corps de l'article
	1.3	Annexes de l'article : figures complémentaires
	1.4	Discussion sur la qualité des données en éléments majeurs par ICP-MS 159
2.	Les m	ninéraux séparés au Tungurahua
	2.1	Roches sélectionnées
	2.2	Composition des minéraux
	2.3	Comparaison avec les minéraux du Pichincha
	2.4	Discussion
	2.5	Conclusion
3.	3. Nouvelle approche des liquides primitifs en Équateur : l'apport des isotopes du	
	Pb da	ns les olivines
	3.1	Les roches choisies
	3.2	Composition en éléments majeurs et traces
	3.3	Compositions isotopiques en Pb des olivines
	3.4	Comparaison avec l'étude sur minéraux séparés (VI.1.)
	3.5	Origine de la diversité des signatures isotopiques des liquides primitifs 198
	3.6	Conclusion

1. Article en préparation "Primitive melt Pb isotope compositions recorded in minerals from differentiated arc lavas (Pichincha, Ecuador)"

1.1 Résumé de l'article

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (chapitre V), il est difficile de déterminer avec certitude l'origine de la diversité géochimique des magmas les plus primitifs. L'étude des roches totales, à grande comme à petite échelle, est limitée par l'accès aux roches primitives, et montre que la majorité des magmas étudiés ont assimilé un minimum de croûte continentale. De plus, les traceurs utilisés (rapport d'éléments traces et isotopes) pour contraindre l'apport des fluides de subduction aux magmas d'arc sont équivoques, car les apports crustaux sont susceptibles d'affecter de manière identique la composition des magmas.

L'article "Primitive melt Pb isotope compositions recorded in minerals from differentiated arc lavas (Pichincha, Ecuador)" propose une nouvelle approche pour différencier les apports élémentaires provenant du slab et de la croûte continentale. Les minéraux enregistrent l'évolution chimique des magmas dans lesquels ils cristallisent. L'analyse de plusieurs cristaux, représentatifs de la paragenèse de l'échantillon, donne accès aux compositions primitives et tardives des magmas. Pour cette étude, 42 minéraux (amphiboles, plagioclases, orthopyroxènes) provenant de 2 dacites du Guagua Pichincha ont été analysés en éléments majeurs, traces et isotopes du Pb par voie humide.

La grande diversité géochimique des amphiboles a focalisé les interprétations sur cette phase minérale. Les amphiboles les plus primitives sont hétérogènes isotopiquement. Leurs compositions embrassent quasiment la totalité des compositions isotopiques des minéraux, ellemême équivalente à la variabilité des produits volcaniques du Pichincha. Les compositions isotopiques convergent avec la différenciation, vers une signature radiogénique. Les processus d'assimilation et de cristallisation fractionnée (AFC), modifiant la composition des magmas, sont enregistrés dans les amphiboles plus tardives, les plagioclases et les pyroxènes. L'hétérogénéité des amphiboles primitives est interprétée comme reflétant l'hétérogénéité de la source mantellique, héritée avant la subduction et/ou liée à l'ajout de fluides métasomatiques provenant du slab, lui-même hétérogène en isotopes du Pb.

De plus amples détails sont présentés dans les deux sections suivantes, constituées de l'article en préparation (section 1.2) et d'une partie des annexes de l'article (section 1.3).

1.2 Corps de l'article

Auteurs : Marie-Anne Ancellin, Ivan Vlastélic, Pablo Samaniego, François Nauret, Abdelmouhcine Gannoun

1.2.1 Abstract

Continental arcs magmas display geochemical signatures that reflect both mantle metasomatism by slab fluids and extensive differentiation of magmas within crustal reservoirs. The relative effect of source and crustal processes are particularly difficult to disentangle based on whole-rock compositions. This issue is critical in Ecuador where intense volcanism occurs through a thick continental crust (>50 km). Here we reconstruct the history of melts feeding the Guagua Pichincha volcano, by performing wet-chemistry Pb isotope analysis of individual minerals. Minerals hosted in two dacite samples show large 206 Pb/ 204 Pb variations (>1%), comparable to the overall variation of Pichincha whole-rocks. Lead isotopes tend to become more radiogenic and homogeneous during the amphibole-orthopyroxene-plagioclase crystallization sequence. In Pb-Pb isotope space, the dominant trend of crustal contamination can be distinguished from that of source heterogeneity, which is recorded in a few early crystallizing amphibole phenocrysts. The primitive melts show significant Pb isotope variations (18.8 < 206 Pb/ 204 Pb < 19.0), which are progressively erased as melts differentiate and assimilate

radiogenic Pb from the continental crust. The heterogeneity of primitive melts can be explained by mixing two components similar to those sampled along the nearby Galapagos Spreading Center, raising the possibility that oceanic crust subduction entirely controls the Pb budget of Ecuador sub-arc mantle.

1.2.2 Introduction

Arc lavas display a much larger compositional variability than those generated at ocean ridges or intraplate volcanism (McCulloch et Gamble, 1991 ; Kelemen *et al.*, 2007). Such heterogeneity reflects variations in the nature and amount of subducted material, the geodynamics and thermal state of the arc system (Hawkesworth *et al.*, 1993 ; Turner *et al.*, 2016 ; Schmidt et Jagoutz, 2017), and the variable contamination of mantle melts while travelling through the crust (Taylor, 1980 ; Hildreth et Moorbath, 1988 ; Farner et Lee, 2017). The crustal filter generally blurs the chemical and isotopic signature of mantle melts, hampering the study of subduction processes. This issue is particularly serious in continental settings where thick crust promotes extensive modification of mantle magmas (Hildreth et Moorbath, 1988 ; Annen *et al.*, 2006 ; Farner et Lee, 2017). Primitive melt compositions are conventionally measured in melt inclusions hosted in early crystallizing minerals (Sobolev et Chaussidon, 1996 ; Schiano, 2003). However, accurately measuring radiogenic isotopes in melt inclusions remains a very challenging task (Paul *et al.*, 2011 ; Rose-Koga *et al.*, 2012) and sufficiently large melt inclusions are absent in many arc lavas. Hence, geochemists lack an unequivocal method to discriminate slab, mantle and crustal components in arc magmas.

In Ecuador, this issue is particularly critical as the continental crust thickness exceeds 50 km (Guillier *et al.*, 2001), resulting in the scarcity of primitive lavas (Monzier *et al.*, 1999; Ancellin *et al.*, 2017). Consequently, only few analyzable primitive melt inclusions have been so far identified in magmatic rocks from this region (Le Voyer *et al.*, 2008, Narvaez personnal comm. 2016). This work presents wet–chemistry high-precision analysis of Pb isotopes in individual minerals hosted in hand-sized lava samples from the Guagua Pichincha volcano (Ecuador).

Analyzing both early and late crystallizing minerals enables us to reconstruct the Pb isotope evolution of melts during Assimilation - Fractional Crystallization (AFC) and to document the heterogeneity of primitive melts.

1.2.3 Samples and method

Guagua Pichincha is the youngest edifice of the long-lived Pichincha Volcanic Complex (PVC, Samaniego *et al.* 2010), located in the Western Cordillera in Ecuador (figure 26). The PVC is part of the Western Cordillera of the Ecuadorian Andes, which results from the subduction of the Nazca plate below the South-American lithosphere.



Figure 26 : Map of the Ecuadorian subduction zone showing main geological features and the location of the Pichincha volcano (after Ancellin et al. 2017). Lines on the oceanic floor represent magnetic anomalies with their corresponding ages.

We picked 42 minerals from two dacite samples (61-63 wt.% SiO2) from two dome

forming eruptions of the Guagua Pichincha: PICH158 corresponds to a juvenile sample from a block-and-ash flow deposited during the 1999 eruption of the Cristal dome complex, and PICH66D is a juvenile block from an explosive eruption of early Holocene age from the Toaza dome complex. These samples contain phenocrysts of plagioclase, amphibole, orthopyroxene and Fe-Ti oxides in a finely crystallized matrix. Crystals of plagioclase, amphibole and orthopyroxene were chosen with sizes ranging from 0.6 to 1.5 mm on the longest axis. Thirteen amphibole, 4 orthopyroxene and 14 plagioclase phenocrysts from PICH158 and 7 amphibole and 4 plagioclase phenocrysts from PICH66D were analyzed for major, trace and Pb isotope compositions. Very clean minerals are hand picked to carry out bulk acid dissolution. An aliquot (5%) is analyzed by ICP-MS to determine major and trace element contents. Lead chemical separation is carried out on the remaining solution and Pb isotope composition is measured by MC-ICP-MS (Neptune *Plus*) for Pb amounts ranging from 0.15 to 21 ng. Details of the analytical method are given in appendix A1. Mineral and whole-rock compositions are provided in appendix A2.

1.2.4 Composition of single minerals and differentiation within the arc crust

Samaniego *et al.* (2010) postulated two main crystallization steps at Guagua Pichincha: (i) an early stage in the middle-lower crust characterized by fractionation of high-Al amphibole, clinopyroxene and olivine; and (ii) a late stage characterized by fractionation of low-Al amphibole, ortho- and clinopyroxene, and plagioclase. These crystallization stages are roughly consistent with those determined by experimental works for primitive hydrous arc magmas at middle-to-high pressures (Blatter *et al.*, 2013; Nandedkar *et al.*, 2014) and dacitic arc magmas (Scaillet et Evans, 1999; Blatter *et al.*, 2017). Here, amphiboles show a marked compositional evolution, from early crystallizing species with high Al_2O_3 (up to 12.4 wt.%), low incompatible element content and no Eu* anomaly to late crystallizing amphiboles with low Al_2O_3 (up to 5.8 wt.%), high incompatible element content and large Eu* anomaly (figures 30 et 31). This large compositional variability corresponds to the large pressure (up to 8-10 kbar) and temperature

(up to 950-1,000°C) ranges of amphibole crystallization determined by Samaniego et al. (2010).

The Pb isotopic composition of individual minerals for both samples display a large variation (18.816 < ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb < 19.023; 15.576 < ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb < 15.608; 38.611 < ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb < 38.822), similar to those of lavas emitted throughout the 1 Ma Pichincha lifetime (figure 27). Amphibole compositions are the most variable, with 10,065 ppm variation in ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, compared to pyroxene (1,870 ppm) and plagioclase phenocrysts (1,063 ppm), which plot at the middle and the radiogenic end of the trend respectively. The least radiogenic amphiboles $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 18.9)$ plot outside of the Pichincha whole-rock field, having higher $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (figure 27). The Pb isotopic composition of separated minerals from PICH158 plot on both sides of the whole-rock composition, suggesting that an assemblage of the analyzed minerals accounts for bulk rock composition. Conversely, in PICH66D, the radiogenic component is missing. We hypothesize that the missing radiogenic Pb resides in the fine-grained matrix that has not been analyzed. The 206 Pb/ 204 Pb ratios of amphiboles are between 8,336 ppm lower and 1,746 ppm higher than host rock for PICH158, and range between 2,266 and 8,601 ppm lower than host rock in PICH66D. Plagioclases are more radiogenic than host rock in PICH158 (up to 2,552 ppm higher ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb) but less radiogenic in PICH66D (up to 1,913) ppm lower ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb). Pyroxenes of PICH158 are less radiogenic than host rock, with 1,177 ppm lower ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb on average.

As shown on figure 28, the Pb isotope signature of early crystallizing amphiboles is variable (18.81 – 19.00) but systematically less radiogenic than the corresponding whole-rock, while late crystallizing amphiboles have rather uniform 206Pb/204Pb of \approx 19. These early crystallizing minerals sample a minor component whose signature is totally overprinted and never clearly expressed in whole-rocks. The general increase of ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb and ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb ratios from early crystallizing minerals (high-Al amphibole) to late crystallizing minerals (low-Al amphibole, orthopyroxene and plagioclase) along a well-defined linear trend in Pb-Pb isotope space is consistent with coupling crystal fractionation and assimilation of crustal material with radiogenic Pb isotopic composition. Yet, it is clear from the scattering of data



Figure 27: ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb plot comparing the composition of minerals to those of whole rocks. For sake of clarity, error bars are displayed when larger than symbol size, only on parts b. and c. of the figure. The light gray field indicates a compilation of composition of Ecuadorian volcanic products (Ancellin et al., 2017) and the blue field the composition of Pichincha samples available in the literature (cf. Ancellin et al., 2017). Host rock isotope compositions are also displayed.

in figure 28 (see also figure 31) that minerals hosted within a hand-size rock sample are not genetically related through closed system evolution of a single batch of parental melt. Instead, minerals must record silicate-melt isotope compositions at different times and places in the magmatic system of the Guagua Pichincha volcano. These observations are in agreement with the concept of a transcrustal magmatic system formed by a continuous crystal mush where eruptible melts gather crystals with distinct pre-eruptive histories from different regions of the sub-volcanic system (Cashman *et al.*, 2017). The time lapse between the two studied eruptions (<10⁴ ka) is similar to or shorter than the estimated differentiation time in crust (10^3 - 10^5 years; Annen *et al.* 2006), explaining why no significant difference is seen between the magmatic evolution of the two samples. In our case, differentiation results in homogenization of isotope compositions towards radiogenic values, which must represent the average assimilated crust.

1.2.5 Diversity of primitive melts

We selected the most primitive amphiboles (figure 28) with La content < 4 ppm, considering that a basaltic or an andesitic melt in equilibrium with the amphibole would contain ≈ 20 ppm La (D_{amph/melt} ≈ 0.2 ; Tiepolo *et al.* 2007). Such a liquid can be considered as primitive because most olivine-hosted melt inclusions from Ecuadorian volcanoes (Puñalica, Sangay, Pan de Azucar) have > 20 ppm La (Le Voyer *et al.*, 2008, Narvaez personnal comm. 2016). Few melt inclusions from the older, Rucu Pichincha volcano have lower La contents (1.7-5.0 ppm) but it is believed that the source composition changed between the Rucu and the Guagua Pichincha (Samaniego *et al.*, 2010).

In the ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb isotopic space (figure 29), the compositions of the primitive amphiboles with La < 4 ppm plot along a well-defined trend (n=6, $r^2 = 0.92$). Moving the threshold value to La = 2 ppm to select the primitive amphiboles shifts the slope of the regression by only 0.01 and further tighten the array (n=4, $r^2 = 0.98$). As shown on figure 32, the primitive amphibole trend has a smaller slope (slope = 0.78) compared to the trend defined by all minerals (slope = 1.10) and that of whole-rocks (slope = 1.59). These different slopes indicate



Figure 28: La (ppm) vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb compositions of amphiboles from PICH158 and PICH66D. The most primitive compositions are highlighted by the red field. Primitive compositions are supposed to correspond to La content of amphiboles below 4 ppm, see the text for more details. Dashed lines represent AFC trends calculated with a fractionating assemblage composed of 50% plagioclase, 25% amphibole, 15% orthopyroxene and 10% clinopyroxene, assimilation to fractionation ratio r = 0.5, initial magma concentrations of 7 ppm of Pb and 20 ppm of La, crustal compositions of 11 ppm of Pb and 20 ppm of La, initial magma and crustal ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb ratios of 19.01 and 19.01 (straight line) and 18.82 and 19.1 (curved line) respectively. Fractionation extent evolves from 0% to 70% along the lines. La content was then divided by 0.2 ($D_{amph/melt}$) to represent the composition of amphiboles in equilibrium with the differentiating melt.

that the different types of sample (early crystalizing minerals, all minerals, whole rocks) do not share the same source of Pb. In early crystallizing amphiboles, most of the lead is inherited from primitive melts, which have their own Pb-Pb isotope array. On the other hand, Pb is incorporated from various evolved magmas when all minerals are considered, and thus, the trend in the Pb-Pb isotope space spreads between primitive and evolved signatures. Finally, the Pb budget and isotope composition of whole-rock samples seem controlled by Pb-rich late-forming minerals and the interstitial matrix (PICH66D). The increase in slope between the primitive amphibole and the whole-rock trends can be interpreted as the increase of the continental crust input in the source of the studied samples (via assimilation). Pichincha primitive minerals signature is compared to that of Ecuadorian volcanics in figure 27 and figure 33. In Pb-Pb isotope spaces, Ecuadorian volcanics plot along two major arrays which intersect at the composition of most back-arc samples (Ancellin *et al.*, 2017). The array including Western Cordillera and back-arc samples has a smaller slope in ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb (or ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb) vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb space compared to the array defined by Eastern Cordillera and Interandean Valley samples. Primitive amphiboles trend overlaps with trend defined by Western Cordillera and Back-arc volcanics (figure 33). This observation strongly suggest that isotope composition variability along this trend is mostly controlled by mantle source heterogeneities (Ancellin *et al.*, 2017).

The question of the origin of Pb isotope heterogeneity of the Ecuadorian arc mantle then arises. In figure 29, the nearby oceanic crust formed along the Galápagos Spreading Center (GSC) and above the Galápagos mantle plume (Schilling et al., 2003, and references therein) are also reported. In the ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb isotopic space, this crust is characterized by two sub-parallel steep trends (slopes = 1.28 and 1.36) that encompass the compositional field of Ecuadorian volcanoes (Ancellin et al., 2017, figure 33). The ²⁰⁸Pb-poor trend is referred to as the normal trend (Schilling et al., 2003). The Pb-Pb trend defined by Pichincha primitive amphiboles intercepts the oceanic normal trend at ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb=19.11 and ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb=38.84 and the oceanic ²⁰⁸Pb-rich trend at ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb=18.69 and ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb=38.49 (figure 29). Therefore, the Pb-Pb array of Pichincha primitive melts thus seems consistent with mixing the same depleted and enriched mantle components as those sampled along the GSC. Direct input of Galapagos hotspot material into the arc source is unlikely as the subducting Nazca plate acts as a dam, preventing the mantle plume to spread below Ecuador. Conversely, the subduction process has introduced GSC type crust into the Ecuadorian mantle since the Cretaceous (Nerlich et al., 2014), raising the possibility that Pb brought by the oceanic crust dominates the Pb budget of the mantle wedge.



Figure 29: ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$ vs. ${}^{208}Pb/{}^{204}Pb$ plot highlighting the signature of early-crystallizing amphiboles. Primitive amphiboles selected in figure 28 are shown with a red contour and align along a regression line (y = 0.79x + 23.77 with $r^2 = 0.92$; red line). Symbols are as in figure 27. The violet lines represent the two Pb-Pb trends that characterize the Galápagos Spreading Center (GSC). The ${}^{208}Pb$ -poor trend (Schilling et al., 2003), includes Mid-Ocean Ridge Basalts (MORB) from the GSC east of 91.5°W, dredged seamount basalts from the Galapagos platform, Carnegie ridge, and the Nazca plate, and most samples from the Galapagos Islands. The ${}^{208}Pb$ -rich trend includes samples from GSC west of 91.5°W and few samples from the Galapagos Islands. The gray field marks the composition of Pichincha samples (see references in figure 27). Dashed lines broadly outline the evolution of isotope signatures during magma differentiation.

1.2.6 Conclusion

We show that Pb isotopic signatures of primitive magmas are preserved in amphiboles hosted in differentiated samples. Our results reveal that minerals record an evolving isotopic signature during magma crystallization, suggesting that they are capable to record different snapshots of the crustal magmatic evolution. Late crystallizing phases such as plagioclase tend to homogeneous radiogenic Pb isotopes compositions which reflect crustal differentiation process while the primitive melt compositions recorded in early crystallizing phases (high-Al amphibole) show a wide range of Pb isotope ratios. This source heterogeneity certainly accounts for part of the Pb isotope variation seen in Ecuador volcanics (in particular those occurring along the Western Cordillera and the Back-arc). Source heterogeneity seems inherited from the Galapagos hotspot-influenced oceanic crust that subducted below Ecuador since the Cretaceous. Taking together, precise measurements of single grain Pb isotope compositions by wet chemistry provide a record of both crustal and sub-crustal processes and allow us to disentangle source properties and crustal assimilation process.

1.2.7 Acknowledgments

We thank Chantal Bosq and Jean-Luc Piro for analytical support, Estelle Rose-Koga for constructive discussions and Emilie Bruand for her advice on the manuscript. This work benefited from the financial support from the French Government Laboratory of Excellence initiative ANR-10-LABX-0006, the Région Auvergne and the European Regional Development Funds. It is part of an Ecuadorian-French cooperation program (Laboratoire Mixte International "Séismes et Volcans dans les Andes du Nord") carried out between the Instituto Geofísico, Escuela Politécnica Nacional (IG-EPN), and the Institut de Recherche pour le Développement (IRD). This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution number XXX.

1.3 Annexes de l'article : figures complémentaires

Les analyses sur les minéraux sont reportées en Annexes F et G. Les autres données supplémentaires de l'article sont présentées ici (à l'exception des méthodes, déjà détaillées dans le chapitre III), afin d'apporter le complément d'information nécessaire à une meilleure compréhension des interprétations.



Figure 30 : Spider-diagram displaying the trace element compositions of dissolved amphiboles, plagioclases and pyroxenes of PICH 158 and PICH 66D. Laser data were acquired on amphiboles from the thick section of PICH 158.


Figure 31: Variations of amphibole ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$ ratios in function of Al_2O_3 , Eu/Eu^* , Ba, La, Nb and Nb/Zr.



Figure 32 : ²⁰⁶*Pb*/²⁰⁴*Pb vs* ²⁰⁸*Pb*/²⁰⁴*Pb diagram derived from figure 29, displaying regression lines through several group of samples : primitive amphiboles (red), all minerals (grey) and Pichincha whole rock samples (blue). The increase in slope characterizes the increasing continental crust imprint.*



Figure 33: ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb diagram displaying the compositions of Ecuadorian samples (Ancellin et al., 2017) and primitive amphiboles from PICH 158 and PICH 66D. The Galápagos Spreading Center regression lines are displayed (purple lines) as well as the regression line through primitive amphiboles (red line).

1.4 Discussion sur la qualité des données en éléments majeurs par ICP-MS

La discussion sur les minéraux est centrée sur les analyses d'éléments traces et d'isotopes du Pb. Outre que le fait que ce sont ces analyses qui apportent le plus d'informations, la question de la qualité des données en éléments majeurs reste ouverte. En effet, la mesure de la concentration des éléments majeurs à l'ICP-MS n'est pas optimum, tout d'abord du fait des blancs instrumentaux élevés, puis à cause du manque de recul sur cette méthode d'analyse.



Figure 34 : Comparaison des compositions en MgO, FeO, Al_2O_3 et CaO des minéraux de PICH 158 et PICH 66D obtenues par dissolution (losanges) et à la microsonde électronique dans les lames minces (cercles).

Les teneurs en éléments majeurs des minéraux ont été comparées à celles obtenues dans les lames minces, à la microsonde électronique (cf figure 34).

Orthopyroxènes

Les pyroxènes se placent dans le champ de composition des analyses par microsonde pour tous les éléments mesurés.

Amphiboles

Il est possible que les teneurs en MgO et CaO soient sous-estimées pour les amphiboles. En effet, les teneurs en MgO et CaO des amphiboles dissoutes sont égales ou inférieures aux teneurs des amphiboles analysées à la sonde (uniquement pour PICH 158 dans le cas du MgO). Le contraire est observé pour les teneurs en FeO, qui semblent surestimées dans les cristaux dissous pour les amphiboles de PICH 158. Cependant, les variations de composition en Al₂O₃ des amphiboles analysées à la sonde et des amphiboles dissoutes s'équivalent.

Plagioclases

Les teneurs en CaO des plagioclases sont dans les plus faibles mesurées dans les minéraux de la lame mince. L'échantillonnage des gros minéraux pour la dissolution est certainement en partie responsable de cette observation. Il ne faut cependant pas exclure la possibilité que les teneurs soient sous-estimées, comme c'est le cas pour les amphiboles. La faible concentration de CaO dans Pl5 PICH 158 (i.e. 5%) reste étonnante et à considérer avec précaution. Les teneurs en Al₂O₃ des plagioclases sont égales ou légèrement plus faibles que dans les analyses à la microsonde, sauf pour Pl5 qui semble être un cas particulier.

Conclusion

Néanmoins, on n'observe pas de systématique analytique pour un élément :

- le CaO semble sous-estimé pour les amphiboles mais pas pour les plagioclases dissous (à l'exception de Pl5);
- les teneurs en Al₂O₃ semblent trop faibles seulement pour les plagioclases mais pas pour

les pyroxènes et les amphiboles ;

• enfin le MgO semble sous-estimé pour les amphiboles de PICH 158 mais pas pour celles de PICH 66D et les pyroxènes de PICH 158.

En conclusion, l'absence de systématique analytique entre minéraux reflète probablement un effet de matrice important. Cependant, étant donné qu'aucun élément ne présente un biais systématique, il est probable que les analyses soient justes mais avec une erreur beaucoup plus grande que celle estimée par la répétition de standards. De plus, il est possible que, outre les écarts analytiques probables, l'échantillonnage des minéraux analysés soit à l'origine des divergences de teneur en éléments majeurs.

2. Les minéraux séparés au Tungurahua

L'approche adoptée au Pichincha ayant été fructueuse, elle a été répétée au Tungurahua.

2.1 Roches sélectionnées

Au Tungurahua, les minéraux ont été séparés depuis deux roches échantillonnées en 2014 et dont les compositions ont été publiées dans l'article présenté au chapitre IV. Les pyroxènes et les plagioclases proviennent d'une ponce dacitique (TUNG-MAA-05, par la suite abréviée T-MA-05), échantillonnée dans un écoulement pyroclastique de 1886. Les olivines sont extraites d'une bombe juvénile de l'éruption de 1580 BP du Tungurahua (TUNG-MAA-08, par la suite abréviée T-MA-08) et sont analysées par lots. Ces dernières analyses sont décrites plus en détails dans la partie 3. de ce chapitre.

T-MA-05 est une dacite (SiO₂ = 63,7 pds.%) contenant des phénocristaux de plagioclase et de clinopyroxène. La majorité des minéraux sont déstabilisés et fragmentés. On observe beaucoup d'agrégats de plagioclases et clinopyroxènes montrant l'échantillonnage en abondance de mush cristallins. La matrice est entièrement microcristallisée et riche en vésicules. T-MA-08 est une andésite basaltique (SiO₂ = 55,5 pds.%) constituée de quelques phénocristaux de plagioclase, clinopyroxène et olivine contenus dans une matrice microcristallisée (plagioclases, pyroxènes et oxydes). Cette roche contient également un grand nombre de minéraux déstabilisés et cassés, et peu de minéraux zonés.

Dans le cadre de ce travail, 8 minéraux et 2 lots d'olivines ont été analysés :

- 5 plagioclases de T-MA-05 ;
- 3 clinopyroxènes de T-MA-05 ;
- 2 lots d'olivines de T-MA-08.

Pour rappel, tous les minéraux ont été lessivés avant dissolution.

2.2 Composition des minéraux

2.2.1 Éléments majeurs



Figure 35 : Composition en MgO, FeO, CaO et Al_2O_3 des plagioclases et des clinopyroxènes séparés de T-MA-05. On rappelle que tous les minéraux ont été lessivés. Les champs de compositions des plagioclases et clinopyroxènes de l'éruption de 2006, analysés par microsonde électronique, sont indiqués par les champs grisés.

Comme évoqué dans la section Discussion sur la qualité des données en éléments majeurs par ICP-MS, il convient de traiter les compositions en éléments majeurs avec précaution. De

plus, dans le cas du Tungurahua, la comparaison avec les données de microsonde n'est possible qu'avec des analyses sur les minéraux de l'éruption de 2006 du Tungurahua (Samaniego *et al.*, 2011, et données non publiées).

Les teneurs en Al₂O₃ des plagioclases s'étendent entre 22,3 et 25,7 pds.%, et celles en CaO entre 7,8 et 10,9 pds.% pour les minéraux dissous (cf figure 35). Ces teneurs appartiennent au champ de variation de composition des plagioclases de l'éruption de 2006. Les clinopyroxènes ont également des compositions en Al₂O₃ et en FeO_T cohérentes avec les analyses par microsonde (1,5-4,1 pds.% et 4,7-9,7 pds.% respectivement dans les dissolutions). Au contraire, les teneurs en MgO et CaO du pyroxène Px1 sont surprenantes (6,9 pds.% et 8,4 pds.%, respectivement), tandis que celles des pyroxènes Px2 et Px3 sont lègèrement en marge du champ de variation des analyses microsonde (MgO = 12,4-13,4 pds.% et CaO \approx 17 pds.%).

2.2.2 Éléments traces

Les pyroxènes sont tous enrichis en terres rares par rapport aux chondrites de plus d'un ordre de grandeur (cf figure 36). Les spectres des trois clinopyroxènes ont une forme identique, Px1 est appauvri en terres rares par rapport à Px2 et Px3. Les spectres sont légèrement fractionnés en terres rares. Les terres rares moyennes (MREE) sont enrichies par rapport aux terres rares légères (LREE) et aux terres rares lourdes (HREE) tandis que les teneurs en LREE sont légèrement supérieures aux teneurs en HREE. Tous présentent une anomalie négative en Europium. Les spectres des pyroxènes sont remarquablement similaires à ceux des amphiboles du Pichincha (cf section 1.3 de ce chapitre).

Les terres rares sont fortement fractionnées dans les plagioclases avec un fort enrichissement en LREE et un appauvrissement en HREE par rapport aux chondrites. Les plagioclases présentent une forte anomalie positive en Europium.



Figure 36 : Spider diagrammes montrant la composition en éléments incompatibles des plagioclases et des clinopyroxènes séparés de T-MA-05. La normalisation aux chondrites est faite selon les valeurs de Sun et McDonough (1989). On rappelle que les minéraux ont été lessivés.

2.2.3 Isotopes du Pb

En dépit de leur grande différence de composition en éléments majeurs ($\Delta \text{ SiO}_2 > 8 \%$), les deux roches totales depuis lesquelles ont été extraits les minéraux ont des compositions isotopiques proches, relativement radiogéniques par rapport au champ de variation des roches totales.

Les minéraux de T-MA-05 ont des compositions variables en ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb (18,984-19,056), ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb (15,657-15,677) et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb (38,824-38,919) (cf figure 37). La variation observée reste néanmoins inférieure à la variabilité des roches du Tungurahua. En excluant les 4 roches qui sortent clairement de la majorité des compositions des roches totales (6 % des roches, cf figure 37), la variabilité de composition des minéraux représente 83 % de la variabilité des roches totales en ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, 55 % de celle en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb et 97 % de celle en ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb. La composition des minéraux varie dans le champ compositionnel des roches totales à l'exception du plagioclase le plus radiogénique. Les minéraux sont tous, à l'exception d'un plagioclase, en déséquilibre isotopique avec leur roche hôte.



Figure 37 : Diagrammes ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb montrant la composition des plagioclases et des clinopyroxènes séparés de T-MA-05 et des deux lots d'olivines de T-MA-08. Les compositions des roches totales du Tungurahua sont indiquées par les croix vertes en transparence. Les droites sont les régressions linéaires à travers les minéraux et roches totales des deux échantillons. Les erreurs sont indiquées quand elles dépassent la taille des symboles.

Les pyroxènes ont des compositions quasiment similaires (variations inférieures ou très proches des erreurs), toutes moins radiogéniques que la roche totale (en moyenne, -1 132 ppm

par rapport à la roche hôte en ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb). A l'inverse, les plagioclases ont des compositions très variables, s'étendant de part et d'autre de la composition de la roche hôte (de -2 333 ppm à +1 461 ppm par rapport à la roche hôte en ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb). Les plagioclases s'alignent dans les espaces ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb le long de tendances subparallèles à celle formée par les roches totales. Les deux lots d'olivines de T-MA-08 ont la même composition isotopique. Elles sont très nettement moins radiogéniques que leur roche hôte (-3 161 ppm par rapport à la roche hôte en ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb) et proches de la composition du plagioclase le moins radiogénique de T-MA-05. Leurs compositions appartiennent au champ compositionnel des roches totales.

En détails, les régressions linéaires des deux échantillons se croisent en 206 Pb/ 204 Pb = 19,11-19,16 ; 207 Pb/ 204 Pb = 15,68-15,69 ; 208 Pb/ 204 Pb = 38,9-39,0. Ce point pourrait représenter un composant commun, tardivement acquis, potentiellement représenté par la matrice microcristallisée qui n'a pas été analysée. Cette observation sera abordée plus en détails en section 2.4.

2.3 Comparaison avec les minéraux du Pichincha

Les minéraux du Tungurahua sont globalement plus radiogéniques que les minéraux du Pichincha, tout comme les roches totales des deux volcans (cf figure 38). Les signatures isotopiques sont beaucoup plus variées dans les minéraux du Pichincha que dans ceux du Tungurahua (environ 2 fois plus). En effet, le rapport ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb varie de plus 10 892 ppm dans les minéraux du Pichincha alors qu'il varie de 4 765 ppm dans les minéraux du Tungurahua.

On remarque également que les minéraux des deux volcans sont alignés sur des tendances sub-parallèles dans l'espace ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb (pentes de 1,05 dans les minéraux du Tungurahua vs 1,10 dans les minéraux du Pichincha).



Figure 38 : Diagramme ²⁰⁸*Pb*/²⁰⁴*Pb vs* ²⁰⁶*Pb*/²⁰⁴*Pb montrant la composition des minéraux séparés de T-MA-05, T-MA-08, PICH 158 et PICH 66D. Les erreurs sont contenues dans les symboles.*

2.4 Discussion

Les olivines analysées sont riches en magnésium (cf section suivante, Fo \approx 86). On peut donc supposer que le Pb dans les olivines a été piégé à un stade précoce de l'évolution des magmas. Or, leurs compositions sont radiogéniques en Pb, proches de la composition des minéraux tardifs (grands plagioclases et clinopyroxènes) et dans la partie la moins radiogénique du champ de variation des roches totales. Les rapports isotopiques élevés sont donc acquis très tôt par les liquides magmatiques et conservés lors de la différenciation de ces liquides. Trois possibilités sont envisageables afin d'expliquer cette observation :

- les compositions radiogéniques sont présentes dans le manteau, et la fusion de ces lithologies radiogéniques engendre la formation de magmas mantelliques portant ces signatures isotopiques (1);
- l'assimilation dans la croûte (radiogénique) engendre une forte déviation de la signature isotopique sans changer les rapports Mg/Fe des magmas (assimilation de cumulats mafiques par exemple). Le rapport Fe/Mg est enregistré dans les olivines qui gardent

alors une teneur en forstérite élevée malgré la différenciation (2) ;

• la croûte assimilée est très riche et radiogénique en Pb, et un très faible taux d'assimilation suffit à changer la composition isotopique des liquides magmatiques (3).

Ces questions rejoignent la discussion du chapitre précédent (chapitre V), qui s'intéresse à la profondeur d'acquisition des hétérogénéités isotopiques. Contrairement aux minéraux du Pichincha, les olivines sont les seuls minéraux précoces échantillonnés au Tungurahua. Les plagioclases cristallisant dans une large gamme de pression et température (Moore et Carmichael, 1998), il est possible que leurs coeurs soient précoces. L'observation de la lame mince montre que les surcroissances autour de coeurs déstabilisés sont abondantes mais les signatures originelles des coeurs précoces ont peu de chances d'être totalement conservées lors de la déstabilisation. Les lots d'olivines ayant des compositions isotopiques identiques, il est donc difficile de déterminer avec ces minéraux si les liquides primitifs sont homogènes ou non, et si la diversité des andésites est le résultat d'une assimilation de croûte qui aurait pu être enregistrée dans les minéraux précoces.

L'hypothèse (2) est moins vraisemblable que l'hypothèse (1) car la fusion de cumulats mafiques suppose une température et/ou une teneur en eau élevées (Médard *et al.*, 2006 ; Sorbadere *et al.*, 2013), et donnerait lieu à des enrichissements en CaO dans le liquide magmatique (ce qui n'est pas le cas dans les minéraux analysés ici). Il est donc plus probable que les compositions radiogéniques contenues par les olivines soient le reflet de l'existence de liquides mantelliques radiogéniques alors qu'une telle signature isotopique est plus traditionnellement interprétée comme crustale. Or, l'interface entre la croûte et le manteau étant une interface dynamique impliquant des échanges par accrétion, relamination et délamination (Jagoutz et Kelemen, 2015), la dichotomie de signature isotopique manteau/croûte inférieure (non radiogénique vs radiogénique) et le niveau exact d'acquisition des hétérogénéités isotopiques du manteau sont transférées à la croûte inférieure et inversement. Les compositions enregistrées par les olivines sont donc probablement des

signatures "crustales" présentes dans le manteau par délamination.

L'absence de corrélation entre la composition isotopique des plagioclases et leurs teneurs en éléments majeurs et traces exclut la possibilité de déterminer une systématique de différenciation dans l'échantillon. Elle exclut également l'hypothèse que l'assimilant invoqué dans l'hypothèse (3) soit le même entre les olivines et les plagioclases, car les alignements dans les espaces Pb-Pb ne sont pas le résultat d'une assimilation progressive de croûte continentale radiogénique. En effet, les plagioclases les plus radiogéniques n'ont pas nécessairement cristallisé à partir des liquides magmatiques les plus différenciés. De plus, l'hypothèse (3) est d'autant moins probable du fait des faibles concentrations en Pb rapportées dans la croûte inférieure (Rudnick et Gao, 2003 ; Jagoutz et Kelemen, 2015). Les signatures isotopiques des plagioclases ne sont donc pas liées à une tendance simple de différenciation. Elles peuvent être liées soit à la cristallisation de magmas mantelliques hétérogènes, soit à l'absence de relation génétique entre les plagioclases. En effet, la cristallisation et l'assimilation dans la croûte inférieure, dont la composition isotopique est probablement tout aussi hétérogène que celle du manteau, peuvent donner naissance à des systématiques de différenciation complètement divergentes, impossibles à tracer à travers des plagioclases n'ayant pas de lien génétique.

Les liquides mantelliques ont donc des signatures radiogéniques et hétérogènes avant leur passage dans la croûte. L'abondance d'agrégats de cristaux dans la lame mince suggère fortement la mobilisation de mush cristallin. Ces cristaux pourraient provenir de diverses zones d'accumulation où les hétérogénéités isotopiques sont conservées. En ce sens, la similarité isotopique entre les clinopyroxènes est surprenante. L'homogénéisation des signatures isotopiques, qui donne naissance à des roches totales de compositions proches, se fait alors après la cristallisation des minéraux. Les isotopes du Pb ne tracent donc que très peu la différenciation dans les réservoirs superficiels mais plutôt l'hétérogénéité profonde au Tungurahua.

171

2.5 Conclusion

Comme dans le cas du Pichincha, les minéraux sont en déséquilibre avec leur roche hôte. Il est difficile de tirer des informations sur l'ordre de cristallisation des minéraux analysés mais leurs compositions suggèrent que la diversité des signatures isotopiques est héritée à un niveau profond. Comme à la fin du chapitre V, il n'est pas possible de départager le manteau et la croûte inférieure comme source de la diversité isotopique. Ce débat perd cependant une partie de son sens si des échanges intenses existent entre le manteau lithosphérique et la partie inférieure de la croûte. La comparaison entre les études sur minéraux au Tungurahua et au Pichincha montre que la richesse des interprétations dépend fortement des échantillons sélectionnés. En effet, l'analyse de plusieurs minéraux précoces au Pichincha facilite les interprétations. Les plagioclases et les clinopyroxènes ayant une large gamme P-T de cristallisation, un plus grand nombre d'analyses pourraient améliorer la compréhension des sources en jeu au Tungurahua. Cependant, la rareté des clinopyroxènes d'une taille et d'une propreté suffisantes pour une étude sur minéraux séparés ainsi que l'ubiquité de plagioclases déstabilisés empêchent la réalisation de cette étude. Néanmoins, les premières données acquises sur des olivines du Tungurahua montrent la possibilité d'approfondir la recherche des signatures primitives grâce à ces minéraux.

3. Nouvelle approche des liquides primitifs en Équateur : l'apport des isotopes du Pb dans les olivines

Dans les sections précédentes, l'évolution de la composition isotopique du liquide magmatique au cours de la différenciation a été décrite pour le cas particulier du Guagua Pichincha. Cette approche a montré l'hétérogénéité des signatures enregistrées dans les minéraux pour un nombre restreint d'échantillons (3). Dans ces échantillons, l'accès aux signatures les plus primitives est permis par l'échantillonnage de quelques amphiboles pauvres en éléments incompatibles et n'ayant pas d'anomalies en Europium. Plus classiquement, les liquides dits primitifs sont étudiés via les inclusions magmatiques dans les minéraux précoces (Sobolev, 1996; Schiano, 2003; Saal et al., 2005; Rose-Koga et al., 2012). Dans les liquides basaltiques, le premier minéral au liquidus est souvent l'olivine (ou le spinelle chromifère) alors que c'est l'amphibole (ou l'orthopyroxène à basse pression) dans les liquides andésitiques (Moore et Carmichael, 1998). Le protocole développé sur minéral individuel ayant montré la robustesse de nos analyses sur petites quantités, il a été décidé de se focaliser sur les liquides primitifs d'un plus grand nombre d'échantillons, à partir de l'analyse de lots d'olivines de taille minimum (1 ng de Pb visé). Cette approche permet de rejoindre l'approche régionale des sources. Ainsi, des olivines ont été séparées depuis des échantillons parmi les plus mafiques pour 7 volcans équatoriens. Néanmoins, il n'existe que très peu d'études sur les inclusions magmatiques en Équateur (Le Voyer et al., 2008; Narváez, 2016) qui permettraient de comparer nos interprétations sur la composition des magmas primitifs au niveau régional (chapitre IV).

3.1 Les roches choisies

Les roches ont été sélectionnées sur la base de deux critères :

- la répartition géographique des volcans sélectionnés (présentée figure 39) ;
- la présence d'olivine dans les roches les moins différenciées de la série volcanique

(cf figure 40).

Les volcans ont été choisis de telle sorte à parcourir l'arc d'est en ouest (cordillère occidentale, cordillère orientale et arrière-arc) mais aussi du nord au sud. En effet, l'étude sur roches totales (cf chapitre IV) a montré une nette variabilité des sources de magmas le long de l'arc. Malheureusement, il n'a pas été possible de trouver des olivines en nombre suffisant dans les échantillons disponibles des Cônes de Puyo, seules laves émises dans l'arrière-arc au sud de la projection de la zone de fracture de Grijalva.

Les échantillons sélectionnés sont les suivants (cf figure 40) :

- RIO 17 est une andésite basaltique du Puñalica, une des roches les plus primitives émises par le volcan (Mg# ≈ 65). Elle contient des phénocristaux d'olivine, d'orthopyroxène et de clinopyroxène, dans une matrice contenant des microlites de clinopyroxène et de plagioclase. L'édifice est estimé post-glaciaire (< 14-18 ka) selon Ordóñez (2012). La composition isotopique en Pb de RIO 17 est intermédiaire parmi les trois échantillons analysés en isotopes du Pb au Puñalica ;
- PDA 3E est une andésite basaltique du Pan de Azucar (Mg# = 65,5). C'est une lave constituée de phénocristaux d'olivine, clinopyroxène et plagioclase dans une matrice contenant des microlites de plagioclase et de clinopyroxène. Selon Hoffer (2008), l'édifice a plus de 300 000 ans et le seul âge Ar-Ar obtenu est de 1,15 ± 0,07 Ma. Deux échantillons ont été analysés en isotopes du Pb au Pan de Azucar, PDA 3E est le moins radiogénique ;
- SAN 20B est l'unique basalte échantillonné au Sangay (Mg# ≈ 70). Il est constitué de phénocristaux d'olivine magnésienne (Fo₉₀₋₈₆) contenant des inclusions de spinelle chromifère, et de clinopyroxène dans une matrice contenant des microlites de clinopyroxène et de plagioclase. Il est considéré comme la roche la plus primitive de la NVZ et provient de l'édifice basal du Sangay (Monzier *et al.*, 1999) dont l'âge est inférieur à 380 ± 70 ka. Les compositions isotopiques au Sangay sont intermédiaires entre les roches non radiogéniques de l'arrière arc et les compositions radiogéniques de



Figure 39 : Carte géologique simplifiée de l'Équateur (modifiée après Ancellin et al., 2017) présentant les édifices (en rouge) pour lesquels un échantillon a été sélectionné pour l'analyse de ses olivines.

la Cordillère orientale. SAN 20B est peu radiogénique ;

- REV 31B est un échantillon de la coulée de lave du Reventador émise en 2002. C'est une andésite basaltique (Mg# = 53,6) porphyritique, composée d'un assemblage de plagioclase, clinopyroxène, orthopyroxène, amphibole et magnétite, contenant de rares olivines. Parmi les trois échantillons du Reventador analysés en isotopes du Pb, REV 31A (prélevé dans la même coulée que REV 31B) est le plus radiogénique ;
- CAY 45C est une andésite (Mg# = 60,2) échantillonnée dans une coulée de lave provenant des Conos de la Virgen du volcan Cayambe, d'âge Holocène. Elle est constituée de phénocristaux de plagioclase, amphibole, clinopyroxène, orthopyroxène, biotite et oxyde ferro-titané dans une matrice microcristallisée. C'est la roche la moins radiogénique en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb parmi les 5 roches analysées au Cayambe ;
- PICH 71 est un échantillon de lave andésitique de l'édifice basal du Rucu Pichincha (Mg# = 54,0), datée à 850±10 ka (Robin *et al.*, 2010). Il contient des olivines, plagioclases, clinopyroxènes, orthopyroxènes et des magnetites dans une matrice microcristalline. Sa composition isotopique est intermédiaire parmi les échantillons du Pichincha, plus proche des compositions du Guagua Pichincha (plus radiogéniques) que du Rucu Pichincha;
- TUNG-MAA-08 est une andésite basaltique du Tungurahua, échantillonnée dans les téphras de l'éruption de 1580 BP (Mg# = 59,9). Elle est constituée de quelques phénocristaux de plagioclase, clinopyroxène et olivine contenus dans une matrice microcristallisée (plagioclases, clinopyroxènes et oxydes). Elle fait partie des andésites les plus radiogéniques du Tungurahua.

Certaines roches ont fait l'objet d'une étude préalable. Les inclusions de RIO 17 et de SAN 20B ont été analysées par Narváez (2016) en éléments majeurs, traces et volatils tandis que Le Voyer *et al.* (2008) ont fait l'analyse des inclusions de PDA 3E (éléments majeurs, traces, halogènes et isotopes du B). Ces deux études ont amené à l'idée d'un métasomatisme hétérogène du coin de manteau, par des fluides aqueux hétérogènes au Sangay et au Pichincha, et par des liquides silicatés au Pan de Azucar et au Puñalica. Enfin, des analyses ponctuelles



Figure 40 : Diagrammes MgO vs SiO_2 montrant la composition des roches totales depuis lesquelles ont été extraites les olivines ainsi que les compositions des autres roches de leurs volcans d'origine.

d'éléments majeurs et traces de quelques olivines de T-MA-08 ont été faites dans le cadre de cette thèse (données en Annexes D et E).

3.2 Composition en éléments majeurs et traces

Les analyses de lots d'olivines sont compilées en Annexes F et G.

3.2.1 Signification des teneurs élémentaires

Comme exposé dans le chapitre Techniques analytiques, les olivines ont suivi quasiment la même procédure analytique que les minéraux analysés individuellement. Cependant, la signification des analyses chimiques sur ces dissolutions est différente et leurs compositions est plus délicate à interpréter que celles sur minéral individuel. Les lots d'olivines ont été lessivés, puis dissous. Les éléments dissous dans la solution obtenue proviennent à la fois de la matrice de l'olivine et des inclusions (vitreuses et minérales). La composition de la matrice de quelques olivines du Tungurahua (échantillon T-MA-8) a été analysée par LA-ICP-MS pour déterminer en premier lieu si la quantité de Pb récupérée provient essentiellement des inclusions ou de la matrice de l'olivine. La concentration en Pb de la matrice de ces olivines est proche de la limite de détection de l'ICPMS, pour des points de 120 µm. Les concentrations varient entre 0,3 et 1 ppb. Dans la plupart des cas, on peut considérer que la majorité du Pb provient des inclusions. Par exemple, l'analyse par voie humide d'un lot d'olivines du Tungurahua donne une concentration moyenne de 0,17 ppm de Pb. En admettant des concentrations en Pb de 1 ppb dans la matrice des olivines et fournissent 95% du Pb.

Plus qualitativement, les fractions massiques contenues dans la matrice de l'olivine en fonction du rapport de masse inclusions/olivine sont comparées pour les éléments traces présentés dans les spidergrams (voir section 3.2.3). Pour effectuer ces calculs, les coefficients de partage choisis sont ceux déterminés expérimentalement pour les compositions basaltiques (base de données en ligne GERM). La figure 41 montre les exemples de La et Yb. La plupart des olivines étudiées contiennent des inclusions représentant environ 1 à 7 % de leurs volumes (en comparant la taille des inclusions à la taille des olivines). Pour les éléments les plus incompatibles (Rb à Sm), plus de 90 % de l'élément mesuré lors des dissolutions provient des inclusions alors que les éléments moins incompatibles (Eu à Lu) sont répartis plus équitablement entre l'olivine et les inclusions.

Hormis la signification précise des concentrations en éléments majeurs et traces obtenues, à partir desquelles les interprétations seront limitées, les compositions isotopiques de Pb enregistrées (inclusions vitreuses ou minérales, matrice de l'olivine) sont celles des liquides magmatiques les plus primitifs auxquels nous ayons accès.



Figure 41 : Partage du La et de l'Yb entre les inclusions et la matrice de l'olivine pour 3 coefficients de partage de la littérature (Nielsen et al., 1992 ; Beattie, 1994). La fraction massique de l'élément dans la matrice de l'olivine (α) est donnée en fonction de la fraction massique de l'inclusion par rapport à l'olivine (β). Le champ grisé indique les rapports de masse inclusions/olivine habituellement observés pour les échantillons en Équateur. D est le coefficient de partage entre l'olivine et un liquide basaltique. De haut en bas, les D_{olivine/basalte} sont de 3,70.10⁻⁶, 1,20.10⁻⁵ et 1,00.10⁻⁴ pour le La et 4,69.10⁻², 1,57.10⁻² et 1,00.10⁻² pour l'Yb.

3.2.2 Composition en éléments majeurs

Le protocole analytique implique la perte de silicium pendant les premières phases d'évaporation. Ainsi il est compliqué de calculer les formules structurales des olivines avec confiance. Cependant, il est possible de calculer les contenus en forstérite des solutions, en considérant que :

- le silicium est le seul élément majeur manquant ;
- les éléments majeurs proviennent de la matrice de l'olivine, sans contribution des inclusions.

Le calcul est fait en prenant en compte les oxydes suivants : SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, FeO, MnO, MgO et CaO. La teneur en SiO₂ est obtenue en soustrayant la somme des oxydes (cités + Na₂O) à 100 pds.%. Il convient de prendre avec précaution ces teneurs en forstérite car cette méthode d'estimation de la silice aboutit quasi systématiquement à un excès de SiO₂ et donc de cations. La qualité des mesures d'éléments majeurs a déjà été questionnée section 1.4 de ce chapitre. Néanmoins, les teneurs en forstérite des lots d'olivines sont exposées en tableau 10 à titre indicatif et sont proches de celles déterminées à la microsonde électronique, sauf dans le cas du Reventador. Le désaccord entre les analyses d'olivines du Reventador peut être lié au nombre d'olivines analysées (microsonde < 10 vs dissolution > 100).

	Fo dissol.	moyenne Fo. sonde	Source
SAN 20B ol	87,2	86-90	(Monzier et al., 1999)
PDA 3E ol	85,9	74-88	(Le Voyer et al., 2008)
RIO 17 ol	84,5	843,7-85,1	(Narváez, 2016)
REV 31B ol	80,1	71-73	(Samaniego <i>et al.</i> , 2008)
CAY 45C ol	88,0	82-87	(Samaniego, 2001)
PICH 71 ol	84,5	73-86	(Samaniego <i>et al.</i> , 2010)
T-MA-08 1	85,9	86,8	cette étude
T-MA-08 2	85,9	86,8	cette étude

Tableau 10 : Teneurs en forstérite des lots d'olivines

Si ces valeurs sont correctes, alors les lots d'olivines sont assez précoces et ont cristallisé dans un liquide riche en magnésium.

3.2.3 Compositions en éléments traces

Les spectres des olivines sont tous fractionnés, avec un enrichissement en éléments très incompatibles (Rb, Th, Ba) et en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes (cf figure 42). Les concentrations élémentaires normalisées au manteau primordial (Sun et McDonough, 1989) varient entre 0,05 et 10. Tous les spectres ont des anomalies positives en Pb et Sr et des rapports Th/U faibles.

Les spectres des olivines du Cayambe et du Puñalica sont de forme identique, les concentrations élémentaires sont légèrement supérieures au Cayambe. Ces spectres montrent des anomalies négatives en Nb (forte), en Rb et en Th (légères) ainsi que des anomalies positives en Pb et Sr. On observe également un fractionnement très léger des terres rares lourdes.

Les spectres des olivines du Reventador et du Tungurahua sont également comparables. Les concentrations en terres rares sont légèrement inférieures au Tungurahua. Des anomalies positives en Ba, Pb et Sr et négatives en Rb, Th, Nb et Ta sont observées. L'anomalie en Ba est très légère au Tungurahua et plus marquée au Reventador, la relation est inverse pour l'anomalie en Nb et Ta. Les spectres des olivines du Sangay sont également proches des spectres des olivines du Reventador et du Tungurahua. Les olivines du Sangay sont enrichies en Rb et Ba par rapport à ces deux lots d'olivines et les anomalies en Pb et Sr sont les plus marquées. Cependant, il n'y a pas d'anomalie en Nb et Ta. Les olivines du Sangay présentent également une petite anomalie positive en Zr. Enfin, les olivines du Pan de Azucar sont moins concentrées que les autres lots d'olivines. Elles montrent un spectre similaire aux olivines du Sangay, exception faite de très forts appauvrissements en Rb et en Th.

Enfin, le spectre des olivines du Pichincha est le seul à ne pas avoir d'anomalie négative en Rb. Ces olivines sont appauvries en Th et Nb et enrichies en Pb, Sr et Zr. Les terres rares les plus lourdes sont enrichies et fractionnées.

Les concentrations en éléments incompatibles des olivines dissoutes sont d'un à deux ordres de grandeurs inférieures à celles des inclusions de l'échantillon correspondant, analysées par



Figure 42 : Spider diagrammes montrant la composition des dissolutions d'olivines et celles des inclusions dans les mêmes échantillons. Les valeurs sont normalisées aux teneurs du manteau primordial de Sun et McDonough (1989). Le lecteur notera que les axes verticaux gauche et droite sont décalés afin de pouvoir comparer la forme des spectres. La comparaison entre les inclusions (analyses LA-ICPMS) et les olivines (analyses ICPMS) est délicate pour PDA-3E car les éléments n'ont pas tous été analysés par l'une ou l'autre des techniques. Certaines anomalies ne peuvent donc pas être comparées.

Narváez (2016) et Le Voyer *et al.* (2008) mais les spectres ont une forme généralement similaire (cf figure 42). Il semble donc que les compositions en éléments traces reflètent la dilution de la signature des inclusions vitreuses dans les olivines. Cette observation est en accord avec l'estimation des apports matrice/inclusions faite en section 3.2.1.

Plus en détail, les spectres des inclusions du Puñalica et des olivines dissoutes ont des formes quasiment identiques. La concentration des inclusions est environ 5.10^2 plus élevée que celles des olivines dissoutes. Pour l'échantillon du Sangay, les terres rares légères (La, Ce) sont très appauvries dans les dissolutions par rapport aux inclusions. Ainsi, les inclusions montrent une légère anomalie en Nb et Ta, qui n'est pas observée dans les spectres des olivines dissoutes. Les concentrations en éléments très incompatibles (Rb, Ba, Th, Nb) sont inférieures d'environ un ordre de grandeur à celles des inclusions, l'écart est plus grand pour les terres rares ($\approx 5.10^2$). Au Pan de Azucar, les analyses sondes et ICPMS ont ciblé des éléments différents pour la majorité, ainsi il est délicat de comparer les anomalies élémentaires. Les concentrations des inclusions sont environ cent fois supérieures à celles des dissolutions d'olivines.

Les teneurs et rapports en éléments incompatibles (de Rb à Pb, par exemple Ce/Pb, Nb/U, Ba/La, Rb/Th etc...) ne corrèlent pas avec les compositions isotopiques, c'est pourquoi ils ne seront plus évoqués par la suite.

3.3 Compositions isotopiques en Pb des olivines

3.3.1 Composition des lots d'olivines

Les rapports isotopiques de Pb des lots d'olivines sont hétérogènes (206 Pb/ 204 Pb = 18,583-19,000 ; 207 Pb/ 204 Pb = 15,548-15,660 ; 208 Pb/ 204 Pb = 38,359-38,825). Les olivines du Pichincha, du Puñalica et du Cayambe sont quasiment identiques, avec des compositions radiogéniques en 206 Pb/ 204 Pb et 208 Pb/ 204 Pb (18,990-19,000 et 38,771-38,793 respectivement), alors que les autres lots diffèrent largement les uns des autres (cf figure 43). Les compositions les moins radiogéniques se trouvent dans la partie distale de l'arc (Reventador, Pan de Azucar



Figure 43 : Diagrammes ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb montrant la composition des lots d'olivines par rapport à leur roche hôte. Les barres d'erreur sont contenues dans les symboles. Les champs grisés correspondent aux compositions des roches totales des différents volcans.

et Sangay) tandis que les olivines du Tungurahua sont les plus radiogéniques en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb. Les teneurs en magnésium des olivines étant élevées (cf tableau 10), ces compositions isotopiques reflètent la composition de magmas relativement primitifs. Il semble donc que les magmas provenant du manteau sont très hétérogènes avant même d'avoir subi une contamination importante. *Il n'y a donc pas une signature primitive unique dans l'arc.*

D'autre part, les compositions des olivines ne sont parfaitement alignées dans aucun des deux espaces Pb-Pb présentés. Cependant, dans l'espace 207 Pb/ 204 Pb vs 206 Pb/ 204 Pb, les olivines du Reventador, Sangay, Pan de Azucar et Tungurahua sont alignées (r² = 0,97) alors que

l'ensemble des olivines ne l'est pas ($r^2 = 0,65$). Cette différence est également détectable dans l'espace ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb avec des coefficients $r^2 = 0,99$ et 0,96 respectivement.

Est-ce que cet alignement reflète l'implication de deux sources dans la genèse de ces magmas primitifs, auxquels s'ajoute une troisième source pour les magmas du Pichincha, du Puñalica et du Cayambe ?

3.3.2 Comparaison entre les lots d'olivines et leur roches hôtes

Les lots d'olivines ont une composition différente de leur roche hôte sauf dans le cas du Cayambe (< 2 écart-types). Au Sangay, la différence de composition entre olivines et roche hôte $(\Delta_{WR-Ol} {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} = 214 \text{ ppm})$ est à peine supérieure à l'erreur analytique (2SD ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} = 208 \text{ ppm})$. Même si la roche hôte est plus radiogénique que ses olivines (sauf pour le Pichincha en ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$), l'écart de composition entre olivines et roches hôtes n'est pas le même pour les divers échantillons (cf. figure 43 et tableau 11). En effet, certains échantillons divergent le plus de leur roche hôte en ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ (Puñalica, Tungurahua), en ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ (Pichincha) ou en ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ (Pan de Azucar, Reventador). Dans le cas du Puñalica, les rapports de ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ de la roche hôte et des olivines sont similaires tandis que les autres rapports isotopiques sont significativement différents. La même caractéristique est observée pour le Pichincha avec le rapport ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$.

Tableau 11 : Ecarts de composition isotopique entre les roches totales (WR) et les olivines (Ol) ($\Delta = WR - Ol$; en ppm). Le Mg number (Mg#) des roches totales et le contenu en forstérite (Fo.) des lots d'olivine sont indiqués.

Echantillon	Δ 206 Pb/ 204 Pb	$\Delta \ ^{207}\mathrm{Pb}/^{204}\mathrm{Pb}$	$\Delta~^{208}\mathrm{Pb}/^{204}\mathrm{Pb}$	WR Mg#	Fo. olivines
CAY 45C	-53	0	-52	60,15	88,0
SAN 20B	214	256	363	69,48	87,2
PICH 71	715	-1340	-937	54,02	84,5
PDA 3E	909	641	1065	65,48	85,9
RIO 17	2101	128	902	65,11	84,5
REV 31B	2201	3908	4231	53,56	80,1
T-MA-08 1	3101	766	1748	59,86	85,9
T-MA-08 2	3206	830	1851	59,86	85,9

Dans certains cas, les compositions des lots d'olivines sortent du champ de variation de leur volcan (Reventador, Pan de Azucar, Pichincha ; cf figure 43) et même du champ de variation de leur ensemble géographique (Reventador et Pan de Azucar ; cf figure 46).

Une roche totale est le résultat de l'extraction d'un liquide depuis un réservoir magmatique, ayant plus ou moins subi des modifications lors de son séjour dans la croûte continentale (Solano *et al.*, 2012). Ainsi, les roches totales sont généralement plus empreintes de la signature crustale que les inclusions dans les olivines précoces. La comparaison entre roche hôte et lot d'olivines permet donc d'appréhender l'effet de la contamination crustale pour les échantillons étudiés. Dans tous les cas, excepté celui du Pichincha, les roches sont plus radiogéniques en Pb que les olivines qu'elles contiennent, mettant en évidence la contamination des magmas par une croûte plus radiogénique. Au Pichincha, les olivines sont plus radiogéniques en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb que leur roche hôte. La contamination crustale abaisse donc le rapport ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb du liquide magmatique. Cette observation est en adéquation avec la nature de la croûte sous le Pichincha, qui est constituée d'écailles océaniques accretées (cf. chapitre II). La contamination crustale fait diverger les signatures du Pichincha, Puñalica et du Cayambe, alors que la signature de leurs magmas primitifs est similaire.

Dans les figures 43 et 44, les roches hôtes et les lots d'olivines sont reliés par une ligne associant les compositions deux à deux. On remarque que ces lignes n'ont pas toutes la même pente. La contamination crustale ne résulte pas de l'assimilation d'un même contaminant entre les édifices volcaniques. Le tableau 12 compile les pentes de ces directions de contamination approximatives. En comparant ces pentes aux compositions isotopiques des olivines, il semble que plus les olivines sont radiogéniques en ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, plus les pentes associées à la contamination sont faibles (cf figure 44). Ainsi, dans la partie distale de l'arc (rapports ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb plus bas), le contaminant crustal a des rapports ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb plus élevés que dans la partie principale de l'arc.

On note également que les corrélations roche totale - olivines du Puñalica, du Tungurahua et du Pan de Azucar s'intersectent au point 206 Pb/ 204 Pb = 18,742 ± 0,012 et 207 Pb/ 204 Pb = 15,612

 \pm 0,003 dans l'espace ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et au point ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb = 18,703 \pm 0,035 et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb = 38,515 \pm 0,039 dans l'espace ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. Cette composition est très proche de celle des olivines du Sangay.

Tableau 12 : Pentes des corrélations entre lots d'olivines et roches hôtes dans les diagrammes ${}^{207}Pb/{}^{204}Pb$ vs ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$ (a ${}_{7-4 vs 6-4}$) et ${}^{208}Pb/{}^{204}Pb$ vs ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$ (a ${}_{8-4 vs 6-4}$). Les pentes n'ont pas été calculées quand les variations étaient inférieures à 2 écart-types (indiqué par / dans le tableau).

Echantillon	a 7–4 vs 6–4	a 8-4 vs 6-4
PICH 71	-1,54	/
RIO 17	0,05	0,88
T-MA-08	0,21	1,17
PDA-03E	0,59	2,41
SAN-20B	1	3,5
REV-31A	1,49	3,98
CAY-45C	/	/

D'une manière générale, la variabilité des compositions isotopiques enregistrée dans les olivines (via leurs inclusions) est équivalente à celle des roches totales, mais décalée vers des valeurs moins radiogéniques (cf figure 45). L'hétérogénéité de composition en isotopes du Pb des roches totales est donc héritée des processus profonds et non acquise uniquement dans la croûte.

La forme du champ de variation change néanmoins entre les roches totales et les olivines. Les roches totales s'alignent sur une tendance horizontale dans l'espace ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, tout comme le champ des roches totales équatoriennes (cf chapitre IV et figure 46). A l'extrémité non radiogénique, le champ des olivines est fléchi selon une pente positive dans cet espace Pb-Pb ; il est également plus incliné que celui des roches totales dans l'espace ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. Malgré l'analyse d'un grand nombre de roches en Equateur (cf chapitre IV), l'empreinte crustale déforme donc significativement le champ de variation des compositions isotopiques des magmas primitifs (cf figure 45).



Figure 44 : Diagrammes montrant la composition isotopique des lots d'olivines par rapport à leurs roches hôtes et l'inclinaison de ces relations dans les espaces Pb-Pb. Diagrammes ${}^{207}Pb/{}^{204}Pb$ vs ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$ (A) et ${}^{208}Pb/{}^{204}Pb$ vs ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$ (B) des olivines et des roches hôtes, avec les équations associées aux lignes reliant roches totales et olivines. Ces lignes correspondent à une direction de contamination crustale approximative dont les pentes sont nommées a $_{7-4}$ vs $_{6-4}$ et a $_{8-4}$ vs $_{6-4}$ (C) Diagramme montrant les valeurs des pentes a $_{7-4}$ vs $_{6-4}$ et a $_{8-4}$ vs $_{6-4}$ (C) Diagramme montrant les valeurs des pentes a $_{7-4}$ vs $_{6-4}$ en fonction de la composition en ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$ des olivines. Dans ces diagrammes, les roches du Cayambe et du Pichincha ont été exclues car (1) il n'y a pas de différence entre roche totale et olivines au Cayambe et (2) la relation roche hôte / olivines est particulière au Pichincha et ne rentre pas dans les corrélations. Même légende que la figure 43. 188



Figure 45 : *Diagrammes* ²⁰⁷*Pb*/²⁰⁴*Pb* vs ²⁰⁶*Pb*/²⁰⁴*Pb* et ²⁰⁸*Pb*/²⁰⁴*Pb* vs ²⁰⁶*Pb*/²⁰⁴*Pb* montrant les champs de variation des compositions des lots d'olivines et de leurs roches hôtes.

3.3.3 Liens entre teneurs en FeO et MgO des olivines et des roches totales et leurs compositions isotopiques

On n'observe pas de systématique entre la teneur en forstérite des olivines, le Mg# des roches hôtes et les écarts de compositions isotopiques olivines-roches hôtes. Par exemple, les compositions isotopiques de la roche totale et des olivines sont identiques au Cayambe, les olivines sont les plus primitives parmi les olivines analysées (Fo = 88,0 ; cf tableau 11) alors que la roche totale n'est pas la plus primitive (Mg# = 60,2). Au contraire, les olivines du Reventador ont la composition qui contraste le plus avec celle de la roche hôte, tandis que ce sont l'échantillon et les olivines qui sont les moins primitifs. La seule corrélation existante est une anti-corrélation entre la teneur en forstérite des olivines et le Δ ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb entre roche hôte

et olivines, si on ne tient pas compte des olivines du Puñalica ($r^2 = 0.99$).

L'absence de corrélation évidente entre la teneur en forstérite des olivines, le Mg# des roches hôtes et les écarts de compositions isotopiques entre olivines et roches hôtes montre que :

- les olivines sont contenues dans des échantillons variablement différenciés, sans lien entre la précocité de cristallisation de l'olivine et la différenciation de sa roche hôte (pas de lien Fo - Mg#);
- les roches les plus différenciées n'ont pas forcément les compositions isotopiques les plus éloignées des olivines primitives (pas de lien Mg# - différence isotopique olivine/roche hôte), autrement dit, la différenciation n'engendre pas systématiquement une grande modification de la signature isotopique ;
- la différenciation du magma, enregistrée dans les olivines via leurs teneurs en forstérite, n'engendre aucune modification systématique des compositions isotopiques à l'échelle de l'arc (pas de lien Fo - composition isotopique), donc il n'y a pas de composition mantellique unique.

L'anti-corrélation entre la teneur en forstérite des olivines et l'écart de composition en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb entre olivines et roche hôte (Puñalica à part), semble montrer que plus les olivines ont cristallisé précocement, plus la différence entre olivines et roche hôte est petite en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb. Cependant, il faut rappeler que ces systématiques (ou absence de systématique) considèrent des échantillons issus chacuns d'un volcan distinct. De ce fait, l'anti-corrélation discutée précédemment est très probablement trompeuse. De plus, les réservoirs magmatiques étant transcrustaux, il est fort possible que les olivines et les liquides hôtes aient peu de relations génétiques directes.

3.3.4 Comparaison avec les compositions de l'arc équatorien

La figure 46 permet de comparer la composition des olivines et celles des grands ensembles régionaux (produits volcaniques des deux cordillères et de l'arrière-arc, croûte inférieure,

plaque subduite constituée du plancher océanique résultant de l'activité du point chaud des Galápagos). Comme évoqué précédemment, les signatures en isotopes du Pb des olivines sont comprises dans celles de leur ensemble régional, excepté dans le cas du Reventador et du Pan de Azucar. En effet, les olivines du Pan de Azucar ont des compositions légèrement moins radiogéniques que celles des roches totales de l'arrière-arc. Les olivines du Reventador sont bien distinctes des roches totales équatoriennes, avec un rapport ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb plus bas.



Figure 46 : Diagrammes ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb montrant la composition des lots d'olivines par rapport aux roches totales équatoriennes (modifié après Ancellin et al., 2017 ; cf. chapitre IV). Les olivines sont représentées par les symboles pleins, et la roche totale dont elles sont issues par les symboles vides. Les champs de composition de la Cordillère Occidentale (bleu), de la Cordillère Orientale (vert) et de l'arrière-arc (orange) sont indiqués par les champs en transparence. Les barres d'erreur sont contenues dans les symboles.

Les lots d'olivines ont des compositions comprises dans le champ de variation des
compositions de la croûte océanique basaltique subduite (îles Galápagos et Galápagos Spreading Center, cf figure 46), à l'exception du Tungurahua, qui est significativement plus radiogénique en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb.

Dans la section 3.3.2, la contamination crustale a été évoquée en comparant les lots d'olivines et les roches hôtes. Il semble que la contamination crustale au Puñalica et au Tungurahua fait évoluer la composition des olivines vers le champ des granulites colombiennes (cf figure 46). La composition de la croûte supérieure en Équateur est très hétérogène, même au sein d'une même cordillère (Chiaradia et Fontboté, 2001 ; Chiaradia *et al.*, 2004a, b). Ainsi, la contamination crustale pourrait aussi résulter de l'assimilation d'un contaminant local (comme montré au Tungurahua dans le chapitre V). Cependant, l'étude régionale (chapitre IV) a montré que dans le sud de l'arc, il semble plus cohérent que la contamination s'effectue à des niveaux plus profonds.

Au Reventador, Sangay et Pan de Azucar, il semble que le contaminant n'est pas la croûte inférieure mais plutôt un composant faiblement radiogénique en ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et radiogénique en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb. Les roches métamorphiques de la cordillère Orientale et le craton Amazonien (Chiaradia *et al.*, 2004b) ont des compositions qui pourraient rendre compte de cette assimilation. Ces observations confirment l'hypothèse faite au chapitre IV que ces compositions proviennent de l'assimilation d'un composant local.

Les compositions en Pb enregistrées dans les olivines sont également représentées sur une carte géographique (figure 47). Cette figure est modifiée après celle du chapitre IV, qui montrait la variabilité géographique des compositions isotopiques en Pb des roches totales équatoriennes. Pour rappel, les couleurs ont été définies pour rendre compte des alignements dans l'espace ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. Les quatre couleurs correspondent à l'intersection des alignements (bleu), et à leurs extrémités (orange = non radiogénique, vert = radiogénique en ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, violet = radiogénique en ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et non radiogénique en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb). Les compositions isotopiques moyennes des volcans ont été calculées et leurs couleurs correspondantes reportées sur la carte de l'Equateur. Dans la figure 47, la même



Figure 47 : Compositions en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb - ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb des lots d'olivines dans l'espace. Les couleurs et tendances délimitées dans le diagramme et présentées sur la carte sont celles argumentées dans le chapitre IV. Remarquons que les compositions du Cayambe, Pichincha et Puñalica sont proches des délimitations de couleurs, c'est pourquoi ces volcans ont été colorés en gris, afin de mettre en évidence leur similarité de composition sur la carte.

démarche a été suivie avec les lots d'olivines. Il convient de remarquer que les olivines du Puñalica, du Pichincha et du Cayambe ont des compositions proches des délimitations de couleurs et sont donc grisées afin de rendre compte de leur homogénéité.

La carte indique que les compositions des olivines du Puñalica, du Tungurahua, du Reventador, du Sangay et du Pan de Azucar des olivines appartiennent aux mêmes champs de compositions (i.e. de couleur) que leurs volcans d'origine. Les olivines du Pichincha ont une composition très proche de la limite de couleur, elles sont donc presque similaires à la composition de leur volcan. Par contre, les olivines du Cayambe sont clairement à l'extérieur de la branche d'échantillons ayant des compositions radiogéniques en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb et en ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb.

Il existe une certaine cohérence géographique quant aux directions de contamination crustale précédemment décrites (cf figure 48). En effet, les directions faiblement pentues, trouvées au Tungurahua et au Puñalica, sont régionalement proches (sud de l'arc). Les pentes de contamination plus fortes se trouvent au nord de l'arrière de l'arc (celle du Sangay, au sud, étant à prendre avec précaution car proche de l'erreur). Enfin, le Pichincha est isolé géographiquement des autres volcans analysés et montre la direction de contamination à pente négative dans l'espace ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb.

Les compositions des olivines du Reventador et du Cayambe diffèrent grandement (Δ^{206} Pb/²⁰⁴Pb > 0,4) alors qu'ils sont distants de seulement 38 km, montrant une grande hétérogénéité des sources sur de petites échelles spatiales. De même, les olivines du Puñalica et du Tungurahua diffèrent alors qu'ils sont distants de 28 km. Les échantillons de ces 4 volcans sont d'âge Holocène, l'hétérogénéité des signatures n'est donc pas liée à une évolution dans le temps. Au contraire, les olivines du Cayambe, du Pichincha et du Puñalica sont similaires alors que les compositions des roches totales de ces volcans sont distinctes et les édifices distants (distance_{Cayambe-Pichincha} = 71 km, distance_{Pichincha-Punalica} = 138 km).



Figure 48 : Carte de l'Équateur indiquant les pentes des relations roche hôte-olivines dans l'espace ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb pour chaque volcan. Les graphiques sont tirés de la figure 44. La couleur des volcans est fonction de leur pente. Les encadrés blancs rappellent les positions respectives des points dans l'espace ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, la même échelle étant gardée pour chaque encadré. Pour comparaison, les compositions des minéraux du Guagua Pichincha sont également indiquées, à une échelle plus petite, mais la pente de corrélation dans les minéraux est exacte et diverge grandement de la pente observée dans les olivines et l'échantillon du Rucu Pichincha.

3.4 Comparaison avec l'étude sur minéraux séparés (VI.1.)

L'analyse des lots d'olivines et l'analyse des minéraux sont deux approches de la même problématique d'identification des magmas précoces. Dans cette section, les résultats de ces deux méthodes sont comparés. Les olivines permettent une vision des sources dans l'espace, à grande échelle, alors que les minéraux mettent en évidence l'hétérogénéité des sources à très petites échelles (spatiale et temporelle).

La figure 49 compare la composition des amphiboles primitives du Pichincha et des lots d'olivines. Les compositions des amphiboles primitives s'étendent entre les compositions des olivines du Pichincha, Cayambe et Puñalica en ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb et une composition proche des olivines du Sangay. Cependant, elles ont des rapports ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb légèrement plus bas que les lots d'olivines précédemment cités. Pour rappel, les amphiboles ont été séparées depuis des échantillons provenant d'éruptions récentes (Guagua Pichincha) alors que les olivines du Pichincha sont extraites d'un échantillon provenant de l'édifice ancien (Rucu Pichincha). La différence entre les compositions des olivines du Rucu Pichincha et les amphiboles du Guagua Pichincha montre que la source du Pichincha a changé de composition au cours du temps.

La comparaison avec les amphiboles primitives rappelle la diversité des magmas précoces. Les lots d'olivines contiennent plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'olivines, elles-mêmes ayant certainement piégé plusieurs inclusions au cours de leur croissance. La composition des lots représente donc une composition moyenne de magmas primitifs. Il est fort probable que l'analyse de plusieurs lots d'olivines conduise à l'observation d'alignements dans les espaces isotopiques propres à chaque échantillon ou volcan, comme c'est le cas avec les amphiboles primitives.

L'alignement des amphiboles primitives pointe vers la composition de l'intersection des directions de contamination du Tungurahua, Puñalica et du Pan de Azucar (i.e. une composition proche du Sangay). Cela suggère l'existence d'une source commune à ces volcans. On peut



Figure 49 : Diagrammes ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb montrant la composition des lots d'olivines par rapport aux roches totales équatoriennes et aux minéraux séparés du Pichincha (figure 46 modifiée).

cependant se poser les questions suivantes : est-ce que la composition des liquides primitifs s'échelonnent entre la composition du Sangay et celle des olivines du Pichincha, Cayambe et Puñalica pour cette partie frontale de l'arc et au niveau du Cayambe ? Est-ce que les olivines des volcans varient sur cet alignement ?

3.5 Origine de la diversité des signatures isotopiques des liquides primitifs

Comme discuté en section 2., la composition très radiogénique enregistrée dans les olivines du Tungurahua représente probablement une portion de croûte continentale délaminée incorporée au manteau. En effet, Jagoutz et Kelemen (2015) estiment que la masse de croûte délaminée pourrait équivaloir jusqu'à 50% de la masse de croûte océanique basaltique subduite. La comparaison entre les compositions des granulites colombiennes et la croûte océanique subduite (cf. figure 46) rend cette hypothèse plus probable que l'apport de cette signature par métasomatisme. En effet, les signatures des olivines du Tungurahua sont bien plus radiogéniques en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb que celles de la croûte océanique subduite. L'ajout de sédiments par diapirs formés à l'interface slab/manteau (Behn et al., 2011) est une autre hypothèse plausible. Ainsi, l'alignement des compositions du Tungurahua, Sangay, Pan de Azucar et Reventador dans les espaces Pb-Pb pourrait alors refléter un mélange de deux sources : un manteau appauvri et une composition radiogénique (croûte continentale délaminée ou autre composant de subduction incorporée à ce manteau? cf figure 50). La croûte continentale est beaucoup plus épaisse sous la Cordillère Orientale (50-60 km) qu'à l'arrière-arc (30-40 km). Si ces différences ont une influence sur l'ampleur de la délamination crustale, alors la plus grande proportion de croûte délaminée sous le Tungurahua et le Sangay par rapport au Reventador et au Pan de Azucar est en accord avec la position des volcans dans l'arc.

Enfin, les compositions des olivines du Cayambe, du Pichincha et du Puñalica tendent vers les compositions des îles et de la dorsale des Galápagos (composition de la ride de Carnégie), radiogéniques en ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb et faiblement radiogéniques en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb. Ces compositions refléteraient un apport plus important des fluides de subduction au coin de manteau. Ces volcans sont dans des zones assez particulières. Le Puñalica est situé à l'aplomb de la zone de fracture de Grijalva tandis que le Cayambe et le Pichincha se situent dans le nord de l'arc, où le slab est le moins profond et le plus jeune. Ces circonstances ont une influence sur



Figure 50 : Diagramme ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb exposant schématiquement l'interprétation privilégiée des composants mantelliques à l'origine de la diversité isotopique. Cette figure est la figure 46 modifiée, les mêmes légendes s'appliquent. Les régressions linéaires passant par les 4 lots : Tungurahua, Sangay, Pan de Azucar et Reventador sont matérialisées par les lignes rouges avec leurs équations associées. Les lignes rouges pointillées sont qualitatives.

la nature des fluides de subduction (cf chapitre IV). L'homogénéité des signatures de ces trois volcans, malgré leur éloignement géographique, reste toutefois surprenante.

Ces interprétations sont similaires à celles faites lors de l'étude sur roches totales (chapitre IV), mis à part qu'elles placent le composant crustal profond dans le manteau lithosphérique.

3.6 Conclusion

L'analyse des lots d'olivines a montré la grande hétérogénéité isotopique des magmas primitifs dans l'arc équatorien. En effet, les compositions isotopiques des lots d'olivines sont très variables (206 Pb/ 204 Pb = 18,583 - 19,000 ; 207 Pb/ 204 Pb = 15,548 - 15,660 et 208 Pb/ 204 Pb = 38,359 - 38,825). Cette observation complète celles des études sur minéraux individuels, qui mettent en évidence la diversité des signatures isotopiques des liquides primitifs à petites échelles spatiale et temporelle (cf sections 1. et 2. de ce chapitre). L'analyse d'inclusions précoces individuelles montrerait certainement ces hétérogénéités pour chaque volcan. La majorité de la diversité des signatures dans l'arc équatorien est donc héritée des liquides primitifs, auxquels s'ajoute l'empreinte crustale. En effet, la variabilité des compositions isotopiques des roches hôtes (206 Pb/ 204 Pb = 18,624 - 19,040 ; 207 Pb/ 204 Pb = 15,594 - 15,672 et 208 Pb/ 204 Pb = 38,514 - 38,893) est légèrement inférieure à celle des lots d'olivines. Dans la majorité des cas, les roches hôtes sont plus radiogéniques que les olivines qu'elles contiennent (jusqu'à + 4 231 ppm en 208 Pb/ 204 Pb dans le cas de REV 31B). La contamination crustale tend donc à décaler le champ de variation des liquides primitifs vers des compositions plus radiogéniques.

L'étude régionale des roches totales (chapitre IV) supposait une composition "moyenne" du manteau métasomatisé. Ces dernières conclusions montrent que cette hypothèse est trop simpliste et que les modèles de mélange et d'AFC nécessitent la connaissance précise des liquides mantelliques produits dans la source de chaque volcan. En effet, ce chapitre montre que le manteau est hétérogène à toutes les échelles spatiales et temporelles.

Conclusions et perspectives

Le travail de thèse s'est articulé autour de plusieurs échelles d'études spatiales et temporelles, associées à des échantillons de tailles diverses (roches totales, minéraux en lots ou individuels). L'adoption de cette démarche multi-échelles avait pour but d'approfondir la compréhension des sources de magmas dans l'arc équatorien. Il s'agissait d'adopter plusieurs approches de la même problématique : départager les influences respectives des processus superficiels et profonds, locaux et globaux, et déterminer les principaux paramètres d'influence.

Ce chapitre propose une synthèse des différents résultats en comparant les approches utilisées dans la thèse. Quelques perspectives d'études sont détaillées dans un deuxième temps.

Synthèse des résultats

La première partie de cette thèse est une étude sur roches totales de la géochimie du volcanisme à l'échelle de l'arc équatorien. Elle suit l'approche classique qui consiste à sélectionner quelques roches caractéristiques de plusieurs volcans de l'arc et à déterminer les systématiques régionales (Whitford *et al.*, 1979 ; Davidson, 1987 ; Hildreth et Moorbath, 1988 ; Kay et Kay, 1994 ; Elliott *et al.*, 1997 ; Hanyu *et al.*, 2006 ; Mamani *et al.*, 2008 ; Hanyu *et al.*, 2012 ; Turner et Langmuir, 2015a ; Hickey-Vargas *et al.*, 2016, pour n'en citer que quelques uns). Cette démarche classique montre que la nature et la composition des sources de magma varient à travers et le long de l'arc. Elle permet de lier des caractéristiques géodynamiques (géométrie, profondeur et âge de la plaque plongeante) aux variations géochimiques le long de l'arc. En effet, la déformation de la plaque plongeante, ainsi que son âge, exercent une influence majeure sur la nature et la composition des métasomatiques originaires de la plaque Nazca.

Cependant, l'hétérogénéité de la croûte continentale équatorienne rend difficile l'estimation de sa contribution aux magmas à l'échelle de l'arc. Ainsi, la suite de la thèse s'est focalisée sur des échelles locales en utilisant les isotopes du Pb, afin d'adresser cette problématique. Les études sur roches totales (Tungurahua) et sur minéraux individuels (Tungurahua et Pichincha) mettent en exergue l'hétérogénéité des liquides magmatiques profonds, qui ne s'homogénéisent que très tardivement, par l'assimilation superficielle de la croûte continentale locale lors de leur différenciation. Dans le cas du Pichincha, les déséquilibres isotopiques entre minéraux et roches hôtes peuvent être supérieurs à 8 000 ppm pour le rapport ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. Il est possible d'identifier dans les minéraux les plus précoces un alignement isotopique propre à la source, et différent de celui généré par la contamination crustale. Dans le cas du Tungurahua, l'étude sur roches totales estime le taux d'assimilation de la croûte locale de façon quantitative (7-9 %) avec un modèle d'AFC simple.

La zone d'acquisition des hétérogénéités isotopiques des magmas primitifs (croûte inférieure ou manteau) est une problématique récurrente dans les études locales. Les échanges de matière entre le manteau lithosphérique et la croûte inférieure sont probablement responsables de la difficulté à différencier la croûte inférieure du manteau sur la base unique des isotopes au Tungurahua. Les études sur minéraux séparés permettent d'exclure la possibilité que l'hétérogénéité isotopique des liquides primitifs s'acquiert par cristallisation fractionnée et assimilation en base de croûte, au Pichincha comme au Tungurahua. La grande diversité de signatures isotopiques des liquides primitifs est donc attribuée au manteau, métasomatisé par des fluides de subduction de compositions très hétérogènes au Pichincha, et par l'influence de croûte continentale délaminée dans la source mantellique du Tungurahua. Ces variabilités isotopiques sont visibles dans la source d'un même édifice volcanique, ce qui suggère que cette hétérogénéité est présente sur des échelles spatiales restreintes. Le temps de stockage des magmas étant plus long que les échelles temporelles de ces études, il n'est pas possible de détecter des évolutions de composition de la source mantellique au cours du temps.

Enfin, l'étude sur les lots d'olivines est une autre approche donnant accès à la variabilité

202

des sources à l'échelle de l'arc équatorien. Elle s'affranchit de l'influence de la contamination crustale, qu'il est cependant possible de voir de manière qualitative en comparant la composition isotopique des lots d'olivines et celles de leurs roches hôtes. L'étude sur lots d'olivines montre que la grande diversité isotopique en Pb des magmas d'arc est héritée quasiment entièrement du coin de manteau en Équateur. La variation de composition isotopique dans les roches totales est équivalente à celle des olivines mais le champ de composition des roches totales est décalé vers des compositions plus radiogéniques (jusqu'à 2201 ppm en ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, 2956 ppm en ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb et 4025 ppm en ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb entre les lots d'olivines et les roches totales les moins radiogéniques). La présence dans les olivines de signatures isotopiques non échantillonnées par les roches totales montre que l'analyse de roches totales, même en grand nombre, est insuffisante pour avoir une vision complète des signatures complètement écrasées par les phénomènes tardifs. Elle montre aussi en ce sens la limite des modèles de mélange à grandes échelles, qui ne tiennent pas compte d'une si grande hétérogénéité du manteau.

Quelques perspectives d'étude

La question du degré d'hétérogénéité locale du manteau (pour une édifice volcanique par exemple) reste floue. Les signatures primitives échantillonnées dans nos études sur minéraux reflètent-elles l'étendue de la diversité des signatures, ou celle-ci est-elle plus large? La multiplication des analyses sur lots d'olivines permettrait de mieux contraindre la composition actuelle du coin de manteau. Il serait intéressant de diminuer le nombre d'olivines par lots analysés afin d'avoir accès à l'hétérogénéité des signatures pour un même échantillon et d'identifier les différents composants présents instantanément dans la source du volcan. Cette perspective représente un défi analytique car les analyses des deux lots d'olivines au Tungurahua montrent que la moyenne est robuste pour le nombre d'olivines analysées (proche de la centaine) et qu'il faudrait drastiquement diminuer le nombre d'olivines pour avoir accès à l'hétérogénéité des signatures. Analyser des minéraux individuels serait une alternative intéressante si la taille

des cristaux le permet. Une autre manière d'appréhender cette hétérogénéité locale serait d'étendre l'analyse sur minéraux individuels ou par lots à des xénolites mantelliques. En effet, l'hétérogénéité est-elle le fait de l'échantillonnage de grands volumes de manteau sous l'édifice ou de petites portions de manteau sont-elles très hétérogènes? Les xénolites mantelliques ne sont jamais échantillonnées en Equateur mais le sont dans d'autres arcs continentaux et océaniques (cf chapitre I).

Une deuxième question restant en suspens est l'évolution temporelle des signatures isotopiques. Les échelles de temps choisies dans cette thèse (une éruption, 3000 ans) n'ont pas permis l'identification de systématiques temporelles, du fait des longues périodes de transfert des magmas à travers la croûte continentale. Sans pouvoir s'affranchir des temps de stockage dans la croûte, reproduire l'étude sur minéraux séparés sur plusieurs échantillons ayant des écarts d'âge supérieurs à 100 ka permettrait d'étudier l'évolution de la signature mantellique au cours du temps pour un édifice volcanique ayant une activité magmatique de longue durée.

Il serait également intéressant de préciser les relations génétiques entre les minéraux et le liquide magmatique. L'exemple des deux échantillons du Pichincha montre que dans certains cas, la composition de la roche totale ressemble à celle de ses minéraux (PICH 158) alors qu'elle est différente dans d'autres cas (PICH 66D). Les régimes éruptifs de ces deux échantillons étant drastiquement différents, il serait intéressant de multiplier ces analyses pour des éruptions ayant des indices d'explosivité distincts, afin d'identifier une éventuelle systématique. En effet, si la dynamique d'assemblage des liquides magmatiques avant une éruption varie selon les régimes éruptifs, il est probable que la relation entre les signatures de la roche totale et des cristaux soit distincte également. Ces études pourraient être complétées par l'analyse de grains de matrice.

L'analyse sur minéraux individuels pourrait également s'appliquer à des roches contenant des cumulats de minéraux pour voir s'il existe des hétérogénéités isotopiques à l'intérieur d'une même zone d'accumulation et quelles sont les différences entre plusieurs zones d'accumulation crustales. Cette approche pourrait être couplée à de la thermo-barométrie afin d'identifier ces zones de stockage via leurs profondeurs. Ces analyses permettraient de déterminer jusqu'à quel stade les hétérogénéités isotopiques sont conservées dans les systèmes crustaux. Si les contraintes analytiques le permettent et dans le cas de grands phénocristaux, coupler l'analyse d'inclusions fluides ou magmatiques, afin d'accéder aux compositions en volatils et aux conditions P-T de piègage, à la dissolution et l'analyse isotopique du même cristal pourrait répondre aux questions précédemment évoquées.

On peut également se demander si l'approche sur minéraux individuels est utile et valide pour des volcans situés dans d'autres contextes. Par exemple, dans les Andes Centrales, la croûte continentale a une épaisseur supérieure à 70 km et porte des signatures très radiogéniques en Sr, qui effacent totalement la signature mantellique dans les laves (Mamani *et al.*, 2010). Pendant la thèse, une mission de terrain a été effectuée à l'Ubinas, au Pérou. L'analyse sur minéraux individuels de l'Ubinas permettrait-elle de retrouver les signatures des liquides primitifs et l'évolution isotopique au cours de la différenciation?

Enfin, l'analyse par voie humide est-elle plus porteuse que l'analyse in-situ pour ces problématiques ? La précision actuelle des analyses isotopiques in-situ permet ce genre d'étude sur des phases riches (plagioclases avec le Sr, zircons avec l'Hf, les liquides sulfurés avec le Pb) mais restreint l'accès à un seul système isotopique pour une phase choisie et ne permet pas de comparer les phases entre elles. Le pouvoir de résolution des analyses in-situ en Pb suffit pour des systèmes montrant de larges variations (Rose-Koga *et al.*, 2012, 2017) mais les erreurs sur les rapports incluant le ²⁰⁴Pb sont de 1 à 2 % pour des concentrations de 2 ppm. À l'heure actuelle, les analyses par dissolution sont cinq à dix fois plus précises que les analyses in-situ pour des concentrations de 2 ppm. Les analyses in-situ ne sont pas envisageables pour des concentrations telles que celles des amphiboles et pyroxènes dissous dans cette étude (concentrations 0,3 à 1 ppm). Ainsi, l'analyse par voie humide reste pour l'instant la méthode la plus précise, d'autant plus qu'elle évite le biais d'échantillonnage lié aux zonations dans un minéral. Koornneef *et al.* (2017) procèdent à la dissolution d'inclusions individuelles contenues dans des olivines. Ceci est permis par la grande taille des inclusions analysées dans cette étude (environ 300 µm) et il serait possible d'envisager de procéder par micro-drilling pour

des minéraux et/ou inclusions de taille et de concentration similaires.

Références bibliographiques

A

- ABE, N., ARAI, S. et YURIMOTO, H. (1998). Geochemical characteristics of the uppermost mantle beneath the Japan island arcs: implications for upper mantle evolution. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 107(1-3):233–248.
- AGUE, J. J. (2011). Extreme channelization of fluid and the problem of element mobility during Barrovian metamorphism. *American Mineralogist*, 96:333–352.
- AHARONOV, E. et SPIEGELMAN, M. (1997). Three-dimensional low and reaction in porous media: Implications for the Earth's mantle and sedimentary basins. *Journal of Geophysical Research*, 102(B7):821–833.
- AHARONOV, E., WHITEHEAD, J. A., KELEMEN, P. B. et SPIEGELMAN, M. (1995). Channeling instability of upwelling melt in the mantle. *Journal Of Geophysical Research*, 100:20433–20450.
- ALLÈGRE, C. J. et MINSTER, J. F. (1978). Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 38(1):1–25.
- AMSTUTZ, A. (1951). Sur l'évolution des structures alpines. Arch. Sci., 4(5):323-329.
- ANCELLIN, M.-A., SAMANIEGO, P., VLASTÉLIC, I., NAURET, F., GANNOUN, A. et HIDALGO, S. (2017). Acrossarc versus along-arc Sr-Nd-Pb isotope variations in the Ecuadorian volcanic arc. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 18.
- ANDERSON, R. N., DELONG, S. E. et SCHWARZ, W. M. (1978). Thermal model for subduction with dehydration in the downgoing slab. *Journal of Geology*, 86:731–739.
- ANDREWS, D. J. et SLEEP, N. H. (1974). Numerical Modelling of Tectonic Flow behind Island Arcs. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 38:237–251.
- ANNEN, C., BLUNDY, J. D. et SPARKS, R. S. J. (2006). The genesis of intermediate and silicic magmas in deep crustal hot zones. *Journal of Petrology*, 47(3):505–539.
- ARAUJO, S. (2017). Tomographie de la croûte et du manteau Equatoriens à partir des données du réseau sismologique national. Thèse de doctorat, Institut des Sciences de la Terre, Université Grenoble Alpes.
- ARCAY, D., TRIC, E. et DOIN, M.-P. (2005). Numerical simulations of subduction zones. Effect of slab dehydration on the mantle wedge dynamics. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 149:133–153.
- ARCULUS, R. J. et POWELL, R. (1986). Source component mixing in the regions of arc magma generation. *Journal* of Geophysical Research, 91:5913–5926.
- ARMSTRONG, R. L. (1971). Isotopic and chemical constraints on models of magma genesis in volcanic arcs. *Earth* and Planetary Science Letters, 12:137–142.
- ARTH, J. G. (1976). Behavior of trace elements during magmatic processes: a summary of theorical models and thier applications. J. Res. US Geol. Surv. (United States), 4(1).
- ASPDEN, J. A. et LITHERLAND, M. (1992). The geology and Mesozoic collisional history of the Cordillera Real, Ecuador. *Tectonophysics*, 205(1-3):187–204.
- ATHERTON, M. P. et PETFORD, N. (1993). Generation of sodium-rich magmas from newly underplated basaltic crust. *Nature*, 362(6416):144–146.

B

- BABEYKO, A. Y., SOBOLEV, S. V., TRUMBULL, R. B., ONCKEN, O. et LAVIER, L. L. (2002). Numerical models of crustal scale convection and partial melting beneath the Altiplano-Puna plateau. *Earth and Planetary Science Letters*, 199(3-4):373–388.
- BACHMANN, O. et HUBER, C. (2016). Silicic magma reservoirs in the Earth's crust. *American Mineralogist*, 101(1):2377–2404.
- BALDOCK, J. W. (1985). The Northern Andes: a review of the Ecuadorian Pacific margin. In The ocean basins and margins, pages 181–217. Springer.
- BARAZANGI, M. et ISACKS, B. L. (1976). Subduction of the Nazca plate beneath Peru: evidence from spatial distribution of earthquakes. *Geology*, 4:686–692.
- BARRAGAN, R., GEIST, D., HALL, M. L., LARSON, P. et KURZ, M. (1998). Subduction controls on the compositions of lavas from the Ecuadorian Andes. *Earth and Planetary Science Letters*, 154:153–166.
- BARRAT, J., KELLER, F., AMOSSÉ, J., TAYLOR, R. N., NESBITT, R. W. et HIRATA, T. (1996). Determination of Rare Earth Elements in Sixteen Silicate Reference Samples by ICP-MS After Tm Addition and Ion Exchange Separation. *Geostandards Newsletter*, 20(1):133–139.
- BARTELS, K. S., KINZLER, R. J. et GROVE, T. L. (1991). High pressure phase relations of primitive high-alumina basalts from Medicine Lake volcano, northern California. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108: 253–270.
- BAXTER, E. F. et DEPAOLO, D. J. (2002). Field measurement of high temperature bulk reaction rates II: Interpretation of results from field site near Simplon Pass, Switzerland. American Journal of Science, 302:465–516.
- BAXTER, E. F. et DEPAOLO, D. J. D. (2002). Field measurement of high temperature bulk reaction rates I: Theory and technique. *American Journal of Science*, 302:442–464.
- BEATTIE, P. (1994). Systematics and energetics of trace-element partitioning between olivine and silicate melts: Implications for the nature of mineral/melt partitioning. *Chemical Geology*, 117:57–71.
- BEBOUT, G. E. et PENNISTON-DORLAND, S. C. (2016). Fluid and mass transfer at subduction interfaces The field metamorphic record. *Lithos*, 240-243:228–258.
- BEHN, M. D., KELEMEN, P. B., HIRTH, G., HACKER, B. R. et MASSONNE, H.-J. (2011). Diapirs as the source of the sediment signature in arc lavas. *Nature Geoscience*, 4(9):641–646.
- BELLOT, N., BOYET, M., DOUCELANCE, R., PIN, C., CHAUVEL, C. et AUCLAIR, D. (2015). Ce isotope systematics of island arc lavas from the Lesser Antilles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 168:261–279.
- BERNINI, D., WIEDENBECK, M., DOLEJS, D. et KEPPLER, H. (2013). Partitioning of halogens between mantle minerals and aqueous fluids: implications for the fluid flow regime in subduction zones. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165:117–128.
- BLATTER, D. L. et CARMICHAEL, I. S. (2001). Hydrous phase equilibria of a Mexican high-silica andesite: A candidate for a mantle origin? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21):4043–4065.
- BLATTER, D. L. et CARMICHAEL, I. S. E. (1998). Hornblende peridotite xenoliths from central Mexico reveal the highly oxidized nature of subarc upper mantle. *Geology*, 26(11):1035–1038.
- BLATTER, D. L., SISSON, T. W. et HANKINS, W. B. (2013). Crystallization of oxidized, moderately hydrous arc basalt at mid- to lower-crustal pressures: Implications for andesite genesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166(3):861–886.
- BLATTER, D. L., SISSON, T. W. et HANKINS, W. B. (2017). Voluminous arc dacites as amphibole reactionboundary liquids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172(5):1–37.
- BOUILHOL, P., MAGNI, V., van HUNEN, J. et KAISLANIEMI, L. (2015). A numerical approach to melting in warm subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 411:37–44.

- BOURDON, E., EISSEN, J.-P., GUTSCHER, M.-A., MONZIER, M., HALL, M. L. et COTTEN, J. (2003). Magmatic response to early aseismic ridge subduction: The Ecuadorian margin case (South America). *Earth and Planetary Science Letters*, 205(3-4):123–138.
- BRANDON, A. D. et DRAPER, D. S. (1996). Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones: An example from Simcoe, Washington, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(10): 1739–1749.
- BRENAN, J. M., SHAW, H. F., PHINNEY, D. L. et RYERSON, F. J. (1994). Rutile-aqueous fluid partitioning of Nb, Ta, Hf, Zr, U and Th: implications for high field strength element depletions in island-arc basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 128:327–339.
- BRENAN, J. M., SHAW, I. H. F., RYERSON, F. J. et PHINNEY, D. L. (1995). Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900°C and 2.0 GPa: Constraints on the trace element chemistry of mantle and deep crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(16):3331–3350.
- BRIDGESTOCK, L., van de FLIERDT, T., REHKÄMPER, M., PAUL, M., MIDDAG, R., MILNE, A., LOHAN, M. C., BAKER, A. R., CHANCE, R., KHONDOKER, R., STREKOPYTOV, S., HUMPHREYS-WILLIAMS, E., ACHTERBERG, E. P., RIJKENBERG, M. J. A., GERRINGA, L. J. A. et de BAAR, H. J. W. (2016). Return of naturally sourced Pb to Atlantic surface waters. *Nature Communications*, 7:12921.
- BRYANT, J. a., YOGODZINSKI, G. M., HALL, M. L., LEWICKI, J. L. et BAILEY, D. G. (2006). Geochemical constraints on the origin of volcanic rocks from the Andean Northern volcanic zone, Ecuador. *Journal of Petrology*, 47(6):1147–1175.
- BUREAU, H. et KEPPLER, H. (1999). Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: Experimental evidence and geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 165(2):187–196.
- BURTON, K. W., CENKI-TOK, B., MOKADEM, F., HARVEY, J., GANNOUN, A., ALARD, O. et PARKINSON, I. J. (2012). Unradiogenic lead in Earth's upper mantle. *Nature Geoscience*, 5(8):570–573.

С

- CACIAGLI, N., BRENAN, J. M., MCDONOUGH, W. F. et PHINNEY, D. (2011). Mineral-fluid partitioning of lithium and implications for slab-mantle interaction. *Chemical Geology*, 280(3-4):384–398.
- CAGNIONCLE, A.-m., PARMENTIER, E. M. et ELKINS-TANTON, L. T. (2007). Effect of solid flow above a subducting slab on water distribution and melting at convergent plate boundaries. *Journal of Geophysical Research*, 112(B09402).
- CANTALAMESSA, G. et DI CELMA, C. (2004). Origin and chronology of Pleistocene marine terraces of Isla de la Plata and of flat, gently dipping surfaces of the southern coast of Cabo San Lorenzo (Manabí, Ecuador). *Journal of South American Earth Sciences*, 16(8):633–648.
- CASHMAN, K. V., SPARKS, R. S. J. et BLUNDY, J. D. (2017). Vertically extensive and unstable magmatic systems: A unified view of igneous processes. *Science*, 355(6331):eaag3055.
- CHAPMAN, J. B., DUCEA, M. N., DECELLES, P. G. et PROFETA, L. (2015). Tracking changes in crustal thickness during orogenic evolution with Sr/Y: An example from the North American Cordillera. *Geology*, 43(10):919–922.
- CHARLIER, B. L. A., GINIBRE, C., MORGAN, D., NOWELL, G. M., PEARSON, D. G., DAVIDSON, J. P. et OTTLEY, C. J. (2006). Methods for the microsampling and high-precision analysis of strontium and rubidium isotopes at single crystal scale for petrological and geochronological applications. *Chemical Geology*, 232(3-4):114–133.
- CHAUVEL, C., BUREAU, S. et POGGI, C. (2011). Comprehensive Chemical and Isotopic Analyses of Basalt and Sediment Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(1):125–143.
- CHAUVEL, C., MCDONOUGH, W., GUILLE, G., MAURY, R. et DUNCAN, R. (1997). Contrasting old and young volcanism in Rurutu Island, Austral chain. *Chemical Geology*, 139(1-4):125–143.

- CHIARADIA, M. (2015). Crustal thickness control on Sr/Y signatures of recent arc magmas: an Earth scale perspective. *Scientific reports*, 5(8115):8115.
- CHIARADIA, M. et FONTBOTÉ, L. (2001). Radiogenic lead signatures in Au-Rich volcanic-hosted massive sulfide ores and associated volcanic rocks of the early Tertiary Macuchi Island arc (Western Cordillera of Ecuador). *Economic Geology*, 96(6):1361–1378.
- CHIARADIA, M., FONTBOTÉ, L. et BEATE, B. (2004a). Cenozoic continental arc magmatism and associated mineralization in Ecuador. *Mineralium Deposita*, 39(2):204–222.
- CHIARADIA, M., FONTBOTÉ, L. et PALADINES, A. (2004b). Metal sources in mineral deposits and crustal rocks of Ecuador (1°N-4°S): A lead isotope synthesis. *Economic Geology*, 99(6):1085–1106.
- CHIARADIA, M., MÜNTENER, O., BEATE, B. et FONTIGNIE, D. (2009). Adakite-like volcanism of Ecuador: Lower crust magmatic evolution and recycling. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158(5):563–588.
- CHIN, E. J., LEE, C.-t. A. et BARNES, J. D. (2014). Thickening, refertilization, and the deep lithosphere filter in continental arcs: Constraints from major and trace elements and oxygen isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 397:184–200.
- CHISHOLM, W., ROSMAN, K. J. R., BOUTRON, C. F., CANDELONE, J. P. et HONG, S. (1995). Determination of lead isotopic ratios in Greenland and Antarctic snow and ice at picogram per gram concentrations. *Analytica Chimica Acta*, 311(2):141–151.
- CHRISTENSEN, J. N., HALLIDAY, A. N., LEE, D.-C. et HALL, C. M. (1995). In situ Sr isotopic analysis by laser ablation. *Earth and Planetary Science Letters*, 136:79–85.
- COATS, R. R. (1962). Magma type and crustal structure in the Aleutian Arc. *Geophysical Monograph Series*, 6:92–109.
- COMPSTON, W. et OVERSBY, V. M. (1969). Lead isotopic analysis using a double spike. *Journal of Geophyiscal Research*, 74(17):4338–4348.
- CONDER, J. A., WIENS, D. A. et MORRIS, J. (2002). On the decompression melting structure at volcanic arcs and back-arc spreading centers. *Geophysical Research Letters*, 29(15):1727.
- CONRAD, W. K. et KAY, R. W. (1984). Ultramafic and Mafic Inclusions from Adak Island:Crystallization History, and Implications for the Nature of Primary Magmas and Crustal Evolution in the Aleutian Arc. *Journal of Petrology*, 25(1):88–125.
- COSTA, F. et MORGAN, D. (2010). Time Constraints from Chemical Equilibration in Magmatic Crystals. In DOSSETO, A., TURNER, S. P. et VAN ORMAN, J. A., éditeurs : *Timescales of Magmatic Processes: From Core to Atmosphere*, pages 125–159. Blackwell Publishing Ltd.
- COTTEN, J., LE DEZ, A., BAU, M., CAROFF, M., MAURY, R. C., DULSKI, P., FOURCADE, S., BOHN, M. et BROUSSE, R. (1995). Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: Evidence from French Polynesia. *Chemical Geology*, 119(1-4):115–138.
- CURRIE, C. A., CASSIDY, J. F., HYNDMAN, R. D. et BOSTOCK, M. G. (2004). Shear wave anisotropy beneath the Cascadia subduction zone and western North American craton. *Geophysical Journal International*, 157:341–353.

D

- DAINES, M. J. et KOHLSTEDT, D. L. (1994). The transition from porous to channelized flow due to melt/rock reaction during melt migration. *Geophysical Research Letters*, 21(2):145–148.
- DALY, C. (1989). Correlations between Nazca/Farallon plate kinematics and forearc basin evolution in Ecuador. *Tectonics*, 8(4):769–790.
- DALY, R. A. (1933). Igneous rochs and the depths of the Earth. McGraw-Hill Book Company, inc.

- DAVIDSON, J., MORGAN, D., CHARLIER, B., HARLOU, R. et HORA, J. (2007). Microsampling and Isotopic Analysis of Igneous Rocks: Implications for the Study of Magmatic Systems. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 35(1):273–311.
- DAVIDSON, J. P. (1987). Crustal contamination versus subduction zone enrichment: Examples from the Lesser Antilles and implications for mantle source compositions of island arc volcanic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(8):2185–2198.
- DAVIDSON, J. P. (1997). Recharge in Volcanic Systems: Evidence from Isotope Profiles of Phenocrysts. *Science*, 275(5301):826–829.
- DAVIDSON, J. P., TEPLEY, F. J. et KNESEL, K. M. (1998). Isotopic fingerprinting may provide insights into evolution of magmatic systems. *EOS, Transactions American Geophysical Union*, 79(15):185–196.
- DAVIES, J. H. (1999). The role of hydraulic fractures and intermediate-depth earthquakes in generating subductionzone magmatism. *Nature*, 398:142–145.
- DAVIES, J. H. et STEVENSON, D. J. (1992). Physical Model of Source Region of Subduction Zone Volcanics. *Journal of Geophysical Research*, 97(B2):2037–2070.
- DEBARI, S., KAY, S. M. et KAY, R. W. (1987). Ultramafic Xenoliths from Adagdak Volcano, Adak, Aleutian-Islands, Alaska - Deformed Igneous Cumulates from the Moho of an Island-Arc. *Journal of Geology*, 95(3): 329–341.
- DEFANT, M. J. et DRUMMOND, M. S. (1990). Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature*, 347:662–665.
- DEFANT, M. J., JACKSON, T. E., DRUMMOND, M. S., DE BOER, J. Z., BELLON, H., FEIGENSON, M. D., MAURY, R. C. et STEWART, R. H. (1992). The geochemistry of young volcanism throughout western Panama and southeastern Costa Rica: an overview. *Journal of the Geological Society*, 149(4):569–579.
- DEFANT, M. J., RICHERSON, P. M., DE BOER, J. Z., STEWART, R. H., MAURY, R. C., BELLON, H., DRUMMOND, M. S., FEIGENSON, M. D. et JACKSON, T. E. (1991). Dacite genesis via both slab melting and differentiation: Petrogenesis of la yeguada volcanic complex, Panama. *Journal of Petrology*, 32(6):1101–1142.
- DENIEL, C. et PIN, C. (2001). Single-stage method for the simultaneous isolation of lead and strontium from silicate samples for isotopic measurements. *Analytica Chimica Acta*, 426(1):95–103.
- DEPAOLO, D. J. (1981). Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth and Planetary Science Letters*, 53:189–202.
- DETTMAN, D. L. et LOHMANN, K. C. (1993). Seasonal Change in Paleogene Surface Water δ^{18} O: Fresh-Water Bivalves of Western North America. *Climate change in continental isotopic records*, pages 153–163.
- DHUIME, B., WUESTEFELD, A. et HAWKESWORTH, C. J. (2015). Emergence of modern continental crust about 3 billion years ago. *Nature Geoscience*, 8(7):552–555.
- DOBSON, D. P., MEREDITH, P. G. et BOON, S. A. (2002). Simulation of Subduction Zone Seismicity by Dehydration of Serpentine. *Science*, 298:1407–1411.
- DODSON, M. H. (1963). A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique: part I - general first-order algebraic solutions. *Journal of Scientific Instruments*, 40(6):289–295.
- DRAPER, D. S. (1992). Spinel Lherzolite Xenoliths from Lorena Butte, Simcoe Mountains, Southern Washington (USA). *Journal of Geology*, 100:766–775.
- DUNGAN, M. A. et DAVIDSON, J. (2004). Partial assimilative recycling of the mafic plutonic roots of arc volcanoes: An example from the Chilean Andes. *Geology*, 32(9):773–776.

E

- EBERLE, M. A., GRASSET, O. et SOTIN, C. (2002). A numerical study of the interaction between the mantle wedge, subducting slab, and overriding plate. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 134(3-4):191–202.
- EICHELBERGER, J. C., IZBEKOV, P. E. et BROWNE, B. L. (2006). Bulk chemical trends at arc volcanoes are not liquid lines of descent. *Lithos*, 87(1-2):135–154.
- EILER, J. M., CRAWFORD, A., ELLIOTT, T., FARLEY, K. A., VALLEY, J. W. et STOLPER, E. M. (2000). Oxygen Isotope Geochemistry of Oceanic-Arc Lavas. *Journal of Petrology*, 41(2):229–256.
- ELKINS-TANTON, L. T., GROVE, T. L. et DONNELLY-NOLAN, J. (2001). Hot, shallow mantle melting under the Cascades volcanic arc. *Geology*, 29(7):631–634.
- ELLAM, R. M. et HARMON, R. S. (1990). Oxygen isotope constraints on the crustal contribution to the subductionrelated magmatism of the Aeolian Islands, southern Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 44:105–122.
- ELLIOTT, T., PLANK, T., ZINDLER, A., WHITE, W. M. et BOURDON, B. (1997). Element transport from slab to volcanic front at the Mariana Arc. *Journal of Geophysical Research*, 102(B7):14,991–15,019.
- EMRY, E. L. et WIENS, D. A. (2015). Incoming plate faulting in the Northern and Western Pacific and implications for subduction zone water budgets. *Earth and Planetary Science Letters*, 414:176–186.
- ERTAN, I. E. et LEEMAN, W. P. (1996). Metasomatism of Cascades subarc mantle: Evidence from a rare phlogopite orthopyroxenite xenolith. *Geology*, 24(5):451–454.

F

- FARNER, M. J. et LEE, C.-t. A. (2017). Effects of crustal thickness on magmatic differentiation in subduction zone volcanism: A global study. *Earth and Planetary Science Letters*, 470:96–107.
- FEININGER, T. (1982). The metamorphic "basement" of Ecuador. *Geological Society of America Bulletin*, 93:87–92.
- FEININGER, T. et SEGUIN, M. K. (1983). Simple Bouguer gravity anomaly field and the inferred crustal structure of continental Ecuador. *Geology*, 11(1):40–44.
- FERRANDO, S., FREZZOTTI, M. L., PETRELLI, M. et COMPAGNONI, R. (2009). Metasomatism of continental crust during subduction: The UHP whiteschists from the Southern Dora-Maira Massif (Italian Western Alps). *Journal of Metamorphic Geology*, 27(9):739–756.
- FOLEY, S. F., BARTH, M. G. et JENNER, G. A. (2000). Rutile/melt partition coefficients for trace elements and an assessment of the influence of rutile on the trace element characteristics of subduction zone magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(5):933–938.
- FREZZOTTI, M. L. et FERRANDO, S. (2015). The chemical behavior of fluids released during deep subduction based on fluid inclusions. *American Mineralogist*, 100:352–377.
- FUKAMI, Y., TOBITA, M., YOKOYAMA, T., USUI, T. et MORIWAKI, R. (2017). Precise isotope analysis of sub-nanogram lead by total evaporation thermal ionization mass spectrometry (TE-TIMS) coupled with a ²⁰⁴Pb-²⁰⁷Pb double spike method. J. Anal. At. Spectrom.
- FUMAGALLI, P. et POLI, S. (2005). Experimentally determined phase relations in hydrous peridotites to 6.5 GPa and their consequences on the dynamics of subduction zones. *Journal of Petrology*, 46(3):555–578.
- FURUKAWA, Y. (1993). Magmatic processes under arcs and formation of the volcanic front. *Journal of Geophysical Research*, 98(B5):8309–8319.
- FYFE, W. S. et MCBIRNEY, A. R. (1975). Subduction and the structure of andesitic volcanic belts. *American Journal of Science*, 275-A:285–297.

G

- GAETANI, G. A. et GROVE, T. L. (1998). The influence of water on melting of mantle peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131(4):323–346.
- GAGNEVIN, D., DALY, J. S., WAIGHT, T. E., MORGAN, D. et POLI, G. (2005). Pb isotopic zoning of K-feldspar megacrysts determined by Laser Ablation Multi-Collector ICP-MS: Insights into granite petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(7):1899–1915.
- GALE, N. H. (1970). A solution in closed form for lead isotopic analysis using a double spike. *Chemical Geology*, 6:305–310.
- GALE, N. H. (1996). A new method for extracting and purifying lead from difficult matrices for isotopic analysis. *Analytica Chimica Acta*, 332(1):15–21.
- GALER, S. J. G. (1999). Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement. *Chemical Geology*, 157(3-4):255–274.
- GANSSER, A. (1973). Facts and theories on the Andes: Twenty-sixth William Smith Lecture. *Journal of the Geological Society*, 129(2):93–131.
- GARRISON, J., DAVIDSON, J., REID, M. et TURNER, S. (2006). Source versus differentiation controls on U-series disequilibria: Insights from Cotopaxi Volcano, Ecuador. *Earth and Planetary Science Letters*, 244(3-4):548–565.
- GARRISON, J. M. et DAVIDSON, J. P. (2003). Dubious case for slab melting in the Northern volcanic zone of the Andes. *Geology*, 31(6):565–568.
- GAST, P. W. (1968). Trace element fractionation and the origin of tholeiitic and alkaline magma types. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32:1057–1086.
- GAST, P. W., TILTON, G. R. et HEDGE, C. (1964). Isotopic Composition of Lead and Strontium from Ascension and Gough Islands. *Science*, 145(3637):1181–1185.
- GERYA, T. V., STÖCKHERT, B. et PERCHUK, A. L. (2002). Exhumation of high-pressure metamorphic rocks in a subduction channel: A numerical simulation. *Tectonics*, 21(6):1056.
- GILL, J. B. (1981). Orogenic Andesites and Plate Tectonics. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- GILL, J. B. et WILLIAMS, R. W. (1990). Th isotope and U-series studies of subduction-related volcanic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54:1427–1442.
- GRAINDORGE, D., CALAHORRANO, A., CHARVIS, P., COLLOT, J. Y. et BETHOUX, N. (2004). Deep structures of the Ecuador convergent margin and the Carnegie Ridge, possible consequence on great earthquakes recurrence interval. *Geophysical Research Letters*, 31(4):L04603.
- GREEN, D. H. (1973). Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 19(1):37–53.
- GREEN, T. H. (1972). Crystallization of calc-alkaline andesite under controlled high-pressure hydrous conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 34(2):150–166.
- GREEN, T. H. (1980). Island arc and continent-building magmatism a review of petrogenic models based on experimental petrology and geochemistry. *Tectonophysics*, 63:367–385.
- GREEN, T. H. (1995). Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system. *Chemical Geology*, 120(3-4):347–359.
- GREEN, T. H. et RINGWOOD, A. E. (1968). Genesis of the Calc-Alkaline Igneous Rock Suite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 18:105–162.
- GREEN, T. H. et RINGWOOD, A. E. (1972). Crystallization of garnet-bearing rhyodacite under high-pressure hydrous conditions. *Journal of the Geological Society of Australia*, 19(2):203–212.
- GRIGGS, D. T. (1972). The sinking lithosphere and the foal mechanism of deep earthquakes. *The nature of the solid Earth*, pages 361–384.

- GROVE, L. et BAKER, B. (1984). Phase equilibrium controls on the tholeiitic versus calc-alkaline differentiation trends. *Journal of Geophysical Research*, 89(B5):3253–3274.
- GROVE, T., PARMAN, S., BOWRING, S., PRICE, R. et BAKER, M. (2002). The role of an H2O-rich fluid component in the generation of primitive basaltic andesites and andesites from the Mt. Shasta region, N California. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(4):375–396.
- GROVE, T. L., CHATTERJEE, N., PARMAN, S. W. et MÉDARD, E. (2006). The influence of H2O on mantle wedge melting. *Earth and Planetary Science Letters*, 249(1-2):74–89.
- GROVE, T. L., ELKINS-TANTON, L. T., PARMAN, S. W., CHATTERJEE, N., MÜNTENER, O. et GAETANI, G. A. (2003). Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145(5):515–533.
- GROVE, T. L., TILL, C. B. et KRAWCZYNSKI, M. J. (2012). The Role of H₂O in Subduction Zone Magmatism. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 40:413–436.
- GUILLIER, B., CHATELAIN, J.-L., JAILLARD, É., YEPES, H., POUPINET, G. et FELS, J.-F. (2001). Seismological evidence on the geometry of the orogenic system in central-northern Ecuador (South America). *Geophysical Research Letters*, 28(19):3749–3752.
- GULSON, B. L., KORSCH, M. J., CAMERON, M., VAASJOKI, M., MIZON, K. J., PORRITT, P. M., CARR, G. R., KAMPER, C., DEAN, J. A. et CALVEZ, J.-Y. (1984). Lead isotope ratio measurements using the Isomass 54E in fully automatic mode. *Internation Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 59:125–142.
- GUTSCHER, M.-A., MALAVIEILLE, J., LALLEMAND, S. et COLLOT, J. Y. (1999). Tectonic segmentation of the North Andean margin: Impact of the Carnegie Ridge collision. *Earth and Planetary Science Letters*, 168(3-4):255–270.

Η

- HACK, A. C. et THOMPSON, A. B. (2011). Density and Viscosity of Hydrous Magmas and Related Fluids and their Role in Subduction Zone Processes. *Journal of Petrology*, 52(7-8):1333–1362.
- HACKER, B. R., PEACOCK, S. M., ABERS, G. A. et HOLLOWAY, S. D. (2003). Subduction factory 2. Are intermediate-depth earthquakes in subducting slabs linked to metamorphic dehydration reactions? *Journal of Geophysical Research*, 108(B1):2030.
- HALL, C. E., FISCHER, K. M. et PARMENTIER, E. M. (2000). The influence of plate motions on three-dimensional back arc mantle flow and shear wave splitting. *Journal of Geophysical Research*, 105(B12):28,009–28,033.
- HALL, M. L., SAMANIEGO, P., LE PENNEC, J.-L. et JOHNSON, J. B. (2008). Ecuadorian Andes volcanism: A review of Late Pliocene to present activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 176(1):1–6.
- HALL, P. S. et KINCAID, C. (2001). Diapiric Flow at Subduction Zones: A Recipe for Rapid Transport. *Science*, 292:2472–2475.
- HAMELIN, B. et ALLÈGRE, C. J. (1988). Lead isotope study of orogenic lherzolite massifs. *Earth and Planetary Science Letters*, 91(1-2):117–131.
- HAMELIN, B., MANHES, G., ALBAREDE, F. et ALLÈGRE, C. J. (1985). Precise lead isotope measurements by the double spike method: a reconsideration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(1):173–182.
- HANYU, T., GILL, J., TATSUMI, Y., KIMURA, J. I., SATO, K., CHANG, Q., SENDA, R., MIYAZAKI, T., HIRAHARA, Y., TAKAHASHI, T. et ZULKARNAIN, I. (2012). Across- and along-arc geochemical variations of lava chemistry in the Sangihe arc: Various fluid and melt slab fluxes in response to slab temperature. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(10):1–27.
- HANYU, T., TATSUMI, Y., NAKAI, S., CHANG, Q., MIYAZAKI, T., SATO, K., KENICHIRO, T., SHIBATA, T. et YOSHIDA, T. (2006). Contribution of slab melting and slab dehydration to magmatism in the NE Japan arc for the last 25 Myr: Constraints from geochemistry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7:Q08002.

- HART, S. R. (1971). K, Rb, Cs, Rb and Ba contents and Sr isotope ratios of ocean floor basalts. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 268:573–587.
- HAWKESWORTH, C., GEORGE, R., TURNER, S. et ZELLMER, G. (2004). Time scales of magmatic processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 218(1-2):1–16.
- HAWKESWORTH, C. J., GALLAGHER, K., HERGT, J. M. et MCDERMOTT, F. (1993). Mantle and slab contributions in arc magmas. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 21:175–204.
- HAWKESWORTH, C. J., NORRY, M. J., RODDICK, J. C. et BAKER, P. E. (1979). ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, and incompatible element variations in calc-alkaline andesites and plateau lavas from South America. *Earth and Planetary Science Letters*, 42:45–57.
- HAWKESWORTH, C. J., TURNER, S. P., MCDERMOTT, F., PEATE, D. W. et van CALSTEREN, P. (1997). U-Th Isotopes in Arc Magmas: Implications for Element Transfer from the Subducted Crust. *Science*, 276:551–555.
- HEDGE, C. E. et WALTHALL, F. G. (1963). Radiogenic Strontium-87 as an Index of Geologic Processes. *Science*, 140:1214–1217.
- HEIMBÜRGER, L. E., MIGON, C., DUFOUR, A., CHIFFOLEAU, J. F. et COSSA, D. (2010). Trace metal concentrations in the North-western Mediterranean atmospheric aerosol between 1986 and 2008: Seasonal patterns and decadal trends. *Science of the Total Environment*, 408(13):2629–2638.
- HERMANN, J. (2002). Allanite: Thorium and light rare earth element carrier in subducted crust. *Chemical Geology*, 192(3-4):289–306.
- HERMANN, J. et GREEN, D. H. (2001). Experimental constraints on high pressure melting in subducted crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 188(1-2):149–168.
- HERMANN, J. et RUBATTO, D. (2009). Accessory phase control on the trace element signature of sediment melts in subduction zones. *Chemical Geology*, 265(3-4):512–526.
- HERMANN, J. et RUBATTO, D. (2014). Subduction of Continental Crust to Mantle Depth: Geochemistry of Ultrahigh-Pressure Rocks. *Treatise on Geochemistry*, 4:309–340.
- HERMANN, J., SPANDLER, C., HACK, A. et KORSAKOV, A. V. (2006). Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: Implications for element transfer in subduction zones. *Lithos*, 92:399–417.
- HERMANN, R. G. et SPANDLER, C. J. (2008). Sediment Melts at Sub-arc Depths: an Experimental Study Starting material. *Journal of Petrology*, 49(4):717–740.
- HESS, H. H. (1962). History of Ocean Basins. *In Petrologic Studies: a volume in honor of A. F. Buddington*, pages 599–620. Geological Society of America, New York.
- HEY, R. (1977). Tectonic evolution of the Cocos-Nazca spreading center. Bulletin of the Geological Society of America, 88(10):1404–1420.
- HEYDOLPH, K., HOERNLE, K., HAUFF, F., VAN DEN BOGAARD, P., PORTNYAGIN, M., BINDEMAN, I. et GARBE-SCHÖNBERG, D. (2012). Along and across arc geochemical variations in NW Central America: Evidence for involvement of lithospheric pyroxenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84:459–491.
- HEYWORTH, Z., TURNER, S., SCHAEFER, B., WOOD, B., GEORGE, R., BERLO, K., CUNNINGHAM, H., PRICE, R., COOK, C. et GAMBLE, J. (2007). ²³⁸U–²³⁰Th–²²⁶Ra–²¹⁰Pb constraints on the genesis of high-Mg andesites at White Island, New Zealand. *Chemical Geology*, 243:105–121.
- HICKEY-VARGAS, R., HOLBIK, S., TORMEY, D., FREY, F. A. et MORENO ROA, H. (2016). Basaltic rocks from the Andean Southern Volcanic Zone: Insights from the comparison of along-strike and small-scale geochemical variations and their sources. *Lithos*, 258-259:115–132.
- HIDALGO, S., GERBE, M. C., MARTIN, H., SAMANIEGO, P. et BOURDON, E. (2012). Role of crustal and slab components in the Northern Volcanic Zone of the Andes (Ecuador) constrained by Sr–Nd–O isotopes. *Lithos*, 132-133:180–192.

- HIDALGO, S., MONZIER, M., MARTIN, H., CHAZOT, G., EISSEN, J.-P. et COTTEN, J. (2007). Adakitic magmas in the Ecuadorian Volcanic Front: Petrogenesis of the Iliniza Volcanic Complex (Ecuador). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 159(4):366–392.
- HILDRETH, W. et MOORBATH, S. (1988). Crustal contribution to arc magmatism in the Andes of Central Chile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98:455–489.
- HIROSE, K. (1997). Melting experiments on lherzolite KLB-1 under hydrous conditions and generation of highmagnesian andesitic melts. *Geology*, 25(1):42–44.
- HIROSE, K. et KAWAMOTO, T. (1995). Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: The effect of H₂O on the genesis of basaltic magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, 133:463–473.
- HIRSCHMANN, M. M. et STOLPER, E. M. (1996). A possible role for garnet pyroxenite in the origin of the "garnet signature" in MORB. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 124(2):185–208.
- HOFFER, G. (2008). Fusion partielle d'un manteau métasomatisé par un liquide adakitique : approches géochimique et expérimentale de la genèse et de l'évolution des magmas de l'arrière-arc équatorien. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II.
- HOFMANN, A. W. (2003). Sampling Mantle Heterogeneity through Oceanic Basalts: Isotopes and Trace Elements. *Treatise on Geochemistry*, 2:568.
- HOLLOWAY, J. R. et BURNHAM, C. W. (1972). Melting Relations of Basalt with Equilbrium Water Pressure Less Than Total Pressure. *Journal of Petrology*, 13:1–29.
- HOLMES, A. (1931). Radioactivity and Earth movements. *Transactions of the Geological Society of Glasgow*, 18(3):559–606.
- HOLMES, A. (1932). The Origin of Igneous Rocks. Geological Magazine, pages 543–558.
- HOODGERDUIJN⁻STRATING, E. H. et VISSERS, R. L. M. (1991). Dehydration-induced fracturing of eclogite-facies peridotites: implications for the mechanical behaviour of subducting oceanic lithosphere. *Tectonophysics*, 200:187–198.
- HORWITZ, P. E., DIETZ, M. L., RHOADS, S., FELINTO, C., GALE, N. H. et HOUGHTON, J. (1994). A leadselective extraction chromatographic resin and its application to the isolation of lead from geological samples. *Analytica Chimica Acta*, 292(3):263–273.
- HUGHES, R. A. et PILATASIG, L. F. (2002). Cretaceous and tertiary terrane accretion in the Cordillera Occidental of the Andes of Ecuador. *Tectonophysics*, 345(1-4):29–48.
- HURLEY, P. M., HUGHES, H., FAUAE, G., FAIRBAIRN, H. W. et PINSON, W. H. (1962). Radiogenic Strontium-87 model of continent formation. *Journal of Geophysical Research*, 67(13):5315–5334.

Ι

- IDA, Y. (1983a). Convection in the mantle wedge above the slab and tectonic processes in subduction zones. *Journal of Geophysical Research*, 88(B9):7449–7456.
- IDA, Y. (1983b). Thermal and mechanical processes producing arc volcanism and back-arc spreading. *In Arc volcanism: Physics and Tectonics*, pages 165–175. Terra Scientific Publishing Co Tokyo.
- ISHIKAWA, T. et NAKAMURA, E. (1994). Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes. *Nature*, 370:205–208.
- ISHIKAWA, T. et TERA, F. (1999). Two isotopically distinct fluid components involved in the Mariana arc: Evidence from Nb/B ratios and B, Sr, Nd, and Pb isotope systematics. *Geology*, 27(1):83–86.
- ISHIZUKA, O., TAYLOR, R. N., YUASA, M., MILTON, J. A., NESBITT, R. W., UTO, K. et SAKAMOTO, I. (2007). Processes controlling along-arc isotopic variation of the southern Izu-Bonin arc. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(6):Q06008.
- IWAMORI, H. (1993). A model of disequilibrium mantle melting incorporating melt transport by porous and channel flows. *Nature*, 366:734–737.
- IWAMORI, H. (1998). Transportation of H₂O and melting in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 160:65–80.

J

- JAGOUTZ, O. et KELEMEN, P. B. (2015). Role of Arc Processes in the Formation of Continental Crust. Annu. Rev. Earth Planet. Sci, 43:363–404.
- JAGOUTZ, O. et SCHMIDT, M. W. (2012). The formation and bulk composition of modern juvenile continental crust: The Kohistan arc. *Chemical Geology*, 298-299:79–96.
- JAILLARD, É., BENÍTEZ, S. et MASCLE, G. H. (1997). Les déformations paléogènes de la zone d'avant-arc sud-équatorienne en relation avec l'évolution géodynamique. Bulletin de la Societe Geologique de France, 168(4):403–412.
- JAILLARD, E., HÉRAIL, G., MONFRET, T. et WÖRNER, G. (2002). Andean geodynamics: main issues and contributions from the 4th ISAG, Göttingen. *Tectonophysics*, 345:1–15.
- JAKES, P. et GILL, J. (1970). Rare Earth Elements and the island tholeiitic series. *Earth and Planetary Science Letters*, 9:17–28.
- JARRARD, R. D. (2003). Subduction fluxes of water, carbon dioxide, chlorine, and potassium. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4(5):8905.
- JOHN, T., GUSSONE, N., PODLADCHIKOV, Y. Y., BEBOUT, G. E., DOHMEN, R., HALAMA, R., KLEMD, R., MAGNA, T. et SEITZ, H.-m. (2012). Volcanic arcs fed by rapid pulsed fluid flow through subducting slabs. *Nature Geoscience*, 5(7):489–492.
- JOHNSON, M. C. et PLANK, T. (1999). Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 1(1):1007.
- JUNG, H. (2011). Seismic anisotropy produced by serpentine in mantle wedge. *Earth and Planetary Science Letters*, 307(3-4):535–543.

K

KARATO, S.-I. et WU, P. (1993). Rheology of the Upper Mantle: A Synthesis. Science, 260:771-778.

- KAY, R. W. (1977). Geochemical constraints on the origin of Aleutian magmas. *In Island Arcs, Deep Sea Trenches and Back-Arc Basins*, volume 1, pages 229–242. Wiley Online Library, Washington, D. C., american g édition.
- KAY, R. W. (1978). Aleutian magnesian andesites: Melts from subducted Pacific ocean crust. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 4(1-2):117–132.
- KAY, R. W. (1980). Volcanic arc magmas : implications fo a melting-mixing model for element recycling in the crust-upper mantle system. *Journal of Geology*, 88:497–522.
- KAY, S. M. et KAY, R. W. (1994). Aleutians magmas in space and time. *In The Geology of North America*, chapitre The geolog, pages 687–722. Geological Society of America, Boulder, Colorado.
- KELEMEN, P. B. (1986). Assimilation of ultramafic rock in subduction-related magmatic arcs. *Journal of Geology*, 94(6):829–843.
- KELEMEN, P. B. (1995). Genesis of high Mg# andesites and the continental crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 120(1):1–19.
- KELEMEN, P. B., HANGHOJ, K. et GREENE, A. R. (2007). One View of the Geochemistry of Subduction-Related Magmatic Arcs, with an Emphasis on Primitive Andesite and Lower Crust. *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, 4:749–806.
- KELEMEN, P. B., JOHNSON, K. T. M., KINZLER, R. J. et IRVING, a. J. (1990). High-field-strength element depletions in arc basalts due to mantle-magma interaction. *Nature*, 345(6275):521–524.
- KELEMEN, P. B., RILLING, J. L. et HACKER, B. R. (2003a). Thermal Structure due to Solid-State Flow in the Mantle Wedge Beneath Arcs. *Geophysical Monograph*, 138:293–311.

- KELEMEN, P. B., SHIMIZU, N. et DUNN, T. (1993). Relative depletion of niobium in some arc magmas and the continental crust: partitioning of K, Nb, La and Ce during melt/rock reaction in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 120:111–134.
- KELEMEN, P. B., YOGODZINSKI, G. M. et SCHOLL, D. W. (2003b). Along-Strike Variation in the Aleutian Island Arc: Genesis of High Mg# Andesite and Implications for Continental Crust. *Geophysical Monograph*, 138:223–276.
- KENDRICK, E., BEVIS, M., SMALLEY, R., BROOKS, B., VARGAS, R. B., LAURÍA, E. et FORTES, L. P. S. (2003). The Nazca-South America Euler vector and its rate of change. *Journal of South American Earth Sciences*, 16(2):125–131.
- KENT, A. J. R., DARR, C., KOLESZAR, A. M., SALISBURY, M. J. et COOPER, K. M. (2010). Preferential eruption of andesitic magmas through recharge filtering. *Nature Geoscience*, 3(9):631–636.
- KEPEZHINSKAS, P., DEFANT, M. J. et DRUMMOND, M. S. (1996). Progressive enrichment of island arc mantle by melt-peridotite interaction inferred from Kamchatka xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(7): 1217–1229.
- KEPEZHINSKAS, P. K., DEFANT, M. J. et DRUMMOND, M. S. (1995). Na Metasomatism in the Island-Arc Mantle by Slab Melt-Peridotite Interaction: Evidence from Mantle Xenoliths in the North Kamchatka Arc. *Journal* of Petrology, 36(6):1505–1527.
- KEPPLER, H. (1996). Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. *Nature*, 380:237–240.
- KEPPLER, H. (2017). Fluids and trace element transport in subduction zones. American Mineralogist, 102:5–20.
- KESSEL, R., SCHMIDT, M. W., ULMER, P. et PETTKE, T. (2005). Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120-180 km depth. *Nature*, 437:724–727.
- KILIAN, R. et STERN, C. R. (2002). Constraints on the interaction between slab melts and the mantle wedge from adakitic glass in peridotite xenoliths. *European Journal of Mineralogy*, 14(1):25–36.
- KINCAID, C. et SACKS, I. S. (1997). Thermal and dynamical evolution of the upper mantle in subduction. *Journal of Geophysical Research*, 102(B6):12,295–12,315.
- KNELLER, E. A., van KEKEN, P. E., KARATO, S.-I. et PARK, J. (2005). B-type olivine fabric in the mantle wedge: Insights from high-resolution non-Newtonian subduction zone models. *Earth and Planetary Science Letters*, 237:781–797.
- KNESEL, K. M., DAVIDSON, J. P. et DUFFIELD, W. A. (1999). Evolution of Silicic Magma through Assimilation and Subsequent Recharge: Evidence from Sr Isotopes in Sanidine Phenocrysts, Taylor Creek Rhyolite, NM. *Journal of Petrology*, 40(5):773–786.
- KOBAYASHI, K., TANAKA, R., MORIGUTI, T., SHIMIZU, K. et NAKAMURA, E. (2004). Lithium, boron, and lead isotope systematics of glass inclusions in olivines from Hawaiian lavas: Evidence for recycled components in the Hawaiian plume. *Chemical Geology*, 212(1-2):143–161.
- KOGISO, T., TATSUMI, Y. et NAKANO, S. (1997). Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 148:193–205.
- KOORNNEEF, J., NIKOGOSIAN, I., VANBERGEN, M., VROON, P. et DAVIES, G. (2017). Ancient recycled lower crust trapped in deep magmatic olivine from Italy: Evidence from Sr-Nd-Pb isotopes in melt inclusions from Roccamonfina Ernici. *In Golsdschmidt Abstract*.
- KUMAGAI, Y., KAWAMOTO, T. et YAMAMOTO, J. (2014). Evolution of carbon dioxide bearing saline fluids in the mantle wedge beneath the Northeast Japan arc. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 168:1056.
- KUSHIRO, I. (1972). Effect of Water on the Composition of Magmas Formed at High Pressures. *Journal of Petrology*, 13(2):311–334.
- KUSHIRO, I. et YODER, H. S. (1969). Melting of forsterite and enstatite at high pressures under hydrous conditions. *Carnegie Inst Wash Year B*, 67:153–158.

L

- LAURORA, A., MAZZUCCHELLI, M., RIVALENTI, G., VANNUCCI, R., ZANETTI, A., BARBIERI, M. A. et CINGOLANI, C. A. (2001). Metasomatism and Melting in Carbonated Peridotite Xenoliths from the Mantle Wedge: The Gobernador Gregores Case (Southern Patagonia). *Journal of Petrology*, 42(1):69–87.
- LAVENU, A., NOBLET, C., BONHOMME, M. G., EGÜEZ, A., DUGAS, F. et VIVIER, G. (1992). New K-Ar age dates of Neogene and Quaternary volcanic rocks from the Ecuadorian Andes: Implications for the relationship between sedimentation, volcanism, and tectonics. *Journal of South American Earth Sciences*, 5(3-4):309–320.
- LE PENNEC, J. L., JAYA, D., SAMANIEGO, P., RAMÓN, P., MORENO YÁNEZ, S., EGRED, J. et van der PLICHT, J. (2008). The AD 1300-1700 eruptive periods at Tungurahua volcano, Ecuador, revealed by historical narratives, stratigraphy and radiocarbon dating. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 176(1):70–81.
- LE PENNEC, J. L., RAMÓN, P., ROBIN, C. et ALMEIDA, E. (2016). Combining historical and ¹⁴C data to assess pyroclastic density current hazards in Baños city near Tungurahua volcano (Ecuador). *Quaternary International*, 394:98–114.
- LE VOYER, M., ROSE-KOGA, E. F., LAUBIER, M. et SCHIANO, P. (2008). Petrogenesis of arc lavas from the Rucu Pichincha and Pan de Azucar volcanoes (Ecuadorian arc): Major, trace element, and boron isotope evidences from olivine-hosted melt inclusions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(12):Q12027.
- LEE, C. T. A. et BACHMANN, O. (2014). How important is the role of crystal fractionation in making intermediate magmas? Insights from Zr and P systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, 393:266–274.
- LEE, C. T. A., MORTON, D. M., FARNER, M. J. et MOITRA, P. (2015). Field and model constraints on silicic melt segregation by compaction/hindered settling: The role of water and its effect on latent heat release. *American Mineralogist*, 100(8-9):1762–1777.
- LEEMAN, W. P. (1983). The influence of crustal structure on compositions of subduction-related magmas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 18(1-4):561–588.
- LITHERLAND, M., ASPDEN, J. A. et JEMIELITA, R. A. (1994). *The metamorphic belts of Ecuador*. British Geological Survey.
- LONG, M. D. et SILVER, P. G. (2008). The subduction zone flow field from seismic anisotropy: a global view. *Science*, 319:315–318.
- LONG, M. D. et WIRTH, E. A. (2013). Mantle flow in subduction systems: The mantle wedge flow field and implications for wedge processes. *Journal of Geophysical Research: solid Earth*, 118:583–606.
- LONSDALE, P. (2005). Creation of the Cocos and Nazca plates by fission of the Farallon plate. *Tectonophysics*, 404(3-4):237–264.
- LONSDALE, P. et KLITGORD, K. D. (1978). Structure and tectonic history of the eastern Panama Basin. Geological Society of America Bulletin. *Geological Society of America Bulletin*, 89:981–999.
- LOUVEL, M., SANCHEZ-VALLE, C., MALFAIT, W. J., TESTEMALE, D. et HAZEMANN, J.-I. (2013). Zr complexation in high pressure fluids and silicate melts and implications for the mobilization of HFSE in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104:281–299.
- LUGMAIR, G. W. et GALER, S. J. (1992). Age and isotopic relationships among the angrites Lewis Cliff 86010 and Angra dos Reis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(4):1673–1694.
- LUNDSTROM, C. C., GILL, J., WILLIAMS, Q. et PERFIT, M. R. (1995). Mantle Melting and Basalt Extraction by Equilibrium Porous Flow. *Science*, 270(5244):1958–1961.
- LUZIEUX, L. D. A., HELLER, F., SPIKINGS, R. A., VALLEJO, C. F. et WINKLER, W. (2006). Origin and Cretaceous tectonic history of the coastal Ecuadorian forearc between 1°N and 3°S: Paleomagnetic, radiometric and fossil evidence. *Earth and Planetary Science Letters*, 249(3-4):400–414.

Μ

- MAGNA, T., WIECHERT, U., GROVE, T. L. et HALLIDAY, A. N. (2006). Lithium isotope fractionation in the southern Cascadia subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 250:428–443.
- MAGNI, V., BOUILHOL, P. et van HUNEN, J. (2014). Deep water recycling through time. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 15:4203–4216.
- MAKISHIMA, A. et NAKAMURA, E. (2010). Precise isotopic determination of Hf and Pb at sub-nano gram levels by MC-ICP-MS employing a newly designed sample cone and a pre-amplifier with a 10¹² ohm register. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25:1712–1716.
- MALASPINA, N., HERMANN, J. et SCAMBELLURI, M. (2009). Fluid/mineral interaction in UHP garnet peridotite. *Lithos*, 107(1-2):38–52.
- MALASPINA, N., HERMANN, J., SCAMBELLURI, M. et COMPAGNONI, R. (2006). Polyphase inclusions in garnet orthopyroxenite (Dabie Shan, China) as monitors for metasomatism and fluid-related trace element transfer in subduction zone peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, 249:173–187.
- MAMANI, M., TASSARA, A. et WÖRNER, G. (2008). Composition and structural control of crustal domains in the central Andes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(3):Q03006.
- MAMANI, M., WÖRNER, G. et SEMPERE, T. (2010). Geochemical variations in igneous rocks of the Central Andean orocline (13°S to 18°S): Tracing crustal thickening and magma generation through time and space. *Bulletin of the Geological Society of America*, 122(1-2):162–182.
- MAMBERTI, M., LAPIERRE, H., BOSCH, D., JAILLARD, E., ETHIEN, R., HERNANDEZ, J. et POLVÉ, M. (2003). Accreted fragments of the Late Cretaceous Caribbean-Colombian Plateau in Ecuador. *Lithos*, 66(3-4):173–199.
- MANHES, G., ALLEGRE, C. J. et PROVOST, A. (1984). U-Th-Pb systematics of the eucrite "Juvinas": Precise age determination and evidence for exotic lead. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(11):2247–2264.
- MANHES, G., MINSTER, J. F. et ALLÈGRE, C. J. (1978). Comparative uranium-thorium-lead and rubidiumstrontium study of the Saint Sèverin amphoterite: consequences for early solar system chronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 39(1):14–24.
- MANNING, C. E. (1998). Fluid composition at the blueschist eclogite transition in the model system NA20-MgO-AL2O3-SiO2-H2O-HCl. *Schweiz Mineral. Petrogr. Mitt.*, 78:225–242.
- MANNING, C. E. (2004). The chemistry of subduction-zone fluids. Earth and Planetary Science Letters, 223:1–16.
- MANTLE, G. W. et COLLINS, W. J. (2008). Quantifying crustal thickness variations in evolving orogens: Correlation between arc basalt composition and Moho depth. *Geology*, 36(1):87–90.
- MARSCHALL, H. R. et SCHUMACHER, J. C. (2012). Arc magmas sourced from mélange diapirs in subduction zones. *Nature Geoscience*, 5(12):862–867.
- MARSH, B. D. (1979). Island Arc Development: Some Observations, Experiments, and Speculations. *Journal of Geology*, 87(6):687–713.
- MARTIN, H. et MOYEN, J. F. (2002). Secular changes in tonalite-trondhjemite-granodiorite composition as markers of the progressive cooling of Earth. *Geology*, 30(4):319–322.
- MARTIN, H., MOYEN, J. F., GUITREAU, M., BLICHERT-TOFT, J. et LE PENNEC, J.-L. (2014). Why Archaean TTG cannot be generated by MORB melting in subduction zones. *Lithos*, 198-199(1):1–13.
- MARTIN, H., SMITHIES, R. H., RAPP, R., MOYEN, J. F. et CHAMPION, D. (2005). An overview of adakite, tonalite-trondhjemiten-granodiorite (TTG), and sanukitoid: Relationships and some implications for crustal evolution. *Lithos*, 79:1–24.
- MATHEZ, E. A. et WAIGHT, T. E. (2003). Lead isotopic disequilibrium between sulfide and plagioclase in the Bushveld Complex and the chemical evolution of large layered intrusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(10):1875–1888.

- MAURY, R. C., DEFANT, M. J. et JORON, J. L. (1992). Metasomatism of sub-arc mantle inferred from trace elements in Philippine xenoliths. *Nature*, 360:661–663.
- MCCULLOCH, M. T. et GAMBLE, J. A. (1991). Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism. *Earth and Planetary Science Letters*, 102:358–374.
- MCGARY, R. S., EVANS, R. L., WANNAMAKER, P. E., ELSENBECK, J. et RONDENAY, S. (2014). Pathway from subducting slab to surface for melt and fluids beneath Mount Rainier. *Nature*, 511:338–340.
- MCINNES, B. I. A. et CAMERON, E. M. (1994). Carbonated, alkaline hybridizing melts from a sub-arc environment: Mantle wedge samples from the Tabar-Lihir-Tanga-Feni arc, Papua New Guinea. *Earth and Planetary Science Letters*, 122:125–141.
- MCINNES, B. I. A., GREGOIRE, M., BINNS, R. A., HERZIG, P. M. et HANNINGTON, M. D. (2001). Hydrous metasomatism of oceanic sub-arc mantle, Lihir, Papua New Guinea: petrology and geochemistry of fluid-metasomatised mantle wedge xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, 188:169–183.
- MCKENZIE, D. P. et SCATLER, J. G. (1968). Heat Flow inside the Island Arcs of the Northwestern Pacific. *Journal of Geophysical Research*, 73(10):3173–3179.
- MÉDARD, E., SCHMIDT, M. W., SCHIANO, P. et OTTOLINI, L. (2006). Melting of amphibole-bearing wehrlites: An experimental study on the origin of ultra-calcic nepheline-normative melts. *Journal of Petrology*, 47(3): 481–504.
- MÉTRICH, N. et WALLACE, P. J. (2008). Volatile abundances in Basaltic Magmas and their degassing Paths tracked by Melt Inclusions. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 69:363–402.
- MIBE, K., FUJII, T. et YASUDA, A. (1999). Control of the location of the volcanic front in island arcs by aqueous fluid connectivity in the mantle wedge. *Nature*, 401:259–262.
- MICHAUD, F., WITT, C. et ROYER, J.-Y. (2009). Influence of the subduction of the Carnegie volcanic ridge on Ecuadorian geology: Reality and fiction. *Geological Society of America Memoirs*, 204(10):217–228.
- MIGON, C., ROBIN, T., DUFOUR, A. et GENTILI, B. (2008). Decrease of lead concentrations in the Western Mediterranean atmosphere during the last 20 years. *Atmospheric Environment*, 42(4):815–821.
- MIQUEL, G. (2001). Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office parlementaire d'évaluation des choix scient. tech.
- MONZIER, M., ROBIN, C., EISSEN, J.-P. et COTTEN, J. (1997). Geochemistry vs. seismo-tectonics along the volcanic New Hebrides Central Chain (Southwest Pacific). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 78(1-2):1–29.
- MONZIER, M., ROBIN, C., SAMANIEGO, P., HALL, M. L., COTTEN, J., MOTHES, P. et ARNAUD, N. (1999). Sangay volcano, Ecuador: structural development, present activity and petrology. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 90(1-2):49–79.
- MOORE, G. et CARMICHAEL, I. S. E. (1998). The hydrous phase equilibira (to 3 kbar) of an andesite and basaltic andesite from western Mexico: Constraints on water content and conditions of phenocryst growth. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 130(3-4):304–319.
- MORI, L., GÓMEZ-TUENA, A., CAI, Y. et GOLDSTEIN, S. L. (2007). Effects of prolonged flat subduction on the Miocene magmatic record of the central Trans-Mexican Volcanic Belt. *Chemical Geology*, 244(3-4):452–473.
- MORIGUTI, T. et NAKAMURA, E. (1998). Across-arc variation of Li isotopes in lavas and implications for crust/mantle recycling at subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 163:167–174.
- MUIR, R. J., IRELAND, T. R., WEAVER, S. D., BRADSHAW, J. D., EVANS, J. A., EBY, G. N. et SHELLEY, D. (1998). Geochronology and geochemistry of a Mesozoic magmatic arc system, Fiordland, New Zealand. *Journal of the Geological Society*, 155(6):1037–1053.
- MUKASA, S. B., BLATTER, D. L. et ANDRONIKOV, A. V. (2007). Mantle peridotite xenoliths in andesite lava at El Peñon, central Mexican Volcanic Belt: Isotopic and trace element evidence for melting and metasomatism in the mantle wedge beneath an active arc. *Earth and Planetary Science Letters*, 260:37–55.

- MÜLLER, W., AERDEN, D. et HALLIDAY, A. N. (2000). Isotopic Dating of Strain Fringe Increments: Duration and Rates of Deformation in Shear Zones. *Science*, 288(5474):2195–2198.
- MÜLLER, W., KELLEY, S. P. et VILLA, I. M. (2002). Dating fault-generated pseudotachylytes: Comparison of ⁴⁰Ar/³⁹Ar stepwise-heating, laser-ablation and Rb-Sr microsampling analyses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(1):57–77.
- MYSEN, B. O. (1998). Interaction between Aqueous Fluid and Silicate Melt in the Pressure and Temperatures Regime of the Earth's Crust and Upper Mantle. *Nues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 172(2-3):227–244.
- MYSEN, B. O., KUSHIRO, I. et FUJII, T. (1977). Experimental studies of diffusion of water in crystalline peridotite and partioninf of some trace elements between water-rich vapor and crystals in the upper mantle (extended abstract). *In Second International Kimberlite Conference*.

Ν

- NAGAYA, T., WALKER, A. M., WOOKEY, J., WALLIS, S. R., ISHII, K. et KENDALL, J. M. (2016). Seismic evidence for flow in the hydrated mantle wedge of the Ryukyu subduction zone. *Scientific reports*, 6:29981.
- NAKAMURA, E. et KUSHIRO, I. (1974). Composition of the gas phase in Mg₂SiO₄-SiO₂-H₂O at 15 kbar. *Carnegie Inst Wash Year B*, 73:255–258.
- NANDEDKAR, R. H., ULMER, P. et MÜNTENER, O. (2014). Fractional crystallization of primitive, hydrous arc magmas: An experimental study at 0.7 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167(6):1–27.
- NARVÁEZ, D. (2016). Constraining mantle and slab components on lavas and olivine-hosted melt inclusions from *Puñalica and Sangay volcanoes (Ecuador)*. Thèse de master, Université Blaise Pascal.
- NAVON, O. et STOLPER, E. (1987). Geochemical consequences of melt percolation: the upper mantle as a chromatographic column. *Journal of Geology*, 95(3):285–307.
- NEAL, C. R., DAVIDSON, J. P. et MCKEEGAN, K. D. (1995). Geochemical analysis of small samples: Microanalytical techniques for the nineties and beyond. *Reviews of Geophysics*, 33(S1):25–32.
- NERLICH, R., CLARK, S. R. et BUNGE, H. P. (2014). Reconstructing the link between the Galapagos hotspot and the Caribbean Plateau. *GeoResJ*, 1-7:417–542.
- NEWMAN, S., STOLPER, E. et STERN, R. (2000). H₂O and CO₂ in magmas from the Mariana arc and back arc systems. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1(5):1013.
- NICHOLLS, I. A. et RINGWOOD, A. E. (1972). Production of silica-saturated tholeiitic magmas in island arcs. *Earth and Planetary Science Letters*, 17(1):243–246.
- NICHOLLS, I. A. et RINGWOOD, A. E. (1973). Effect of water on olivine stability in tholeiites and the production of silica-saturated magmas in the island-arc environment. *Journal of Geology*, 81:285–300.
- NICOLAS, A. (1986). A melt extraction model based on structural studies in mantle peridotites. *Journal of Petrology*, 27(4):999–1022.
- NIELSEN, R. L., GALLAHAN, W. E. et NEWBERGER, F. (1992). Experimentally determined mineral-melt partition coefficients for Sc, Y and REE for olivine, orthopyroxene, pigeonite, magnetite and ilmenite. *Contributions* to Mineralogy and Petrology, 110(4):488–499.
- NIELSEN, S. G., PRYTULAK, J., BLUSZTAJN, J., YUNCHAO, S., AURO, M., REGELOUS, M. et WALKER, J. (2017). Thallium isotopes as tracers of recycled materials in subduction zones: Review and new data for lavas from Tonga-Kermadec and Central America. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 339:23–40.
- NIER, A. O. (1940). A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements. *Review of Scientific Instruments*, 11(7):212–216.
- NOCKOLDS, S. R. (1934). The Production of Normal Rock Types by Contamination and their bearing on Petrogenesis. *Geological Magazine*, 71(1):31–39.

- NOCQUET, J.-M., VILLEGAS-LANZA, J. C., CHLIEH, M., MOTHES, P. A., ROLANDONE, F., JARRIN, P., CISNEROS, D., ALVARADO, A., AUDIN, L., BONDOUX, F., MARTIN, X., FONT, Y., RÉGNIER, M., VALLÉE, M., TRAN, T., BEAUVAL, C., MAGUIÑA MENDOZA, J. M., MARTINEZ, W., TAVERA, H. et YEPES, H. (2014). Motion of continental slivers and creeping subduction in the northern Andes. *Nature Geoscience*, 7(4):287–291.
- NYE, J. et REID, M. R. (1986). Geochemistry of Primary and Least Fractionated Lavas From Okmok Volcano, Central Aleutians: Implications for Arc Magma genesis. *Journal of Geophysical Research*, 91(B10):10,271– 10,287.

0

- O'HARA, M. J. (1977). Geochemical evolution during fractional crystallisation of a periodically refilled magma chamber. *Nature*, 266(5602):503–507.
- ORDÓÑEZ, J. (2012). Depósitos volcánicos del Pleistoceno Tardío en la cuenca de Ambato: caracterización, distribución y origen. Projet de titularisation d'ingénieur géologue, EPN, Quito (Ecuador).
- OZAWA, K. et SHIMIZU, N. (1995). Open-system melting in the upper mantle: Constraints from the Hayachine-Miyamori ophiolite, northeastern Japan. *Journal of Geophysical Research*, 100(B11):22,315–22,335.

Р

- PACYNA, J. M. (1984). Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*, 18(1):41–50.
- PACYNA, J. M., SEMB, A. et HANSSEN, J. E. (1984). Emission and long-range transport of trace elements in Europe. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 36(3):163–178.
- PARKINSON, I. J. et ARCULUS, R. J. (1999). The redox state of subduction zones: insights from arc-peridotites. *Chemical Geology*, 160:409–423.
- PATTERSON, C., TILTON, G. et INGHRAM, M. (1955). Age of the Earth. Science, 121(3134):69-75.
- PAUL, B., WOODHEAD, J. D. et HERGT, J. (2005). Improved in situ isotope analysis of low-Pb materials using LA-MC-ICP-MS with parallel ion counter and Faraday detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(12):1350.
- PAUL, B., WOODHEAD, J. D., HERGT, J., DANYUSHEVSKY, L., KUNIHIRO, T. et NAKAMURA, E. (2011). Melt inclusion Pb-isotope analysis by LA-MC-ICPMS: Assessment of analytical performance and application to OIB genesis. *Chemical Geology*, 289(3-4):210–223.
- PEACOCK, S. M. (1990). Fluid Processes in Subduction Zones. Science, 248:329-337.
- PEACOCK, S. M. et HERVIG, R. L. (1999). Boron isotopic composition of subduction-zone metamorphic rocks. *Chemical Geology*, 160:281–290.
- PEACOCK, S. M., van KEKEN, P. E., HOLLOWAY, S. D., HACKER, B. R., ABERS, G. A. et FERGASON, R. L. (2005). Thermal structure of the Costa Rica Nicaragua subduction zone. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 149:187–200.
- PEARCE, J. A., BAKER, P. E., HARVEY, P. K. et LUFF, I. W. (1995). Geochemical Evidence for Subduction Fluxes, Mantle Melting and Fractional Crystallization Beneath the South Sandwich Island Arc. *Journal of Petrology*, 36(4):1073–1109.
- PEARCE, J. A., KEMPTON, P. D., NOWELL, G. M. et NOBLE, S. R. (1999). Hf-Nd Element and Isotope Perspective on the Nature and Provenance of Mantle and Subduction Components in Western Pacific Arc Basin Systems. *Journal of Petrology*, 40(11):1579–1611.

- PEDOJA, K., DUMONT, J. F., LAMOTHE, M., ORTLIEB, L., COLLOT, J. Y., GHALEB, B., AUCLAIR, M., ALVAREZ, V. et LABROUSSE, B. (2006). Plio-Quaternary uplift of the Manta Peninsula and La Plata Island and the subduction of the Carnegie Ridge, central coast of Ecuador. *Journal of South American Earth Sciences*, 22(1-2):1–21.
- PENNINGTON, W. D. (1981). Subduction of the Eastern Panama basin and seismotectonics of the Northwestern South America. *Journal of Geophysical Research*, 86(B11):10753–10770.
- PICHAVANT, M., MYSEN, B. O. et MACDONALD, R. (2002). Source and H₂O content of high-MgO magmas in island arc settings: An experimental study of a primitive calc-alkaline basalt from St. Vincent, Lesser Antilles arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(12):2193–2209.
- PLANK, T. et LANGMUIR, C. H. (1988). An evaluation of the global variations in the major element chemistry of arc basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 90:349–370.
- PLANK, T. et LANGMUIR, C. H. (1993). Tracing trace elements from sediment input to volcanic output at subduction zones. *Nature*, 362:739–742.
- PLANK, T. et LANGMUIR, C. H. (1998). The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology*, 145:325–394.
- PLATZNER, I. T., HABFAST, K., WALDER, A. J. et GOETZ, A. (1997). Modern isotope ratio mass spectrometry. John Wiley & sons.
- POLI, S. et SCHMIDT, M. W. (1995). H₂O transport and release in subduction zones: Experimental constraints on basaltic and andesitic systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 100(B11):22299–22314.
- POMIÈS, C., COCHERIE, A., GUERROT, C., MARCOUX, E. et LANCELOT, J. (1998). Assessment of the precision and accuracy of lead-isotope ratios measured by TIMS for geochemical applications: example of massive sulphide deposits (Rio Tinto, Spain). *Chemical Geology*, 144(1-2):137–149.
- PREVOT, R., CHATELAIN, J.-L., GUILLIER, B. et YEPES, H. (1996). Tomographie des Andes Equatoriennes : évidence d'une continuité des Andes Centrales. Rapport technique, Compte rendu de l'Académie des Sciences, Paris.
- PROUTEAU, G., SCAILLET, B., PICHAVANT, M. et MAURY, R. (2001). Evidence for mantle metasomatism by hydrous silicic melts derived from subducted oceanic crust. *Nature*, 410(6825):197–200.
- PRYTULAK, J., NIELSEN, S. G., PLANK, T., BARKER, M. et ELLIOTT, T. (2013). Assessing the utility of thallium and thallium isotopes for tracing subduction zone inputs to the Mariana arc. *Chemical Geology*, 345:139–149.
- PUTNIS, A. (2002). Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine*, 66(5):689–708.

R

- RABINOWICZ, M., LAGO, B. et FROIDEVAUX, C. (1980). Thermal transfer between the continental asthenosphere and the oceanic subduction lithosphere: its effect on subcontinental convection. *Journal of Geophysical Research*, 85(B4):1839–1853.
- RAMOS, F. C., WOLFF, J. A. et TOLLSTRUP, D. L. (2004). Measuring ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr variations in minerals and groundmass from basalts using LA-MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 211(1-2):135–158.
- RAMOS, V. A. (2009). Anatomy and global context of the Andes: Main geologic features and the Andean orogenic cycle. *Geological Society of America Memoirs*, 204:31–65.
- RANERO, C. R., MORGAN, J. P., MCINTOSH, K. et REICHERT, C. (2003). Bending-related faulting and mantle serpentinization at the Middle America trench. *Nature*, 425:367–373.
- RAPP, R. P., SHIMIZU, N., NORMAN, M. D. et APPLEGATE, G. S. (1999). Reaction between slab-derived melts and peridotite in the mantle wedge: Experimental constraints at 3.8 GPa. *Chemical Geology*, 160(4):335–356.

- REAGAN, M. K., MORRIS, J. D., HERRSTROM, E. A. et MURREL, M. T. (1994). Uranium series and beryllium isotope evidence for an extended history of subduction modification of the mantle below Nicaragua. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(19):4199–4212.
- REAGAN, M. K., SIMS, K. W. W., ERICH, J., THOMAS, R. B., CHENG, H., EDWARDS, R. L., LAYNE, G. et BALL, L. (2003). Time-scales of Differentiation from Mafic Parents to Rhyolite in North American Continental Arcs. *Journal of Petrology*, 44(9):1703–1726.
- REGELOUS, M., COLLERSON, K. D., EWART, A. et WENDT, J. I. (1997). Trace element transport rates in subduction zones: evidence from Th, Sr and Pb isotope data for Tonga-Kermadec arc lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 150:291–302.
- REHKÄMPER, M. et HALLIDAY, A. N. (1998). Accuracy and long-term reproducibility of lead isotopic measurements by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using an external method for correction of mass discrimination. *International Journal of Mass Spectrometry*, 181(1-3):123–133.
- REINERS, P. W., HAMMOND, P. E., MCKENNA, J. M. et DUNCAN, R. A. (2000). Young basalts of the central Washington Cascades, flux melting of the mantle, and trace element signatures of primary arc magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138:249–264.
- REUBI, O. et BLUNDY, J. (2009). A dearth of intermediate melts at subduction zone volcanoes and the petrogenesis of arc andesites. *Nature*, 461(7268):1269–1273.
- REYNAUD, C., JAILLARD, É., LAPIERRE, H., MAMBERTI, M. et MASCLE, G. H. (1999). Oceanic plateau and island arcs of southwestern Ecuador: their place in the geodynamic evolution of northwestern South America. *Tectonophysics*, 307:235–254.
- RINGWOOD, A. E. (1974). The petrological evolution of island arc systems: twenty-seventh William Smith Lecture. *Journal of the Geological Society*, 130:183–204.
- ROBIN, C., EISSEN, J.-P., SAMANIEGO, P., MARTIN, H., HALL, M. L. et COTTEN, J. (2009). Evolution of the late Pleistocene Mojanda-Fuya Fuya volcanic complex (Ecuador), by progressive adakitic involvement in mantle magma sources. *Bulletin of Volcanology*, 71(3):233–258.
- ROBIN, C., SAMANIEGO, P., LE PENNEC, J. L., FORNARI, M., MOTHES, P. et van der PLICHT, J. (2010). New radiometric and petrological constraints on the evolution of the Pichincha volcanic complex (Ecuador). *Bulletin of Volcanology*, 72(9):1109–1129.
- ROGGENSACK, K. (1997). Explosive Basaltic Volcanism from Cerro Negro Volcano: Influence of Volatiles on Eruptive Style. *Science*, 277(5332):1639–1642.
- ROSE-KOGA, E. F., KOGA, K. T., MOREIRA, M., VLASTELIC, I., JACKSON, M. G., WHITEHOUSE, M. J., SHIMIZU, N. et HABIB, N. (2017). Geochemical systematics of Pb isotopes, fluorine, and sulfur in melt inclusions from São Miguel, Azores. *Chemical Geology*, 458:22–37.
- ROSE-KOGA, E. F., KOGA, K. T., SCHIANO, P., LE VOYER, M., SHIMIZU, N., WHITEHOUSE, M. J. et CLOCCHIATTI, R. (2012). Mantle source heterogeneity for South Tyrrhenian magmas revealed by Pb isotopes and halogen contents of olivine-hosted melt inclusions. *Chemical Geology*, 334:266–279.
- ROSMAN, K. J. R., CHISHOLM, W., BOUTRON, C. F., CANDELONE, J. P. et GÖRLACH, U. (1993). Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 362:333–335.
- ROSMAN, K. J. R., LY, C., VAN DE VELDE, K. et BOUTRON, C. F. (2000). A two century record of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice. *Earth and Planetary Science Letters*, 176(3-4):413–424.
- ROSNER, M., ERZINGER, J., FRANZ, G. et TRUMBULL, R. B. (2003). Slab-derived boron isotope signatures in arc volcanic rocks from the Central Andes and evidence for boron isotope fractionation during progressive slab dehydration. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(8):9005.
- RUDNICK, R. L. et GAO, S. (2003). Composition of the Continental Crust. Treatise on Geochemistry, 3:1-64.
- RÜPKE, L. H., MORGAN, J. P., HORT, M. et CONNOLLY, J. A. D. (2004). Serpentine and the subduction zone water cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 223:17–34.
S

- SAAL, A. E., HART, S. R., SHIMIZU, N., HAURI, E. H. et LAYNE, G. D. (1998). Pb Isotopic Variability in Melt Inclusions from Oceanic Island Basalts, Polynesia. *Science*, 282(5393):1481–1484.
- SAAL, A. E., HART, S. R., SHIMIZU, N., HAURI, E. H., LAYNE, G. D. et EILER, J. M. (2005). Pb isotopic variability in melt inclusions from the EMI-EMII-HIMU mantle end-members and the role of the oceanic lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(3-4):605–620.
- SAKUYAMA, M. (1983). Petrology of arc volcanic rocks and their origin by mantle diapirs. Science, 18:297-320.
- SALLARÈS, V. et CHARVIS, P. (2003). Crustal thickness constraints on the geodynamic evolution of the Galapagos Volcanic Province. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(3-4):545–559.
- SAMANIEGO, P. (2001). Transition entre magmatisme calco-alcalin et adakitique dans le cas d'une subduction impliquant une ride océanique : le volcan Cayambe (Equateur). Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal.
- SAMANIEGO, P., EISSEN, J. P., LE PENNEC, J. L., ROBIN, C., HALL, M. L., MOTHES, P., CHAVRIT, D. et COTTEN, J. (2008). Pre-eruptive physical conditions of El Reventador volcano (Ecuador) inferred from the petrology of the 2002 and 2004-05 eruptions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 176(1):82– 93.
- SAMANIEGO, P., LE PENNEC, J.-L., ROBIN, C. et HIDALGO, S. (2011). Petrological analysis of the preeruptive magmatic process prior to the 2006 explosive eruptions at Tungurahua volcano (Ecuador). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 199(1-2):69–84.
- SAMANIEGO, P., MARTIN, H., MONZIER, M., ROBIN, C., FORNARI, M., EISSEN, J.-P. et COTTEN, J. (2005). Temporal evolution of magmatism in the Northern Volcanic Zone of the Andes: The geology and petrology of cayambe volcanic complex (Ecuador). *Journal of Petrology*, 46(11):2225–2252.
- SAMANIEGO, P., ROBIN, C., CHAZOT, G., BOURDON, E. et COTTEN, J. (2010). Evolving metasomatic agent in the Northern Andean subduction zone, deduced from magma composition of the long-lived Pichincha volcanic complex (Ecuador). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(2):239–260.
- SANCHEZ-VALLE, C. (2013). Structure and Thermodynamics of Subduction Zone Fluids from Spectroscopic Studies. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 76(8):265–309.
- SAUNDERS, A. D., ROGERS, G., MARRINER, G. F., TERRELL, D. J. et VERMA, S. P. (1987). Geochemistry of Cenezoic volcanic rocks, Baja California, Mexico: Implications for the petrogenesis of post-subduction magmas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 32:223–245.
- SCAILLET, B. et EVANS, B. W. (1999). The 15 June 1991 eruption of Mount Pinatubo. I. Phase equilibria and pre-eruption P-T-fO₂-fH₂O conditions of the dacite magma. *Journal of Petrology*, 40(3):381–411.
- SCAMBELLURI, M., PENNACCHIONI, G. et PHILIPPOT, P. (1998). Salt-rich aqueous fluids formed during eclogitization of metabasites in the Alpine continental crust (Austroalpine Mt. Emilius unit, Italian western Alps). *Lithos*, 43:151–167.
- SCAMBELLURI, M. et PHILIPPOT, P. (2001). Deep fluids in subduction zones. Lithos, 55:213-227.
- SCARFE, C. M. et BREARLEY, M. (1987). Mantle xenoliths: melting and dissolution studies under volatile-free conditions. *Mantle xenoliths*, 1:599–608.
- SCHIANO, P. (2003). Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. *Earth-Science Reviews*, 63(1-2):121–144.
- SCHIANO, P., CLOCCHIATTI, R., SHIMIZU, N., MAURY, R. C., JOCHUM, K. P. et HOFMANN, A. W. (1995). Hydrous, silica-rich melts in the sub-arc mantle and their relationship with the erupted arc lavas. *Nature*, 377:595–600.
- SCHIANO, P., MONZIER, M., EISSEN, J.-P., MARTIN, H. et KOGA, K. T. (2010). Simple mixing as the major control of the evolution of volcanic suites in the Ecuadorian Andes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(2):297–312.

- SCHILLING, J. G., FONTIGNIE, D., BLICHERT-TOFT, J., KINGSLEY, R. et TOMZA, U. (2003). Pb-Hf-Nd-Sr isotope variations along the Galápagos Spreading Center (101°-83°W): Constraints on the dispersal of the Galapagos mantle plume. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(10).
- SCHMIDT, M. W., DARDON, A., CHAZOT, G. et VANNUCCI, R. (2004a). The dependence of Nb and Ta rutile melt partitioning on melt composition and Nb/Ta fractionation during subduction processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 226:415–432.
- SCHMIDT, M. W. et JAGOUTZ, O. (2017). The global systematics of primitive arc melts. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 00.
- SCHMIDT, M. W. et POLI, S. (1998). Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Science Letters*, 163:361–379.
- SCHMIDT, M. W., VIELZEUF, D. et AUZANNEAU, E. (2004b). Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: the key role of white mica. *Earth and Planetary Science Letters*, 228:65–84.
- SCOTT, D. R. et STEVENSON, D. J. (1986). Magma ascent by porous flow. *Journal of Geophysical Research*, 91(B9):9283.
- SEKINE, T. et WYLLIE, P. J. (1982a). Phase Relationships in the System KAlSiO₄-Mg₂SiO₄-SiO₂-H₂0 as a Model for Hybridization Between Hydrous Siliceous Melts and Peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 79:368–374.
- SEKINE, T. et WYLLIE, P. J. (1982b). The System Granite-Peridotite-H₂0 at 30 kbar, with Applications to Hybridization in Subduction Zone Magmatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 81:190–202.
- SHAW, H. R. (1980). The fracture mechanisms of magma transport from the mantle to surface. *In Physics of magmatic processes*, chapitre vol. 64, pages 201–264. Princeton University Press, New York.
- SHEN, A. H. et KEPPLER, H. (1997). Direct observation of complete miscibility in the albite-H₂O system.
- SIEBEL, W., REITTER, E., WENZEL, T. et BLAHA, U. (2005). Sr isotope systematics of K-feldspars in plutonic rocks revealed by the Rb-Sr microdrilling technique. *Chemical Geology*, 222(3-4):183–199.
- SIGMARSSON, O., CONDOMINES, M., MORRIS, J. D. et HARMON, R. S. (1990). Uranium and ¹⁰Be enrichments by fluids in Andean arc magmas. *Nature*, 346:163–165.
- SISSON, T. W. et BRONTO, S. (1998). Evidence for pressure-release melting beneath magmatic arcs from basalt at Galunggung, Indonesia. *Nature*, 391:883–886.
- SISSON, T. W. et GROVE, T. L. (1993). Experimental investigations of the role of H_20 in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 113:143–166.
- SMET, I., DE MUYNCK, D., VANHAECKE, F. et ELBURG, M. (2010). From volcanic rock powder to Sr and Pb isotope ratios: a fit-for-purpose procedure for multi-collector ICP-mass spectrometric analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(7):1025.
- SMITHIES, R. H. (2000). The Archaean tonalite-trondhjemite-granodiorite (TTG) series is not an analogue of Cenozoic adakite. *Earth and Planetary Science Letters*, 182(1):115–125.
- SOBOLEV, A. (1996). Melt incusions in minerals as a source of principle petrological information. *Petrology*, 4(3):209–220.
- SOBOLEV, A. V. et CHAUSSIDON, M. (1996). H₂O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges : Implications for H₂O storage and recycling in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 137:45–55.
- SOLANO, J. M. S., JACKSON, M. D., SPARKS, R. S. J., BLUNDY, J. D. et ANNEN, C. (2012). Melt segregation in deep crustal hot zones: A mechanism for chemical differentiation, crustal assimilation and the formation of evolved magmas. *Journal of Petrology*, 53(10):1999–2026.
- SORBADERE, F., MÉDARD, E., LAPORTE, D. et SCHIANO, P. (2013). Experimental melting of hydrous peridotite – pyroxenite mixed sources: Constraints on the genesis of silica-undersaturated magmas beneath volcanic arcs. *Earth and Planetary Science Letters*, 384:42–56.

- SPANDLER, C. et PIRARD, C. (2013). Element recycling from subducting slabs to arc crust: A review. *Lithos*, 170-171:208–223.
- SPARKS, R. S. J. et CASHMAN, K. V. (2017). Dynamic magma systems: Implications for forecasting volcanic activity. *Elements*, 13(1):35–40.
- SPERA, F. J. et BOHRSON, W. A. (2004). Open-system magma chamber evolution: An energy-constrained geochemical model incorporating the effects of concurrent eruption, recharge, variable assimilation and fractional crystallization (EC-E'RAX FC). *Journal of Petrology*, 45(12):2459–2480.
- SPIEGELMAN, M. et MCKENZIE, D. (1987). Simple 2-D models for melt extraction at mid-ocean ridges and island arcs. *Earth and Planetary Science Letters*, 83(1-4):137–152.
- SPIKINGS, R. A., CROWHURST, P. V., WINKLER, W. et VILLAGOMEZ, D. (2010). Syn- and post-accretionary cooling history of the Ecuadorian Andes constrained by their in-situ and detrital thermochronometric record. *Journal of South American Earth Sciences*, 30(3-4):121–133.
- SPIKINGS, R. A., WINKLER, W., SEWARD, D. et HANDLER, R. (2001). Along-strike variations in the thermal and tectonic response of the continental Ecuadorian Andes to the collision with heterogeneous oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 186(1):57–73.
- STADLER, G., GURNIS, M., BURSTEDDE, C., WILCOX, L. C., ALISIC, L. et GHATTAS, O. (2010). The Dynamics of Plate Tectonics and Mantle Flow: From Local to Global Scales. *Science*, 329:1033–1038.
- STALDER, R., FOLEY, S., BREY, G. et HORN, I. (1998). Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900–1200°C and 3.0–5.7 GPa: new experimental data for garnet, clinopyroxene, and rutile, and implications for mantle metasomatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(10):1781–1801.
- STALDER, R., ULMER, P., THOMPSON, A. B. et GÜNTHER, D. (2001). High pressure fluids in the system MgO \pm SiO₂ \pm H₂O under upper mantle conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140:607–618.
- STERN, R. J., MORRIS, J., BLOOMER, S. H. et HAWKINS JR, J. W. (1991). The source of the subduction component in convergent margin magmas: Trace element and radiogenic isotope evidence from Eocene boninites, Mariana forearc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55:1467–1481.
- STOLPER, E. et NEWMAN, S. (1994). The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, 121:293–325.
- STRECK, M. J., LEEMAN, W. P. et CHESLEY, J. (2007). High-magnesian andesite from Mount Shasta: A product of magma mixing and contamination, not a primitive mantle melt. *Geology*, 35(4):351–354.
- STRELOW, F. W. E. (1978). Improved separation of cadmium from indium, zinc, gallium and other elements by anion-exchange chromatography in hydrobromic nitric acid mixtures. *Analytica Chimica Acta*, 100(C):577– 588.
- SUN, S.-s. et MCDONOUGH, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1):313–345.
- SVERJENSKY, D. A., HARRISON, B. et AZZOLINI, D. (2014). Water in the deep Earth: The dielectric constant and the solubilities of quartz and corundum to 60kb and 1200°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 129:125–145.
- SYRACUSE, E. M., van KEKEN, P. E. et ABERS, G. A. (2010). The global range of subduction zone thermal models. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 183:73–90.

Т

- TAKAHASHI, E. (1980). Thermal history of lherzolite xenoliths—-I. Petrology of lherzolite xenoliths from the Ichinomegata crater, Oga peninsula, northeast Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44:1643–1658.
- TAMURA, Y. (1994). Genesis of island arc magmas by mantle derived bimodal magmatism: evidence from the Shiraham group, Japan. *Journal of Petrology*, 35(3):619–645.

- TANAKA, T. et AOKI, K.-I. (1981). Petrogenic implications of REE and Ba data on mafic and ultr-mafic inclusions from Itinome-Gata, Japan. *Journal of Geology*, 89:369–390.
- TANAKA, T., TOGASHI, S., KAMIOKA, H., AMAKAWA, H., KAGAMI, H., HAMAMOTO, T., YUHARA, M., ORIHASHI, Y., YONEDA, S., SHIMIZU, H., KUNIMARU, T., TAKAHASHI, K., YANAGI, T., NAKANO, T., FUJIMAKI, H., SHINJO, R., ASAHARA, Y., TANIMIZU, M. et DRAGUSANU, C. (2000). JNdi-1: A neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chemical Geology*, 168(3-4):279– 281.
- TATSUMI, Y. (1989). Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones. *Journal of Geophysical Research*, 94(B4):4697–4707.
- TATSUMI, Y., HAMILTON, D. L. et NESBITT, R. W. (1986). Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: evidence from high-pressure experiments and natural rocks. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 29:293–309.
- TATSUMI, Y., SAKUYAMA, M., FUKUYAMA, H. et KUSHIRO, I. (1983). Generation of Arc Basalt Magmas and Thermal Structure of the Mantle Wedge in Subduction Zones. *Journal of Geophysical Research*, 88(B7): 5815–5825.
- TATSUMOTO, M. (1969). Lead isotopes in volcanic rocks and possible ocean-floor thrusting beneath island arcs. *Earth and Planetary Science Letters*, 6:369–376.
- TATSUMOTO, M. et HEDGE, C. E. (1965). Potassium, Rubidium, Strontium, Thorium, Uranium, and the Ratio of Strontium-87 to Strontium-86 in Oceanic Tholeiitic Basalt. *Science*, 150:886–888.
- TAYLOR, H. P. (1980). The effects of assimilation of country rocks by magmas on ¹⁸O/¹⁶O and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr systematics in igneous rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 47(2):243–254.
- TAYLOR, R. N., ISHIZUKA, O., MICHALIK, A., MILTON, J. A. et CROUDACE, I. W. (2015). Evaluating the precision of Pb isotope measurement by mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 30(1):198–213.
- TAYLOR, R. N. et NESBITT, R. W. (1998). Isotopic characteristics of subduction fluids in an intra-oceanic setting, Izu-Bonin Arc, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 164:79–98.
- TENTHOREY, E. et HERMANN, J. (2004). Composition of fluids during serpentinite breakdown in subduction zones: Evidence for limited boron mobility. *Geology*, 32(10):865–868.
- TEPLEY, F. J., DAVIDSON, J. P. et CLYNNE, M. A. (1999). Magmatic Interactions as Recorded in Plagioclase Phenocrysts of Chaos Crags, Lassen Volcanic Center, California. *Journal of Petrology*, 40(5):787–806.
- THIRLWALL, M. F. (2000). Inter-laboratory and other errors in Pb isotope analyses investigated using a ²⁰⁷Pb-²⁰⁴Pb double spike. *Chemical Geology*, 163(1-4):299–322.
- THIRLWALL, M. F. (2002). Multicollector ICP-MS analysis of Pb isotopes using a ²⁰⁷Pb-²⁰⁴Pb double spike demonstrates up to 400 ppm/amu systematic errors in Tl-normalization. *Chemical Geology*, 184(3-4):255–279.
- THOMPSON, A. B. et ELLIS, D. J. (1994). CMASH to 35 kb : Amphibole, talc and zoisite dehydration and melting subduction zones, amphibolite melting and magma fractionation. *American Journal of Science*, 294:1229–1289.
- THOMSON, J. J. (1913). Bakerian Lecture: Rays of Positive Electricity. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 89(607):1–20.
- TIEPOLO, M., OBERTI, R., ZANETTI, A., VANNUCCI, R. et FOLEY, S. F. (2007). Trace-Element Partitioning Between Amphibole and Silicate Melt. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 67(1):417–542.
- TODT, W., CLIFF, R. A., HANSER, A. et HOFMANN, A. W. (1996). Evaluation of a ²⁰²Pb ²⁰⁵Pb Double Spike for High Precision Lead Isotope Analysis. *. *Geophysical Monograph*, 95:429–437.
- TOKSÖZ, M. N. et BIRD, P. (1977). Formation and Evolution of Marginal Basins and Continental Plateaus. *In Island Arcs, Deep Sea Trenches and Back-Arc Basins*. American Geophysical Union, Whasington D. C.
- TOKSÖZ, M. N., MINEAR, J. W. et JULIAN, B. R. (1971). Temperature Field and Geophysical Effects of a Downgoing Slab. *Journal of Geophysical Research*, 76(5):1113–1138.

- TOMASCAK, P. B. (2004). Developments in the Understanding and in the Earth and Planetary Sciences. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 55:153–195.
- TOMASCAK, P. B., WIDOM, E., BENTON, L. D., GOLDSTEIN, S. L. et RYAN, J. G. (2002). The control of lithium budgets in island arcs. *Earth and Planetary Science Letters*, 196:227–238.
- TRENKAMP, R., KELLOGG, J. N., FREYMUELLER, J. T. et MORA, H. P. (2002). Wide plate margin deformation, southern Central America and northwestern South America, CASA GPS observations. *Journal of South American Earth Sciences*, 15(2):157–171.
- TSAY, A., ZAJACZ, Z. et SANCHEZ-VALLE, C. (2014). Efficient mobilization and fractionation of rare-earth elements by aqueous fluids upon slab dehydration. *Earth and Planetary Science Letters*, 398:101–112.
- TSCHOPP, H. (1953). Oil explorations in the Oriente of Ecuador, 1938-1950. AAPG Bulletin, 37(10):2303–2347.
- TURCOTTE, D. L. et AHERN, J. L. (1978). A porous flow model for Magma Migration in the Asthenosphere. Journal of Geophysical Research, 83(B2):767–772.
- TURNER, S. et FODEN, J. (2001). U, Th and Ra disequilibria, Sr, Nd and Pb isotope and trace element variations in Sunda arc lavas: predominance of a subducted sediment component. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142:43–57.
- TURNER, S. J. et LANGMUIR, C. H. (2015a). The global chemical systematics of arc front stratovolcanoes: Evaluating the role of crustal processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 422:182–193.
- TURNER, S. J. et LANGMUIR, C. H. (2015b). What processes control the chemical compositions of arc front stratovolcanoes? *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 16:1865–1893.
- TURNER, S. J., LANGMUIR, C. H., KATZ, R. F., DUNGAN, M. A. et ESCRIG, S. (2016). Parental arc magma compositions dominantly controlled by mantle-wedge thermal structure. *Nature Geoscience*, 9:772–776.
- TURNER, S. P., GEORGE, R. M. M., EVANS, P. J., HAWKESWORTH, C. J. et ZELLMER, F. (2000). Time-scales of magma formation, ascent and storage beneath subduction-zone volcanoes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 358:1443–1464.

U

ULMER, P. (2001). Partial melting in the mantle wedge — the role of H₂O in the genesis of mantle-derived 'arc-related' magmas. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 127:215–232.

V

- VALLELONGA, P., VAN DE VELDE, K., CANDELONE, J. P., LY, C., ROSMAN, K. J. R., BOUTRON, C. F., MORGAN, V. I. et MACKEY, D. J. (2002). Recent advances in measurement of Pb isotopes in polar ice and snow at sub-picogram per gram concentrations using thermal ionisation mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 453(1):1–12.
- VANKEKEN, P. E., CURRIE, C., KING, S. D., BEHN, M. D., CAGNIONCLE, A., HE, J., KATZ, R. F., LIN, S.-c., PARMENTIER, E. M., SPIEGELMAN, M. et WANG, K. (2008). A community benchmark for subduction zone modeling. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 171:187–197.
- VANKEKEN, P. E., HACKER, B. R., SYRACUSE, E. M. et ABERS, G. A. (2011). Subduction factory : 4. Depthdependent flux of H₂O from subducting slabs worldwide. *Journal of Geophysical Research*, 116:B01401.
- VANKEKEN, P. E., KIEFER, B. et PEACOCK, S. M. (2002). High-resolution models of subduction zones: Implications for mineral dehydration reactions and the transport of water into the deep mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3(10):1056.
- VERNIÈRES, J., GODARD, M. et BODINIER, J.-l. (1997). A plate model for the simulation of trace element fractionation during partial melting and magma transport in the Earth's upper mantle. *Journal of Geophysical Research*, 102(B11):24,771–24,784.

- VIDAL, P. et CLAUER, N. (1981). Pb and Sr isotopic systematics of some basalts and sulfides from the East Pacific Rise at 21°N (project RITA). *Earth and Planetary Science Letters*, 55(2):237–246.
- VIDAL, P., DUPUY, C., MAURY, R. et RICHARD, M. (1989). Mantle metasomatism above subduction zones: Trace-element and radiogenic isotope characteristics of peridotite xenoliths from Batan Island (Philippines). *Geology*, 17:1115–1118.
- VLASTÉLIC, I., STAUDACHER, T., DENIEL, C., DEVIDAL, J. L., DEVOUARD, B., FINIZOLA, A. et TÉLOUK, P. (2013). Lead isotopes behavior in the fumarolic environment of the Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100:297–314.
- VROON, P. Z., BERGEN, M. J. V., WHITE, W. M. et VAREKAMP, J. C. (1993). Sr-Nd-Pb isotope systematics of the Banda Arc, Indonesia: Combined subduction and assimilation of continental material. *Journal of Geophysical Research*, 98(B12):22,349–22,366.

W

- WADA, I., HE, J., HASEGAWA, A. et NAKAJIMA, J. (2015). Mantle wedge flow pattern and thermal structure in Northeast Japan: Effects of oblique subduction and 3-D slab geometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 426:76–88.
- WADA, I. et WANG, K. (2009). Common depth of slab-mantle decoupling: Reconciling diversity and uniformity of subduction zones. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10(10):Q10009.
- WAIGHT, T. E., MAAS, R. et NICHOLLS, I. A. (2000). Fingerprinting feldstar phenocrysts using crystal isotopic composition stratigraphy: Implications for crystal transfer and magma mingling in S-type granites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139(2):227–239.
- WALDER, A. J., ABELL, I. A., PLATZNER, I. et FREEDMAN, P. A. (1993). Lead isotope ratio measurement of NIST 610 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 48B:397–402.
- WALDER, A. J. et FURUTA, N. (1993). High-Precision Lead Isotope Ratio Measurement by Inductively Coupled Plasma Multiple Collector Mass Spectrometry. *Analytical Sciences*, 9(5):675–680.
- WALLACE, P. J. (2005). Volatiles in subduction zone magmas: Concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 140(1-3):217–240.
- WARREN, J. M. et SHIREY, S. B. (2012). Lead and osmium isotopic constraints on the oceanic mantle from single abyssal peridotite sulfides. *Earth and Planetary Science Letters*, 359-360:279–293.
- WASSERBURG, G. (2003). Isotopic Adventures Geological, Planetological, and Cosmic. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 31(1):1–74.
- WHITE, W. M., ALBARÈDE, F. et TÉLOUK, P. (2000). High-precision analysis of Pb isotope ratios by multicollector ICP-MS. *Chemical Geology*, 167(3-4):257–270.
- WHITE, W. M. et DUPRÉ, B. (1986). Sediment subduction and magma genesis in the Lesser Antilles: Isotopic and trace element constraints. *Journal of Geophysical Research*, 91(4):5927–5941.
- WHITFORD, D. J., NICHOLLS, I. A. et TAYLOR, S. R. (1979). Spatial variations in the geochemistry of quaternary lavas across the Sunda arc in Java and Bali. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 70(3):341–356.
- WIDOM, E., KEPEZHINSKAS, P. et DEFANT, M. (2003). The nature of metasomatism in the sub-arc mantle wedge: evidence from Re-Os isotopes in Kamchatka peridotite xenoliths. *Chemical Geology*, 196:283–306.
- WIENS, D. A., CONDER, J. A. et FAUL, U. H. (2008). The Seismic Structure and Dynamics of the Mantle Wedge. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36(1):421–455.
- WIENS, D. a. et SMITH, G. P. (2003). Seismological Constraints on Structure and Flow Patterns Within the Mantle Wedge. *Geophysical Monograph Monograph*, 138:1–48.

- WILKE, M., SCHMIDT, C., DUBRAIL, J., APPEL, K., BORCHERT, M., KVASHNINA, K. et MANNING, C. E. (2012). Zircon solubility and zirconium complexation in H₂O + Na₂O + SiO₂ +- Al₂O₃ fluids at high pressure and temperature. *Earth and Planetary Science Letters*, 349-350:15–25.
- WILLIAMS, H. (1932). Geology of the Lassen Volcanic National Park, California. University of California Press.
- WILLIAMS, H. (1934). Mt. Shasta, California. Zeit. Vulk., 15:225-253.
- WILLIAMS, H. (1935). Newberry volcano of central Oregon. Geological Society of America Bulletin, 46(2):253– 304.
- WILSON, C. R., SPIEGELMAN, M., VAN KEKEN, P. E. et HACKER, B. R. (2014). Fluid flow in subduction zones: The role of solid rheology and compaction pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 401:261–274.
- WILSON, D. J., van de FLIERDT, T. et ADKINS, J. F. (2017). Lead isotopes in deep-sea coral skeletons: Groundtruthing and a first deglacial Southern Ocean record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 204:350–374.
- WITT, C., BOURGOIS, J., MICHAUD, F., ORDOÑEZ, M., JIMÉNEZ, N. et SOSSON, M. (2006). Development of the Gulf of Guayaquil (Ecuador) during the Quaternary as an effect of the North Andean block tectonic escape. *Tectonics*, 25(3):1–22.
- WOOD, B. J. et TURNER, S. P. (2009). Origin of primitive high-Mg andesite: Constraints from natural examples and experiments. *Earth and Planetary Science Letters*, 283(1-4):59–66.
- WOODHEAD, J. D., VOLKER, F. et MCCULLOCH, M. T. (1995). Routine lead isotope determinations using a lead-207-lead-204 double spike: a long-term assessment of analytical precision and accuracy. *Analyst*, 120(1):35–39.
- WYLLIE, P. J. et SEKINE, T. (1982). The formation of mantle phlogopite in subduction zone hybridization. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 79:375–380.

Y

- YEPES, H., AUDIN, L., ALVARADO, A., BEAUVAL, C., AGUILAR, J., FONT, Y. et COTTON, F. (2016). A new view for the geodynamics of Ecuador: Implication in seismogenic source definition and seismic hazard assessment. *Tectonics*, 35(5):1249–1279.
- YOGODZINSKI, G. M., BROWN, S. T., KELEMEN, P. B., VERVOORT, J. D., PORTNYAGIN, M., SIMS, K. W. W., HOERNLE, K., JICHA, B. R. et WERNER, R. (2015). The Role of Subducted Basalt in the Source of Island Arc Magmas: Evidence from Seafloor Lavas of the Western Aleutians. *Journal of Petrology*, 56(3):441–492.
- YOGODZINSKI, G. M., KAY, R. W., VOLYNETS, O. N., KOLOSKOV, A. V. et KAY, S. M. (1995). Magnesian andesite in the western Aleutian Komandorsky region: Implications for slab melting and processes in the mantle wedge. *Geological Society of America Bulletin*, 107(5):505–519.
- YOGODZINSKI, G. M., VOLYNETS, O. N., KOLOSKOV, A. V., SELIVERSTOV, N. I. et MATVENKOV, V. V. (1994). Magnesian andesites and the subduction component in a strongly calc-alkaline series at Piip volcano, far western Aleutians. *Journal of Petrology*, 35(1):163–204.
- YURIMOTO, H., KOGISO, T., ABE, K., BARSCZUS, H. G., UTSUNOMIYA, A. et MARUYAMA, S. (2004). Lead isotopic compositions in olivine-hosted melt inclusions from HIMU basalts and possible link to sulfide components. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 146(1-2):231–242.

Ζ

- ZACK, T. et JOHN, T. (2007). An evaluation of reactive fluid flow and trace element mobility in subducting slabs. *Chemical Geology*, 239:199–216.
- ZACK, T., TOMASCAK, P. B., RUDNICK, R. L., DALPÉ, C. et MCDONOUGH, W. F. (2003). Extremely light Li in orogenic eclogites: The role of isotope fractionation during dehydration in subducted oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 208:279–290.

- ZELLMER, G. F., EDMONDS, M. et STRAUB, S. M. (2017). Volatiles in subduction zone magmatism. *Geological Society, London, Special Publications*, 410:1–17.
- ZHANG, Z. et DUAN, Z. (2005). Prediction of the PVT properties of water over wide range of temperatures and pressures from molecular dynamics simulation. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 149:335–354.
- ZOTOV, N. et KEPPLER, H. (2002). Silica speciation in aqueous fluids at high pressures and high temperatures. *Chemical Geology*, 184:71–82.

ANNEXES

Annexe A

Echantillons du Pichincha et du Tungurahua de la mission de terrain d'Octobre 2014

Tableau A1 : Localisation des lieux d'échantillonnage des roches. Les coordonnées GPS sont dans lessystèmes PSA56 pour le Pichincha et WGS84 pour le Tungurahua

Nom de l'échantillon	Lieu d'échantillonnage	Coordonnées GPS	Altitude (m)
TUNG-MAA-01	Carrière de Las Juntas - Baños	0781212/9844338	2020
TUNG-MAA-02	Carrière de Las Juntas - Baños	0781212/9844338	2020
TUNG-MAA-03	TUNG-MAA-03Carrière de Vascun		1956
TUNG-MAA-04	TUNG-MAA-04 Carrière de Vascun		1956
TUNG-MAA-05	Quebrada Rea	0776740/9836374	2326
TUNG-MAA-06	Quebrada Rea	0776740/9836374	2326
TUNG-MAA-07	Quebrada Rea	0776740/9836374	2326
TUNG-MAA-08	Quebrada Rea	0776740/9836374	2326
TUNG-MAA-09	Ancienne route de Rea	0776896/9836180	2375
TUNG-MAA-10	Route proche de Cusua	0776896/9836180	2375
PICH 33	Derrière le Refuge au sommet du Guagua Pichincha	0767740/9980656	4557
PICH 35E	Bord de chemin, proche du sommet du G. Pichincha	0767904/9980569	4508
PICH 35F	Bord de chemin, proche du sommet du G. Pichincha	0767904/9980569	4508
PICH 37	Route du Guagua Pichincha	0768618/9978661	4040
PICH 158	Rives du Rio Cristal	0758069/9978922	2122
PICH 158B	Rives du Rio Cristal	0758069/9978922	2122

Tableau A2 : Nature et origine des échantillons

Échantillon	Dépôt	Nature		
TUNG-MAA-01	Ecoulement pyroclastique de 1250 BP - Tungurahua	Ponces juvéniles claires		
TUNG-MAA-02	Ecoulement pyroclastique de 1250 BP - Tungurahua	Ponces juvéniles bariolées		
TUNG-MAA-03	Ecoulement pyroclastique de 1250 BP - Tungurahua	Ponces juvéniles foncées		
TUNG-MAA-04	Ecoulement pyroclastique de 1250 BP - Tungurahua	Ponces juvéniles claires		
TUNG-MAA-05	Ecoulement pyroclastique de 1886 - Tungurahua	Ponces juvéniles claires		
TUNG-MAA-06	Ecoulement pyroclastique de 1886 - Tungurahua	Ponces juvéniles bariolées		
TUNG-MAA-07	Ecoulement pyroclastique de 1886 - Tungurahua	Ponces juvéniles foncées		
TUNG-MAA-08	Ecoulement pyroclastique de 1580 BP - Tungurahua	Ponces juvéniles foncées		
TUNG-MAA-09	Retombée de ponces de 1886 - Tungurahua	Ponces juvéniles claires		
TUNG-MAA-10	Coulée de lave de 1886 - Tungurahua	Bloc de lave foncé		
PICH 33	Ecoulement pyroclastique de 1660 - Guagua Pichincha	Ponces juvéniles claires		
PICH 35E	Ecoulement pyroclastique de 1000 BP - G. Pichincha	Ponces juvéniles claires		
PICH 35F	Ecoulement pyroclastique de 2000 BP - G. Pichincha	Ponces juvéniles claires		
PICH 37	Déferlante pyroclastique (10700-11000 BP) - G. Pichincha	Ponces juvéniles claires		
PICH 158	Block and ash de 1999 - G. Pichincha	Fragment de dôme		
PICH 158B	Block and ash de 1999 - G. Pichincha	Fragment de dôme ponceux		

Annexe B

Protocole analytique adopté pour l'analyse des roches totales

1. Echantillons récoltés lors de la mission 2014 (analyses majeurs-traces)

Les analyses géochimiques par voie humide n'ont pas été effectuées sur les échantillons bariolés, car ils découlent du mélange entre plusieurs magmas. Ainsi, 14 poudres ont été analysées en éléments majeurs et traces et en isotopes.

1.1 Préparation en amont

Les échantillons récoltés sur le terrain sont lavés à l'eau et séchés dans une étuve à 105° C. Les ponces entourées de cendres sont soit rincées à l'eau dé-ionisée soit brossées après séchage. Les échantillons sont ensuite sciés de manière à éliminer les éventuelles zones altérées. Après un premier broyage au concasseur à mâchoire, une partie de l'échantillon est tamisée (mailles de 2 mm, 1 mm, 0,63 mm, 0,5 mm) tandis que l'autre est broyée très finement grâce à un broyeur planétaire en agate ($\emptyset < 100 \ \mu$ m). Les poudres broyées sont utilisées pour l'analyse en roche totale tandis que les fractions tamisées sont observées pour séparer des minéraux. Une quantité importante d'échantillon est broyée afin de maximiser la représentativité de la poudre.

1.2 Analyse des éléments majeurs

Les procédures de préparation et d'analyse sont effectuées par Mhammed Benbakkar au Laboratoire Magmas et Volcans. Pour chaque échantillon, 100 mg de poudre est mélangée à 300 mg de métaborate de Lithium (LiBO₂) dans un creuset en graphite et mis en fusion à 1100°C environ 5 minutes dans un four à induction électrique (2 kW). Le produit de fusion est versé dans un bécher en polystyrène contenant 50 mL d'HNO₃ 1M agité par une barre magnétique. Après dissolution complète des gouttelettes trempées et brisées (environ 15 minutes), la solution est passée à travers un filtre en papier pour enlever les particules de graphite. Le volume final est porté à 200 mL avec de l'HNO₃ 1M. Les matériaux de référence GH (pour Si, Na, K) et BR (pour les autres éléments), provenant du CRPG, Nancy, France (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques), sont préparés de la même manière que les échantillons et fournissent les points hauts de la courbe d'étalonnage, tandis que la solution de LiBO₂ (300

mg dans 200 mL d'HNO₃ 1M) est utilisée comme "valeur zéro". Les éléments majeurs sont analysés avec un spectromètre d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES, pour Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer en anglais) ULTIMA-C (Horiba scientific, Jobin-Yvon). Cet instrument combine deux spectromètres qui mesurent les raies d'émission des éléments excités dans une unique torche de plasma : un polychromateur et un monochromateur à balayage. Le polychromateur est utilisé pour la mesure simultanée des raies d'émission des éléments majeurs. Le monochromateur à balayage à haute résolution est utilisé pour la détermination séquentielle des raies d'émission des éléments alcalins (Na, K et P). Les erreurs associées aux mesures sont calculées en comparant la valeur mesurée du standard BHVO-1 par rapport à la valeur de référence. Les erreurs sont données tableau B1.

Tableau B1 : Erreurs associées à la mesure des éléments majeurs pour la session d'analyse des échantillons de la mission de 2014

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na ₂ O	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	H_2O+	H_2O -
Erreur (%)	0,06	1,88	0,39	0,14	0,10	0,82	6,54	3,74	2,77	0,66	0,31	0,31

1.3 Analyse des éléments traces

La série d'échantillons est accompagnée de 3 standards de roches : BCR-2, BE-N et JA-1 (split 3, P52-3). Pour chacun, 150 mg de poudre sont pesés sur une balance de précision (balance Mettler Toledo MS-250-DU) et placés dans des béchers en téflon (savillex). La dissolution complète des échantillons est effectuée par attaque acide avec une solution de 3 mL d'acide fluorhydrique (HF) concentré à 48% et de 1 mL d'acide nitrique (HNO₃) concentré à 65% pendant 48h à 90°C. L'acide brise les liaisons covalentes des silicates, certains éléments se combinent aux fluorures et d'autres aux nitrates en libérant les molécules d'hydrogène. La solution est ensuite évaporée à 90°C. Par deux fois, 20 gouttes d'HNO₃ concentré sont ajoutées aux échantillons puis évaporées à 90°C. A trois reprises, les savillex sont remplis d'HNO₃ 7M, remis sur plaque chauffante à 90°C (quelques heures) puis la solution est transvasée dans un bécher en polystyrène après refroidissement. Cette solution concentrée est appelée solution mère. La qualité de l'attaque acide est assurée si la solution mère est limpide. Une aliquote est ensuite prélevée à la solution mère et placée dans un savillex. Cette aliquote est évaporée à 90°C puis reprise avec la solution de reprise ICP-MS (HNO₃ 0,4N – HF 0,05N), placée sur plaque chauffante pendant une douzaine d'heures à 70°C. Cette solution est transvasée dans un bécher en polystyrène. De la même manière que pour la préparation de la solution mère, le savillex est rempli de solution de reprise, chauffée à 90°C et la solution transvasée dans le bécher en polystyrène à trois reprises. Les poids de la solution mère, de l'aliquote et de la solution fille sont ajustés pour obtenir un facteur de dilution d'environ 4000 (masse solution/masse de roche dissoute). Enfin, un échantillon de la solution fille est prélevé pour l'analyse. Le spectromètre de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS pour l'anglais Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) utilisé pour mesurer les concentrations en éléments traces est un Agilent 7500. Afin de s'affranchir des interférences isobariques et polyatomiques, une cellule de collision (hélium) est utilisée pour analyser une partie des éléments (des masses 25Mg à 77Se). Les données sont traitées par standard bracketing et normalisées à la valeur du standard de roche BE-N (Chauvel *et al.*, 2011). Les deux autres standards de roche (JA-1 et BCR-2) sont des standards "aveugles" : ils sont traités comme des échantillons et permettent la comparaison entre les teneurs certifiées et celles mesurées lors de la session d'analyse. Ils donnent accès à la reproductibilité externe de l'analyse. Le détail des erreurs est donné table B2.

< 2 %	2 - 5 %	5 - 10 %	10 - 15 %	> 15 % et non publié
Cu	Be	Li	Sr	Cr
Zn	Sc	V	Nb	Ge
As	Co	Ga	In	Se
Rb	Ni	La	Ta	Ag
Sn	Y	Ce	T1	Cd
Cs	Zr	Tb		Te
Nd	Mo	Tm		W
Sm	Ba			Re
Dy	Pr			Ir
Er	Eu			Pt
Lu	Gd			Au
Th	Но			Bi
	Yb			
	Hf			
	Pb			
	U			

Tableau B2 : Erreurs associées à la mesure des éléments traces des échantillons de la mission de 2014.

2. Echantillons IRD (analyses majeurs-traces)

Les éléments majeurs et traces ont été analysés au Laboratoire Domaines Océaniques, Université de Bretagne Occidentale (Brest, France) par Joseph Cotten (majeurs) et Marie-Laure Rouget (traces).

2.1 Analyse des éléments majeurs

Les éléments majeurs sont analysés suivant la méthode de Cotten *et al.* (1995). 300 mg de poudre est attaquée avec 4 mL de solution 1 : 7 HNO₃-HF dans un récipient en Teflon (PFA). L'excès d'HF est ensuite neutralisé par l'ajout de 96 mL de solution d'H₃BO₃ (25 g.L-1 H₃BO₃ et 0,5 g.L-1 CsCl), et les fluorures précipités dissous. La solution finale de 100 mL est limpide après 2 jours de complexation des fluorures en acide fluoroborique. L'analyse conjuguée de

4 standards permet le calcul des erreurs et la calibration des mesures. La teneur en éléments majeurs est mesurée par ICP-AES équipé d'un ISA Jobin-Yvon JY 70 Plus. Les écarts-types relatifs sont inférieurs ou égaux à ± 2 %.

2.2 Analyse des éléments traces

Les éléments traces sont analysés suivant la méthode de Barrat *et al.* (1996). La série d'échantillons est accompagné de 3 standards de roches : BIR, BCR et BHVO2. Les poudres d'échantillons sont dissoutes dans des béchers en téflon (savillex) en utilisant une solution d'acide fluorhydrique (HF) et d'acide nitrique (HNO₃). Les échantillons sont ensuite évaporés à sec puis repris dans de l'HCl 6N (jusqu'à 40 g). Une aliquote de cette solution est ensuite spikée avec du Thullium (40-70 ng Tm pour 20 mg d'échantillon) qui sert d'étalon interne, puis évaporée à sec. Les 2 standards BIR et BCR sont traités comme des échantillons tandis que BHVO2 est utilisé comme standard de calibration (standard bracketing). Les échantillons sont analysés sur un ICP-MS Quadripolaire (X Series II, Thermo Scientific). Ces analyses ont été faites à Brest par Marie-Laure Rouget. Les erreurs associées à la mesure des éléments traces sont calculées en comparant la valeur des standards mesurés (BCR2 et BIR) à la valeur de référence Brestoise. Les moyennes de ces erreurs sont données tableau B1

< 2 %	2 - 5 %	5-10 %	> 15 %	> 20 %
Ti	Sc	Li	Ta	Cs
Cr	V	Zn		
Y	Mn	Rb		
Zr	Co	W		
Ce	Ni	Th		
Pr	Cu	U		
Nd	Sr			
Sm	Nb			
Eu	Ba			
Er	La			
Yb	Gd			
	Tb			
	Dy			
	Но			
	Lu			
	Hf			
	Pb			

Tableau B1 : Moyenne des erreurs associées à la mesure des éléments traces des échantillons de la collection IRD.

3. Analyse isotopiques Sr-Nd-Pb

3.1 Dissolution des échantillons

Pour chaque échantillon, 100 mg de poudre est pesé sur une balance de précision (balance Mettler Toledo MS-250-DU) et placé dans des béchers en téflon (savillex). Cette quantité de poudre est suffisante pour effectuer les analyses isotopiques de Strontium, Néodyme et Plomb à partir d'une unique dissolution. Les échantillons sont ensuite lessivés pour éliminer les particules et les éléments étrangers déposés à la surface des grains lors du broyage notamment. Le lessivage (ou "leaching") est une attaque acide relativement douce, permettant d'attaquer de façon superficielle un échantillon sans le dissoudre totalement. Cette étape consiste à remplir le bécher d'HCl 0,5N puis à le laisser 15 minutes dans un bain à ultrasons. L'acide chlorhydrique, peu concentré, dissout partiellement la poudre et élimine ainsi les particules les plus fines. Les ultrasons, quant à eux, permettent de mettre en mouvement les particules de poudre et d'assurer un contact maximum avec l'acide. Les béchers sont ensuite laissés au repos pendant au moins 45 minutes afin de décanter la poudre. L'acide est enlevé à l'aide d'une pipette et le bécher rempli d'eau MQ. De nouveau, les béchers sont mis aux ultrasons 15 minutes pour rincer la poudre, laissés pour décantation pendant 45 minutes minimum et l'eau pipetée.

La dissolution complète des échantillons est effectuée par attaque acide avec une solution de 2 mL d'HF concentré à 48% et de 1 mL d'HNO₃ concentré à 65% pendant 48h à 90°C. Chaque série d'échantillons est accompagnée d'un standard NBS 981 pour contrôler le fractionnement isotopique du Pb lors de la procédure et d'un blanc spiké avec du NBS 983. Les béchers sont ensuite ouverts et évaporés à sec à 90°C. A deux reprises, 15 gouttes d'HNO₃ concentré sont ajoutées aux dépôts secs puis évaporées à 90°C. Cette étape permet d'éliminer une majorité de fluorures, qui forment une phase visqueuse susceptible de boucher les colonnes de séparation.

3.2 Séparation du Pb, du Sr et du Nd

La première étape de séparation isole le plomb grâce à une résine anionique, la Bio-rad AG1-X8 100-200 mesh, tandis que le Sr et les terres rares sont récupérés dans la fraction "lavage" de la chimie. La séparation est effectuée une deuxième fois afin de purifier au maximum la fraction contenant le Pb. Les échantillons sont préalablement convertis sous forme de bromides par ajout de 15 gouttes d'acide bromhydrique et évaporés à 90°C. Les étapes de la séparation sont représentées tableau B1 et détaillées dans Vlastélic *et al.* (2013). La centrifugation sépare les fluorures indissolubles du surnageant où tout le Pb est en solution sous forme de bromide. Les colonnes sont remplies de 100 μ L de résine neuve à chaque utilisation. La fraction éluée est ensuite évaporée à sec à 90°C, reprise dans 5 gouttes d'HNO₃ concentré puis évaporée de nouveau à sec.

Les fractions récupérées lors du lavage de la chimie Pb contiennent les terres rares et le Strontium (appelées par la suite fractions Sr-REE). Pour la séparation du Nd et du Sr, quatre passages sur colonnes sont nécessaires. La première colonne, contenant la résine AG50X4, permet de purifier le Fer, qui diminue l'efficacité de la séparation sur colonne TRU-spec. Ensuite, les séparations du Sr avec les colonnes Sr-spec, et des terres rares avec les colonnes

1° Chimie					
Etape	Acide	Nb gouttes			
Lavage	HNO ₃ 0,25N	30			
Lavage	HNO ₃ 0,25N	12			
Conditionnement	Solution A	15			
Chargement	Solution A	30			
Lavage	Solution A	5			
Lavage	Solution A	5			
Lavage	Solution A	10			
Lavage	Solution B	2			
Elution Pb	Solution B	28			
2° Chimie					
Etape	Acide	Nb gouttes			
Lavage	HNO ₃ 0,25N	30			
Lavage	HNO ₃ 0,25N	12			
Conditionnement	Solution A	15			
Chargement	Solution A				
Lavage	Solution A	5			
Lavage	Solution A	5			
Lavage	Solution A	10			
Lavage	Solution B	4			

Tableau B1 : Protocole de séparation du Pb sur résine Bio-rad AG1-X8 100-200 mesh, voir le tableau B2 pour les compositions des solutions A et B.

Tableau B2 : Composition des solutions A et B, utilisées pour la séparation du Pb.

	$H_2O(mL)$	HBr 2M (mL)	HNO ₃ 2,5 M (mL)
Solution A	7	1	2
Solution B	7,85	0,15	2

TRU-spec, sont combinées. Enfin, le Néodyme est séparé des autres terres rares grâce aux colonnes LN-spec.

Les fractions Sr-REE sont évaporées à sec, reprises avec 0,5 mL d'HCl concentré (37 %) puis de nouveau évaporées à sec. Elles sont ensuite diluées dans un volume choisi d'HCl 1,25M puis centrifugées. En effet, la colonne AG50X4 est calibrée pour un chargement de 2 mL d'échantillon mais certains échantillons riches sont dilués plus fortement pour éviter de surcharger les colonnes Sr-spec. Le surnageant des échantillons est chargé sur les colonnes. La procédure détaillée de cette séparation est présentée tableau B3. La phase éluée est évaporée à

90°C puis reprise pour la séparation sur Sr-spec et TRU-spec. Le détail de ces séparations est donné tableau B4. Enfin, après évaporation des éluats, la fraction contenant les terres rares est reprise pour la séparation sur LN-spec dont la procédure est explicitée tableau B5.

Etape	Acide	Volume (mL)
Prélavage	HNO ₃ 5M / HF 0,1M	2
Prélavage	$\rm HNO_3~5M$ / HF 0,1M	2
Re-sédimentation	H_2O	seringue
Préconditionnement	HCl 1,25M	2
Préconditionnement	HCl 1,25M	2
Chargement	HCl 1,25M	2
Lavage	HCl 1,25M	0,5
Lavage	HCl 1,25M	3
Lavage	HCl 1,25M	3
Elution Sr et REE	HNO3 5M / HF 0,1M	5
Rinçage	H_2O	
Lavage	HCl 6M	20

Tableau B3 : Protocole de purification du Fer sur colonne contenant 2 mL de résine AG50X4

Dans ce schéma couplant l'analyse de Sr et Pb à celle du Pb, un rendement très faible a été calculé pour le Nd. L'analyse des culots laissés de côté avant la séparation du Pb sur colonne, a montré que jusqu'à 88% du Nd était piégé dans les fluorures et non chargé. Les échantillons pour lesquels la quantité de Nd non chargée était supérieure à 35% ont été réattaqués et le Nd séparé de nouveau. 13 échantillons ont été analysés lors de la première session puis 17 dans un second temps. Pour les échantillons ré-attaqués, un protocole assurant une dissolution complète a été appliqué, afin d'éviter le piégeage des terres rares dans les fluorures indissolubles. L'attaque consiste en la dissolution de 100 mg de poudre avec une solution de 0,5 mL d'HNO₃ concentré et de 2 mL d'HF concentré à 70°C pendant une nuit. Trois mL d'HNO₃ 7N et 200 μ L d'HClO₄ sont ajoutés et les béchers remis sur plaque à 50°C pour évaporation. Trois jours plus tard, la température est progressivement montée jusqu'à 120°C. Une fois la solution évaporée, elle est reprise dans 5 mL HCl 6N pendant 5 jours à 70°C puis la solution est évaporée à 75°C. Les séparations sur TRU-spec et LN-spec sont ensuite réalisées selon le protocole décrit précédemment.

Etape	Colonnes	Acide	Volume
Résédimentation colonnes	Sr-spec	HCl 6N	moitié réservoir
	TRU-spec	HF 0,29N - HCl 0,1N	moitié réservoir
Lavage	Sr-spec	HCl 6N	réservoir
	TRU-spec	HF 0,29N - HCl 0,1N	réservoir
Lavage	Sr-spec	HNO ₃ 0,05N	réservoir
	TRU-spec	HNO ₃ 0,05N	réservoir
Conditionnement	Sr-spec	HNO3 2N	0,5 mL
	TRU-spec	$HNO_3 2N$	0,5 mL
Conditionnement	Sr-spec	HNO3 2N	0,5 mL
	TRU-spec	HNO ₃ 2N	0,5 mL
Positionnement des colonnes Sr	par-dessus	les colonnes TRU	
Chargement		HNO ₃ 2N	0,5 mL
Chargement		$HNO_3 2N$	0,5 mL
Chargement		$HNO_3 2N$	0,5 mL
Découplage des colonnes			
Lavage	Sr-spec	HNO ₃ 7N	3 mL
	TRU-spec	HNO ₃ 2N	3 mL
Lavage	Sr-spec	HNO ₃ 2N	0,5 mL
Elution Sr	Sr-spec	HNO ₃ 0,05N	2 mL
Elution REE	TRU-spec	HNO ₃ 2N	2 mL
Lavage	Sr-spec	HCl 6N	réservoir
	TRU-spec	HF 0,29N - HCl 0,1N	réservoir
Lavage	Sr-spec	HNO ₃ 0,05N	réservoir
	TRU-spec	HNO ₃ 0,05N	réservoir

Tableau B4 : Protocole de séparation couplée des terres rares (REE) et du Sr par colonnes Sr-Spec et TRU-spec.

Etape	Acide	Volume (mL)
Prélavage	HCl 6N	0,5
Conditionnement	HCL 0,25 N	0,5
Conditionnement	HCL 0,25 N	0,3
Chargement	HCL 0,25 N	0,1
Lavage	HCL 0,25 N	0,1
Lavage	HCL 0,25 N	0,1
Lavage	HCL 0,25 N	3,2
Elution Nd	HCL 0,25 N	2,5
Lavage	HCl 6N	8
Lavage	HCL 0,25 N	2

 Tableau B5 : Protocole de séparation du Nd sur colonnes LN spec

3.3 Analyse du Pb au spectromètre de masse multi-collecteur avec plasma à couplage inductif

La mesure des isotopes du Pb est effectuée avec un spectromètre de masse multi-collecteur avec plasma à couplage inductif (MC-ICP-MS Neptune *Plus*, Laboratoire Magmas et Volcans). L'instrument est accompagné d'un système de désolvatation de la solution appelé Aridus. La fraction de plomb purifiée lors de la chimie est reprise dans un volume choisi d'HNO₃ 0,05N contenant un standard de thallium (Tl). Les masses mesurées du plomb sont les suivantes : 204, 206, 207 et 208. Deux corrections sont appliquées automatiquement par le logiciel du spectromètre de masse :

- la correction des interférences du mercure avec le plomb sur la masse 204 sont corrigées grâce à la mesure de la teneur en ²⁰²Hg (et au rapport naturel ²⁰²Hg/²⁰⁴Hg);
- le fractionnement de masse, lié aux effets charge-espace dans le plasma qui favorisent la transmission des isotopes lourds d'un même élément, est corrigé en mesurant le fractionnement des isotopes du Tl (masses 203 et 205) et en calculant la déviation associée aux isotopes du Pb.

L'analyse est automatique : une analyse consiste en 60 cycles de mesure. Elle dure environ 20 minutes et commence par la mesure de la "baseline" (bruit de fond) et du "peak center" (centrage du signal maximum sur la cage faraday). La séquence est organisée de telle façon à mesurer un standard de plomb (NBS 981) tous les 2 échantillons. Les concentrations des standards et des échantillons sont ajustées, tout comme celle du standard de Tl (rapport Pb/Tl d'environ 5, sinon entre 1 et 10). En fonction de la variation des mesures du standard, les corrections sont faites, soit par "standard bracketing", soit en corrigeant les valeurs par rapport à la moyenne des standards. La valeur de référence considérée pour le NBS 981 est celle mesurée par Todt *et al.* (1996) (206 Pb/ 204 Pb = 16,9356 ; 207 Pb/ 204 Pb = 15,4891 ; 208 Pb/ 204 Pb = 36,7006). L'erreur analytique est caclulée à partir de la reproductibilité des standards et s'étend entre 69 et 85 ppm (2 σ) pour ces sessions d'analyse.

3.4 Analyse du Sr au spectromètre de masse à thermo-ionisation

Les analyses isotopiques du Sr sont faites sur un spectromètre de masse à thermo-ionisation (Finnigan TRITON, Laboratoire Magmas et Volcans). Les échantillons sont déposés sur des filaments en Rhénium. Les filaments sont préalablement dégazés et les pieds de filaments sont réutilisés plusieurs fois. Les pieds de filaments sont poncés et les plaques nettoyées à la microbilleuse entre chaque utilisation. Les filaments sont préalablement chargés de 2 μ L d'activateur (Ta₂O₄/H₃PO₄) puis d'une microgoutte d'H₃PO₄. Les échantillons sont repris en HNO₃ 0,05N de telle sorte à charger 100 ng sur le filament en 1 μ L. Les mesures sont effectuées en simple filament.

La grande majorité des mesures sont faites manuellement. Le filament est chauffé lentement jusqu'à 2700 mA puis plus fort si le signal n'est pas suffisant (8 volts sur le ⁸⁸Sr). La méthode d'acquisition est lancée lorsque le signal est suffisant et compte 75 cycles (environ 45 minutes). Le logiciel effectue des corrections automatiques :

- l'interférence du Rb sur la masse 87 (les autres interférences possibles ont été éliminées par la chimie) ;
- le fractionnement de masse ayant lieu lors de l'évaporation des isotopes (normalisation du rapport de masse 86/88 à 0,1194 sur une loi exponentielle).

Des standards (NIST SRM 987) sont mesurés régulièrement (tous les jours ou 2 jours) pour s'assurer de la stabilité du signal. L'erreur analytique est estimée à 15 ppm (2σ). Les mesures sont ensuite corrigées en normalisant les données à la valeur de référence de NBS 987 = 0,710245.

3.5 Analyse du Nd au spectromètre de masse mutli-collecteur avec plasma à couplage inductif

Les isotopes du Nd sont mesurés sur le même spectromètre de masse à source plasma que celui utilisé pour mesurer les compositions isotopiques du Pb (MC-ICP-MS Neptune *Plus*, Laboratoire Magmas et Volcans). Les échantillons sont repris dans une solution d'HNO₃ 0,05N.

Comme pour le Pb, l'analyse est automatique : une analyse consiste en la mesure de 35 cycles (environ 14 minutes). Elle commence par la mesure de la "baseline" et du "peak center". La séquence est organisée de telle façon à mesurer un standard de néodyme (JNdi-1) tous les 2 échantillons. Les concentrations des standards et des échantillons sont ajustés. Les résultats sont normalisés à la valeur de référence du standard (Tanaka *et al.*, 2000). L'erreur analytique des diverses sessions s'échelonnent entre 17 ppm et 32 ppm (2σ).

Annexe C

Compositions des roches totales non publiées

Deux roches totales du Pichincha ont été analysées en fin de thèse et n'ont donc pas été publiées dans l'article présenté chapitre IV. Les concentrations en éléments traces ont été reestimées après les valeurs déjà publiées par Samaniego *et al.* (2010) et Schiano *et al.* (2010), la majorité des analyses sont identiques dans l'erreur de mesure (2σ) . Les compositions isotopiques en Pb ont été déterminées.

Echantillon	PICH 71	PICH 66D
Majeurs & traces	Samaniego et al. 2010	Schiano et al. 2010
Analyses de la thèse		
Li	10,2	14,8
Sc	19,4	10,9
Ti	3234	2847
V	156	123
Cr	134,7	57,1
Co	27,3	18,1
Ni	60,2	29,6
Cu	49,0	27,7
Zn	78,6	77,5
Rb	30,8	43,0
Sr	431	534
Y	12,6	8,9
Zr	88,6	81,8
Nb	2,70	3,12
Мо	1,35	2,34
In	0,04	0,03
Sn	0,57	0,58
Sb	0,19	0,22
Cs	0,64	1,20
Ba	607	749
La	9,2	15,2
Ce	18,2	29,4
Pr	2,51	3,64
Nd	10,4	14,0
Sm	2,36	2,78
Eu	0,77	0,81
Tb	0,35	0,31
Gd	2,41	2,37
Dy	2,21	1,73
Но	0,45	0,32
Er	1,30	0,82
Yb	1,26	0,76
Lu	0,19	0,11
Hf	2,38	2,35
Ta	0,17	0,20
W	0,31	0,45
Pb	4,50	5,95
Th	2,31	4,49
U	0,89	1,55
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	19,0106	19,043
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	15,5941	15,595
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	38,7567	38,833

Annexe D

Analyses des lames minces à la microsonde électronique

Cette annexe compile les données acquises par microsonde électronique sur des lames minces et épaisses du Pichincha et du Tungurahua. La matrice d'olivines séparées de T-MA-08 a également été analysée.

Plagioclases											
Echantillon	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
Pich 158 Z1 px1 bord pl	55,05	0,04	27,74	0,01	0,54	0,00	0,05	11,02	5,24	0,20	99,89
Pich 158 Z1 pl1 coeur	52,21	0,02	29,59	0,03	0,53	0,00	0,04	12,85	3,85	0,16	99,27
Pich 158 Z1 pl1 inter clair Pich 158 Z1 pl1 hord	53,66 54,74	0,00	27,82	0,00	0,55	0,00	0,06	11,56	4,05	0,45	100,15
Pich 158 Z2 pl2 imb amph	58.80	0,02	24,58	0,04	0,44	0,02	0.05	7.76	7.00	0,19	99.03
Pich 158 Z2 pl2 bord imb amph	58,12	0,00	25,94	0,03	0,40	0,00	0,03	8,53	6,62	0,36	100,02
Pich 158 Z3 pl3 coeur	51,50	0,00	30,02	0,00	0,39	0,01	0,02	13,54	4,00	0,17	99,66
Pich 158 Z3 pl3 nter1	52,11	0,00	29,89	0,00	0,35	0,00	0,02	13,09	4,02	0,18	99,67
Pich 158 Z3 pl3 nter2 Pich 158 Z3 pl3 nter2	56,72	0,00	26,74	0,00	0,29	0,01	0,02	9,61	6,07	0,27	99,73
Pich 158 Z3 pl3 nter4	58,20 58,57	0,00	20,83	0,00	0,22	0,00	0,01	9,90 8 53	5,75	0,27	99,23 100.11
Pich 158 Z3 pl3 nter5	58,07	0,04	26,06	0,00	0,38	0,06	0,04	8,87	6,38	0,34	100,25
Pich 158 Z3 pl3 nter6	57,58	0,00	26,33	0,00	0,31	0,00	0,05	8,95	6,30	0,28	99,81
Pich 158 Z3 pl4 coeur	54,87	0,01	28,18	0,01	0,21	0,00	0,00	11,12	5,43	0,23	100,06
Pich 158 Z3 pl4 inter1	56,07	0,03	26,14	0,00	0,23	0,00	0,04	9,27	6,07	0,32	98,15
Pich 158 Z3 pl4 inter2	58,66	0,00	25,18	0,00	0,27	0,01	0,02	7,94	6,98	0,29	99,35
Pich 158 Z3 pl4 inter3 Pich 158 Z3 pl4 inter4	58,64 57,59	0,03	25,67	0,00	0,28	0,00	0,00	8,07	6,83	0,33	99,87 100.06
Pich 158 Z3 pl4 inter5	59 57	0,02	20,33	0,02	0,25	0,00	0,02	7.65	6.85	0,27	99 71
Pich 158 Z3 pl4 inter6	60,05	0,02	24,88	0,00	0,33	0,00	0,03	7,57	7,00	0,46	100,32
Pich 158 Z3 pl4 bord	57,81	0,02	25,80	0,00	0,35	0,00	0,01	8,61	6,62	0,34	99,55
Pich 158 Z4 amph5 pl inlus	58,20	0,05	26,14	0,01	0,56	0,00	0,02	9,02	6,24	0,41	100,65
Pich 158 Z5 pl5 coeur	57,63	0,09	25,64	0,01	0,30	0,00	0,02	8,63	6,77	0,46	99,54
Pich 158 Z5 pl5 inter1	50,90	0,01	30,38	0,00	0,29	0,01	0,00	13,63	3,51	0,10	98,84
Pich 158 Z5 pl5 inter2 Pich 158 Z5 pl5 hord	58,64	0,03	25,59	0,03	0,19	0,00	0,03	8,25	6,58	0,40	99,73 100.11
Pich 158 Z6 amph7 pl inclus	56.22	0,00	25,09	0,00	0,28	0,02	0,00	8,89 8,85	6,64	0,32	98 19
T-MA-05 Z1 pl1 coeur	54,99	0,01	28,01	0,00	0,62	0,00	0,06	11,07	5,02	0,40	100,16
T-MA-05 Z1 pl1 Zresorb.	53,60	0,02	28,50	0,01	0,63	0,00	0,10	12,02	4,30	0,26	99,43
T-MA-05 Z1 pl1 srucroiss.	52,76	0,10	29,49	0,03	0,61	0,03	0,08	12,97	4,16	0,24	100,46
T-MA-05 Z1 pl1 bord	56,37	0,10	26,52	0,02	0,72	0,01	0,05	9,98	5,64	0,38	99,79
T-MA-05 Z3 px2 bord plagio 10um	52,02	0,00	29,22	0,00	0,51	0,00	0,06	13,25	4,16	0,18	99,40
T-MA-06 Z1 pl2 coeur	57,87	0,09	25,58	0,00	0,47	0,01	0,04	8,65	5,97	0,47	99,14 00.40
T MA 06 71 pl4 coeur	54,94 57.48	0,04	27,90	0,00	0,55	0,02	0,03	10,74 9.69	4,90	0,32	99,49 100 75
T-MA-06 Z1 pH cocul	57.67	0.03	26.58	0.03	0.40	0.03	0.03	9.34	6.04	0.46	100,75
T-MA-06 Z1 pl6 coeur	56,57	0,01	27,28	0,00	0,46	0,01	0,02	10,36	5,45	0,43	100,58
T-MA-06 Z1 pl6 coeur proche bord	57,99	0,09	25,86	0,01	0,67	0,00	0,13	8,96	5,60	0,54	99,85
T-MA-06 Z1 pl6 bord int	57,01	0,05	27,22	0,00	0,82	0,01	0,07	9,77	5,53	0,31	100,80
T-MA-06 Z1 pl6 bord ext	56,47	0,07	27,37	0,00	0,74	0,00	0,06	10,26	5,13	0,37	100,47
T-MA-06 Z1 pl/	53,41	0,05	28,63	0,00	0,66	0,02	0,06	12,09	4,51	0,24	99,47 00.53
1-MA-06 Z1 p1/ 0010 T-MA-06 Z1 p18 coeur	52,35	0.05	29,00	0.02	0,70	0.03	0,09	12,14	4,55	0,24	99,33 99 72
T-MA-06 Z1 pl8 coeur bis	52,92	0,07	29,13	0,02	0,73	0,02	0.07	12,00	4.09	0,20	99.69
T-MA-06 Z1 pl8 bord	55,06	0,09	27,88	0,00	0,66	0,00	0,12	10,94	4,89	0,31	99,95
T-MA-06 Z1 pl9 coeur	55,18	0,03	28,25	0,05	0,57	0,00	0,04	10,98	4,90	0,39	100,38
T-MA-06 Z1 pl9 bord	52,38	0,18	30,09	0,07	0,65	0,02	0,19	13,46	3,62	0,21	100,87
T-MA-07a Z3 pll coeur	54,07	0,05	28,98	0,01	0,45	0,03	0,06	11,97	4,69	0,19	100,50
$\frac{1-MA-0}{2} = \frac{25}{2} = \frac{11}{2} = \frac{11}$	47,90 54.09	0,04	32,42 28.65	0,01	0,65	0,00	0,05	10,41	2,24	0,06	99,79 99.85
T-MA-07a Z3 pl1 hitel2	55.70	0.07	20,03	0.02	0.74	0.05	0.07	10.57	5.13	0.37	100.13
T-MA-07a Z4 pl2 coeur alt Zsombre	51,49	0,03	30,01	0,00	0,58	0,00	0,07	13,54	3,55	0,16	99,43
T-MA-07a Z4 pl2 bord coeur alt	54,77	0,05	27,55	0,00	0,71	0,02	0,12	10,95	4,83	0,33	99,34
T-MA-07a Z4 pl2 bord1	52,75	0,08	29,12	0,01	0,62	0,03	0,09	13,15	4,13	0,18	100,16
T-MA-07a Z4 pl2 bord2	54,64	0,02	28,24	0,00	0,73	0,02	0,07	11,43	4,96	0,26	100,36
T-MA-07a Z4 pl3 coeur Zclaire	66,07	1,13	13,24	0,05	5,45	0,10	1,59	2,90	3,11	3,69	97,33
T-MA-07a Z4 pl5 coeur Zsoniore	51.46	0,09	28,29	0,05	0,05	0,00	0,08	11,85	4,85	0,27	100,20 99.97
T-MA-07a Z6 pl4 coeur	57.36	0.08	26.10	0.00	0.49	0.00	0.02	9.24	5.80	0.53	99.63
T-MA-07a Z6 pl4 bord	51,98	0,03	29,23	0,00	0,63	0,00	0,02	12,98	3,82	0,24	99,01
T-MA-07a Z6 pl4 bord ext	52,42	0,03	28,92	0,00	0,62	0,00	0,09	12,85	4,26	0,26	99,46
T-MA-07a Z6 pl4 bord inter	54,67	0,00	28,02	0,02	0,65	0,05	0,07	11,27	4,89	0,34	99,98
T-MA-07a Z8 pl5 coeur	56,02	0,08	26,66	0,00	0,55	0,01	0,06	9,87	5,55	0,59	99,39
T-MA-07a Z8 pl5 coeur2	55,70	0,10	27,25	0,01	0,54	0,03	0,06	10,30	5,24	0,38	99,62
T MA 07a Z8 pl5 zone rezsorb. 20um	53,66	0,12	27,51	0,02	1,07	0,04	0,27	12,00	3,8/	0,69	99,24
Pich79a pl1 coeur	55.23	0.01	29,08	0,00	0,02	0.02	0.02	10.53	5 32	0.20	99,38
Pich79a pl1 int	55,98	0,04	26,89	0,00	0,49	0,00	0,04	10,03	5,56	0,22	99,25
Pich79a pl1 bord	57,80	0,02	25,97	0,00	0,35	0,01	0,04	8,58	6,41	0,35	99,54
Pich79a pl Z3 cœur	56,72	0,04	26,88	0,00	0,23	0,00	0,01	9,58	5,79	0,35	99,61
Pich79a pl Z3 bordure	52,68	0,04	29,48	0,02	0,51	0,00	0,07	12,73	4,17	0,09	99,80
Pich79a pl Z3 resorbtion	52,06	0,02	30,06	0,01	0,45	0,00	0,02	13,46	3,83	0,19	100,09
Pich/9a pl2 Z3 cœur Bich70a pl2 Z3 cœur	57,70	0,05	26,66	0,00	0,25	0,02	0,01	8,90	6,20	0,25	100,04
T-PS-3G pl Z1	50.92	0,02	23,78	0,00	0,30	0.00	0.11	12 47	4 19	0,38	96.54
T-PS-3G pl Z6 cœur	54.88	0.03	28,25	0.01	0,51	0.00	0.05	11.16	4.71	0.32	99,99
T-PS-3G pl Z6 bord	52,77	0,02	29,32	0,01	0,63	0,00	0,04	12,20	4,19	0,26	99,43
T-PS-3G pl Z3	56,56	0,03	26,85	0,01	0,36	0,00	0,05	9,80	5,78	0,36	99,80

					Pyroxè	nes						
Pich 188 Z1 pic lopx bord 53.25 0.17 0.79 0.44 1.90 24.36 0.82 0.02 0.03 0.01 99.87 Pich 188 Z1 pic Zecur1 51.46 0.10 1.88 0.07 0.50 0.34 19.84 0.03 0.01 99.89 Pich 188 Z1 pic Zecur2 53.26 0.07 0.50 0.087 24.41 0.03 0.00 100.61 Pich 188 Z1 pic Zecur2 54.02 0.11 0.40 0.40 20.87 24.41 0.01 100.99 Pich 188 Z1 pic Jeccur 54.02 0.17 1.48 0.16 0.16 0.32 2.76 0.88 0.00 100.22 Pich 188 Z1 pic Jeccur 54.32 0.16 0.82 0.10 1.19 23.63 1.46 0.00 10.02 Pich 188 Z1 pic Jeccur 55.38 0.22 1.66 0.22 1.47 0.22 2.567 1.48 0.40 10.01 Pich 188 Z1 pic Jecur 55.36 0.22 1.66 0.23 0.	Echantillon	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K_2O	Total
Pich 188 Z1 pri ops bord 53.23 0,16 0,70 0,03 20,27 0,98 23,61 0,03 0,01 99,89 Pich 188 Z1 pr2 cocur1 51,46 0,10 1,88 0,00 99,80 Pich 188 Z1 pr2 cocur1 54,50 0,08 0,53 0,00 99,80 0,87 23,30 0,01 0,00 99,80 Pich 188 Z1 pr2 cocur1 54,50 0,08 0,53 0,00 100,29 0,88 23,76 0,88 0,00 0,00 100,00 Pich 188 Z1 pr3 bord 55,48 0,08 0,54 0,00 1,01 1,01 23,63 0,56 0,00 0,00 1,01 1,44 0,46 0,22 3,18 1,86 0,00 1,01 1,44 0,41 1,53 0,26 0,10 1,00,04 T-MA.406 Z1 pr3 bord 55,30 0,22 1,64 0,04 0,03 0,00 99,89 7 1,44 0,41 1,46 0,66 0,37 0,32 2,56 1,51 <t< td=""><td>Pich 158 Z1 px1 opx coeur</td><td>53,56</td><td>0,17</td><td>0,79</td><td>0,04</td><td>19,93</td><td>1,05</td><td>24,36</td><td>0,65</td><td>0,02</td><td>0,03</td><td>100,61</td></t<>	Pich 158 Z1 px1 opx coeur	53,56	0,17	0,79	0,04	19,93	1,05	24,36	0,65	0,02	0,03	100,61
Pich 188 Z1 pi2 coeur1 51,46 0,10 1.88 0.09 25.66 0.34 19,84 0.03 0.00 99,84 Pich 188 Z1 pi2 coeur1 53.26 0.07 0.50 0.07 2.08 0.87 24.41 0.01 0.00 100.01 Pich 188 Z1 pi2 coeur1 54.02 0.01 0.04 0.04 20.42 2.42 0.03 0.00 100.02 Pich 188 Z1 pi2 coeur1 54.02 0.07 1.48 0.04 10.00 100.02 Pich 188 Z1 pi2 docur 55.3 0.02 1.04 0.02 2.567 1.48 0.00 10.02 Pich 188 Z1 pi2 docur 55.30 0.22 1.66 0.02 1.047 0.22 3.1.8 1.85 0.00 0.00 10.01 T-MA 06 Z1 pi4 imer 2 53.3 0.22 1.66 0.02 1.16 0.02 2.567 1.46 0.03 0.00 90.59 1.74A 06 Z1 pi4 imer 3 53.63 0.22 1.56 0.02 1.68 0.00 10.0<	Pich 158 Z1 px1 opx bord	53,23	0,16	0,70	0,03	20,27	0,98	23,61	0,84	0,03	0,01	99,87
Pich 188 21 pi2 coeur2 53,26 0.07 0.08 0.87 23,39 0.86 0.03 0.00 99,84 Pich 188 21 pi2 bord 54,50 0.08 0.53 0.00 100,91 0.00 100,01 Pich 188 23 pi3 cocur 54,68 0.18 2.01 0.00 102,72 0.94 2.88 0.03 0.00 100,00 Pich 188 23 pi3 cocur 54,68 0.18 2.01 0.00 1.97 2.044 1.88 0.00 0.00 100,02 Pich 188 23 pi3 cocur 53,64 0.08 0.54 0.00 1.01 1.14 0.01 1.01 2.363 0.56 0.00 1.00 10.04 T-MA.466 21 pi3 hord 55,30 0.22 1.64 0.04 1.00 9.05 1.02 1.46 0.06 0.03 99.87 T-MA.466 21 pi4 inter 3 53,63 0.28 1.21 0.01 1.04 0.47 2.513 1.46 0.06 0.03 90.09 90.65 1.22.81	Pich 158 Z1 px2 coeur1	51,46	0,10	1,88	0,09	25,66	0,34	19,84	0,31	0,00	0,01	99,69
Pich 188 Z1 poZ bord 54,02 0,08 0,53 0,00 19,39 0,87 24,41 0,00 100,61 Pich 188 Z3 px3 bord 54,02 0,01 0,040 0,04 20,89 0,88 23,76 0,88 0,83 0,00 100,09 Pich 188 Z5 px6 bord 53,44 0,07 1,48 0,161 0,52 26,53 1,46 0,04 0,00 100,02 Pich 188 Z5 px6 bord 53,64 0,08 0,54 0,00 1,19 23,63 0,56 0,00 0,00 100,04 TMA-067 L1 pv3 bord 55,30 0,22 1,66 0,52 1,22 4,50 8,07 1,86 2,53 9,265 TMA-067 L1 pv4 inter 2 53,30 0,28 1,21 0,01 17,04 0,47 2,541 1,46 0,06 0,065 9,598 TMA-067 L1 pv4 inter 2 53,30 0,28 1,21 0,01 1,043 0,01 1,01,93 TMA-078 L1 pv4 bord 53,30 0,28 1,21	Pich 158 Z1 px2 coeur2	53,26	0,07	0,50	0,07	20,80	0,87	23,39	0,86	0,03	0,00	99,84
Pich 188 23 px3 soeur 54,02 0,11 0,40 0,04 20,89 0,28 23,76 0,88 0,03 0,00 100,99 Pich 158 25 px4 secur 54,68 0,08 0,54 0,00 10,64 1,01 1,22 26,35 1,46 0,00 10,022 Pich 188 25 px4 bord 53,64 0,08 0,54 0,00 1,047 0,22 1,14 0,00 10,044 T-MA-062 I px3 bord 55,30 0,22 1,66 0,02 11,14 1,14 0,04 0,03 0,09 98,57 T-MA-062 I px4 inter 3 53,63 0,28 1,21 0,01 17,04 0,47 25,11 1,46 0,06 0,03 98,57 T-MA-062 I px4 inter 3 53,63 0,25 1,27 0,065 17,37 0,43 2,11 1,46 0,06 0,00 10,01 1,047 2,41 1,49 0,02 0,06 10,01 1,047 1,44 0,00 1,00 0,00 1,01 1,00	Pich 158 Z1 px2 bord	54,50	0,08	0,53	0,00	19,39	0,87	24,41	0,81	0,01	0,00	100,61
Pich 188 23 pA bord 54,68 0,18 2,01 0,00 19,72 0,94 20,42 1,28 0,50 0,26 100,00 Pich 188 25 px4 hord 53,64 0,08 0,54 0,00 1,19 23,63 1,46 0,46 0,00 100,02 101,14 T-MA-06 21 px3 hord 55,30 0,12 1,66 0,02 1,497 0,22 4,50 8,07 1,55 0,26 0,01 100,04 T-MA-06 21 px4 hord 1 58,37 1,01 9,33 0,01 6,55 0,22 4,50 8,07 1,86 2,33 9,03 1,86 2,31 1,49 0,02 0,99,87 T-MA-06 21 px4 inter 3 53,03 0,28 1,21 0,01 17,71 0,43 2,32 1,46 0,00 0,00 100,55 T-MA-07 23 px1 iord int 52,78 0,22 1,06 0,11 1,54 0,00 0,00 100,13 T-MA-072 2,93 1,68 0,01 0,00 10,01 10,14	Pich 158 Z3 px3 coeur	54,02	0,11	0,40	0,04	20,89	0,88	23,76	0,88	0,03	0,00	100,99
Pich IS 82 pp 4 bord 54,32 0.07 1.48 0.16 16.10 0.22 23.53 1.46 0.04 0.00 100.24 T-MA-06 Z1 pa3 56,38 0.16 0.85 0.29 10.47 0.22 31.18 1.58 0.00 0.00 100.44 T-MA-06 Z1 pa3 bord 55,30 0.22 1.66 0.02 11.47 0.22 31.53 0.26 0.10 100.04 T-MA-06 Z1 pa4 inter 3 53.63 0.28 1.21 0.01 17.47 0.42 1.46 0.03 90.99.87 T-MA-06 Z1 pa4 inter 3 53.63 0.28 1.21 0.01 17.47 0.44 2.20 1.90 0.05 0.00 100.18 T-MA-07 Z3 px1 bord int 53.40 0.39 1.11 0.00 2.067 0.46 23.20 1.90 0.05 0.00 100.18 T-MA-07 Z4 px1 bord int 53.78 0.22 1.66 0.11 13.54 0.30 1.11 0.00 2.067 0.45 2	Pich 158 Z3 px3 bord	54,68	0,18	2,01	0,00	19,72	0,94	20,42	1,28	0,50	0,26	100,00
Pich 188 Z5 px4 bord 53,64 0.08 0.04 1.00 1.19 23,83 0.56 0.00 0.00 100,64 T-MA-06 Z1 px3 bord 55,30 0.22 1.66 0.02 14,97 0.22 31,18 1.58 0.00 0.00 100,14 T-MA-06 Z1 px4 inter 2 53,33 0.24 1.64 0.05 0.22 4,50 8,07 1.86 0.00 0.00 99,59 T-MA-06 Z1 px4 inter 2 53,80 0.25 1.27 0.05 17,37 0.43 25,13 1.49 0.02 0.06 99,59 T-MA-07a Z3 px1 inter1 52,80 0.25 1.27 0.05 17,37 0.43 25,13 1.49 0.02 0.06 99,88 T-MA-07a Z3 px1 inter1 52,80 0.33 1.19 0.01 20,47 0.54 23,02 1.18 0.00 0.00 100,11 T-MA-07a Z4 px2 opx bord int 53,78 0.22 1.06 0.11 13,54 0.20 0.03 1.06	Pich 158 Z5 px4 coeur	54,32	0,07	1,48	0,16	16,01	0,32	26,35	1,46	0,04	0,00	100,22
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Pich 158 Z5 px4 bord	53,64	0,08	0,54	0,00	21,00	1,19	23,63	0,56	0,00	0,00	100,64
T-MA.06 Z1 pxl bord 55,30 0.62 1.66 0.02 1.47 0.22 2.567 1.55 0.26 0.10 100.04 T-MA.06 Z1 pxl inter 2 53,93 0.24 1.44 0.04 15,16 0.36 0.07 1.46 0.06 0.03 99,59 T-MA.06 Z1 pxl inter 2 53,80 0.25 1.27 0.05 17.37 0.43 25,13 1.49 0.02 0.06 99,89 T-MA.07a Z3 pxl interu 53,80 0.25 1.27 0.05 1.737 0.43 23,01 1.90 0.05 0.00 100.16 T-MA.07a Z3 pxl interu 53,83 0.31 1.18 0.00 20,67 0.46 23,02 1,85 0.07 0.00 100,15 T-MA.07a Z4 pxl copx cocur 52,76 0.30 1,11 0.00 20,71 0.45 23,24 1,88 0.00 100,01 100,13 T-MA.07a Z4 pxl copx bord ext 52,57 0.26 0.39 1,26 0.01 1,36 0.48 <td>T-MA-06 Z1 px3</td> <td>56,38</td> <td>0,16</td> <td>0,85</td> <td>0,29</td> <td>10,47</td> <td>0,22</td> <td>31,18</td> <td>1,58</td> <td>0,00</td> <td>0,02</td> <td>101,14</td>	T-MA-06 Z1 px3	56,38	0,16	0,85	0,29	10,47	0,22	31,18	1,58	0,00	0,02	101,14
T-MA-06 Z1 px4 inter 2 58,57 1,01 9,33 0,01 6,55 0,22 4,50 8,07 1,86 2,33 92,65 T-MA-06 Z1 px4 inter 3 53,63 0,28 1,21 0,01 17,04 0,47 25,41 1,46 0,06 0,03 99,87 T-MA-06 Z1 px4 inter 3 53,80 0,25 1,27 0,05 1,03 1,49 0,02 0,06 99,88 T-MA-06 Z1 px4 inter 1 52,98 0,43 1,19 0,01 20,67 0,46 23,00 1,85 0,00 0,00 100,01 T-MA-07a Z3 px1 brot art 53,83 0,31 1,16 0,00 20,71 0,45 22,80 1,79 0,80 0,03 10,013 T-MA-07a Z4 px2 opx bord int 53,84 0,27 1,20 0,44 17,88 0,48 1,87 0,02 0,03 9,041 T-MA-07a Z4 px2 opx bord int 53,84 0,27 1,20 0,44 1,78 0,48 1,87 0,02 0,03 10,01 <td>T-MA-06 Z1 px3 bord</td> <td>55,30</td> <td>0,22</td> <td>1,66</td> <td>0,02</td> <td>14,97</td> <td>0,29</td> <td>25,67</td> <td>1,55</td> <td>0,26</td> <td>0,10</td> <td>100,04</td>	T-MA-06 Z1 px3 bord	55,30	0,22	1,66	0,02	14,97	0,29	25,67	1,55	0,26	0,10	100,04
T-MA-06 Z1 px4 inter 2 53,93 0.24 1,44 0.04 15,16 0.36 0.37 1,46 0.00 99,59 T-MA-06 Z1 px4 inter 3 53,60 0.25 1.27 0.05 17,37 0.43 25,13 1.49 0.02 0.06 99,89 T-MA-07a Z3 px1 inter1 52,98 0.43 1.19 0.00 20,67 0,46 23,20 1,90 0.00 100,18 T-MA-07a Z3 px1 brot int 55,78 0,22 1,06 0,11 13,54 0,30 1,68 0,01 1,37 0,43 1,58 0,00 0,00 100,13 T-MA-07a Z4 px2 opx oceur 52,76 0,30 1,11 0,00 20,71 0,45 22,80 1,79 0,08 0,03 100,03 T-MA-07a Z4 px2 opx oceur 52,76 0,30 1,20 0,04 17,84 0,48 25,22 1,76 0,01 0,02 100,74 T-MA-07a Z4 px2 opx oceur 52,57 0,26 0,39 1,00 1,316 0,30 </td <td>T-MA-06 Z1 px4 bord 1</td> <td>58,57</td> <td>1,01</td> <td>9,33</td> <td>0,01</td> <td>6,55</td> <td>0,22</td> <td>4,50</td> <td>8,07</td> <td>1,86</td> <td>2,53</td> <td>92,65</td>	T-MA-06 Z1 px4 bord 1	58,57	1,01	9,33	0,01	6,55	0,22	4,50	8,07	1,86	2,53	92,65
T-MA-06 21 px4 inter 3 53,63 0.28 1,21 0,01 17,04 0,47 25,41 1,46 0,06 0,03 99,59 T-MA-06 21 px4 inter 1 53,40 0,39 1,11 0,00 20,67 0,46 23,20 1,90 0,05 0,00 100,11 T-MA-07a 23 px1 inter1 52,98 0,43 1,19 0,01 20,47 0,54 23,02 1,85 0,07 0,00 100,11 T-MA-07a 23 px1 bord ext 53,83 0,31 1,68 0,04 1,667 0,37 25,93 1,68 0,01 100,03 T-MA-07a 24 px2 opx cocur 52,76 0,30 1,11 0,00 20,71 0,45 22,80 1,79 0,02 100,03 100,03 T-MA-07a 24 px2 opx bord ext 52,57 0,26 0,39 1,26 0,01 20,65 0,46 23,21 1,72 0,04 0,00 100,66 T-MA-07a 25 px4 opx cocur 53,52 0,39 1,26 0,01 20,65 0,48 <t< td=""><td>T-MA-06 Z1 px4 inter 2</td><td>53,93</td><td>0,24</td><td>1,44</td><td>0,04</td><td>15,16</td><td>0,36</td><td>27,20</td><td>1,46</td><td>0,03</td><td>0,00</td><td>99,87</td></t<>	T-MA-06 Z1 px4 inter 2	53,93	0,24	1,44	0,04	15,16	0,36	27,20	1,46	0,03	0,00	99,87
T-MA-06 Z1 px4 bord 2 53,80 0.25 1,27 0.05 17,37 0.43 25,13 1.49 0.02 0.06 99,88 T-MA-07a Z3 px1 bord int 52,98 0.43 1,11 0.00 20,67 0.46 23,02 1,85 0,07 0,00 100,18 T-MA-07a Z3 px1 bord int 55,78 0,22 1,06 0,11 13,54 0,30 28,51 1,58 0,00 100,11 T-MA-07a Z4 px2 px coccur 52,76 0,30 1,11 0,00 20,71 0,45 22,80 1,79 0,08 0,03 100,03 T-MA-07a Z4 px2 px bord ext 52,57 0,26 1,36 0,01 19,39 0,66 23,24 1,87 0,02 0,03 190,04 T-MA-07a Z5 px3 px bord ext 52,57 0,26 1,36 0,01 10,35 0,42 23,43 1,47 0,02 0,00 100,66 T-MA-07a Z5 px4 px bord box 54,61 0,20 1,48 0,30 27,38 1,44 0,03	T-MA-06 Z1 px4 inter 3	53,63	0,28	1,21	0,01	17,04	0,47	25,41	1,46	0,06	0,03	99,59
T-MA-07a Z px l incert 53,40 0.39 1,11 0.00 20,67 0.46 23,20 1,90 0.05 0,00 101,18 T-MA-07a Z3 px l bord int 55,78 0.22 1,06 0,11 13,54 0,30 28,51 1,58 0,00 000,153 T-MA-07a Z4 px 2 opx coeur 52,76 0,30 1,11 0,00 20,71 0,45 22,80 1,79 0,01 0,03 190,03 T-MA-07a Z4 px 2 opx bord int 53,84 0,27 1,20 0,04 17,88 0,48 2,22 1,76 0,01 0,03 190,03 T-MA-07a Z4 px 2 opx bord ext 52,57 0,26 1,36 0,01 19,39 0,66 23,21 1,72 0,05 0,06 100,76 T-MA-07a Z5 px3 occur opx 53,52 0,39 1,45 0,02 14,83 0,30 27,38 1,49 0,00 100,66 T-MA-07a Z5 px4 opx cocur 54,60 0,20 0,93 1,67 0,38 24,10 1,03 0,04 <td>T-MA-06 Z1 px4 bord 2</td> <td>53,80</td> <td>0,25</td> <td>1,27</td> <td>0,05</td> <td>17,37</td> <td>0,43</td> <td>25,13</td> <td>1,49</td> <td>0,02</td> <td>0,06</td> <td>99,88</td>	T-MA-06 Z1 px4 bord 2	53,80	0,25	1,27	0,05	17,37	0,43	25,13	1,49	0,02	0,06	99,88
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	T-MA-07a Z3 px1 coeur	53,40	0,39	1,11	0,00	20,67	0,46	23,20	1,90	0,05	0,00	101,18
T-MA-07a Z5 pxl bord int 55,78 0.22 1.06 0.11 13,54 0.02 25,51 1.58 0.00 0.00 101,11 T-MA-07a Z4 px2 px bord ext 52,76 0.30 1.11 0.00 20,71 0.45 22,80 1.79 0.08 0.03 100,03 T-MA-07a Z4 px2 px bord ext 52,57 0.26 1.36 0.01 19,39 0.66 23,24 1.87 0.02 0.03 19,41 T-MA-07a Z4 px2 px bord ext 52,57 0.26 0.01 20,65 0.46 23,24 1.87 0.02 0.03 19,41 T-MA-07a Z5 px3 courup 53,52 0.39 1,26 0.01 19,35 0.42 24,46 1,69 0.05 0.04 100,56 T-MA-07a Z5 px4 px couru 54,60 0,20 0.03 18,75 0.42 24,36 1,69 0.04 0.00 100,65 T-MA-07a Z6 px4 px bord bas 54,60 0,20 0.03 10,74 0.38 24,109 1,79 0.05	T-MA-07a Z3 px1 inter1	52,98	0,43	1,19	0,01	20,47	0,54	23,02	1,85	0,07	0,00	100,56
T-MA-07a Z3 px l bord ext 53,83 0,31 1,68 0,04 16,67 0,77 25,93 1,68 0,01 100,03 T-MA-07a Z4 px2 opx bord int 53,84 0,27 1,20 0,04 17,88 0,48 25,22 1,76 0,01 0,02 100,03 T-MA-07a Z4 px2 opx bord ext 52,57 0,26 1,36 0,01 10,95 0,46 23,24 1,87 0,02 0,03 99,41 T-MA-07a Z5 px3 oceur opx 53,52 0,39 1,30 0,03 18,75 0,42 24,36 1,69 0,05 0,04 0,00 100,66 T-MA-07a Z5 px3 oceur opx 54,60 0,20 0,93 0,09 16,58 0,38 24,19 0,04 0,00 100,66 T-PS-3G px Z2 52,76 0,40 1,41 0,02 18,74 0,38 24,09 1,79 0,08 0,00 100,01 100,27 T-PS-3G px Z5 ceur 53,18 0,09 0,64 0,122 0,21 0,51 24,15 1,02 0,02 0,00 100,02 T-MA-05 Z1 px 1 oceur	T-MA-07a Z3 px1 bord int	55,78	0,22	1,06	0,11	13,54	0,30	28,51	1,58	0,00	0,00	101,11
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	T-MA-07a Z3 px1 bord ext	53,83	0,31	1,68	0,04	16,67	0,37	25,93	1,68	0,01	0,01	100,53
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	T-MA-07a Z4 px2 opx coeur	52,76	0,30	1,11	0,00	20,71	0,45	22,80	1,79	0,08	0,03	100,03
T-MA-07a Z4 px2 opx bord ext 52,57 0,26 1,36 0,01 19,39 0,66 23,24 1,87 0,02 0,03 99,41 T-MA-07a Z4 px2 opx doceur 53,52 0,39 1,26 0,01 20,65 0,46 23,21 1,72 0,05 0,06 100,76 T-MA-07a Z6 px4 opx coeur 54,71 0,23 1,65 0,02 14,83 0,30 27,38 1,49 0,04 0,00 100,66 T-MA-07a Z6 px4 opx bord bas 54,60 0,20 0,93 0,09 16,58 0,38 24,19 1,79 0,05 0,00 100,67 T-PS-3G epx Z5 corur 53,18 0,09 0,64 0,01 22,08 0,87 24,15 1,02 0,02 0,00 100,97 T-MA-05 Z1 px1 bord 51,39 0,71 1,58 0,00 10,28 0,34 15,13 19,26 0,27 0,01 9,980 T-MA-05 Z3 px2 bord 51,39 0,77 3,08 0,00 9,60 0,27 14,50 0,212 0,42 0,02 99,55 T-MA-05 Z3 px2 bord2	T-MA-07a Z4 px2 opx bord int	53,84	0,27	1,20	0,04	17,88	0,48	25,22	1,76	0,01	0,02	100,74
T-MA-07a Z4 ps2 opx d coeur 52,96 0,39 1,26 0,01 20,65 0,46 23,21 1,72 0,05 0,06 100,76 T-MA-07a Z6 px4 opx coeur 54,71 0,23 1,65 0,02 14,83 0,30 27,38 1,49 0,04 0,00 100,66 T-MA-07a Z6 px4 opx coeur 54,70 0,20 0,93 0,09 16,58 0,38 24,01 1,44 0,03 0,03 0,03 100,44 T-PS-3G px Z2 52,76 0,40 1,41 0,02 18,74 0,38 24,01 1,40 0,00 100,27 T-PS-3G px Z5 cocur 53,18 0,09 0,64 0,01 22,08 0,87 22,61 0,80 0,00 0,00 100,27 T-MA-05 Z1 px1 coour 52,19 0,70 1,58 0,00 1,028 0,34 14,13 19,26 0,27 0,01 9,957 T-MA-05 Z3 px2 coeur 50,79 0,77 3,08 0,00 9,033 14,92 19,69 0,36 0,02 99,55 T-MA-05 Z3 px2 coeur 50,79 0,77	T-MA-07a Z4 px2 opx bord ext	52,57	0,26	1,36	0,01	19,39	0,66	23,24	1,87	0,02	0,03	99,41
T-MA-07a Z5 px3 cocur opx 53,52 0,39 1,30 0,03 18,75 0,42 24,36 1,69 0,05 0,04 100,56 T-MA-07a Z6 px4 opx bord bas 54,71 0,23 1,65 0,02 14,83 0,30 27,38 1,44 0,03 0,00 100,66 T-MA-07a Z6 px4 opx bord bas 54,60 0,20 0,93 0,00 16,58 0,38 26,15 1,44 0,03 0,00 100,44 T-PS-3G epx Z5 cocur 53,18 0,09 0,64 0,01 22,08 0,87 22,61 0,80 0,00 0,00 100,27 T-MA-05 Z1 px1 cocur 52,19 0,50 1,58 0,00 10,28 0,34 15,13 19,26 0,27 0,01 99,57 T-MA-05 Z3 px2 cocur 50,79 0,71 2,63 0,02 9,73 1,432 19,69 0,36 0,02 99,85 T-MA-05 Z3 px2 bord 51,05 0,72 3,39 0,02 9,20 0,29 15,27 20,32 0,25 0,02 100,52 T-MA-06 Z1 px5 bord2 50,50 <td< td=""><td>T-MA-07a Z4 px2 opx d coeur</td><td>52,96</td><td>0,39</td><td>1,26</td><td>0,01</td><td>20,65</td><td>0,46</td><td>23,21</td><td>1,72</td><td>0,05</td><td>0,06</td><td>100,76</td></td<>	T-MA-07a Z4 px2 opx d coeur	52,96	0,39	1,26	0,01	20,65	0,46	23,21	1,72	0,05	0,06	100,76
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	T-MA-07a Z5 px3 coeur opx	53,52	0,39	1,30	0,03	18,75	0,42	24,36	1,69	0,05	0,04	100,56
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	T-MA-07a Z6 px4 opx coeur	54,71	0,23	1,65	0,02	14,83	0,30	27,38	1,49	0,04	0,00	100,66
1-PS-3G px Z2 52,76 0,40 1,41 0,02 18,74 0,38 24,09 1,79 0,05 0,00 99,64 1-PS-3G px Z5 cœur 53,18 0,09 0,64 0,01 22,08 0,87 22,61 0,80 0,00 0,00 100,27 T-PS-3G px Z5 bord 53,85 0,15 0,76 0,00 20,54 0,51 24,15 1,02 0,02 0,00 100,29 T-MA-05 Z1 px1 coeur 51,39 0,71 2,63 0,02 9,73 0,33 14,92 19,69 0,36 0,02 99,80 T-MA-05 Z3 px2 bord 51,05 0,77 3,08 0,00 9,60 15,17 0,51 2,59 0,22 14,50 20,12 0,42 0,02 99,55 T-MA-05 Z3 px2 bord2 50,50 0,65 3,98 0,55 6,21 0,21 15,18 21,90 0,33 0,01 100,02 T-MA-06 Z1 px px1 bord 52,50 0,47 1,72 0,02 9,51 0,30 15,16 20,71 0,39 0,00 100,02 T-MA-06	T-MA-07a Z6 px4 opx bord bas	54,60	0,20	0,93	0,09	16,58	0,38	26,15	1,44	0,03	0,03	100,44
T-PS-3G cpx Z5 ceur 53,18 0.09 0.64 0,01 22,208 0.87 22,61 0,80 0,00 0,00 100,27 T-PS-3G cpx Z5 bord 53,85 0,15 0,76 0,00 10,28 0,51 24,15 1,02 0,02 0,00 100,29 T-MA-05 Z1 pxl loceur 51,39 0,71 2,63 0,02 9,73 0,33 14,92 19,69 0,36 0,02 99,85 T-MA-05 Z3 px2 coeur 51,05 0,72 3,39 0,02 9,20 0,29 15,27 20,32 0,22 90,55 0,02 99,55 T-MA-05 Z1 pxl loceur 52,17 0,51 2,59 0,28 7,59 0,15 16,40 20,05 0,28 0,01 100,02 T-MA-06 Z1 cpx pxl bord 52,56 0,43 1,44 0,00 9,20 0,31 15,16 20,71 0,33 0,01 100,02 T-MA-06 Z1 cpx pxl bord + 52,56 0,47 1,72 0,02 9,51 0,30 15,16 20,71 0,39 0,00 100,78 T-MA-06 Z1 pxk aceur 1	T-PS-3G px Z2	52,76	0,40	1,41	0,02	18,74	0,38	24,09	1,79	0,05	0,00	99,64
T-PS-3G cpx Z5 bord 53,85 0,15 0,76 0,00 20,54 0,51 24,15 1,02 0,02 0,00 100,99 T-MA-05 Z1 px1 loceur 52,19 0,50 1,58 0,00 10,28 0,34 15,13 19,26 0,27 0,01 99,57 T-MA-05 Z1 px1 bord 51,39 0,71 3,08 0,00 9,60 0,27 14,50 20,12 0,42 0,02 99,55 T-MA-05 Z3 px2 bord 51,05 0,72 3,39 0,02 9,20 0,29 15,18 21,90 0,35 0,02 99,55 T-MA-05 Z3 px2 bord 50,50 0,65 3,98 0,55 6,21 0,21 15,18 21,90 0,35 0,02 99,55 T-MA-06 Z1 cpx px1 bord 52,56 0,43 1,44 0,00 9,20 0,31 15,16 20,71 0,39 0,00 100,02 T-MA-06 Z1 cpx px1 bord 52,50 0,47 1,72 0,02 9,51 0,30 15,16 20,71 0,39 0,00 100,73 T-MA-06 Z1 px4 cceur 1 52,50	T-PS-3G cpx Z5 cœur	53,18	0,09	0,64	0,01	22,08	0,87	22,61	0,80	0,00	0,00	100,27
1-MA-05 Z1 px1 cceur 52,19 0,00 1,58 0,00 10,28 0,34 15,13 19,26 0,27 0,01 99,57 T-MA-05 Z1 px1 bord 51,39 0,71 2,63 0,02 9,73 0,33 14,92 19,69 0,36 0,02 99,57 T-MA-05 Z3 px2 cocur 50,79 0,77 3,08 0,00 9,60 0,27 14,50 20,12 0,42 0,02 99,55 T-MA-05 Z3 px2 bord2 50,50 0,65 3,98 0,55 6,21 0,21 15,18 21,90 0,35 0,02 99,55 T-MA-06 Z1 cpx px1 cocur 52,17 0,51 2,56 0,43 1,44 0,00 9,20 0,31 15,16 20,05 0,33 0,01 100,02 T-MA-06 Z1 cpx px1 bord + 52,56 0,43 1,44 0,00 9,20 0,31 15,16 20,71 0,39 0,00 100,78 T-MA-06 Z1 px4 ccur 1 52,01 0,67 1,92 0,01 11,01 0,27 14,93 19,97 0,41 0,00 100,30 T-MA-06	T-PS-3G cpx Z5 bord	53,85	0,15	0,76	0,00	20,54	0,51	24,15	1,02	0,02	0,00	100,99
1-MA-05 Z1 px1 bord 51,39 0,71 2,63 0,02 9,73 0,33 14,92 19,69 0,56 0,02 99,80 T-MA-05 Z3 px2 coeur 50,79 0,77 3,38 0,02 9,20 0,27 14,50 20,12 0,42 0,02 99,55 T-MA-05 Z3 px2 bord 51,05 0,72 3,39 0,02 9,20 0,29 15,27 20,32 0,22 0,02 99,55 T-MA-06 Z1 px px1 coeur 52,17 0,51 2,59 0,28 7,59 0,15 16,40 20,05 0,28 0,01 100,02 T-MA-06 Z1 px px1 bord 52,56 0,47 1,72 0,02 9,51 0,30 15,16 20,71 0,39 0,00 100,78 T-MA-06 Z1 px px1 bord + 52,50 0,47 1,72 0,02 9,51 0,30 15,16 20,71 0,39 0,00 100,78 T-MA-06 Z1 px4 coeur 1 52,01 0,67 1,92 0,01 11,01 0,27 14,93 19,07 0,41 0,00 100,30 T-MA-06 Z1 px4 coeur 2 51,80	T-MA-05 Z1 px1 coeur	52,19	0,50	1,58	0,00	10,28	0,34	15,13	19,26	0,27	0,01	99,57
1-MA-05 Z3 px2 coeur 50,79 0,77 3,08 0,00 9,00 0,27 14,50 20,12 0,42 0,02 99,55 T-MA-05 Z3 px2 bord 51,05 0,72 3,39 0,02 9,20 0,29 15,27 20,32 0,25 0,02 100,52 T-MA-05 Z3 px2 bord2 50,50 0,65 3,98 0,55 6,21 0,21 15,18 21,90 0,35 0,02 99,55 T-MA-06 Z1 cpx px1 bord 52,56 0,43 1,44 0,00 9,20 0,31 15,16 20,71 0,33 0,01 100,02 T-MA-06 Z1 cpx px1 bord + 52,50 0,47 1,72 0,02 9,51 0,30 15,16 20,71 0,39 0,00 100,78 T-MA-06 Z1 px4 cœur 1 52,01 0,67 1,92 0,01 11,01 0,27 14,93 19,07 0,41 0,00 100,39 T-MA-06 Z1 px4 cœur 2 51,80 0,65 1,95 0,00 11,19 0,29 14,56 19,43 0,39 0,02 100,27 T-MA-06 Z1 px4 inter 1 51,64 <td>1-MA-05 Z1 px1 bord</td> <td>51,39</td> <td>0,71</td> <td>2,63</td> <td>0,02</td> <td>9,73</td> <td>0,33</td> <td>14,92</td> <td>19,69</td> <td>0,36</td> <td>0,02</td> <td>99,80</td>	1-MA-05 Z1 px1 bord	51,39	0,71	2,63	0,02	9,73	0,33	14,92	19,69	0,36	0,02	99,80
T-MA-05 Z3 px2 bord 51,05 0,72 3,39 0,02 9,20 0,29 15,27 20,32 0,22 0,02 100,32 T-MA-05 Z3 px2 bord2 50,50 0,65 3,98 0,55 6,21 0,21 15,18 21,90 0,35 0,02 99,50 T-MA-06 Z1 cpx px1 coeur 52,17 0,51 2,59 0,28 7,59 0,15 16,40 20,05 0,28 0,01 100,02 T-MA-06 Z1 cpx px1 bord 52,56 0,43 1,44 0,00 9,20 0,31 15,16 20,71 0,39 0,00 100,78 T-MA-06 Z1 px4 coeur 1 52,50 0,47 1,72 0,02 9,51 0,30 15,16 20,71 0,39 0,00 100,78 T-MA-06 Z1 px4 coeur 2 51,80 0,65 1,95 0,00 11,19 0,29 14,56 19,43 0,39 0,02 100,27 T-MA-06 Z1 px4 coeur 2 51,81 0,66 2,36 0,00 9,05 0,23 15,06 20,33 0,30 0,02 99,81 T-MA-06 Z1 px5 bord 51,81 <td>1-MA-05 Z3 px2 coeur</td> <td>50,79</td> <td>0,77</td> <td>3,08</td> <td>0,00</td> <td>9,60</td> <td>0,27</td> <td>14,50</td> <td>20,12</td> <td>0,42</td> <td>0,02</td> <td>99,55</td>	1-MA-05 Z3 px2 coeur	50,79	0,77	3,08	0,00	9,60	0,27	14,50	20,12	0,42	0,02	99,55
T-MA-05 Z5 px 2 bord2 50,00 0,03 5,98 0,03 0,02 19,13 21,90 0,03 0,02 99,33 T-MA-06 Z1 cpx px1 coeur 52,17 0,51 2,59 0,28 7,59 0,11 15,16 20,05 0,28 0,01 100,02 T-MA-06 Z1 cpx px1 bord 52,56 0,43 1,44 0,00 9,20 0,31 15,16 20,71 0,39 0,00 100,02 T-MA-06 Z1 cpx px1 bord + 52,00 0,67 1,92 0,01 11,01 0,27 14,93 19,07 0,41 0,00 100,78 T-MA-06 Z1 px4 coeur 2 51,80 0,65 1,95 0,00 11,19 0,29 14,56 19,43 0,39 0,02 100,27 T-MA-06 Z1 px4 inter 1 51,64 0,56 2,94 0,28 7,40 0,15 15,96 20,38 0,28 0,02 99,81 T-MA-06 Z1 px4 inter 2 51,81 0,66 2,36 0,00 9,05 0,36 15,64 18,58 0,26 0,05 99,85 T-MA-06 Z1 px5 bord 51,48 0	T-MA-05 Z3 px2 bord	50.50	0,72	3,39	0,02	9,20	0,29	15,27	20,32	0,25	0,02	100,52
T-MA-06 Z1 cpx px1 bord 52,17 0,31 12,39 0,28 7,39 0,13 10,40 20,03 0,28 0,01 100,02 T-MA-06 Z1 cpx px1 bord 52,56 0,43 1,44 0,00 9,20 0,31 15,24 20,89 0,33 0,01 100,01 T-MA-06 Z1 cpx px1 bord + 52,50 0,47 1,72 0,02 9,51 0,30 15,16 20,71 0,39 0,00 100,78 T-MA-06 Z1 px4 ceur 1 52,01 0,67 1,92 0,01 11,01 0,27 14,93 19,07 0,41 0,00 100,30 T-MA-06 Z1 px4 ceur 1 51,64 0,56 2,94 0,28 7,40 0,15 15,96 20,58 0,28 0,02 99,81 T-MA-06 Z1 px4 inter 1 51,64 0,56 2,94 0,28 7,40 0,15 15,96 20,33 0,30 0,02 99,83 T-MA-06 Z1 px5 bord 51,81 0,66 2,36 0,00 9,95 0,36 15,64 18,58 0,26 0,05 99,33 T-MA-06 Z6 px coeur 51,14 </td <td>T MA 06 71 any nyl accur</td> <td>50,50</td> <td>0,05</td> <td>3,98</td> <td>0,35</td> <td>7.50</td> <td>0,21</td> <td>15,18</td> <td>21,90</td> <td>0,55</td> <td>0,02</td> <td>100.02</td>	T MA 06 71 any nyl accur	50,50	0,05	3,98	0,35	7.50	0,21	15,18	21,90	0,55	0,02	100.02
T-MA-06 Z1 cpx px1 bord +52,500,471,720,029,510,3115,2420,630,530,01100,41T-MA-06 Z1 cpx px1 bord +52,010,671,920,0111,010,2714,9319,070,410,00100,78T-MA-06 Z1 px4 coeur 152,010,651,950,0011,190,2714,5619,430,390,02100,27T-MA-06 Z1 px4 coeur 251,800,652,940,287,400,1515,9620,580,280,0299,81T-MA-06 Z1 px4 inter 151,640,562,940,287,400,1515,9620,330,300,0299,83T-MA-06 Z1 px5 coeur50,940,613,930,646,710,1715,5320,450,340,0099,33T-MA-06 Z1 px5 bord51,480,672,820,039,950,3615,6418,580,260,0599,85T-MA-06 Z6 cpx coeur51,190,832,700,0310,810,2714,6919,130,460,00100,13T-MA-06 Z6 cpx bord51,440,593,010,137,920,1615,3020,790,370,0099,71T-MA-07a Z4 px2 cpx coeur51,640,592,360,069,670,2314,6320,220,450,0099,49T-MA-07a Z4 px2 cpx bord51,180,652,610,058,920,2414,9820,480,310	T MA 06 71 opy py1 bord	52,17	0,31	2,39	0,28	0.20	0,15	15,24	20,05	0,28	0,01	100,02
T-MA-06 Z1 px4 cœur 152,010,671,720,029,510,0015,1620,710,930,00100,78T-MA-06 Z1 px4 cœur 152,010,671,920,0111,010,2714,9319,070,410,00100,30T-MA-06 Z1 px4 inter 151,640,562,940,287,400,1515,9620,580,280,0299,81T-MA-06 Z1 px4 inter 251,810,662,360,009,050,2315,0620,330,300,0299,83T-MA-06 Z1 px5 coeur50,940,613,930,646,710,1715,5320,450,340,0099,33T-MA-06 Z1 px5 bord51,480,672,820,039,950,3615,6418,580,260,0599,85T-MA-06 Z6 cpx coeur51,190,832,700,0310,810,2714,6919,130,460,00100,13T-MA-06 Z6 cpx bord51,440,593,010,137,920,1615,3020,790,370,0099,71T-MA-07a Z4 px2 cpx coeur51,640,552,610,058,920,2414,6320,220,450,0099,85T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur52,080,563,330,227,060,2015,7720,540,310,0299,49T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur52,080,563,330,227,060,2015,7720,540,320,04 <td>T MA 06 Z1 cpx px1 bord \pm</td> <td>52,50</td> <td>0,43</td> <td>1,44</td> <td>0,00</td> <td>9,20</td> <td>0,31</td> <td>15.16</td> <td>20,89</td> <td>0,33</td> <td>0,01</td> <td>100,41</td>	T MA 06 Z1 cpx px1 bord \pm	52,50	0,43	1,44	0,00	9,20	0,31	15.16	20,89	0,33	0,01	100,41
T-MA-06 Z1 px4 ceur52,016,071,926,0011,190,2914,5619,430,390,02100,30T-MA-06 Z1 px4 inter 151,640,561,950,0011,190,2914,5619,430,380,0209,81T-MA-06 Z1 px4 inter 151,640,562,940,287,400,1515,9620,580,280,0299,81T-MA-06 Z1 px4 inter 251,810,662,360,009,050,2315,0620,330,300,0299,83T-MA-06 Z1 px5 coeur50,940,613,930,646,710,1715,5320,450,340,0099,33T-MA-06 Z6 px coeur51,480,672,820,039,950,3615,6418,580,260,0599,85T-MA-06 Z6 px bord51,440,593,010,137,920,1615,3020,790,370,0099,71T-MA-06 Z6 px bord51,440,592,360,069,670,2314,6320,220,450,0099,85T-MA-07a Z4 px2 cpx coeur51,640,592,360,069,410,3215,4619,780,300,0399,99T-MA-07a Z4 px2 cpx bord51,180,652,610,058,920,2414,9820,480,310,0299,43T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur52,080,563,330,227,060,2015,7720,540,320,049	T MA 06 71 $px4$ cour 1	52,50	0,47	1,72	0,02	9,51	0,30	1/ 03	10.07	0,39	0,00	100,78
T-MA-06 Z1 px4 inter 1 51,64 0,56 2,94 0,28 7,40 0,15 15,96 20,58 0,29 19,93 T-MA-06 Z1 px4 inter 1 51,64 0,56 2,36 0,00 9,05 0,23 15,06 20,58 0,20 99,81 T-MA-06 Z1 px4 inter 2 51,81 0,66 2,36 0,00 9,05 0,23 15,06 20,38 0,02 99,83 T-MA-06 Z1 px5 coeur 50,94 0,61 3,93 0,64 6,71 0,17 15,53 20,45 0,34 0,00 99,33 T-MA-06 Z1 px5 bord 51,48 0,67 2,82 0,03 9,95 0,36 15,64 18,58 0,26 0,05 99,85 T-MA-06 Z6 cpx coeur 51,19 0,83 2,70 0,03 10,81 0,27 14,69 19,13 0,46 0,00 100,13 T-MA-06 Z6 px bord 51,44 0,59 3,01 0,13 7,92 0,16 15,30 20,27 0,45 0,00 99,85 T-MA-07a Z4 px2 cpx coeur 51,64 0,59 2,61 0,05	$T_MA_06~71$ px4 coeur 2	51.80	0,67	1,92	0,01	11.10	0,27	14,55	10.43	0.30	0,00	100,50
T-MA-06 Z1 px4 milet 151,640,502,940,201,9015,9620,330,610,0299,83T-MA-06 Z1 px5 coeur50,940,613,930,646,710,1715,5320,450,340,0099,33T-MA-06 Z1 px5 bord51,480,672,820,039,950,3615,6418,580,260,0599,85T-MA-06 Z6 cpx coeur51,190,832,700,0310,810,2714,6919,130,460,00100,13T-MA-06 Z6 cpx bord51,440,593,010,137,920,1615,3020,790,370,0099,71T-MA-07a Z4 px2 cpx coeur51,640,592,360,069,670,2314,6320,220,450,0099,85T-MA-07a Z4 px2 cpx bord52,020,581,530,069,410,3215,4619,780,300,0399,49T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur51,180,652,610,058,920,2414,9820,480,310,0299,43T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur52,080,461,730,0010,690,3014,6019,960,410,00100,25T-MA-07a Z7 px6 coeur51,820,531,770,0210,680,2714,2619,600,450,0499,46T-MA-07a Z7 px6 inter52,980,352,240,376,890,1618,0519,310,220,00100,5	$T_{MA} = 06 Z1 px4 \text{ cocur } 2$	51,60	0,05	2 94	0,00	7.40	0.15	15.96	20.58	0.28	0.02	99.81
T-MA-06 Z1 px5 nucl 2 51,81 0,00 2,93 0,00 50,93 0,23 15,00 20,93 0,00 99,83 T-MA-06 Z1 px5 coeur 50,94 0,61 3,93 0,64 6,71 0,17 15,53 20,45 0,34 0,00 99,33 T-MA-06 Z1 px5 bord 51,48 0,67 2,82 0,03 9,95 0,36 15,64 18,58 0,26 0,05 99,33 T-MA-06 Z6 cpx coeur 51,49 0,83 2,70 0,03 10,81 0,27 14,69 19,13 0,46 0,00 99,71 T-MA-06 Z6 cpx bord 51,44 0,59 3,01 0,13 7,92 0,16 15,30 20,79 0,37 0,00 99,71 T-MA-07a Z4 px2 cpx coeur 51,64 0,59 2,36 0,06 9,67 0,23 14,63 20,22 0,45 0,00 99,85 T-MA-07a Z4 px2 cpx bord 51,64 0,59 2,61 0,05 8,92 0,24 14,98 20,48 0,31 0,02 99,43 T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur 52,08 0,46	$T_MA_06~71$ px4 inter 2	51.81	0,50	2,74	0,20	0.05	0.23	15,06	20,30	0,20	0,02	00.83
T-MA-06 Z1 px5 codu 50,94 6,67 2,82 0,03 9,95 0,36 15,64 18,58 0,26 0,05 99,85 T-MA-06 Z1 px5 bord 51,48 0,67 2,82 0,03 9,95 0,36 15,64 18,58 0,26 0,05 99,85 T-MA-06 Z6 cpx coeur 51,44 0,59 3,01 0,13 7,92 0,16 15,30 20,79 0,37 0,00 99,71 T-MA-06 Z6 cpx bord 51,64 0,59 2,36 0,06 9,67 0,23 14,63 20,22 0,45 0,00 99,85 T-MA-07a Z4 px2 cpx coeur 51,64 0,59 2,36 0,06 9,67 0,23 14,63 20,22 0,45 0,00 99,85 T-MA-07a Z4 px2 cpx bord 52,02 0,58 1,53 0,06 9,67 0,23 15,46 19,78 0,30 0,03 99,49 T-MA-07a Z4 px2 cpx bord 51,18 0,65 2,61 0,05 8,92 0,24 14,98 20,48 0,31 0,02 99,43 T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur 52,08	$T_{MA} = 06 Z1 px5 coeur$	50.94	0,00	3.93	0,00	6 71	0,23	15,00	20,35	0.34	0,02	99,85
T-MA-06 Z6 cpx coeur51,490,672,620,0310,810,2714,6919,130,460,00100,13T-MA-06 Z6 cpx bord51,440,593,010,137,920,1615,3020,270,370,0099,85T-MA-07a Z4 px2 cpx coeur51,640,592,360,069,670,2314,6320,220,450,0099,85T-MA-07a Z4 px2 cpx coeur51,640,592,360,069,670,2314,6320,220,450,0099,85T-MA-07a Z4 px2 cpx bord52,020,581,530,069,410,3215,4619,780,300,0399,49T-MA-07a Z5 px3 cpx bord51,180,652,610,058,920,2414,9820,480,310,0299,43T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur52,080,461,730,0010,690,3014,6019,960,410,00100,25T-MA-07a Z6 px4 cpx bord51,560,563,330,227,060,2015,7720,540,320,0499,60T-MA-07a Z7 px6 coeur51,820,531,770,0210,680,2714,2619,600,450,0499,46T-MA-07a Z7 px6 inter52,980,352,240,376,890,1618,0519,310,220,00100,56	T-MA-06 Z1 px5 cocul T-MA-06 Z1 px5 bord	51.48	0,67	2 82	0.03	9.95	0.36	15,55	18 58	0.26	0.05	99.85
T-MA-06 Z6 cpx bord 51,44 0,59 3,01 0,13 7,92 0,16 15,00 20,79 0,37 0,00 99,71 T-MA-06 Z6 cpx bord 51,44 0,59 3,01 0,13 7,92 0,16 15,30 20,79 0,37 0,00 99,71 T-MA-07a Z4 px2 cpx coeur 51,64 0,59 2,36 0,06 9,67 0,23 14,63 20,22 0,45 0,00 99,81 T-MA-07a Z4 px2 cpx bord 52,02 0,58 1,53 0,06 9,41 0,32 15,46 19,78 0,30 0,03 99,49 T-MA-07a Z5 px3 cpx bord 51,18 0,65 2,61 0,05 8,92 0,24 14,98 20,48 0,31 0,02 99,43 T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur 52,08 0,46 1,73 0,00 10,69 0,30 14,60 19,96 0,41 0,00 100,25 T-MA-07a Z6 px4 cpx bord 51,56 0,56 3,33 0,22 7,06 0,20 15,77 20,54 0,32 0,04 99,60 T-MA-07a Z7 px6 coeur 51,	T-MA-06 Zf px3 bold	51 19	0.83	2,82	0.03	10.81	0,30	14 69	19.13	0,20	0,05	100.13
T-MA-07a Z4 px2 cpx coeur 51,64 0,59 2,61 0,10 15,50 20,71 0,50 97,71 T-MA-07a Z4 px2 cpx bord 52,02 0,58 1,53 0,06 9,67 0,23 14,63 20,22 0,45 0,00 99,49 T-MA-07a Z4 px2 cpx bord 52,02 0,58 1,53 0,06 9,41 0,32 15,46 19,78 0,30 0,03 99,49 T-MA-07a Z5 px3 cpx bord 51,18 0,65 2,61 0,05 8,92 0,24 14,98 20,48 0,31 0,02 99,43 T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur 52,08 0,46 1,73 0,00 10,69 0,30 14,60 19,96 0,41 0,00 100,25 T-MA-07a Z6 px4 cpx bord 51,56 0,56 3,33 0,22 7,06 0,20 15,77 20,54 0,32 0,04 99,60 T-MA-07a Z7 px6 coeur 51,82 0,53 1,77 0,02 10,68 0,27 14,26 19,60 0,45 0,04 99,46 T-MA-07a Z7 px6 inter 52,98 0,35 2,24	T-MA-06 Z6 cpx bord	51.44	0,05	3.01	0.13	7 92	0.16	15 30	20.79	0.37	0,00	99.71
T-MA-07a Z4 px2 cpx bord 52,02 0,58 1,53 0,06 9,41 0,32 15,46 19,78 0,03 0,03 99,49 T-MA-07a Z4 px2 cpx bord 51,18 0,65 2,61 0,05 8,92 0,24 14,98 20,48 0,31 0,02 99,43 T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur 52,08 0,46 1,73 0,00 10,69 0,30 14,60 19,96 0,41 0,00 100,25 T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur 51,56 0,56 3,33 0,22 7,06 0,20 15,77 20,54 0,32 0,04 99,60 T-MA-07a Z7 px6 coeur 51,82 0,53 1,77 0,02 10,68 0,27 14,26 19,60 0,45 0,04 99,46 T-MA-07a Z7 px6 inter 52,98 0,35 2,24 0,37 6,89 0,16 18,05 19,31 0,22 0,00 100,56	T-MA-07a Z4 px2 cpx coeur	51.64	0.59	2 36	0.06	9.67	0.23	14.63	20,79	0.45	0,00	99.85
T-MA-07a Z5 px3 cpx bord 51,18 0,65 2,61 0,05 8,92 0,24 14,98 0,31 0,02 99,43 T-MA-07a Z5 px3 cpx bord 51,18 0,66 1,73 0,00 10,69 0,30 14,60 19,96 0,41 0,00 100,25 T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur 51,56 0,56 3,33 0,22 7,06 0,20 15,77 20,54 0,32 0,04 99,60 T-MA-07a Z7 px6 coeur 51,82 0,53 1,77 0,02 10,68 0,27 14,26 19,60 0,45 0,04 99,46 T-MA-07a Z7 px6 inter 52,98 0,35 2,24 0,37 6,89 0,16 18,05 19,31 0,22 0,00 100,56	T-MA-07a Z4 px2 cpx bord	52.02	0.58	1.53	0.06	9.41	0.32	15.46	19.78	0,15	0.03	99.49
T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur 52,08 0,46 1,73 0,00 10,69 0,30 14,60 19,96 0,41 0,00 100,25 T-MA-07a Z6 px4 cpx bord 51,56 0,56 3,33 0,22 7,06 0,20 15,77 20,54 0,32 0,04 99,60 T-MA-07a Z7 px6 coeur 51,82 0,53 1,77 0,02 10,68 0,27 14,26 19,60 0,45 0,04 99,46 T-MA-07a Z7 px6 inter 52,98 0,35 2,24 0,37 6,89 0,16 18,05 19,31 0,22 0,00 100,56	T-MA-07a Z5 px3 cpx bord	51 18	0.65	2.61	0.05	8 97	0.24	14 98	20.48	0.31	0.02	99.43
T-MA-07a Z6 px4 cpx bord 51,56 0,56 3,33 0,22 7,06 0,20 15,77 20,54 0,32 0,04 99,60 T-MA-07a Z7 px6 coeur 51,82 0,53 1,77 0,02 10,68 0,27 14,26 19,60 0,45 0,04 99,60 T-MA-07a Z7 px6 inter 52,98 0,35 2,24 0,37 6,89 0,16 18,05 19,31 0,22 0,00 100,56	T-MA-07a Z6 px4 cpx coeur	52.08	0.46	1.73	0.00	10.69	0.30	14 60	19.96	0.41	0.00	100.25
T-MA-07a Z7 px6 coeur 51,82 0,53 1,77 0,02 10,68 0,27 14,26 19,60 0,45 0,04 99,46 T-MA-07a Z7 px6 inter 52,98 0,35 2,24 0,37 6,89 0,16 18,05 19,31 0,22 0,00 100,56	T-MA-07a Z6 px4 cpx bord	51.56	0.56	3.33	0.22	7.06	0.20	15.77	20.54	0.32	0.04	99.60
T-MA-07a Z7 px6 inter 52,98 0,35 2,24 0,37 6,89 0,16 18,05 19,31 0,22 0,00 100,56	T-MA-07a Z7 px6 coeur	51.82	0.53	1 77	0.02	10.68	0.27	14 26	19.60	0.45	0.04	99.46
	T-MA-07a Z7 px6 inter	52.98	0.35	2.24	0.37	6.89	0.16	18.05	19,30	0.22	0.00	100.56
T-MA-07a Z7 px6 bord 52,20 0,47 2,03 0,05 9.16 0.24 15.51 19.83 0.32 0.00 99.80	T-MA-07a Z7 px6 bord	52.20	0,47	2,03	0,05	9,16	0,24	15.51	19.83	0,32	0,00	99.80

			Ar	nphibo	les						
Echantillon	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Pich 158 Z1 amph1 coeur	47,33	1,63	7,31	0,00	12,54	0,20	15,05	11,36	1,47	0,42	97,30
Pich 158 Z1 amph2 coeur	42,27	1,57	12,73	0,01	11,24	0,10	14,79	11,12	2,53	0,45	96,82
Pich 158 Z1 amph2 bord	42,57	1,29	12,47	0,00	12,67	0,16	13,84	11,27	2,28	0,37	96,94
Pich 158 Z2 amph3 coeur	45,40	1,43	9,06	0,02	13,98	0,35	14,00	10,63	1,62	0,60	97,11
Pich 158 Z2 amph3 coeur foncé	46,75	1,54	7,84	0,01	13,09	0,31	14,58	10,78	1,61	0,48	96,99
Pich 158 Z2 amph3 bord	48,31	1,51	6,31	0,01	11,92	0,32	15,65	11,11	1,38	0,32	96,85
Pich 158 Z3 amph4	42,42	1,46	13,21	0,04	11,12	0,12	14,98	11,00	2,47	0,48	97,30
Pich 158 Z4 amph5 coeur	46,27	1,87	8,51	0,00	13,56	0,27	13,95	11,36	1,70	0,61	98,10
Pich 158 Z4 amph5 bord	50,43	1,61	7,36	0,00	11,36	0,20	17,06	11,35	1,45	0,38	101,20
Pich 158 Z5 amph6	49,01	1,44	6,16	0,00	11,65	0,32	16,04	11,37	1,36	0,31	97,66
Pich 158 Z6 amph7	49,31	1,23	6,25	0,00	11,26	0,32	16,17	11,24	1,24	0,33	97,35
T-MA-06 Z1 cpx px2 coeur	51,64	0,64	2,11	0,08	10,09	0,27	14,63	18,97	0,47	0,00	98,90
T-MA-06 Z1 cpx px2 bord	50,25	0,53	2,84	0,19	7,09	0,22	15,00	20,08	0,33	0,05	96,59
T-MA-07a Z2 amph coeur foncé	57,38	0,08	25,82	0,02	0,76	0,02	0,07	9,00	5,78	0,56	99,50
T-MA-07a Z2 amph oxide coeur	58,35	0,34	25,16	0,02	1,14	0,00	0,09	8,09	6,33	0,61	100,12
Pich79a amph Z5 bordure	45,18	1,94	8,93	0,02	14,23	0,19	13,67	10,98	1,65	0,76	97,55
Pich79a amph Z5 coeur	45,17	1,90	9,06	0,00	14,12	0,15	13,76	11,18	1,64	0,72	97,72
Pich79a amph Z5 coeur bis	45,04	1,83	9,02	0,04	13,99	0,23	13,72	11,02	1,70	0,71	97,30
Pich79a amph Z5 int	45,42	1,94	8,88	0,07	14,21	0,23	13,83	11,04	1,70	0,74	98,06
Pich79a amph Z3 cœur	45,61	1,97	8,75	0,00	14,18	0,19	13,77	11,19	1,64	0,78	98,08
T-PS-3G amph Z1 coeur 1	41,58	2,33	13,23	0,03	13,47	0,13	13,37	11,01	2,44	0,38	97,99
T-PS-3G amph Z1 coeur 2	40,94	2,56	13,39	0,01	13,24	0,13	12,98	11,37	2,63	0,35	97,60
T-PS-3G amph Z1 bord zone claire	41,19	2,46	13,61	0,02	13,33	0,07	13,15	11,33	2,37	0,42	97,94
T-PS-3G amph Z1 bord zone sombre	54,86	0,07	27,96	0,04	0,91	0,00	0,07	11,13	4,82	0,40	100,25
T-PS-3G amph Z1 zone claire	42,36	2,58	12,29	0,00	12,93	0,16	13,73	11,47	2,31	0,45	98,27
T-PS-3G amph Z1 zone sombre	54,38	0,14	25,75	0,04	1,24	0,02	0,75	10,47	4,42	0,54	97,74
T-PS-3G amph Z2 cœur	45,12	2,23	9,95	0,01	12,47	0,35	14,66	11,08	2,08	0,56	98,51
T-PS-3G amph Z11	41,51	2,32	13,22	0,08	11,07	0,06	14,65	11,85	2,55	0,40	97,70

			(Olivines	5						
Echantillon	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K_2O	Total
T-MA-07a Z1 ol1 coeur1	39,28	0,00	0,03	0,02	19,20	0,25	41,82	0,16	0,00	0,01	100,77
T-MA-07a Z1 ol1 inter1	38,25	0,00	0,01	0,00	23,20	0,35	38,27	0,14	0,02	0,00	100,25
T-MA-07a Z1 ol1 coeur2	39,49	0,00	0,05	0,01	17,85	0,24	42,63	0,17	0,00	0,02	100,48
T-MA-07a Z1 ol1 inter2	38,63	0,00	0,03	0,09	22,45	0,30	39,49	0,12	0,02	0,00	101,14

]	Matrice	!						
Echantillon	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
Pich 158 Z3 melt	77,17	0,26	12,89	0,00	0,72	0,01	0,06	1,30	3,51	3,25	99,17
T-MA-05 Z1 melt 10um	70,04	0,73	14,05	0,06	3,13	0,04	0,74	2,46	3,91	3,57	98,73
T-MA-05 Z1 melt 10um	70,87	0,57	14,34	0,00	2,80	0,05	0,80	2,01	4,36	4,13	99,94
T-MA-05 Z3 melt 10um	70,65	0,67	14,67	0,00	3,09	0,10	0,77	2,81	3,14	3,75	99,64
T-MA-06 Z1 verre bord px1	72,70	0,66	14,49	0,00	3,05	0,06	0,56	2,08	2,63	3,82	100,05
T-MA-06 Z1 verre bord cpx px2	69,86	0,62	14,27	0,01	3,32	0,09	0,80	2,37	2,75	3,52	97,62
T-MA-06 Z1 melt	68,46	0,77	14,98	0,04	4,26	0,05	1,21	3,01	3,00	3,80	99,57
T-MA-07a Z7 melt 20um	68,67	0,91	14,51	0,00	3,71	0,03	0,85	2,67	4,28	3,41	99,04
T-MA-07a Z4 melt 10um	66,92	0,76	15,73	0,06	4,26	0,00	1,20	3,79	4,34	3,05	100,10
T-MA-07a Z4 melt 10um	70,14	0,86	14,58	0,06	3,36	0,13	0,79	2,66	4,44	3,63	100,65
T-MA-07a Z8 melt 20um	68,04	0,77	15,04	0,00	4,11	0,09	0,90	3,13	4,53	3,47	100,08
T-MA-07a Z5 melt 10um	67,53	0,71	14,72	0,04	4,58	0,14	0,84	3,11	4,64	3,52	99,83

				Oliviı	nes sépa	arées					
Echantillon	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	MgO	TiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	NiO	Total
ol1 T-MA-08	40,37	0,00	0,02	0,14	11,86	47,10	0,01	0,15	0,12	0,30	100,08
ol1 T-MA-08	40,21	0,05	0,02	0,11	11,74	47,38	0,00	0,11	0,05	0,29	99,96
ol2 T-MA-08	40,29	0,02	0,03	0,09	12,52	47,06	0,00	0,12	0,00	0,14	100,27
ol2 T-MA-08	40,15	0,00	0,03	0,15	11,32	47,88	0,02	0,17	0,03	0,31	100,07
ol3 T-MA-08	40,40	0,00	0,04	0,15	10,98	48,02	0,00	0,16	0,08	0,35	100,18
ol3 T-MA-08	40,38	0,00	0,05	0,16	11,30	47,95	0,00	0,20	0,12	0,27	100,43
ol4 T-MA-08	40,35	0,02	0,04	0,14	10,76	48,04	0,03	0,23	0,14	0,39	100,13
ol4 T-MA-08	40,22	0,00	0,04	0,11	10,68	47,55	0,00	0,16	0,03	0,38	99,17
ol5 T-MA-08	40,20	0,00	0,01	0,20	12,73	46,52	0,02	0,21	0,01	0,16	100,04
ol5 T-MA-08	40,62	0,02	0,04	0,21	13,11	46,90	0,02	0,18	0,09	0,16	101,34
ol6 T-MA-08	40,23	0,00	0,06	0,13	11,50	47,30	0,01	0,16	0,02	0,20	99,61
ol6 T-MA-08	40,68	0,00	0,01	0,14	11,51	47,47	0,00	0,16	0,02	0,18	100,19
ol7 T-MA-08	40,59	0,02	0,00	0,14	11,23	48,09	0,02	0,14	0,10	0,29	100,62
ol7 T-MA-08	40,18	0,00	0,03	0,17	14,05	46,04	0,00	0,15	0,05	0,20	100,87
ol8 T-MA-08	40,18	0,01	0,03	0,17	11,49	47,87	0,04	0,15	0,02	0,16	100,12
ol8 T-MA-08	40,55	0,00	0,04	0,10	11,43	48,07	0,00	0,18	0,10	0,26	100,74
ol9 T-MA-08	39,32	0,00	0,00	0,18	14,57	44,89	0,01	0,20	0,00	0,18	99,36
ol9 T-MA-08	39,40	0,01	0,04	0,19	14,59	45,03	0,00	0,20	0,02	0,14	99,61
ol10 T-MA-08	40,08	0,01	0,04	0,11	11,19	47,36	0,01	0,15	0,04	0,28	99,25
ol10 T-MA-08	40,23	0,03	0,04	0,14	12,92	46,80	0,00	0,20	0,03	0,16	100,54
ol11 T-MA-08	40,88	0,01	0,05	0,14	10,92	48,07	0,02	0,10	0,01	0,33	100,53
ol11 T-MA-08	39,05	0,00	0,01	0,13	19,19	41,65	0,00	0,24	0,03	0,15	100,44

Annexe E

Analyses des lames minces au LA-ICP-MS

Cette annexe compile les données acquises par LA-ICP-MS pour lesquels il existe des données correspondantes à la microsonde. Les deux lames minces et épaisses (respectivement) PICH-79A et PICH 158 correspondent à des échantillons du Guagua Pichincha, T-PS-3G correspond à une lame mince d'un échantillon du Tungurahua. Les données sur olivines séparés correspondent aux points microsonde visant la matrice de l'olivine.

							Lame PICH 15	58						
Element	Masse mesurée de l'élément	pl1 pt4	pl1 pt9	p12pt25	pl3pt28	pl3pt35	pl3 ptinter l	pl3ptinter2	pl5pt56	pl5pt57	pl5pt58	amp1pt10	amp1pt10	amp2pt11
Li	7	12,9	8,44	10,1	9,13	12,4	13,1	10,3	10,4	11,9	11,2	75,2	79,8	12,9
Be	6	1,48	0,56	0,61	<0,50	1,04	0,73	1,19	0,86	1,05	0,91	0,84	0,68	<0,35
Ca	43	92937	78991	55569	97790	9406	72244	63789	62037	98154	59200	80620	80763	79527
Ca	44	91839	78903	55461	96771	9291	71470	62894	61679	97414	58963	81190	81190	79475
Sc	45	9,64	5,11	6,06	5,46	7,12	6,91	5,47	5,1	6,72	5,52	73,3	69,2	59,2
Τi	47	209	54,2	59,0	94,6	966	82,7	81,1	71,8	107	73,7	8620	8514	7661
٧	51	2,64	0,357	0,46	0,596	8,69	0,391	0,449	<0,201	0,507	0,218	319	323	577
Cr	53	<2,35	<1,77	<2,04	<2,06	<1,46	<2,28	<1,89	<2,01	<2,76	<2,13	26,1	20,8	105
Mn	55	170	39,6	18,8	40,3	147	24,9	19,6	23,1	40,6	19,0	2026	2158	1008
S	59	1,37	0,399	0,230	0,362	1,01	0,185	0,196	0,185	0,188	0,234	69,2	75,3	84,9
ż	60	<0,46	<0,36	<0,40	<0,40	0,350	<0,45	<0,39	<0,42	<0,55	<0,42	122,59	132,88	473,37
Сп	65	14,5	2,29	5,10	4,70	3,86	5,75	5,55	4,60	6,31	6,15	38,4	19,0	2,42
Rb	85	14,7	0,122	0,425	0,392	66,1	1,31	0,391	0,44	0,281	0,445	15,3	0,882	1,18
Sr	88	1524	1140	1069	1154	191	1261	1247	918	1526	1242	84,1	62,6	222
Y	89	1,39	0,123	0,074	0,194	5,12	0,162	0,086	0,262	0,202	0,128	51,5	49,4	14,1
Zr	90	7,65	<0,082	<0,102	0,238	107	1,28	<0,093	<0,097	<0,130	<0,099	79,5	60,7	18,2
qN	93	0,236	<0,053	<0,060	<0,062	2,92	0,093	<0,058	<0,062	<0,111	<0,063	6,7	6,56	0,602
Ba	137	682	160	553	192	971	597	465	381	484	609	266	99,4	101
La	139	8,96	2,59	6,30	1,93	11,1	7,29	5,00	5,48	7,76	9,17	14,4	11,6	1,42
Ce	140	12,7	3,52	6,95	3,08	19,6	8,97	6,21	7,48	9,98	10,57	50,8	45,1	5,54
Pr	141	1,10	0,339	0,469	0,3	2,01	0,66	0,515	0,63	0,813	0,764	9,07	8,39	1,15
ΡN	146	3,92	1,117	1,223	1,055	7,65	1,73	1,652	2,24	2,48	2,09	49,8	45,8	7,42
Sm	147	0,62	0,244	<0,210	<0,211	1,386	<0,223	<0,199	0,232	<0,268	0,26	14,0	12,8	2,72
Eu	153	1,015	0,388	0,567	0,333	0,333	0,679	0,645		0,862	0,773	2,36	2,24	0,898
Gd	157	0,226	<0,166	<0,193	<0,185	1,072	<0,202	<0,176	<0,188	0,405	<0,183	12,2	11,6	3,22
τp	159	0,034	<0,023	<0,0270	<0,028	0,147	<0,031	<0,0242	<0,0252	<0,036	<0,0258	1,79	1,70	0,496
Dy	163	0,311	<0,096	<0,108	<0,111	0,906	<0,125	<0,106	<0,108	<0,145	<0,114	11,2	10,6	3,26
Ηo	165	0,037	<0,022	<0,029	<0,027	0,166	<0,033	<0,0251	<0,0249	<0,035	<0,0266	2,06	2,04	0,606
Ē	166	0,138	<0,075	<0,079	<0,081	0,606	<0,085	<0,075	<0,079	<0,106	<0,084	5,61	5,41	1,40
Tm	169	<0,030	0,0236	<0,0273	<0,026	0,0878	<0,030	<0,0247	<0,0234	<0,035	<0,0254	0,795	0,748	0,187
Yb	172	0,256	<0,109	<0,118	<0,126	0,58	<0,135	<0,113	<0,119	<0,158	<0,121	5,21	4,83	1,06
Lu	175	<0,030	<0,024	<0,0279	<0,028	0,0804	0,034	<0,0243	<0,0233	<0,033	<0,0258	0,705	0,691	0,1267
Hf	178	<0,103	<0,074	<0,086	<0,091	2,9	<0,092	<0,081	<0,083	<0,105	<0,084	3,57	2,81	0,982
Ta	181	<0,033	<0,027	<0,030	<0,030	0,221	<0,033	<0,029	<0,0278	<0,038	<0,0287	0,211	0,187	<0,0236
Pb	208	7,74	1,47	5,68	3,56	9,38	4,88	4,05	4,28	6,63	5,44	2,92	0,609	0,224
Th	232	0,341	<0,026	<0,032	<0,031	4,6	0,074	<0,0275	<0,0262	<0,037	<0,0282	0,837	0,110	<0,0239
n	238	0,157	<0,022	<0,0256	0,035	2,1	0,05	<0,0266	<0,0250	<0,031	<0,0254	0,437	<0,0209	<0,0213
		Pich 158 Z1 nl1	Pich 158 Z1 nl1	Pich 158 Z2 nl2	Pich 158 Z3 nl3	Pich 158 Z3 nl3	Pich 158 Z3 pl3	Pich 158 Z3 n13	Pich 158 Z5 n15	Pich 158 Z5 n15 1	² ich 158 Z5 nl5	Pich 158 Z1	Pich 158 Z1	Pich 158 Z1
Nom d	u point sonde	coeur	bord	imb amph	coeur	bord	inter1-2-3	inter4-5-6	inter 1	inter2	bord	amph1 coeur	amph1 coeur	amph2 coeur

	Matrice_pt21	106	104	15473	506089	2327275	2172720	170334	76648	71470	28,0	9949	93,6	21,8	1412	70836	14,3	6	152	288	90,9	584	1271	42,8	917	24,8	7642	88,8	163	17,38	61,1	11,0	2,21	7,66	1,15	6,88	1,41	4,13 0.606	0,000 5 01	0 741	24.7	1.75	84,9	35,47	15,9			
	Matrice_pt20	74,8	69,1	8788	383994	1529887	1461295	112863	76127	71470	18,1	6450	61,4	17,0	871	43884	8,57	5,81	62,4	177	65,4	381	1398	26,7	567	15,2	4797	59,8	108	11,15	38,9	6,87	1,54	4,98	0,717	4,50 0.66	0,88	2,82 0.450	0,420 7 96	2,20 0.486	15.6	1.07	56,7	22,95	10,1			
	Pl_pt23	8,40	7,83	114	122805	182907	203902	1528	61111	57462	0,598	66,0	0,216	3,15	24,9	2238	0,151	0,188	2,73	5,9	19,1	0,254	826	0,404	0,071	0,0069	330	4,09	5,74	0,556	1,75	0,245	0,596	0,123	0,0161	0,087	0,0193	cucu,u 20200 0	0,00292 0,0141	0.00348	0.01	0.00062	3,6	0,0215	0,0119	Pich79a n13 Z3	coeur	
	Pl_pt18	30,9	30,3	96212	75507	191541	239435	3961	83908	82619	68,3	8868	603	54,8	808	109134	89,1	307	5,91	81,4	15,0	1,30	209	17,1	25,3	0,536	99,7	1,69	6,58	1,38	8,42	3,17	0,985	3,70	0,588	3,75 2,701	0,/01	1,/0 0.1055	0,195 1 75	0 147	1.25	0.0224	0,2145	0,0398	0,00562	Pich79a 9 Z7	pt 18	
	Pl_pt17	10,0	9,41	1384	189369	299591	343700	3839	101508	96199	1,67	424	21,1	4,17	170	15488	2,30	0,983	14,2	34,9	29,8	5,54	1293	1,44	8,04	0,331	454	6,13	9,39	0,874	3,05	0,49	0,538	0,373	0,042	0,279	0,0481 0.152	70100	0,0190	0.0174	0.17	0.0139	4,14	0,382	0,144	Pich79a pl Z3 nt 17	resorbtion	IIInc7
	Pl_pt16	11,0	10,1	289	151121	229293	259970	2356	6466	63608	0,925	82,0	0,141	3,66	26,3	2362	0,154	0,198	2,96	6,71	23,2	0,392	1010	0,182	0,208	0,011	479	7,94	9,49	0,779	2,06	0,157	0,664	0,0925	0,00409	0,0276	0,00381	0,0004	0,0072	0.00714	0.0128	<0.00109	4,35	0,01033	0,00798	Pich79a n12 Z3	coeur	
ICH-79A	Pl_pt15	6,33	6,41	855	124289	176715	211961	2449	67496	64466	0,940	142	2,88	3,29	91,2	5540	0,868	0,518	20,6	14,9	18,6	5,69	821	0,851	4,57	0,133	284	3,71	5,49	0,519	1,85	0,24	0,346	0,200	0,0285	0,1488	0,028	0,07046	0,01040	0.01265	0.1131	0.005	2,97	0,245	0,0871	Pich79a pl Z3	resorbtion + bordure	
Lame P	Pl_pt14	9,52	8,63	116	150503	211562	243725	1685	72583	68397	0,548	84,0	0,184	3,39	27,8	2168	0,057	<0,084	3,03	5,27	22,4	0,329	913	0,20	<0,039	<0,00241	368	5,93	8,03	0,696	1,96	0,258	0,612	0,0958	0,0070	0,0377	0,0049	0,0084 _0.00020	<0.00060	0.00084	<0.0040	<0.0038	4,22	0,00374	<0,00088	Pich79a nl Z3	cœur	
	Amph_pt22	15,7	14,7	88130	48265	209610	243486	5901	81155	79975	97,6	12045	488	114	1314	125077	75,8	177	3,5	258	21,2	1,81	85,7	74,6	71,2	8,27	179	17,0	66,2	12,46	69,2	20,1	3,18	19,2	2,67	1,51	0/ ,7 1 22	15,1	0,94 5 00	0.767	3.39	0.225	0,8	0,154	0,0378	Pich79a amnh	Z3 cœur	
	Amph_pt9	13,4	12,5	90498	49481	203155	253596	5882	80367	78903	113	11650	535	95,7	1220	122985	82,1	248	4,07	266	22,0	1,85	95,5	87,8	77,9	8,11	191	16,0	64,9	12,5	72,2	22,5	3,60	22,7	3,2	18,4	3,30 9.80	8,8U 1,00	1,09 6 74	0,74	3.56	0.227	0,719	0,141	0,0359	Pich79a amnh	Z5 int	
	Amph_pt8	7,84	7,71	91367	49554	204369	257267	5833	79622	79904	106	11647	519	63,9	1195	120773	83,0	249	3,49	259	22,2	1,81	95,5	91,3	78,5	7,86	173	15,4	63,0	12,6	73,5	24,0	3,65	23,8	3,41	19,2	50,5 010	01,9	1,12	0,0,0	3.64	0.219	0,732	0,138	0,0315	Pich79a amph	Z5 cœur/cœur bis	
	Amph_pt7	43,2	40,3	90557	49044	200718	233755	5913	78890	78403	102	11767	517	57,3	1365	117985	77,6	229	5,30	267	21,7	1,93	92,4	78,8	74,6	8,63	209	17,1	66,0	12,9	73,9	22,4	3,41	21,1	2,94	17,2	د0, <i>د</i> مر و	8,28	1,02	0,72	3,53	0.242	0,787	0,125	0,0325	Pich79a amnh	Z5 bordure	
	Masse mesurée de l'élément	9	7	24	27	28	29	39	43	44	45	47	51	53	55	57	59	60	65	99	71	85	88	89	90	93	137	139	140	141	146	147	153	157	159	163	C01	100	109	175	178	181	208	232	238		point sonde	
	Element	Li	Li	Mg	AI	Si	Si	K	Ca	Ca	Sc	Ï	>	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Си	Zn	Ga	$\mathbf{R}\mathbf{b}$	Sr	Y	Zr	ЧN	Ba	La	Ce	Pr	ΡN	Sm	Eu	B	9.1 G	λ Λ	HO	La F	E 4		H	Ta	Pb	Τh	Ŋ		Nom du	

	Px_pt17	5,49	5,88	154874 4099	261515	259545 8 16	7317	7290	23,7 060	52,5	50,8	2638	397808	119	4,50	490	5,05	<0,0143	0,118 4 56	1,87	0,00708	<0,028	0,0163	0,1019	0,265	0, 195	0,0421	0,354	0.627	0,157	0,634	0,119	1,02	0,184	0,126	<0,00234	0,0111 -^^^0	<0,00094	T-PS-3G cpx Z5 bord
	Px_pt16	8,04	6,33	13 <i>9772</i> 2888	255450	260063 31.8	5806	5718	10,7	31,9	24,5	3821	395040	1,00 89.4	4,43	513	3,68	0,079	0,0,0 0,00	1,03	0,00481	0,0706	0,0188	0.01353	0,1212	0,0582	0,0256	0,108 0.0361	0.225	0,0579	0,267	0,0576	0,529	0,0994	0,0623	<0,00214	0,0328	0,00122	T-PS-3G cpx Z5 cœur
	Px_pt13	3,19	3,87	110857 4531	176507	190697 58 4	13307	12793	24,1 1633	90,5	77,5	1351	221989 81.0	205	4,23	138	3,63	0,262	58,6 704	2,9	0,0216	2,54	4,75	1.57	7,52	1,63	0,28	05,1	1,36	0,249	0,738	0,1206	0.873	0,136	0,130	0,00185	0,087/	0,184 0.0557	T-PS-3G px Z2
	Pl_pt21	6,06	6,2	31727 7328	420830	367458 5785	86347	82191	1,96	2000 4,48	10,5	25,7	2482	0,008 1_43	2,93	4,85	1,35	22,2	59,8 1 93	50,9	1,08	207	2,41 1 80	4,07 0 484	1,97	0,33	0,125	0,331 0.0458	0.332	0,0706	0,207	0,0381	0,136	0,0382	1,33 2 225	0,0867	24,25	0,691 0,716	T-PS-3G px Z2
	Pl_pt19	13,3	13,0	4529 171696	458426	529068	93606	87194	6,46 1515	53.7	5,4	279	60863 1 17	4,4/ 2.31	101	52,4	33,8	93,1	001 173	168	7,65	1499	28,5	0,'C	26,6	5	1,21	4,22 0 545	3.26	0,58	1,88	0,244	1,69	0,195	4,05	0,407	6,22 19.0	9,81 3,3	T-PS-3G pl Z6 bord
	Pl_pt18	10,5	10,2	1340 140377	289179	294974 7210	84919	79761	2,21	14,4	2,51	91,6	22627	0.568	31,2	16,0	26,8	25,7	988 4 04	38.2	1,86	468	8,05 15	168	6,6	1,38	0,613	0,914 0.11	0.641	0,154	0,437	0,0502	0,387	0,0515	0,958	0,110	1.21	2,15 0,805	T-PS-3G pl Z6 cœur
	Pl_pt14	24,8	20,4	199 128747	262816	204985 2497	77240	70041	0,145	0.21	4,03	23,7	5533 -0-130	<0.159 0.26	8,72	4,13	24,9	0,642	0 22	<0,103	0,0153	398	7,35	0 796	2,58	0,23	0,886	0,176	0,0567	<0,0044	<0,0069	<0,00234	<0,0097	0,00178	0,0307	<0,0044	0,24 0,0100	0,0042 0,0042	T-PS-3G pl Z3
T-PS-3G	Pl_pt11	10,2	10,9	531 145898	270988	272782 1278	96730	89123	0,31	1,29	5,41	33,4	9210	<0.29	4,37	4,1	24,3	0,339	0 195	<0,138	<0,0049	194	2,48	0.366	1,35	0,205	0,427	<0,043	0,0549	0,0049	0,0188	0,00152	<0,0176	0,000	<0,0118	<0,0054	1,99 0 005 00	20,000 ≪0,00	T-PS-3G pl Z1
Lame '	Amph_pt20	3,57	3,99	87316 71562	213153	216210 2800	88638	84692	46,1 15577	539	41,8	440	213409	294 294	6,04	62,2	16,4	1,19	349 11 5	29.2	1,60	139	1,80	1 58	9,81	3,6	1,26	4,13 0 588	3.18	0,463	0,959	0,104	0,617	0,0787	1,56	0,0887	76C,U	0,034 0,01034	T-PS-3G amph Z11
	Amph_pt12	5,42	4,42	84671 50555	213238	241420 3162	78308	79189	65,1 14245	254	27,9	1380	190682 333	26.6 26.6	5,33	110	20,8	1,53	05 6	147	10,4	157	16,3	0,20 13.4	76,5	22,5	4,56	21,6	20.1	3,77	10,6	1,49	8,4	1,20	c1,7 د ر	0,41	07/1 0750	0,0682 0,0682	T-PS-3G amph Z2 cœur
	Amph_pt10	4,82	3,78	1345 1301	184	0, 4																																	ıph ore
				n n	175	2063	82118	78617	36,6 10426	336 336	93,0	506	128813	40,2 78.3	15,1	46,9	15,8	0,975	222 24 ()	59,8	1,92	189	5,79	4 17	24,7	8,03	1,97	8,18	5.88	0,973	2,39	0,268	1,43	0,201	2,62	0,101	1,21	0,0489	T-PS-3G an Z1 zone claire/somb
	Amph_pt9	5,21	4,60	81043 55 75692 5	250410 175	302590 16959 2038 2065	80886 82118	78617 78617	34,2 36,6 12969 10436	457 336	49,1 93,0	684 506	196399 128813	106 78.3	16,7 15,1	59,8 46,9	21 15,8	1,82 0,975	589 259 161 740	49,6 59,8	2,61 1,92	314 189	4,86 5,79	3.08 4.12	18,2 24,7	6,34 8,03	1,77 1,97	0,41 8,18 0.818 1.12	4.09 5.88	0,642 0,973	1,42 2,39	0,185 0,268	1,00 $1,43$	0,139 0,201	2,19 2,62	0,131 0,101	1,/1 1,/1	u,506 0,255 0,0745 0,0489	T-PS-3G amph T-PS-3G an Zl bord zone Zl zone claire/sombre claire/somb
	Amph_pt8 Amph_pt9	3,60 5,21	4,14 4,60	75650 81043 5 64732 75692 5	208793 250410 175	214395 302590 16959 2510 2038 2066	84259 80886 82118	81261 78617 78617	31,6 34,2 36,6 14447 13868 10436	487 457 336	51,0 49,1 93,0	506 684 506	181172 196399 128813	107 106 78.3	8,67 16,7 15,1	54,0 59,8 46,9	19 21 15,8	1,36 1,82 0,975	524 589 259 13.4 16.1 74.0	38,0 49,6 59,8	1,94 2,61 1,92	145 314 189	2,94 4,86 5,79	2 55 3 08 4 12	15,5 18,2 24,7	5,15 6,34 8,03	1,65 1,77 1,97	5,8/ 6,41 8,18 0.751 0.818 1.12	3.7 4.09 5.88	0,538 0,642 0,973	1,25 1,42 2,39	0,130 0,185 0,268	0,661 1,00 1,43	0,0723 $0,139$ $0,201$	1,65 2,19 2,62	0,0966 0,131 0,101		0,0279 0,506 0,255 0,289	T-PS-3G amph T-PS-3G amph T-PS-3G amph Z-PS-3G amph T-PS-3G amph Z1 zone Z1 coeur Z1 bord zone Z1 coeur 2 claire/sombre
	Amph_pt7 Amph_pt8 Amph_pt9	6,88 3,60 5,21	4,64 4,14 4,60	75584 75650 81043 55 69364 64732 75692 5	210568 208793 250410 175	205773 214395 302590 1695 2666 2510 2038 2066	82161 84259 80886 82118	78689 81261 78617 78617	29,1 $31,6$ $34,2$ $36,6$	527 487 457 336	34,9 51,0 49,1 93,0	534 506 684 506	193766 181172 196399 128813	10, 00, 00, 00, 00, 00, 00, 00, 00, 00,	5,05 8,67 16,7 15,1	56,7 54,0 59,8 46,9	21,6 19 21 15,8	1,37 1,36 1,82 0,975	927 686 727 727 600 120 120 120 120 120 120 120 120 120 1	51,9 38,0 49,6 59,8	1,82 1,94 2,61 1,92	151 145 314 189	3,21 2,94 4,86 5,79	758 755 $10,0$ $21,7$	16,3 15,5 18,2 24,7	5,7 5,15 6,34 8,03	1,83 1,65 1,77 1,97	5,/1 5,8/ 6,41 8,18 0.754 0.751 0.818 1.12	3.74 3.7 4.09 5.88	0,548 0,538 0,642 0,973	1,08 1,25 1,42 2,39	0,139 0,130 0,185 0,268	0,665 $0,661$ $1,00$ $1,43$	0,0785 $0,0723$ $0,139$ $0,201$	2,78 1,65 2,19 2,62	0,104 0,0966 0,131 0,101	01/1 1/1 1/1 1/21 1/21 1/21 1/21 1/21 1/	0,109 0,101 0,306 0,255 0,255 0,2489 0,0489	T-PS-3G amph T-PS-3G amph T-PS-3G amph T-PS-3G an T-PS-3G amph T-PS-3G amph Z1 bord zone Z1 zone Z1 coeur 1 Z1 coeur 2 claire/sombre claire/somb
	Masse mesurée Amph_pt7 Amph_pt8 Amph_pt9 de l'élément	6 6,88 3,60 5,21	7 4,64 4,14 4,60	24 75584 75650 81043 55 27 69364 64732 75692 5	28 210568 208793 250410 175	29 205773 214395 302590 16955 30 2566 2510 2038 2065	43 82161 84259 80886 82118	44 78689 81261 78617 78617	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	51 527 487 457 336	53 34,9 51,0 49,1 93,0	55 534 506 684 506	57 193766 181172 196399 128813	60 111 107 106 78.3 40,2 50,2 50,2 50,2 50,2 50,2 50,2 50,2 5	65 5,05 8,67 16,7 15,1	66 56,7 54,0 59,8 46,9	71 21,6 19 21 15,8	85 1,37 1,36 1,82 0,975	88 551 524 589 259 89 13.0 13.4 16.1 24.0	90 51,9 38,0 49,6 59,8	93 1,82 1,94 2,61 1,92	137 151 145 314 189	139 3,21 2,94 4,86 5,79	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	146 $16,3$ $15,5$ $18,2$ $24,7$	147 5,7 5,15 6,34 8,03	153 1,83 1,65 1,77 1,97	15/ 5,/1 5,8/ 6,41 8,18 150 0.754 0.751 0.818 1.12	163 3.74 3.7 4.09 5.88	165 0,548 0,538 0,642 0,973	166 1,08 1,25 1,42 2,39	169 0,139 0,130 0,185 0,268	172 0,665 0,661 1,00 1,43	175 0,0785 0,0723 0,139 0,201	1/8 2,78 1,65 2,19 2,62	181 0,104 0,0966 0,131 0,101	1/,1 1/,1 4//,0 0//,0 00/0 000	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	T-PS-3G amph T-PS-3G amph T-PS-3G amph T-PS-3G amph T-PS-3G amph T-S-3G amph

					Olivines sép	arées				
Element	Masse mesurée de l'élément	OI1 T-MA-08	Ol2 T-MA-08	Ol3 T-MA-08	Ol4 T-MA-08	017 T-MA-08	018 T-MA-08	019 T-MA-08	O110 T-MA-08	Ol11 T-MA-08
Li	9	3,00	3,98	3,06	2,94	3,22	3,08	3,07	3,19	2,78
Li	7	3,07	4,17	2,89	2,94	3,15	3,12	3,13	3,21	2,752
Mg	24	845685	816577	870812	838869	838316	823128	753901	817759	824720
Si	29	188378	187911	191183	188285	188846	188846	183236	187537	191089
Ca	43	753	773	858	850	864	1019	1075	832	908
Ca	44	973	921	1013	1032	1067	1193	1227	866	1060
Sc	45	3,66	3,86	3,99	4,05	4,02	4,36	4,96	3,94	4,12
٨	51	5,34	5,87	5,34	5,44	5,58	5,57	4,43	5,62	5,01
ů	59	183	177	179	175	178	166	186	176	172
N	60	2534	1253	2306	2872	2434	1243	1132	2592	2211
Rb	85	0,0025	0,0042	0,0026	0,0016	0,0038	0,0021	0,0034	0,0022	0,0019
Sr	88	0,0080	0,0075	0,0063	0,0073	0,0085	0,0057	0,0061	0,0097	0,0070
Y	89	0,0300	0,0396	0,0354	0,0346	0,0352	0,0353	0,0481	0,0343	0,0369
Zr	90	0,0143	0,0614	0,0228	0,0264	0,0460	0,0203	0,0234	0,0343	0,0236
Νb	93	0,0045	0,0041	0,0055	0,0053	0,0054	0,0052	0,0029	0,0075	0,0049
Ba	137	0,0071	0,0012	<0,00116	<0,00144	<0,00142	<0,00082	<0,00068	0,0022	<0,00099
La	139	<0,00024	<0,00009	<0,00007	0,0001	0,0002	<0,00009	<0,00006	<0,00007	<0,00007
Ce	140	<0,00061	0,0001	0,0004	<0,00014	0,0010	0,0002	<0,00036	0,0005	<0,00013
Pr	141	<0,00006	0,0001	0,0001	0,0001	<0,0004	0,0001	0,0001	0,0001	<0,00007
Νd	146	<0,00050	<0,00029	0,0006	<0,00037	0,000	0,0004	<0,00033	0,0004	<0,00048
Sm	147	0,0004	0,0006	<0,00042	<0,00044	<0,00066	<0,00038	0,0002	0,0005	0,0006
Eu	153	<0,00015	0,0002	<0,00015	0,0002	0,0001	0,0002	0,0003	0,0002	<0,00014
Gd	157	0,0010	0,0010	0,000	0,0015	0,0012	0,0013	0,0018	0,0012	0,0018
Πb	159	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003	0,0005	0,0002	0,0005	0,0004	0,0002
Dy	163	0,0031	0,0043	0,0038	0,0039	0,0039	0,0039	0,0049	0,0036	0,0041
Ho	165	0,0014	0,0019	0,0013	0,0013	0,0014	0,0014	0,0019	0,0013	0,0009
Er	166	0,0043	0,0066	0,0063	0,0065	0,0063	0,0062	0,0078	0,0061	0,0065
Tm	169	0,0009	0,0016	0,0017	0,0015	0,0017	0,0015	0,0020	0,0014	0,0015
Yb	172	0,0091	0,0152	0,0124	0,0140	0,0126	0,0145	0,0175	0,0137	0,0150
Lu	175	0,0031	0,0038	0,0033	0,0033	0,0035	0,0029	0,0043	0,0032	0,0035
Hf	178	<0,00036	0,0013	0,0008	0,0008	0,000	<0,00027	0,0008	0,0017	0,0008
Та	181	<0,00012	<0,00016	<0,00013	<0,00014	<0,00013	<0,00014	0,0003	<0,00011	<0,00016
Pb	208	0,0007	0,0005	0,0011	0,000	0,0014	0,0007	<0,00029	0,0009	0,0012
Th	232	<0,00005	0,0000	0,0000	<0,00008	0,0001	0,0000	<0,00004	0,0000	<0,00
D	238	<0,00007	0,0000	0,000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	<0,00
Annexe F

Compositions en majeurs et traces des minéraux

Les tableaux suivants présentent les teneurs en majeurs et traces des dissolutions de minéraux. Lors de l'analyse du fer, l'élément est sous forme oxydée et la totalité du fer est mesuré sous cette forme, qui est ensuite exprimé en FeO^T pour le fer total.

Les erreurs analytiques sont inférieures à 2 % pour les éléments majeurs et 3 % pour les majeurs. Les données en italiques indiquent les éléments pour lesquels les erreurs externes sont inférieures à 2 % mais les erreurs internes supérieures à 5 % sauf pour l'uranium pour lequel l'erreur interne est de 6-7 %. Les éléments traces accompagnés d'une étoile sont des valeurs indicatives. Pour les lots d'olivines, les erreurs sont généralement inférieures à 3 % mais supérieures à 5 % pour le Be, le Cs, les HREE et le Pb en fonction des lots.

D	(udd)	0,04	0,08	0,26	0,16	0,28	0,23	20'0 25 0	0.18	0,15	0,06	0,16	0,21	0,16	0,11	0.01	0,23	0,12	0,10	0,07	0.11	0,04	0,02	0,09	0,05	0,03	0.02	0.13	0,01	0,20	0,03	0,03	0,05	0,05	0,02	0,03	0,02	0,05	0,21	0,28	0,15	036	0,15	0,31	0.04	0,03	0,06	0,00	cu,u 0,03	0,11	0,02
Th	(udd)	0,14	0,21	0,68	0,40	0,73	0,62	0,20	0,49	0,40	0,14	0,44	0,54	0,46	67,0	0,03	0,53	0,33	0,24	0,18	72'0 10.77	0,11	0,04	0,22	0,14	0,08	0/ 0	0.43	0,06	0,50	0,08	0,07	0,1%	0,15	0,08	0,10	0,08	0,14	0,61	0,83	0,38	0,96 0 98	0,41	0,96	0,08	0,07	0,11	0,01	80'0	0,32	0,05
Bi	(mdd)	0'01	0'01	0,02	0,01	0,02	0,01	0.04	0.01	0,02	0,02	0'01	0,02	0,01	00'0	00'0 0'00	0,01	0,01	0'01	00'0	000	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	10'0	10.0	0,00	0,01	00'0	10'0	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	00'0	0,01	0,02	0,01	0,03 0.03	0'01	0,06	0.00	0,00					
Ъb	(mdd)	0,42	1,19	1,31	0,90	1,20	1,14	00,0	1,29	1,01	0,69	1,19	1,05	0,91	4,00	4,00	3,71	3,80	4,15	4,67 3.06	410	3,49	4,43	4,73	4,07	4,10	0.13	0.44	0,02	0,76	0,30	0,76	0.75	0,49	0,31	0,33	4,01	4,30 3 01	8,95	9,18	4,58	0/,c	0,65	1,95	0.17	0,16	0,48	0,04	۷٬Ս 0,19	0,25	0,10
17	(mdd)	0'01	0,05	0,04	0,02	0,04	0,02	20'0	0.04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	70'0	50'0	0,04	0,03	0,02	0,02	C0'0	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03 0.00	0.02	0,00	0,02	0,01	10'0	0.01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,03	0,07	0,04	0,08	0,03	0,06	00.0	0,00					
М	(udd)	0,04	0,06	0,09	0,07	0,11	0,09	0,00 0.37	0.09	0,06	0,04	0,16	0,08	0,08	0,04	0'0	0,08	0,04	0,04	0,03	F0 0	0,03	0,03	0,06	0,05	0,02	0,14 0.02	0.08	0,02	0,07	0,02	0,03 0,02	0,03	0,02	0,06	0,04	0,06	0,03 0.07	0,09	0,13	0,09	0,13 0,13	0,05	0,12	0.01	0,01					
Ta	(mdd)	0,06	0,17	0,18	0,24	0,26	0,24	0.18	0,24	0,20	0,03	0,21	0,20	0,24	10'0	0,00	0,03	0,01	0,02	0,01	0.01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,0 0 0 1	0.02	0,03	0,02	0,06	0,07	0,22	0,08	0,05	0,05	0,00	0,01	0,04	0,05	0,03	0,05 0.06	0,03	0,06	0,01	0,01	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01
Ηf	(udd)	2,03	2,74	2,41	2,55	2,75	2,80	17's	2.93	3,21	0,99	3,30	3,02	3,30	070	0.02	0,40	0,19	0,16	0,12	0.16	0,08	0,02	0,13	0,10	0,04	0.13	0.20	0,13	0,33	1.01	1,28	3.54	1,38	1,04	0,95	0,07	0,09	0,25	0,39	0,19	0.65	0,98	1,98	0.07	0,07	0,20	0,06	0,00 0,11	0,16	0,11
Lu	(mdd)	0,55	0,66	0,45	0,55	0,49	0,53	0,41 0,41	0,64	0,78	0,20	0,62	0,64	0,73	10'0	0.00	0,01	0,01	0,00	0,00	10'0	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0.13	0.09	0,02	0,10	0,17	0,27	0,78	0,30	0,17	0,18	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	70'0	0,18	0,37	0.01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02
Чb	(mdd)	4,11	5,30	3,39	4,08	3,81	4,21 5 40	0,46 2,95	5,05	6,06	1,41	4,69	4,87	5,68	0,00	0,01	0,08	0,06	0,03	0,03	0.03	0,06	0,01	0,03	0,02	10'0	0,05	0.50	0,08	0,55	1,27	1,92	5.62	2,29	1,31	1,33	0,03	0,02	0,05	0,06	0,04	0.12	1,22	2,45	0,04	0,04	0,06	0,03	0,04	0,03	0,11
Tm	(udd)	0,60	0,85	0,52	0,60	0,59	0,66	0,02	0.78	0,95	0,21	0,72	0,71	16,0	10,0	0.00	0,01	0,01	0,00	0,00	0.00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	90,0 0 0 0	0.06	0.01	0,07	0,22	0,33	0.96	0,38	0,22	0,23	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	20'0 0 03	0,20	0,40	0,40	0,01	0,01	0,00	10,0 0,01	0,00	0,01
Er	(udd	4,60	7,12	4,19	4,71	4,83	5,63 6 77	0,11 3 55	6,44	8,27	1,62	5,98	5,97	7,65	0,08	0.02	0,09	0,06	0,04	0,04	0.04	0,07	0,02	0,03	0,04	0,02	0,54	0.43	0,10	0,39	1,70	4 5 5	6,99	2,88	1,77	1,64	0,04	0,03	0,08	0,12	0,09	0.13	1,45	2,97	0.04	0,04	0,05	0,02	0,05	0,03	0,08
Но) (udd,	1,44	2,49	1,49	1,60	1,73	2,01	10,2	2,25	2,96	0,51	2,10	2,08	2,79	70'0	70'0 0'00	0,03	0,02	0,01	0,01	70'0	0,03	0,01	0,01	0,02	10'0	0,17	0.13	0,03	0,13	0,64	0,93	0,21 2.75	1,07	0,67	0,65	0,01	0,01	0,04	0,07	0,04	0,05	0,52	1,09	0.01	0,01	0,02	0,01	0,01 0,01	0,01	0,02
Dy) (mdd	7,22	14,3	8,79	8,88	10,3	12,1	2,c1 731	13,1	17,3	2,65	12,2	11,8	16,8	0,14	0.04	0,14	0,13	0,07	0,07	0.07	0,17	0,05	0,09	0,11	c0,0	0,84	0.61	0,15	0,54	3,38	4,67 5.00	14.8	5,33	3,52	3,35	0,09	0,07	0,17	0,30	0,13	15,0	2,85	5,65	0.07	0,06	0,08	0,04	cu,u 0,08	0,07	0,10
Gd) (uda	6,56	17,0	12,0	11,0	13,2	15,5	10,1 037	16.3	21,2	2,34	15,5	14,4	21,6	0,25	0.08	0,20	0,22	0,16	0,13	0.14	0,35	0,11	0,14	0,18	0,11	0.40	0.77	0,20	0,57	3,80	5,04	18.0	6,06	3,86	3,90	0,21	0,12	0,29	0,43	0,29	0,45	2,98	6,33 7 00	0.08	0,07	0,10	0,05	0,07 0.11	0,12	0,08
Tb) (udd	1,01	2,33	1,55	1,47	1,75	2,06	4,17 1 23	2,20	2,86	0,37	2,08	1,97	2,86	50 00 00 00	0,02 0.01	0,03	0,03	0,02	0,02	70'0	0,04	0,01	0,02	0,02	10,01	0.07 0.07	0.11	0,03	0,09	0,57	0,77	0,51 2,53	0,92	0,58	0,57	0,02 0,03	0,01	0,03	0,07	0,03	0.05 0.05	0,46	1,00	0.01	0,01	0,02	0,01	0,01 0.02	0,02	0,01
Eu) (udd	1,51	2,40	2,37	1,97	2,35	2,61	2,74 2,05	2,34	3,12	0,66	2,88	2,64	3,19	0,13	0,00 0.67	0,42	0,78	0,66	0,63	10,65	0,85	0,62	0,75	0,88	0,81	0.08	0.17	0,05	0,12	1,00	1,30	3.03	1,35	1,03	0,97	0,77	0,61	0,97	1,39	0,90	0,92 1 2 4	0,59	1,28	0.03	0,02	0,06	0,02	0,05 0.05	0,06	0,02
Sm) (uda	5,17	15,9	13,4	11,7	13,7	15,8 16 5	0 64	16.3	20,0	1,91	16,1	14,4	21,3	55,U	0.18	0,28	0,32	0,23	0,22	0.23	0,47	0,17	0,23	0,26	77'0	1,16 031	16.0	0,23	0,60	3,13	4,49 6 71	17.8	5,47	2,91	3,05	0,30	0,20	0,46	0,65	0,44	0,47 0,47	2,65	5,86	0.08	0,07	0,12	0,06	0,05 0.14	0,17	0,05
PN) (uda	15,8	49,8	54,5	46,7	50,1	56,3	33.8	56,4	64,4	6,25	58,8	51,9	72,0	70/7	2,42 1.74	2,02	2,72	2,11	1,87	10	3,49	1,93	2,17	2,73	1,94	6,38 1 18	4.80	0,78	3,16	8,15	13,2	59.9	16,7	7,94	8,04	2,76	1,95	3,07	4,82	3,29	4,19 4.20	8,29	17,8	0.38	0,33	0,50	0,23	0,4u 0.65	0,82	0,19
Pr) (mda	2,49	8,17	10,3	8,78	9,12	10,1	5.87	9,75	10,8	1,08	10,4	9,39	12,2	0,80	0,74 0.56	0,59	0,79	0,67	0,57	0.67	66'0	0,67	0,77	0,84	0,68	1,28 0.25	1.17	0,17	0,76	1,30	2,39	11,11	2,98	1,28	1,35	0,84	0,67	0,94	1,52	0,96	1.21	1,48	3,16	60°0	0,08	0,11	0,05	0,10 0,15	0,19	0,04
Ce) (mda	12,1	44,6	61,6	54,8	52,1	62,4 70.2	30.5	56,5	56,6	5,87	56,6	52,3	65,3 8.05	8,90 101	o,04 6,45	6,06	8,70	7,60	6,49 6 0.4	7.67	9,85	7,85	8,85	8,99	71.1	1,21	9.20	66'0	6,10	6,18	12,6	57.1	15,3	6,18	6,31 6 º I	8,84	7,81	10,5	15,5	9,92	12,0	7,67	17,0	0.69	0,61	0,73	0,30	0,/8 1.14	1,52	0,29
La) (udc	3,15	11,2	19,4	16,0	16,4	18,4	2,0,2 8,38	15.5	16,5	1,81	16,7	16,0	18,9	0,84	5,28	4,35	6,27	5,88	4,92 5 22	5 83	5,81	5,37	7,20	5,90	5,08	11.0	4.20	0,33	2,90	1,59	3,69 5 75	4.62	4,24	1,59	1,70	6,50	6,26 6 75	7,51	0,64	6,91 7 01	/,80	2,34	5,32	0,33	0,29	0,34	0,13	0,55 0.55	0,80	0,15
Ba) (uda	72,8	213	153	169	257	180	200	194	173	91,3	178	136	173	402	418	301	483	428	7447	405	413	377	501	489	458	111	2 7 7	16,0	77,1	80,5	0,78	154	121	79,5	83,3	434	403 415	533	820	391	401 837	38,9	107	8,83	8,06	59,3	18,2	9,70 24,6	41,8	17,8
Cs) (udc	0,03	0,03	0,14),04	0,10	0,08	10'0	0.09	0,07	0,05	0,08	0,07	0,06	01.0	01.0	0,18	0,10	0,08	0,07	11	0,02	0,01	0,06	0,05	,03	91,0 101	0.06	00'0	0,13	0,02	101	0.02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,17),32	0,14	05,U	0,15),35	0.03	0,02),06	000	10,0	0,02	0,12
Te^*	l) (udo	,02	101	-	-	,02	101	100	000	-	00'	,04	10'	00'			-	-	-	04		,06	,05	,18	30	10'	,04		-		20'0	80'		-	,15 (111	21'0	108	,63	,25	,27	13	60'0	,22	107	10'	-			•	
Sb	t) (udı	1 10'	1 10'	1,04	1,02),04 t	7,02	1 001	1.03 (1,02	1,03 (1,02 (7,02 (101	20,0	60't	1,05	1,03	1,02	0,02	20'0	1 10'	1 10'	1,01 τ	7,02	101		001		00't	10'0	- 00'6	00't), 00	3,01 t) 00 1 01	1,02 L	7,02	1,03 1	<i>η,08</i> ι),04	1 08	1,04 L	0,09	1.18 (1'11 f					
Sn	1) (mdı	1,89 6	20 6	1 61'	2,17 6	2,16 (2,30 (9 50 c	0 60.	34 6	1,64 6	1,29 (2,13 (2,49 L	1 00	9 101 9 101	1,14 6	1,04 U	1,04 (0,03 L	103 6	1,07 6	111 6	1,08 l	3,06 L	1,05	1 08 0	120 6	1,06	1,06 6	3, 75 6			,32 (1,26 (3,32 t	1,49 L	1,02 (04 6	9 11	1,17 (3,07 L	1 07'0	1,29 6),64 (9 501	1,02 6					
In	1) (udı	1,14 (1,22	7 61'l	7 61'	7 61'	121	. 910	1.23 2	1,28 2	1,07 (1,26 2	1,24	7,29	1 101	9 00'	1 00'	1 IOU	1 00'	000) 00't	1,00	1,00 L	1,000	100	1 900	104	101 (1,04 L	01'0		29 2	1,13	1 01'0	, 11,0	5 10't	1 00	1,03 (1,02 L	3,02 t	103 6	108 (0,14 L	9 101	1 00'					
u	a)	1 0	0	9	9	9	2 C		. ~	8	8	9	9 8	~ ~		. ~	° °	9	9 8	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	, ee	8	8	9	3 8 8	ہ ب م	» «		8	9 8	9			0	0			90	2	5			20	2 2	0 80-1	A-08 6	10B	3E 17	IB	15C	71
Concentratio	unités	A1 Pich 158	A2 Pich 158	A3 Pich 158	A4 Pich 158	A5 Pich 158	A6 Pich 158	A/ FICH 156 A8 Pich 158	A10 Pich 158	A11 Pich 158	A12 Pich 15t	A19 Pich 15t	A20 Pich 15(A21 Pich 15 D11 Dich 156	DI 2 Dich 150	PI4 Pich 156	P15 Pich 158	P16 Pich 158	PI7 Pich 158	P18 Pich 150	PI 10 Pich 15	Pl 11 Pich 15	Pl 12 Pich 15.	Pl 14 Pich 15	PI 15 Pich 15	CI UDIA OF LA	Px 6 Pich 15 Px 7 Pich 15	Px 9 Pich 15	Px 10 Pich 15	Px 14 Pich 15	A1 Pich 66D	A2 Pich 66D	A4 Pich 66D	A6 Pich 66D	A7 Pich 66D	A8 Pich 66L Pl 1 Pich 66L	PI 2 Pich 661	PI 3 Pich 661 PI 4 Pich 661	PI3 T-MA-05	PIS T-MA-0	PI6 T-MA-0.	P112 T-MA-0	Px1 T-MA-0:	Px2 T-MA-0.	Olivines1 T-MA	Olivines2 T-MA	Olivines SAN 2	Olivines PDA	Olivines REV 3	Olivines CAY 4	Olivines PICH

Annexe G

Compositions isotopiques des minéraux

Les tableaux suivants montrent les compositions isotopiques des dissolutions minérales. Le premier tableau indique également les quantités de Pb analysées au MC-ICP-MS et les teneurs des blancs de chimie. La valeur des standards a été normalisée à la valeur de Todt *et al.* (1996).

Compositions isotopiques en Pb												
	Pb extrait (ng)	Teneur du blanc (pg)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2SD	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2SD	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2SD				
A1 Pich 158	1,83	21,4	18,936	0,0018	15,594	0,0018	38,694	0,0049				
A2 Pich 158	7,18	21,4	18,959	0,0018	15,603	0,0018	38,741	0,0049				
A3 Pich 158	4,3	21,4	18,983	0,0018	15,595	0,0018	38,751	0,0049				
A4 Pich 158	5,94	21,4	19,001	0,0018	15,598	0,0018	38,787	0,0049				
A5 Pich 158	4,59	21,4	18,999	0,0018	15,601	0,0018	38,783	0,0049				
A6 Pich 158	5,88	21,4	19,004	0,0018	15,600	0,0018	38,786	0,0049				
A7 Pich 158	3,35	21,4	19,003	0,0018	15,604	0,0018	38,785	0,0049				
A8 Pich 158	2,71	21,4	18,974	0,0018	15,596	0,0018	38,736	0,0049				
A10 Pich 158	7,66	8,4	18,983	0,0018	15,608	0,0023	38,783	0,0067				
A12 Pich 158	3,94	8,4	18,816	0,0018	15,603	0,0023	38,611	0,0067				
A19 Pich 158	0,93	8,4	18,934	0,0056	15,599	0,0058	38,729	0,0148				
A20 Pich 158	0,92	8,4	18,979	0,0056	15,599	0,0058	38,760	0,0148				
A21 Pich 158	2,44	8,4	19,007	0,0018	15,604	0,0023	38,808	0,0067				
Pl 1 Pich 158	15,01	9,8	19,022	0,0011	15,597	0,0013	38,809	0,0038				
Pl 3 Pich 158	10,61	9,8	19,003	0,0011	15,598	0,0013	38,795	0,0038				
Pl 4 Pich 158	17,91	9,8	19,022	0,0011	15,596	0,0013	38,800	0,0038				
Pl 5 Pich 158	11,38	9,8	19,004	0,0011	15,598	0,0013	38,782	0,0038				
Pl 6 Pich 158	15,3	9,8	19,021	0,0011	15,599	0,0013	38,807	0,0038				
Pl 7 Pich 158	8,6	9,8	19,018	0,0011	15,599	0,0013	38,805	0,0038				
Pl 8 Pich 158	21,88	9,8	19,006	0,0011	15,597	0,0013	38,779	0,0038				
Pl 9 Pich 158	11,42	9,8	19,016	0,0011	15,604	0,0013	38,814	0,0038				
Pl 10 Pich 158	12,54	9,8	19,019	0,0011	15,597	0,0013	38,803	0,0038				
Pl 11 Pich 158	4,37	4,7	19,003	0,0013	15,587	0,0013	38,761	0,0033				
Pl 12 Pich 158	4,69	4,7	19,007	0,0013	15,596	0,0013	38,784	0,0033				
Pl 14 Pich 158	2,63	4,7	19,016	0,0013	15,600	0,0013	38,808	0,0033				
Pl 15 Pich 158	2,12	4,7	19,022	0,0013	15,604	0,0013	38,822	0,0033				
Pl 16 Pich 158	6,49	4,7	19,017	0,0013	15,600	0,0013	38,809	0,0033				
Px 6 Pich 158	0,45	4,5	18,952	0,0096	15,592	0,0048	38,706	0,017				
Px 7 Pich 158	0,15	4,5	18,970	0,0096	15,589	0,0048	38,730	0,017				
Px 9 Pich 158	0,25	4,5	18,935	0,0096	15,595	0,0048	38,693	0,017				
Px 14 Pich 158	0,29	4,5	18,950	0,0096	15,587	0,0048	38,682	0,017				
Pl 1 Pich 66D	8,92	10,8	19,006	0,0010	15,596	0,0012	38,774	0,0035				
Pl 2 Pich 66D	6,73	10,8	19,020	0,0010	15,588	0,0012	38,785	0,0035				
Pl 3 Pich 66D	12,15	10,8	19,022	0,0010	15,597	0,0012	38,805	0,0035				
Pl 4 Pich 66D	3,68	10,8	19,023	0,0010	15,590	0,0012	38,790	0,0035				
A1 Pich 66D	0,73	10,8	18,999	0,0096	15,587	0,013	38,754	0,039				
A2 Pich 66D	1,13	10,8	18,892	0,0010	15,576	0,0012	38,632	0,0035				
A3 Pich 66D	0,7	10,8	18,999	0,0096	15,577	0,013	38,755	0,039				
A4 Pich 66D	0,35	10,8	18,971	0,0096	15,594	0,013	38,753	0,039				
A6 Pich 66D	0,29	10,8	18,980	0,0096	15,583	0,013	38,746	0,039				
A7 Pich 66D	0,18	10,8	18,879	0,0096	15,586	0,013	38,648	0,039				
A8 Pich 66D	0,18	10,8	18,880	0,0096	15,579	0,013	38,639	0,039				
PI3 T-MA-05	3,78	7,2	18,984	0,0018	15,657	0,0023	38,824	0,0067				
PI5 T-MA-05	6,88	7,2	19,056	0,0018	15,677	0,0023	38,919	0,0067				
PI6 T-MA-05	2,61	7,2	19,017	0,0018	15,667	0,0023	38,870	0,0067				
PI7 T-MA-05	3,10	7,2	19,031	0,0018	15,667	0,0023	38,882	0,0067				
PI12 T-MA-05	5,89	7,2	19,002	0,0018	15,665	0,0023	38,862	0,0067				
Px1 T-MA-05	0,67	7	19,009	0,0056	15,662	0,0058	38,846	0,0148				
Px2 T-MA-05	1,58	/ 7	19,004	0,0018	15,001	0,0019	38,84/	0,0059				
Px3 1-MA-05	1,43	/	19,006	0,0018	15,659	0,0019	38,845	0,0059				
Olivines1 1-MA-08	7,98	/ 7	18,907	0,0018	15,000	0,0019	38,823	0,0059				
Olivines2 1-MA-08	/,40	/	18,905	0,0018	15,059	0,0019	38,821	0,0059				
Olivines SAN 20B	10,50	/	18,723	0,0035	15,009	0,0031	20,200	0,0077				
Olivines PDA 3E	1,//	/	18,092	0,0035	15,585	0,0031	38,4/3	0,0077				
Olivings DEV 21D	1,09	5.2	19,000	0,0035	15,020	0,0031	20 250	0,0077				
Olivines CAV 45C	2.00	5,2	10,000	0,0035	15,548	0.0021	20,229	0.0077				
Olivines PICH 71	0.55	5.8	18,997	0.0100	15,615	0.0122	38,793	0.0387				

Compositions isotopiques en Sr								
Echantillon	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2 SD						
Pl1 Pich58	0,70401	0,000010						
Pl3 Pich58 moyenne	0,70402	0,000010						
Pl4 Pich58	0,70403	0,000010						
Pl5 Pich58 moyenne	0,70401	0,000010						
A1 Pich58	0,70398	0,000007						
A2 Pich58 moyenne	0,70402	0,000010						
A3 Pich58	0,70397	0,000007						
A4 Pich58 moyenne	0,70400	0,000007						
A5 Pich58	0,70401	0,000007						
A6 Pich58 moyenne	0,70401	0,000007						
A7 Pich58	0,70406	0,000007						
A8 Pich58	0,70400	0,000007						
A10 Pich58	0,70396	0,000007						
A12 Pich58 moyenne	0,70394	0,000007						
A19 Pich58	0,70402	0,000007						
A20 Pich58	0,70404	0,000007						
A21 Pich58	0,70402	0,000007						

Les échantillons pour lesquels il est inscrit "moyenne" ont été répliqués, la valeur donnée correspond à la moyenne des deux réplicats.

Annexe H

Article in press à Journal of Volcanology and Geothermal Research

Journal of Volcanology and Geothermal Research 349 (2018) 283-297

Contents lists available at ScienceDirect



Journal of Volcanology and Geothermal Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jvolgeores

The genetic relationship between andesites and dacites at Tungurahua volcano, Ecuador



OL CANOL OC

F. Nauret ^{a,*}, P. Samaniego ^a, M.-A. Ancellin ^a, P.-Y. Tournigand ^{a,1}, J.-L. Le Pennec ^a, I. Vlastelic ^a, A. Gannoun ^a, S. Hidalgo ^b, P. Schiano ^a

^a Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France
 ^b Instituto Geofísico, Escuela Politécnica Nacional, Ap. 17-01-2759, Quito, Ecuador

ARTICLE INFO

Article history: Received 7 July 2017 Received in revised form 13 November 2017 Accepted 13 November 2017 Available online 17 November 2017

ABSTRACT

Volcanic eruptions of intermediary and silica-rich magmas (andesites, dacites and rhyolites) in convergent arc settings generate voluminous and explosive eruptions that can strongly affect human activity and have significant environmental impacts. It is therefore crucial to understand how these magmas are generated in order to anticipate their potential impact. At convergent margins, primitive magmas (primitive basalts and/or andesites) are derived from the mantle wedge and they are progressively modified by physical and chemical processes operating between the melting zone and the surface to produce silica-rich magmas.

In order to elucidate the relationship between andesites and dacites, we focus on Tungurahua volcano, located in the Ecuadorian Andes. We collected a set of samples comprising such lithologies that were erupted during the last 3000 year BP. This relatively short period of time allows us to assume that the geodynamic parameters remain constant. Petrology and major-trace element compositions of these lavas have already been examined, and so we performed a complementary Pb-Sr isotope study in order to determine the nature and origin of the components involved in andesite and dacite genesis. Sr isotopes range from 0.70417 to 0.70431, and Pb isotope compositions range from 18.889 to 19.154 for ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, from 15.658 to 15.696 for ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, and from 38.752 to 38.918 for ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb. Dacites display a remarkably homogeneous Pb isotopic composition, with higher ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb values for a given ²⁰⁷⁻²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb compared to andesites. Andesites show notable ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb variations for a given SiO₂ content, whereas dacites have lower and homogenous ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb values. Andesite and dacite altogether plot in a roughly triangular distribution, with dacitic magmas systematically plot-ting at the high SiO₂ and 87 Sr/ 86 Sr and low 207 Pb/ 206 Pb fields. Based on our new dataset, we show that at least 3 different components are required to explain the Tungurahua compositional and isotope variation: one corresponds to the mantle, the second has a deep origin (slab component or lower crust), and a mixture between these two components explains andesite heterogeneity. The third component is derived from the underlying upper continental crust. While andesites are derived from deep components, dacites are derived from the andesitic magmas that underwent an assimilation-fractional crystallization (AFC) process with incorporation of the local metamorphic basement. Finally, we used the geochemical and isotopic data to produce a model of the magmatic plumbing system beneath Tungurahua, consistent with geophysical and experimental petrology constraints. We conclude that melt migration and storage in the upper crust appears to be a key parameter for controlling volcanic behavior though time.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Understanding magma genesis at continental arc settings is of primary importance for assessing volcanic hazards and chemical fluxes

https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.11.012 0377-0273/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved. from the subducted oceanic plate through the mantle wedge and the continental crust. Numerous studies have explored the origin of primitive mafic arc magmas and their geochemical diversity in terms of major and trace elements and radiogenic and stable isotopes (Gill, 1981; Kayzar et al., 2014; Lipman and Bachmann, 2015; Bachmann and Huber, 2016). The arc geochemical signature have been explained by heterogeneity of the mantle source associated with a variable input of the fluids or melts issued from the slab (Plank and Langmuir, 1998; Kelemen et al., 2014; Turner et al., 2016; Schmidt and Jagoutz, 2017) and by the channelized melt transport in the mantle wedge as a result

^{*} Corresponding author at: Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal -CNRS - IRD, OPGC, Campus Universitaire des Cézeaux, 6 Avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière, France.

E-mail address: f.nauret@opgc.univ-bpclermont.fr (F. Nauret).

¹ Now at Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Roma, Italy.





of flux melting process (Grove et al., 2003; Rawson et al., 2016). In addition, deep crustal assimilation and fractional crystallization have also been invoked to explain the geochemical variety of arc magmas (Lipman et al., 1978; Hildreth and Moorbath, 1988; Annen et al., 2006).

Compared to volcanoes from oceanic ridges and hotspots, arc volcanoes (particularly those on continental crust basements) frequently erupt intermediate to silica-rich magmas (i.e. andesites, dacites, rhyolites). These eruptive products can cause explosive eruptions affecting the global climate and human activity (Cashman and Sparks, 2013). Intermediate to silica-rich magmas are derived from heterogeneous primitive mafic magmas (i.e. basalts or magnesian andesites), which are modified by physical and chemical processes occurring between the melting zone in the mantle and their storage at crustal levels. It is widely accepted that a combination of fractional crystallization coupled with crustal assimilation and/or melting accounts for the geochemical variability of differentiated arc magmas (Gill, 1981; Hildreth and Moorbath, 1988; Grove et al., 2003; Sisson et al., 2005; Annen et al., 2006; Blatter et al., 2013; Lee and Bachmann, 2014). Additionally, the lack of andesitic compositions in melt inclusions compared to the overwhelming abundance of andesitic compositions as bulk-rock erupted products in continental arc settings strongly suggests that andesite genesis is dominated by magma mixing processes between silica-poor (primitive) and silica-rich (differentiated) magmas (Eichelberger et al., 2006; Reubi and Blundy, 2009; Kent et al., 2010; Schiano et al., 2010). These physico-chemical processes lead to a high spatial and temporal geochemical diversity of arc magmas (Carr et al., 1990; Monzier et al., 1997; Kelemen et al., 2003; Mamani et al., 2008; Ishizuka et al., 2011; Hanyu et al., 2012; Turner and Langmuir, 2015a; Yogodzinski et al., 2015; Hickey-Vargas et al., 2016; Zamboni et al., 2016; Ancellin et al., 2017). Arc magma chemistry depends on a number of parameters that include the nature of the subducted slab (i.e. age, structure, chemical characteristics), geodynamic parameters (convergence rate, geometry of the subduction, thermal regime at slab and mantle depths) and the nature of the mantle and crustal sources. In order to limit the number of parameters potentially influencing the formation of the intermediary and silica-rich magmas, we focus on the andesite-dacite relationships over a relatively short period of time (~3000 years) at the well-studied Tungurahua volcano (Hall et al., 2008; Le Pennec et al., 2008; Samaniego et al., 2011; Le Pennec et al., 2013; Le Pennec et al., 2016), which is located on the Ecuadorian arc system (Bryant et al., 2006; Hall et al., 2008; Chiaradia, 2009; Hidalgo et al., 2012; Ancellin et al., 2017).

Tungurahua, one of most active volcanoes of the Northern Andes, is characterized by marked homogeneity in terms of petrology and geochemistry, frequently erupting andesitic magmas during medium-to-high explosive and effusive eruptions (Volcanic Explosive Index, VEI \leq 3). These medium-sized events occur with a long-term recurrence of around one explosive eruption per century (Le Pennec et al., 2008; Le Pennec et al., 2016) (Fig. 2). However, during the last 3000 years of Tungurahua activity, this pattern has been punctuated by seven explosive eruptions (VEI \geq 4) involving andesitic and dacitic magmas (Hall et al., 2008; Samaniego et al., 2011; Le Pennec et al., 2013). Thus, Tungurahua is an ideal place for studying the magmatic processes leading to frequent andesitic and rarer andesitic-dacitic eruptions. A similar situation has been described for other well-known volcanoes, such as Colima in Mexico (Savov et al., 2008), Cotopaxi in Ecuador (Garrison et al., 2011) and Ubinas in Peru (Rivera et al., 2014). It is worth noting that the magmatic processes acting on these andesitic volcanoes should contrast with those at work on other arc volcanoes dominated by homogeneous, largevolume dacite eruptions, such as Mount St. Helens in USA (Gardner et al., 1995; Clynne et al., 2008; Blatter et al., 2017) or Guagua Pichincha in Ecuador (Samaniego et al., 2010).

In this study, we present results of a geochemical investigation based on major and trace elements and Sr-Pb isotopic compositions. These data are used to investigate andesite and dacite genesis during the recent eruptive activity of Tungurahua, showing that all eruptive products produced by Tungurahua during the past 3000 years BP have been contaminated with variable amounts of crustal materials. We conclude that andesitic magmas form at deeper levels in the crust and are characterized by heterogeneous Pb isotopic signatures. These heterogeneous magmas ascend through the crust, are stored at different depths in the middle and upper crust and assimilate variable amounts of crustal material via AFC processes at shallow depth.

2. Geodynamic and geological context

2.1. Geodynamic setting of the Ecuadorian arc

The Ecuadorian volcanic arc represents the southern part of the Northern Volcanic Zone of the Andes, which results from the subduction of the Nazca oceanic plate beneath the South American continental plate. The Ecuadorian arc is mainly developed in front of the Carnegie Ridge, which represents the Galapagos hotspot track on the Nazca Plate (Fig. 1). This oceanic feature has been involved in the subduction system for at least 2 Ma (Graindorge et al., 2004), and probably ca. 6-8 Ma (Gutscher et al., 1999). The Ecuadorian volcanic arc is characterized by a large number of Pleistocene volcanic centers distributed along three volcanic alignments: the volcanic front mainly constructed on the Western Cordillera and part of the Inter-Andean Valley, the main arc on the Eastern Cordillera, and the Back-arc region in the Eastern foothills (Fig. 1). Geochemical characterization of the Ecuadorian arc reveals large across- and along-arc chemical variations (Barragan et al., 1998; Bourdon et al., 2003; Bryant et al., 2006; Chiaradia, 2009; Hidalgo et al., 2012; Ancellin et al., 2017). The across-arc variations are related to a decrease in both slab input and mantle partial melting, and the contribution of the heterogeneous continental crust. In contrast, the along-arc chemical variations are attributed to changes in the metasomatic agent injected into the mantle wedge from the subducted slab (Ancellin et al., 2017). Crustal contamination plays a key role, and is dominated by lower crust assimilation, which attains high values (5-10%) in the Eastern Cordillera volcanoes (Chiaradia et al., 2009; Hidalgo et al., 2012; Ancellin et al., 2017).

In this part of the Andes, the continental crust is at least 50 km thick, and progressively thins below the coastal plain and the Back-arc regions (Prevot et al., 1996). The upper continental crust at the Eastern Cordillera is heterogeneous, consisting of Paleozoic and Mesozoic igneous and metamorphic rocks (Litherland and Aspden, 1992; Pratt et al., 2005), whereas the basement of the Western Cordillera involves Late Cretaceous to Paleogene oceanic plateau basalts and deformed volcano-sedimentary rocks accreted during Late Cretaceous and Mesozoic times (Litherland and Aspden, 1992; Jaillard et al., 2004). A detailed description of the metamorphic basement beneath Tungurahua volcano is given by Pratt et al. (2005), who described the different units in a transect across the Eastern Cordillera (Fig. 1D). These units include greenschists and related metasediments of the Alao-Paute unit, schists and gneisses of the Agoyan unit, and the Tres Lagunas metamorphosed granite further east (Litherland and Aspden, 1992; Pratt et al., 2005). These units were sampled and analyzed in order to test whether they would be potential contaminants of Tungurahua's magmas.

2.2. Summarized stratigraphy of Tungurahua volcano

Tungurahua (5023 m above sea level) is a steep-sided, 3000-m-high stratovolcano located in the Eastern Cordillera of the Ecuadorian Andes

Fig. 1. (A) GoogleEarth® image presenting the geological setting of Ecuador, with the Carnegie ridge, and Nazca and South America plates. (B) Schematic map of the main geological zones in Ecuador (modified from (Ancellin et al., 2017)). Volcanoes cited in the text are shown. (C) GoogleEarth® image of the Tungurahua volcano including the location of the analyzed samples. GPS coordinates are reported in Supplementary Table 1 (D) Geological map of the basement of the Tungurahua volcano from (Pratt et al., 2005).

Stratigraphic position	Eruption size L= Large M= Modera on goi sir	¹⁴ C AGE te ing eruption ice 1999 1918 AD	1	Dacite					
12	L	1886 AD	Andesite Dacite	Mingling feature between andesite (dark color) and dacite (white color). Sample					
11	М	1773 AD		collected in Quebrada Rea and emitted in 1886					
10	L	1640 AD		2					
	М	620 BP							
9	L	1150 BP							
	М	1250 BP							
8	L	1250 BP	Andesite Dacite						
	M	1350 BP							
7	Μ	1350 BP							
6	Μ	1600 BP							
5	L	1750 BP		Las Juntas carrier					
4	М	1850 BP	•						
	М	2000 BP							
	М	2050 BP		No was a set					
3	L	2200 BP	• • •						
2	М	2450 BP							
1	L	2950 BP	Andesite Dacite	Runtu					

(Fig. 1). Geological studies have identified three successive edifices (Hall et al., 1999; Le Pennec et al., 2008; Le Pennec et al., 2016): (1) the Late Pleistocene Tungurahua I edifice was a large andesitic and dacitic stratocone that experienced at least one major sector collapse at the end of its activity; (2) after a long period of quiescence and erosion, the Tungurahua II edifice grew up on the remnants of the older edifice and was mainly composed of andesitic eruptive products. This edifice was largely destroyed by a second large sector collapse that occurred around 3000 yr BP; and (3) the youngest eruptive activity, corresponding to the Tungurahua III edifice, constructed the current cone that is characterized by effusive and explosive activity (Fig. 2). A detailed study of the Tungurahua III edifice (i.e. younger than 3000 yr BP) reveals mostly andesitic compositions (56–59 wt% SiO₂), with rare, albeit large, eruptions involving andesitic and dacitic compositions (60-66 wt% SiO₂) (Fig. 2) dated at 3000 yr BP, 1250 yr BP, and 1886 CE (Hall et al., 1999; Le Pennec et al., 2013). In addition, andesite-dacite mixing and mingling textures are frequently observed, namely in 1250 yr BP and 1886 CE eruption products (Fig. 2).

Geological data (Hall et al., 1999; Le Pennec et al., 2008; Le Pennec et al., 2016) and historical chronicles indicate that most of the andesitic eruptions were medium-sized vulcanian to subplinian events (VEI \leq 3) characterized by local tephra fallout, pyroclastic density currents, debris flows, and blocky lava flows. In contrast, the eruptions involving andesitic and dacitic magmas were larger plinian events (VEI \geq 4) characterized by regional tephra fallout and emplacement of large pyroclastic density current sequences. Based on geological and geochronological data, the eruption recurrence interval at Tungurahua is less than one hundred years for pyroclastic-flow-forming eruptions over the last few millennia (Le Pennec et al., 2008; Le Pennec et al., 2016) (Fig. 2). This estimate ranks Tungurahua among the most active volcanoes in the Northern Andes. Our study focuses on the well-documented volcanic sequence described above.

2.3. Petrological background of Tungurahua magmas

Petrographic and mineralogical characterization on Tungurahua samples were performed by Hall et al. (1999) and Le Pennec et al. (2013). Detailed petrological studies of Tungurahua magmas are focused on 2006 CE andesitic and dacitic eruption products (Samaniego et al., 2010; Myers et al., 2014; Andujar et al., 2017). As discussed by these authors, these recent eruption products are representative of the whole Tungurahua eruption products that include lava blocks and bombs from pyroclastic density currents, tephra fallout and lava flows. All andesitic samples contain a mineral assemblage consisting of plagioclase, clinopyroxene, orthopyroxene and Fe-Ti oxides, which are distributed in an intergranular to intersertal groundmass with abundant microlites of plagioclase, pyroxenes and Fe-Ti oxides. In contrast, the dacitic samples are mostly pumice fragments in pyroclastic density currents and tephra fallout deposits and contain a mineral assemblage consisting of plagioclase, clinopyroxene, orthopyroxene, Fe-Ti oxides and scarce amphibole phenocrysts. We stress that dacitic compositions are volumetrically minor and often appear in mingled pumice fragments together with the dominant andesitic composition (Samaniego et al., 2011; Eychenne et al., 2012).

Plagioclase is the most abundant phenocryst phase (10–20 vol%) in both andesites and dacites. It is present as euhedral phenocrysts and microphenocrysts, as well as microlites in the matrix. Plagioclase phenocrysts in andesites display a wide compositional range (An_{40-80}) with frequent normal and reverse zoning crystals. In addition, frequent sieve-textured phenocryst, with dusty, Ca-rich (An_{65-80}), concentric zones and cores, and strong reverse zoning patterns are observed. In contrast, plagioclase in dacitic magmas displays more homogeneous compositions (An_{30-60}) with mostly normal zoning patterns. Clinopyroxene phenocrysts (2-7 vol%) are diopsidic or augitic in composition with a wide compositional range (Mg# 65-85, where Mg# $= 100 * Mg/(Mg + Fe^{T})$ in mol.%, and Fe^T is total iron as Fe²⁺). In andesites, it appears as euhedral phenocryts with slightly normal or strongly reverse zoning patterns. Orthopyroxene occurs as euhedral phenocrysts or microphenocrysts (2-7 vol%) with Mg# ranging from 67 to 80, either without zoning or with modest normal or reverse zonation. Fe-Ti oxides occur as microphenocrysts and microlites in the matrix (1-2 vol%), as well as inclusions in clinopyroxene, orthopyroxene, and plagioclase phenocrysts. In addition, olivine is an accessory phase in andesitic samples (~1 vol%), where it is homogenous in composition (Fo₇₃₋₈₂) and has clear disequilibrium textures, such as embayments and reaction rims. Lastly, amphibole occurs as an accessory phase in dacites. They are homogeneous tchermakite, and scarce magnesio-hornblende and magnesio-hastingsite phenocrysts with frequent breakdown reaction rims.

Based on thermo-barometric data, Samaniego et al. (2011) estimate that Tungurahua andesitic magmas record magmatic temperatures ranging from 950 to 1015 °C and pressures in the range of 200 to 250 MPa (i.e. 8–10 km below the summit). These data were improved by recent experimental petrology data (Andujar et al., 2017) confirming that andesitic magmas pond at two levels in the upper crust, at 400 MPa (i.e. 15–16 km deep), 1000 °C and 6 wt% H₂O, and then at 200 MPa, 975 °C and lower water contents. These studies highlight the complexity of the Tungurahua plumbing system, which is characterized by at least two upper crustal magma reservoirs, both simultaneously active with interactions between them.

2.4. Main geochemical characteristics of Tungurahua magmatic series

The eruptive products of Tungurahua during the last 3000 years define a medium-K calc-alkaline magmatic series, ranging from basaltic andesites to dacites (54-67 wt% SiO₂), with fairly good correlations between most major- and trace-element concentrations and silica contents (Samaniego et al., 2011). When plotted against silica as a differentiation index (Fig. 3), most major oxides (except Na₂O and K₂O) and some trace elements (e.g. Sr, Eu, Ni, Cr, and V) are negatively correlated with silica content (Fig. 4), although some scattering is shown for Al₂O₃, Ni and Cr. On the other hand, Large-Ion Lithophile Elements (LILE; e.g. Rb, Ba), High Field Strength Elements (HFSE; e.g. Nb and Zr), and Light Rare Earth Elements (LREE; e.g. La and Nd) have overall positive correlations with silica content, whereas Middle and Heavy Rare Earth Elements (MREE and HREE; e.g. Sm and Yb) show no clear co-variation with silica (Samaniego et al., 2011). These variations have been interpreted as resulting from binary mixing processes involving low-silica, basaltic or basic andesitic end-member with a high-silica dacitic to rhvolitic endmember (Schiano et al., 2010). The same study suggests that crustal assimilation plays a minor role during magmatic differentiation and represents a secondary process compared to magma mixing processes.

A complementary view of Tungurahua petrogenesis is proposed by Samaniego et al. (2011), who focused their study on the July 14th and August 16th 2006 paroxysmal phases of Tungurahua. These authors stress the key role of recharge and mixing processes on Tungurahua magma genesis, but they also propose that the silica-rich end-member formed by crystallization in a shallow magma reservoir, frequently recharged by andesitic magmas coming from deeper levels. Thus, the origin of this silica-rich end-member is controversial, and forms the core of this study.

Fig. 2. Schematic composite stratigraphic column of Tungurahua products (not to scale), modified from (Le Pennec et al., 2016). Sample stratigraphic positions are given in Table 1. Black layers correspond to andesitic lava flows, gray layers to andesite-dacite and dotted layers corresponds to andesite-dacite and andesitic eruptive products (tephra fallout and/or pyroclastic density currents deposits).



Fig. 3. K₂O, MgO, CaO and Al₂O₃ vs. SiO₂ diagram for Tungurahua volcano. Tungurahua literature (Tungu. Lit) data are from (Schiano et al., 2010; Samaniego et al., 2011). High K, medium K and low K fields are from Peccerillo and Taylor (1976).

3. Sampling and analytical techniques

Based on detailed knowledge of the Tungurahua eruptive chronologv (Hall et al., 1999: Le Pennec et al., 2008: Le Pennec et al., 2013: Le Pennec et al., 2016), we sampled most deposits associated with the main eruptions of the last 3000 years. These data were combined with those acquired in previous studies (Samaniego et al., 2011; Hidalgo et al., 2012; Ancellin et al., 2017). Altogether sixty-seven samples (33 new and 34 compiled from the literature) were collected from deposits of 14 eruptions, spanning different lithologies (e.g. blocks and lapilli of scoria and pumice, scoria and pumice bombs, and lava fragments). Major- and trace-element compositions and Sr-Nd-Pb isotopic analyses for the new set of samples are presented in Table 1. Additionally, we determined major-, trace-element and Pb isotopic compositions of samples representing the spectrum of lithologies that occur beneath the volcano, belonging to the Alao-Paute, Agoyán and Tres Lagunas basement units (Table 2, Fig. 1). All analyses were performed at the Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France.

Major-element concentrations were obtained by ICP-AES after dissolution of 100 mg of each sample by alkaline fusion. Trace-element contents were measured by ICP-MS after the dissolution of 100 mg of each sample following the procedure previously described by Barrat et al. (1996). Comparison with repeated analysis of international standards (AVG-2, BIR-1, and BEN) was used to test the quality of major and trace element data. For most elements the precision is better than 5%, except for elements such as Ni, Cr, and Sc (10%). Pb isotopic compositions were measured by MC-ICP-MS following the procedure described by White et al. (2000). Total procedural blanks vary between 0.12 and 0.24 ng of Pb, with an average of 0.15 ng (n = 6), which is negligible (<0.05%) compared to the amount of Pb loaded on the columns (200 to 500 ng). We used international standards (AGV2, BHVO2 and BIR-1) in order to test the reproducibility of our method. Values obtained for AGV-2 are ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb = 18.870$; ${}^{207}Pb/{}^{204}Pb = 15.618$; 208 Pb/ 204 Pb = 38.546 (*n* = 5), for BHVO-2: 206 Pb/ 204 Pb = 18.608; 207 Pb/ 204 Pb = 15.536; 208 Pb/ 204 Pb = 38.212 (*n* = 2) and for BIR-1: 206 Pb/ 204 Pb = 18.848; 207 Pb/ 204 Pb = 15.655; 208 Pb/ 204 Pb = 38.489 (n = 1). These results are in agreement with the international reference values (AGV-2: 18.859 to 18.879, 15.609 to 15.627, and 38.511 to 38.7127; BHVO-2: 18.514 to 18.687, 15.457 to 15.558 and 38.232 to 38.294, and BIR-1: 18.834 to 18.889, 15.640 to 15.674 and 38.449 to 38.542 for ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, and ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb respectively). All measured Pb isotope compositions were corrected for mass fractionation by adding a solution of the NIST SRM 997 Tl standard to the sample before measurement. Finally, data were re-normalized to the values recommended for the NIST SRM 981 (Galer and Abouchami, 1998).

Strontium isotopic measurements were carried out by thermal ionization mass-spectrometry (TIMS, Triton, ThermoScientific) in static mode with relay matrix rotation (virtual amplifier) on single Re filaments. The samples were leached in 1 ml HCl 1 N for 15 min in an ultrasonic bath, followed by 45 min at 70 °C on a hotplate. After centrifuging, the supernatant was discarded and the residue was digested in 1 ml concentrated HF and 1 ml concentrated HNO₃. Chemical separation of Sr was achieved using the method from Pin et al. (1994). Sr blanks for the complete procedure are <5 ng. Sr isotopic measurements were corrected for mass-fractionation using an exponential law and ${}^{86}\text{Sr}/{}^{88}\text{Sr} = 0.1194$, and were normalized to the value of the NIST SRM987 standard (87 Sr/ 86 Sr = 0.710245). Nd isotopic measurements were corrected for mass fractionation using an exponential law and 146 Nd/ 144 Nd = 0.7219 and normalized to the value of JNdi-1Ndstandard $(^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512100 \pm 5 (2\sigma), n = 5)$. External reproducibility was monitored by repeated analyses of JNdi-1 Nd standard $(^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512097 \pm 10 (2\sigma), n = 13)$. This value is equal, within error margins, to the proposed value for JNdi-1 standard.

4. Results

4.1. Major and trace elements

The studied samples cover the entire compositional field of Tungurahua eruptive products and are defined as basaltic andesites, andesites and dacites, with silica contents varying from 54 to 67 wt% SiO₂ (Hall et al., 1999; Schiano et al., 2010; Samaniego et al., 2011). We note the precense of an apparent compositional gap at 60–61 wt% silica (Fig. 3). In our sample collection (Table 1), there are 56 basaltic andesites and andesites (hereafter combined into a single group called andesites) and 11 dacites. We stress that dacitic compositions are over-represented in our dataset, which are not related to their actual abundance in the field.

All samples are enriched in highly incompatible elements (e.g., Ba content varies from 530 to 1200 ppm), and all have negative anomalies in Nb, Ta and Ti, when concentrations are normalized to primitive mantle values. Such patterns are a common feature of arc lavas (Fig. 4). Consequently MREE- and HREE are depleted relative to LREE, resulting in an increase of $(La/Yb)_N$ with silica content (from 5.8 and 13.2 respectively). In contrast, the ratio of MREEs to HREEs decreases progressively with silica content [e.g., $(Dy/Yb)_N$ range from 1.5 to 1.2] (Fig. 4). These REE variations clearly suggest amphibole fractionation during magma



Fig. 4. Selected trace element concentrations (Ba, V, Th, Sr and La) and trace element ratios ((Dy/Yb)_N, (La/Sm)_N, Nb/U, Th/La and Ba/Th) vs. SiO₂. Same symbols as in Fig. 3. The dashed line in Nb/U, Th/La and Ba/Th vs. SiO₂ is devoted to highlight the break-in-slope of the correlation. Black line in (Dy/Yb)N vs. SiO₂ diagram point out the amphibole fractionation trend.

differentiation (Davidson et al., 2007). In terms of incompatible traceelement ratios, Nb/U and Th/La ratios vary from 2 to 5 and from 0.2 to 0.5, respectively (Fig. 4). These ratios show a break-in-slope with two separate trends when plotted against SiO₂, with a negative correlation for Nb/U and a positive one for Th/La (Fig. 4) for andesite and a relatively constant Nb/U and Th/La for dacite. Dacites fall systematically at one end of these correlations, having higher Th/La and lower Nb/U than andesites. The same data define a linear trend on a Rb/V vs. 1/V diagram (Fig. 5), which can be used to discriminate between fractional crystallization, partial melting and mixing processes for the origin of the trace element variability (Schiano et al., 2010). In this diagram Rb represents an incompatible element and V a compatible element. In such a diagram, a linear distribution classically reflects a binary mixing process (Langmuir et al., 1978), whereas fractional crystallization processes would form curved trends. We observe that dacites have high 1/V and Rb/V, and plot on one side of the linear correlation, whereas andesites have lower 1/V and Rb/V ratios (Fig. 5). We also stress that, for these geochemical parameters, dacites display a large variability (roughly 50%) compared to the whole Tungurahua.



Fig. 5. 1/V vs. Rb/V for Tungurahua. Same data as in Fig. 4. Linear correlation ($r^2 = 0.95$) is interpreted as reflecting a binary mixing process (Schiano et al., 2010). Same symbols as in the Fig. 3.

4.2. Sr-Pb isotopes

Andesites have variable compositions with ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr between 0.70417 and 0.70431, whereas variations in dacites are more restricted (0.70423 to 0.70430, Table 1). We stress that dacite Sr isotopic compositions are overlap the maximum andesite values (Fig. 6). They plot in the field defined by (Hidalgo et al., 2012; Ancellin et al., 2017) for the Eastern Cordillera volcanic products, which are characterized by more radiogenic Sr isotopic values compared to the Western Cordillera and back-arc domains.

Pb isotope compositions range from 18.889 to 19.154, from 15.658 to 15.696 and from 38.752 to 38.918 for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios, respectively (Table 1). Tungurahua samples define elongated fields in $^{207-208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ space (Fig. 7A and B) with poor correlation coefficients (r² < 0.90) in both Pb isotopic spaces. In the same way as for the Sr isotopic data, dacites have more homogeneous Pb isotopic compositions, with higher $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ for given $^{207-208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ value compared to andesites (Fig. 7). Unlike the scarce previously published Pb isotope data from Tungurahua (Harmon et al.,

1984), the new data are less scattered and define a more restricted range in Pb isotope plots (Fig. 7).

In comparison with data from other well-known volcanoes of the Ecuadorian arc, Tungurahua samples have homogeneous compositions, with very high ²⁰⁷⁻²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb for a given ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. Their compositions are more radiogenic than those of the Cotopaxi volcano (Garrison et al., 2011), and are among the most radiogenic values of the Eastern cordillera (Ancellin et al., 2017) (Fig. 7). They plot in the field of the Eastern Cordillera basement (Chiaradia et al., 2004b; Chiaradia et al., 2009) and in some diagrams (e.g. ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb) they trend towards the field of the Columbian granulite xenoliths, which are thought to represent the Northern Andean lower crust (Weber et al., 2002) (Fig. 7). In this figure, we report compositions of the Galapagos hotspot where the Carnegie Ridge originated as well as Pb isotopic compositions of subducted sediment in the Ecuadorian trench (A. Gannoun, unpublished data).

We highlight that all samples define a single linear trend ($r^2 = 0.99$) on a $^{207}Pb/^{206}Pb$ vs. $^{208}Pb/^{206}Pb$ diagram, with dacite plotting at the unradiogenic end (Fig. 7C). Andesites are notable variations in



Fig. 6. (A) ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd vs. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr diagram modified from (Ancellin et al., 2017) and focused on Tungurahua. Data are from (Hidalgo et al., 2012; Ancellin et al., 2017). Compositionel fields are taken from (Ancellin et al., 2017). GSC is for Galapagos Spreading Center. EC is for Eastern Cordillera and WC is for Western Cordillera volcanics. (B) SiO₂ vs. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Same symbols as in the Fig. 3. Data are included in Table 1.



Fig. 7. (A) ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb and (B) ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. Same symbols as in the Fig. 3. The field Galapagos Islands come from(Harpp et al., 2005), those of Cotopaxi (Garrison et al., 2011), Eastern Cordillera (EC) are represented by samples from Cayambe, Chacana, Antisana and Chalupas volcanoes from Georoc database (Ancellin et al., 2017); Western Cordillera is from (Ancellin et al., 2017). columbian granulite field come from (Weber et al., 2002), and local basement is from (Chiaradia and Paladines, 2004) and our data (Table 1). Tungurahua literature (Tung. Lit.) correspond to (Harmon et al., 1984) and MORB reference values are from (Kelemen et al., 2007). Subducted sediment composition (S) was provided by M. Gannoun. North Hemisphere Reference line (NHRL) is from (Hart, 1984). ULB is for upper local basement, x_1 and x_2 are components required to explain andesite heterogenity. More details in main text. (A) ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb vs. ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb.

 207 Pb/ 206 Pb for a given SiO₂ content, whereas dacites have lower and homogenous 207 Pb/ 206 Pb values. Fig. 8 compares different geochemical parameters (i.e., SiO₂ and 87 Sr/ 86 Sr) vs. 207 Pb/ 206 Pb and shows that samples plot in a roughly triangular distribution, with dacitic magmas systematically plotting in the high SiO₂ and 87 Sr/ 86 Sr and low 207 Pb/ 206 Pb fields (Fig. 8). This triangular distribution cannot be explained by a single binary mixing (as proposed by Schiano et al., 2010), and requires at least three distinct end-members (Keay et al., 1997). We reconsider this mixing hypothesis in the following sections and propose a model that takes into account fractional crystallization processes and different sources involved.

4.3. Temporal geochemical variability

The existing Tungurahua's eruptive chronology (Hall et al., 1999; Le Pennec et al., 2008; Le Pennec et al., 2013; Le Pennec et al., 2016) helped us to investigate the temporal variation of magma chemistry from 3000 yr BP to the present (Fig. 9). These studies highlight the fact that dacitic magmas appear as banded pumice fragments during large (VEI \geq 4) explosive events, in which the dacitic component is always volumetrically minor compared to andesite (Eychenne et al., 2013; Le Pennec et al., 2013). The ages of the large, andesitic-dacitic eruptions are shown with respect to their relative stratigraphic positions and



Fig. 8. (A and B) SiO₂ vs. ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb. Triangular distribution with dacites plotting at the corner with high SiO₂ and low ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb. ULB is for Upper Local Basement and components \times_1 and \times_2 are required to explain andesite heterogeneity. Origin of \times_1 and \times_2 is detailed in the text. (C) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb. (D) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb. DMM corresponds to Depleted MORB Mantle, S is for subducted sediment (M. Gannoun, comm. pers.), Data for Galapagos hotspot is provided by Georoc database and Columbian granulite by Weber et al. (2002), And. Tung is for andesite from Tungurahua (this study) and details of the mixing between S and DMM are explained in the text. A triangular zone is drawn to illustrate the result of variable mixing scenario between the mantle and slab contribution (MORB, Carnegie Ridge, subducted sediment).

geochemical parameters (SiO₂ and ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb) (Fig. 9). There is no systematic geochemical variation over time; instead, we observe the andesitic heterogeneity described above, as well as the chemical variation associated with the large andesitic-dacitic eruptions (3000 yr BP, 1250 yr BP, 1886 CE). We also notice that other moderate-sized eruptions (e.g. 1350 yr BP, 2006 CE) include a minor proportion of dacitic magma (cf. Samaniego et al., 2011). This pattern of small-to-moderate andesitic eruptions punctuated by large andesitic-dacitic eruptions, is similar to the pattern observed at Colima volcano over the last few centuries (Robin et al., 1991; Savov et al., 2008). However, as stressed in Figs. 2 and 9, there is no relationship between eruption magnitude and magma composition. We conclude that Tungurahua

eruption size is not correlated with the dacite genesis process, but rather to the amount of recharged andesite magma into the shallow reservoir (Samaniego et al., 2011; Eychenne et al., 2013).

5. Discussion

5.1. Origin of the low-silica components

The elemental and isotopic geochemical variability of andesites requires several source components. This kind of variability has been described in many volcanic arc segments around the world, such as the Trans-Mexican volcanic belt (Straub et al., 2011; Gómez-Tuena et al., 2016) and the Southern Andean Volcanic zone (Jacques et al., 2013; Jacques et al., 2014; Hickey-Vargas et al., 2016; Rawson et al., 2016). The chemical diversity of low-silica arc magmas have been explained by (1) an intrinsic variability of the mantle source associated with diverse slab inputs (McCulloch and Gamble, 1991; Plank and Langmuir, 1998; Elliott, 2003; Turner and Langmuir, 2015b); (2) complex meltperidotite interactions (Kelemen et al., 1997; Rawson et al., 2016); or (3) a contribution of the lower arc crust (Hildreth and Moorbath, 1988; Annen et al., 2006).

The Tungurahua andesite data form a triangle (Figs. 8 and 11), where each apex corresponds to an end-member. Two end-members (hereafter named \times_1 and \times_2 , Figs 7, 8, 11 and 12) are required to explain andesite trace element ratios (Ba/Th, Th/Nb, La/Nb) and Sr-Pb isotopes. As \times_1 plots systematically close to depleted MORB mantle (DMM), we suggest that \times_1 end-member corresponds to this mantle reservoir. The second end-member (\times_2) is characterized by higher Ba/ Th and more radiogenic Sr—Pb isotopes ratios and might correspond to either a slab component (aqueous fluid or silicate melt) or to a lower crustal contribution (Figs 7, 8 and 11). Attributing andesite heterogeneity to the type and/or the amount of slab contributions is likely and consistent with previous work on the Ecuadorian arc (Samaniego et al., 2010; Hidalgo et al., 2012). To examine this hypothesis, we propose a simple binary mixing model involving sediment $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.834,$ $[Pb] = 55 \text{ ppm}, {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} = 0.70533, [Sr] = 1140 \text{ ppm})$ and a subducted MORB component representing the slab $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.82, [Pb] =$ 0.05, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.7033, [Sr] = 115 ppm) to reproduce a component having the required Sr-Pb isotopes (Fig. 8C). Based on these calculations, only 1% sediment is necessary, which is consistent with the amount of the slab component estimated by Hidalgo et al., (2012). In addition, fluid or melt inputs from the Carnegie Ridge are also needed to explain the isotopic and trace-element variability of the andesites (Figs. 8, 10, 11). Thus, we suggest that the mantle wedge is variably metasomatized by slab-derived fluid or melts. Given that the isotopic signature of andesites point towards the lower crust field (Figs. 7, 8, 11), however we cannot exclude a role for lower crustal assimilation (Ancellin et al., 2017). In summary, we conclude that the Pb isotopic heterogeneity of andesites must be attributed to deep processes occurring in the mantle wedge and lower continental crust.

5.2. Origin of the silica-rich component

Like most arc magmas generated at continental margins and as suggested by isotope systematics in Ecuador (Hidalgo et al., 2012; Chiaradia et al., 2014; Ancellin et al., 2017), Tungurahua volcanic products are likely to be contaminated by the thick continental crust. This process is supported by the elevated oxygen isotope compositions in dacites (i.e. δ^{18} O: 7.8–8.0; (Hidalgo et al., 2012), which are influenced by continental crust contribution (i.e. δ^{18} O = 12). Based on these data, Hidalgo et al. (2012) estimated a crustal contribution of between 6 and 13%. On the other hand, Tungurahua volcanic products have relatively high ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb and ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb ratios for a given ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb ratio. These radiogenic values are relatively close to the Ecuadoran continental crust (Chiaradia et al., 2004a), and could be interpreted as reflecting continental crustal contamination (Bryant et al., 2006; Garrison et al.,

F. Nauret et al. / Journal of Volcanology and Geothermal Research 349 (2018) 283-297



Fig. 9. Stratigraphic variation of SiO₂ and ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb. Sample stratigraphic positions are given in Fig. 2. Large eruptions including and esitic-dacitic magmas are highlighted (2950 BP, 1250 BP, 1886 CE and 1999 to 2006 CE). We would stress that dacitic magmas represent volumetrically minor components of these eruption. Horizontal gray fields are markers for large eruption (see Fig. 2). Note that not all large eruptions include dacitic magmas.



Fig. 10. (A) Ba/Th vs. (La/Sm)_N diagram, normalized to primitive mantle values (Sun and McDonough, 1989). (B) Th/Nb vs. La/Nb diagram The field for primitive arc magmas is also shown (dotted area is drawn from (Plank, 2005) and (Elliott, 2003). Data for East Cordillera (EC) corresponds to Cotopaxi, Antisana, Cayambe and Chacana volcanoes from (Samaniego et al., 2010; Garrison et al., 2011; Samaniego et al., 2011; Ancellin et al., 2017). Columbian granulite (CG) data is from Weber et al. (2002). S' represents the composition of the sediments on the Nazca Plate (Beiersdorf and Nathan, 1983). Composition of the upper local basement (ULB) is reported in Table 1. Metasomatism of arc magma source is represented by bulk mixing models between a depleted mantle (DMM) and a hydrous fluid (HF-M), or a siliceous melt (SM-M) as proposed by (Samaniego et al., 2010).



Fig. 11. ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb versus Th/La on which andesites, dacites and different AFC models are marked. Data for Galapagos hotspot is provided by Georoc database, S is for sediment (Pb isotope from pers. comm M. Gannoun, and Th/La is from (Beiersdorf and Nathan, 1983)). AFC models are based on DePaolo, (1981) formulation. All models are carried out with the same fractionating phases (60%Pl + 5%Amph + 15%Cpx + 15%Opx + 5%Mag), with the same ratio of assimilation/crystallization (r = 0.1), and different values of the fraction of liquid remaining (F = 0.2 - 0.4). AFC1 and 3 correspond to the model including the Agoyan compositions as contaminant, AFC2 and 5 correspond to the Tres Lagunas granitoid, and AFC4 corresponds to Alao samples. Also shown is the model AFC-ave. which corresponds to a hypothetical contaminant whose composition is the average of the five sampled lithologies. Note that all models cannot explain the marked ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb

2006; Garrison et al., 2011). Furthermore, the Pb isotope homogeneity of these dacites suggests that the Pb budget is mostly controlled by this silica-rich component, because of a sharp contrast in Pb concentration between primitive andesite and the crustal contaminant. This is shown by the dacite distribution in Fig. 11. In this diagram, dacites plot along the unradiogenic branch (low ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb) of a hyperbola representing AFC processes. Given that the contaminant remains the same over the last 3000 BP, the dacite Pb isotope composition is homogeneous.

A more detailed investigation of Tungurahua isotopic data reveals that, at a given 206 Pb/ 204 Pb value, dacitic magmas are less radiogenic than andesitic ones (Fig. 2). In a classical view, we would normally expect the opposite, because the upper continental crust (UCC) is characterized by very high 207 Pb/ 204 Pb at a given 206 Pb/ 204 Pb. Dacites thus appear to be contaminated by a component characterized by low 207 Pb/ 206 Pb values (Fig. 5), but high Th/La and SiO₂ contents. Therefore, we focus on Pb isotopes and trace element ratios in order to identify the origin of this silica-rich component.

Tungurahua volcano is constructed on metamorphic units that cover a large lithological spectrum, including metapelites, greenschists, and metamorphosed granitoids belonging to the Alao-Paute, Agoyán, and Tres Lagunas units, respectively (Pratt et al., 2005) (Fig. 1). Geochemically, these formations have highly variable ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb ratios, from very low values to Tungurahua-like compositions ranging from 0.774 to 0.829 and from 1.927 to 2.057, respectively (Chiaradia et al., 2004b). Indeed the five new samples collected from the basement of Tungurahua also show very large Pb isotope variations (from 18.705 to 19.939, 15.676 to 15.694, 38.806 to 39.309, 0.787 to 0.836 and from 1.967 to 2.073 for ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, respectively), together with high Th/La (up to 0.52) (Table 2). Consequently, rocks from these units forming the local basement (and referred to as Upper Local Basement (U.L.B.) in Fig. 8) are suitable candidates for potential contaminants of the dacitic end-member. On the basis of these observations, we suggest that the dacitic compositions can be explained by interactions between andesite magmas and a silica-rich component derived from upper crustal assimilation and fractional crystallization processes [AFC, DePaolo, 1981].

We opted for an AFC model firstly because Tungurahua data do not appear to indicate a single crustal end-member, and secondly, because petrological and trace element evidence (namely the REE fractionation) suggests that fractional crystallization of an amphibole-bearing cumulate plays a key role in dacite formation. Geochemical modeling of the Tungurahua magmatic series was performed in two steps. First, major-element mass-balance calculations were performed in order to estimate the proportions of fractionating phases. We chose as fractionating phases those that were identified and analyzed by Samaniego et al. (2011) during the petrologic characterization of andesitic and dacitic magmas of the 2006 CE eruptive products (i.e. plagioclase, orthopyroxene, clinopyroxene, Fe-Ti oxides and amphibole). We selected the most primitive (Mg-rich) basaltic andesite to be the parental magma, and the average dacitic composition as the differentiated endmember. Then, the mass-balance results were used to constrain trace element behavior during AFC processes following DePaolo (1981). This model takes into account the mineralogical assemblage obtained in the first step, the composition of the potential crustal contaminants, and the mass ratio between assimilated and crystallized materials. Given that we sampled different lithologies that out crop near the Tungurahua edifice, we were able to test the influence of these upper crustal rocks on magma genesis.

In order to represent this model, we selected Th/La and ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb as tracers of crustal contamination (Fig. 11). Our AFC modeling confirms that the andesite-dacite evolution requires an amphibole-bearing cumulate in order to explain the MREE and HREE depletion, and thus the high La/Yb and La/Sm ratios in dacites compared to andesitic values (Fig. 11). This result also agree with the presence of rare amphibole phenocrysts in the 2006 CE dacite (Samaniego et al., 2011) as well as in other dacitic eruptions of Tungurahua (3000 BP, 1250 BP, 1886 CE, Hall et al., 1999; Le Pennec et al., 2013). Furthermore, this model indicates that it is unlikely to explain the isotopic diversity of andesites by a single AFC model, regardless of the value considered for the upper crustal contaminant. In contrast, the evolution from andesites to dacites can be explained when taking Alao metasediments or Agoyan gneisses as potential contaminants (Fig. 11). It should be noted that some lithologies cannot explain the observed isotopic evolution (for instance the Tres Lagunas granitoids). We also performed a model with a composition resulting from the average of the five sampled lithologies. Interestingly, this composition provides a very good match for the shift from the andesites to dacites. Taking in account this model and the previous parameters used (r = 0.1; F = 0.2–0.4), we obtain a crustal involvement in the mixture of a maximum between 7 and 9% (Fig. 11).

5.3. Magma mixing and magma plumbing system

On the basis of amphibole thermo-barometry, Samaniego et al. (2011) estimated crystallization pressures of 200–250 MPa for the dacitic magma reservoir. Assuming a bulk density for upper crustal rocks of 2600 kg/m³, the magma storage region would be located at 8–10 km depth. This estimate agrees roughly with new phase-equilibrium constraints showing that andesite magmas equilibrate at different depths in the upper crust in the range comprised between 400 and 200 MPa (Andujar et al., 2017). In addition, Champenois et al. (2014) identified a large-scale deformation signal around Tungurahua that was modeled as magma emplacement at 11–12 km below sea level (i.e. 15–16 km below the summit). Thus, andesite magmas seem to be stored at different upper crustal levels ranging from 8 to 16 km in depth. These andesitic magmas then equilibrate and differentiate at

these depths via coupled fractional crystallization and minor amounts of assimilation of the local upper crust (Fig. 12).

A second key point highlighted by this work is that the andesitic magmas were generated at deeper levels (with contribution of a slab component or of the lower crust) and that they are isotopically hetero-geneous. In fact, the geochemical variations cannot be explained by any upper crustal component. These heterogeneous andesitic magmas accumulated at middle to upper crustal depths and fed the frequent andesitic eruptions of Tungurahua (Fig. 12). However, in order to explain the large triangular dispersion observed in key trace elements and isotopes, we postulate that mixing processes between the heterogeneous andesites and variable amounts of dacite have been ubiquitous throughout the last 3000 years of Tungurahua history. In some rare cases, the amount of the dacitic end-member is high enough to produce the andesite-dacite mixing events that trigger the large VEI 4 eruptions.

6. Conclusion

We carried out a major-, trace-element and Sr-Pb isotopic composition of the eruptive products over the last 3000 years of activity at Tungurahua volcano. Our data indicate that andesitic and dacitic magmas are generated from at least three different sources: (i) the mantle wedge, (ii) enriched component (slab and/or lower continental crust), and (iii) component derived from the basement of the volcano (local upper continental crust). Andesites result from deep-seated processes involving either the lower continental crust or slab components, whereas dacites are generated from andesitic magmas by fractional crystallization and assimilation of the local basement. We infer a deep storage region for the primitive basaltic andesitic mantle-derived magmas and a second magma reservoir located at shallow depths in the upper crust [estimated by previous authors at around 8-16 km in depth; Samaniego et al. (2011) and Andujar et al. (2017), which are continuously fed by andesitic magmas that differentiate via fractional crystallization and assimilation of the upper basement rocks, producing dacitic magmas.

Supplementary data to this article can be found online at https://doi. org/10.1016/j.jvolgeores.2017.11.012.

Acknowledgement

Authors are pleased to thank the French Government Laboratory of Excellence initiative ANR-10-LABX-0006, and the CNRS-INSU for the financial and logistic supports. It is also part of an Ecuadorian-French

Andesite eruption

cooperation program carried out between the Instituto Geofísico, Escuela Politécnica Nacional (IG-EPN), Quito, Ecuador and the French Institut de Recherche pour le Développement (IRD) through the Laboratoire Mixte International "Séismes et Volcans dans les Andes du Nord". We would deeply thank D. Blatter and O. Bachmann for their thoughtful reviews that improved the manuscript and J. Gardner for the Editorial handling. We thank technical staff (D. Auclair, C. Bosq, K. Suchorki, M. Benbakkar et J-L Piro) for data acquisition. This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution number 272.

References

- Ancellin, M.-A., Samaniego, P., Vlastélic, I., Nauret, F., Gannoun, M., Hidalgo, S., 2017. Across-arc versus along-arc Sr-Nd-Pb isotope variations in the Ecuadorian volcanic arc. Geochem. Geophys. Geosyst. 18:1163–1188. https://doi.org/10.1002/ 2016gc006679.
- Andujar, J., Martel, C., Pichavant, M., Samaniego, P., Scaillet, B., Molina, I., 2017. Structure of the plumbing system at Tungurahua volcano, Ecuador: insights from phase equilibrium experiments on July-August 2006 eruption products. J. Petrol. 58 (7): 1249–1278. https://doi.org/10.1093/petrology/egx054.
- Annen, C., Blundy, J.D., Sparks, R.S.J., 2006. The genesis of intermediate and silicic magmas in deep crustal hot zones. J. Petrol. 47 (3), 505–539.
- Bachmann, O., Huber, C., 2016. Silicic magma reservoirs in the Earth's crust. Am. Mineral. 2377.
- Barragan, R., Geist, D., Hall, M., Larson, P., Kurz, M., 1998. Subduction controls on the compositions of lavas from the Ecuadorian Andes. Earth Planet. Sci. Lett. 154 (1–4), 153–166.
- Barrat, J.A., Keller, F., Amosse, J., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., Hirata, T., 1996. Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. Geostand. Newslett. 20 (1), 133–139.
- Beiersdorf, H., Nathan, J.H., 1983. Sedimentary and diagenetic processes in the central Panama basin since the Late Miocene: the lithology and composition of sediments from Deep Sea Drilling Project sites 504 and 505. In: Cann, J.R., Langseth, M.C., Honnorez, J., Von Herzen, R.P., White, S.M. (Eds.), Initial Reports. DSDP. 69. U.S. Govt. Printing Office, Washington, pp. 343–383.
- Blatter, D.L., Sisson, T.W., Hankins, W.B., 2013. Crystallization of oxidized, moderately hydrous arc basalt at mid- to lower-crustal pressures: implications for andesite genesis. Contrib. Mineral. Petrol. 166 (3):861–886. https://doi.org/10.1007/s00410-013-0920-3.
- Blatter, D.L., Sisson, T.W., Hankins, W.B., 2017. Voluminous arc dacites as amphibole reaction-boundary liquids. Contrib. Mineral. Petrol. 172 (5), 27.
- Bourdon, E., Eissen, J.P., Gutscher, M.A., Monzier, M., Hall, M.L., Cotten, J., 2003. Magmatic response to early aseismic ridge subduction: the Ecuadorian margin case (South America). Earth Planet. Sci. Lett. 205 (3–4), 123–138.
- Bryant, J.A., Yogodzinski, G.M., Hall, M.L., Lewicki, J.L., Bailey, D.G., 2006. Geochemical constraints on the origin of volcanic rocks from the Andean northern volcanic zone, Ecuador. J. Petrol. 47 (6), 1147–1175.
- Carr, M.J., Feigenson, M.D., Bennett, E.A., 1990. Incompatible element and isotopic evidence for tectonic control of source mixing and melt extraction along the centralamerica arc. Contrib. Mineral. Petrol. 105 (4):369–380. https://doi.org/10.1007/ bf00286825.
- Cashman, K.V., Sparks, R.S.J., 2013. How volcanoes work: a 25 year perspective. Geol. Soc. Am. Bull. 125 (5–6):664–690. https://doi.org/10.1130/b30720.1.

Dacite eruption



basaltic to primitive andesite

Fig. 12. Schematic view of the Tungurahua plumbing system generating sporadic andesitic-dacitic eruptions, with the majority of the emissions being and esitic.

- Champenois, J., Pinel, V., Baize, S., Audin, L., Jomard, H., Hooper, A., Alvarado, A., Yepes, H., 2014. Large-scale inflation of Tungurahua volcano (Ecuador) revealed by Persistent Scatterers SAR interferometry. Geophys. Res. Lett. 41 (16):5821-5828. https:// doi.org/10.1002/2014gl060956.
- Chiaradia, M., 2009. Adakite-like magmas from fractional crystallization and melting-assimilation of mafic lower crust (Eocene Macuchi arc, Western Cordillera, Ecuador). Chem. Geol. 265 (3-4):468-487. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.05.014.
- Chiaradia, M., Paladines, A., 2004. Metal sources in mineral deposits and crustal rocks of Ecuador (1° N–4° S"): a lead isotope synthesis. Econ. Geol. 99 (6):1085–1106. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.99.6.1085.
- Chiaradia, M., Fontbote, L., Beate, B., 2004a. Cenozoic continental arc magmatism and associated mineralization in Ecuador. Mineral. Deposita 39 (2):204-222. https:// doi.org/10.1007/s00126-003-0397-5.
- Chiaradia, M., Fontbote, L., Paladines, A., 2004b. Metal sources in mineral deposits and crustal rocks of Ecuador (1°N-4°S): a lead isotope synthesis. Econ. Geol. 99 (6): 1085–1106. https://doi.org/10.2113/99.6.1085.
- Chiaradia, M., Muentener, O., Beate, B., Fontignie, D., 2009. Adakite-like volcanism of Ecuador: lower crust magmatic evolution and recycling. Contrib. Mineral. Petrol. 158 (5):563-588. https://doi.org/10.1007/s00410-009-0397-2.
- Chiaradia, M., Muentener, O., Beate, B., 2014. Quaternary Sanukitoid-like andesites generated by Intracrustal processes (Chacana caldera complex, Ecuador): implications for Archean Sanukitoids. J. Petrol. 55 (4):769–802. https://doi.org/10.1093/petrology/ egu006.
- Clynne, M.A., Calvert, A.T., Wolfe, E.W., Evarts, R.C., Fleck, R.J., Lanphere, M.A., 2008. The Pleistocene eruptive history of Mount St. Helens, Washington, from 300,000 to 12,800 years before present: Chapter 28 in A volcano rekindled: the renewed eruption of Mount St. Helens, 2004–2006. 1750-28. Reston, VA.
- Davidson, J., Turner, S., Handley, H., Macpherson, C., Dosseto, A., 2007. Amphibole 'sponge" in arc crust? Geology 35 (9):787-790. https://doi.org/10.1130/G23637A.1.
- DePaolo, D.J., 1981. Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. Earth Planet. Sci. Lett. 53 (2):189-202. https://doi.org/ 10.1016/0012-821X(81)90153-9.
- Eichelberger, J.C., Izbekov, P.E., Browne, B.L., 2006. Bulk chemical trends at arc volcanoes are not liquid lines of descent, Lithos 87 (1):135-154, https://doi.org/10.1016/ i.lithos.2005.05.006.
- Elliott, T., 2003. Tracers of the Slab. In: John, E. (Ed.), Inside the Subduction Factory. Geophy. Monogr. Ser. American Geophysical Union, Washington, D.C., pp. 23-45.
- Eychenne, J., Le Pennec, J.-L., Troncoso, L., Gouhier, M., Nedelec, J.-M., 2012. Causes and consequences of bimodal grain-size distribution of tephra fall deposited during the August 2006 Tungurahua eruption (Ecuador). Bull. Volcanol. 74 (1), 187–205. Eychenne, J., Le Pennec, J.-L., Ramón, P., Yepes, H., 2013. Dynamics of explosive paroxysms
- at open-vent andesitic systems: high-resolution mass distribution analyses of the 2006 Tungurahua fall deposit (Ecuador). Earth Planet. Sci. Lett. 361, 343-355.
- Galer, S.J.G., Abouchami, W., 1998. Practical application of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination. Mineral. Mag. 62A, 491–492. Gardner, J.E., Rutherford, M., Carey, S., Sigurdsson, H., 1995. Experimental constraints on
- pre-eruptive water contents and changing magma storage prior to explosive eruptions of Mount St Helens volcano. Bull. Volcanol. 57 (1):1-17. https://doi.org/ 10.1007/bf00298703.
- Garrison, J., Davidson, J., Reid, M., Turner, S., 2006. Source versus differentiation controls on U-series disequilibria: insights from Cotopaxi Volcani, Ecuador. Earth Planet. Sci. Lett. 244, 548-565.
- Garrison, J.M., Davidson, J.P., Hall, M., Mothes, P., 2011. Geochemistry and petrology of the most recent deposits from Cotopaxi Volcano, Northern Volcanic Zone, Ecuador. J. Petrol. 52 (9):1641-1678. https://doi.org/10.1093/petrology/egr023.
- Gill, J.B., 1981. Orogenic Andesites and Plate Tectonics. Springer, Berlin.
- Gómez-Tuena, A., Mori, L., Straub, S.M., 2016. Geochemical and Petrological Insights into the Tectonic Origin of the Transmexican Volcanic Belt. Earth Sci. Rev. https://doi.org/ 10.1016/j.earscirev.2016.12.006.
- Graindorge, D., Calahorrano, A., Charvis, P., Collot, J.Y., Bethoux, N., 2004. Deep structures of the Ecuador convergent margin and the Carnegie Ridge, possible consequence on great earthquakes recurrence interval. Geophys. Res. Lett. 31 (4).
- Grove, T.L., Elkins-Tanton, L.T., Parman, S.W., Chatterjee, N., Muntener, O., Gaetani, G.A., 2003. Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differen-tiation trends. Contrib. Mineral. Petrol. 145 (5):515–533. https://doi.org/10.1007/ \$00410-003-0448-7
- Gutscher, M.A., Olivet, J.L., Aslanian, D., Eissen, J.P., Maury, R., 1999. The "lost Inca Plateau": cause of flat subduction beneath Peru? Earth Planet. Sci. Lett. 171 (3), 335-341.
- Hall, M.L., Robin, C., Beate, B., Mothes, P., Monzier, M., 1999. Tungurahua Volcano, Ecuador: structure, eruptive history and hazards. J. Volcanol. Geotherm. Res. 91 (1), 1–21. Hall, M.L., Samaniego, P., Le Pennec, J.L., Johnson, J.B., 2008. Ecuadorian Andes volcanism: a review of Late Pliocene to present activity. J. Volcanol. Geotherm. Res. 176 (1), 1–6.
- Hanyu, T., Gill, J., Tatsumi, Y., Kimura, J.-I., Sato, K., Chang, Q., Senda, R., Miyazaki, T.,
- Hirahara, Y., Takahashi, T., Zulkarnain, I., 2012. Across- and along-arc geochemical variations of lava chemistry in the Sangihe arc: various fluid and melt slab fluxes in response to slab temperature. Geochem. Geophys. Geosyst. 13 (10). https://doi.org/ 10 1029/2012gc004346
- Harmon, R.S., Barreiro, B.A., Moorbath, S., Hoefs, J., Francis, P.W., Thorpe, R.S., Deruelle, B., McHugh, J., Viglino, J.A., 1984. Regional O-isotope, Sr-isotope, and Pb-isotope relationships in late Cenozoic calc-alkaline lavas of the Andean Cordillera. J. Geol. Soc. 141 (SEP), 803-822 (London, U. K.).
- Harpp, K.S., Wanless, V.D., Otto, R.H., Hoernle, K., Werner, R., 2005. The Cocos and Carnegie aseismic ridges: a trace element record of long-term plume-spreading center interaction. J. Petrol. 46 (1), 109-133.
- Hart, S.R., 1984. A large-scale isotope anomaly in the Southern Hemisphere mantle. Nature 309, 753-757.

- Hickey-Vargas, R., Holbik, S., Tormey, D., Frey, F.A., Moreno Roa, H., 2016. Basaltic rocks from the Andean Southern Volcanic Zone: insights from the comparison of alongstrike and small-scale geochemical variations and their sources. Lithos 258-259: 115-132. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.04.014.
- Hidalgo, S., Gerbe, M.C., Martin, H., Samaniego, P., Bourdon, E., 2012. Role of crustal and slab components in the Northern Volcanic Zone of the Andes (Ecuador) constrained by Sr-Nd-O isotopes. Lithos 132-133 (0), 180-192.
- Hildreth, W., Moorbath, S., 1988. Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of central Chile, Contrib. Mineral. Petrol. 98 (4):455-489. https://doi.org/10.1007/ bf00372365.
- Ishizuka, O., Tani, K., Reagan, M.K., Kanayama, K., Umino, S., Harigane, Y., Sakamoto, I., Miyajima, Y., Yuasa, M., Dunkley, D.J., 2011. The timescales of subduction initiation and subsequent evolution of an oceanic island arc. Earth Planet. Sci. Lett. 306 (3-4):229–240. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.04.006. Jacques, G., Hoernle, K., Gill, J., Hauff, F., Wehrmann, H., Garbe-Schönberg, D., van den
- Bogaard, P., Bindeman, I., Lara, L.E., 2013. Across-arc geochemical variations in the Southern Volcanic Zone, Chile (34.5-38.0°S): constraints on mantle wedge and slab input compositions. Geochim. Cosmochim. Acta 123:218-243. https://doi.org/ 10.1016/j.gca.2013.05.016.
- Jacques, G., Hoernle, K., Gill, J., Wehrmann, H., Bindeman, I., Lara, L.E., 2014. Geochemical variations in the central southern volcanic zone, Chile (38–43°S): the role of fluids in generating arc magmas. Chem. Geol. 371:27–45. https://doi.org/10.1016/ j.chemgeo.2014.01.015.
- Jaillard, E., Ordonez, M., Suarez, J., Toro, J., Iza, D., Lugo, W., 2004. Stratigraphy of the late Cretaceous-Paleogene deposits of the cordillera occidental of Central Ecuador: geodynamic implications. J. S. Am. Earth Sci. 17 (1), 49–58. Kayzar, T.M., Nelson, B.K., Bachmann, O., Bauer, A.M., Izbekov, P.E., 2014. Deciphering
- petrogenic processes using Pb isotope ratios from time-series samples at Bezymianny and Klyuchevskoy volcanoes, Central Kamchatka Depression. Contrib. Mineral. Petrol. 168 (4):1067. https://doi.org/10.1007/s00410-014-1067-6.
- Keay, S., Collins, W.J., McCulloch, M.T., 1997. A three-component Sr-Nd isotopic mixing model for granitoid genesis, Lachlan fold belt, eastern Australia. Geology 25 (4): 307-310. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1997)025.
- Kelemen, P.B., Hirth, G., Shimizu, N., Spiegelman, M., Dick, H.J., 1997. A review of melt migration processes in the adiabatically upwelling mantle beneath oceanic spreading ridges. Proc. R. Soc. A 355 (1723):283-318. https://doi.org/10.1098/rsta.1997.0010.
- Kelemen, P., Hanghøj, K., Greene, A., 2003. One View of the Geochemistry of Subductionrelated Magmatic Arcs, With an Emphasis on Primitive Andesite and Lower Crust. 3 p. 659.
- Kelemen, P.B., Hanghøi, K., Greene, A.R., 2007, One View of the Geochemistry of Subduction-Related Magmatic Arcs, with an Emphasis on Primitive Andesite and Lower Crust A2 - Holland, Heinrich D. In: Turekian, K.K. (Ed.), Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford, pp. 1-70.
- Kelemen, P.B., Hanghøj, K., Greene, A.R., 2014. 4.21 One view of the geochemistry of subduction-related magmatic arcs, with an emphasis on primitive andesite and lower crust A2 - Holland, Heinrich D. In: Turekian, K.K. (Ed.), Treatise on Geochemistry, Second Edition Elsevier, Oxford, pp. 749–806. Kent, AJ.R., Darr, C., Koleszar, A.M., Salisbury, M.J., Cooper, K.M., 2010. Preferential erup-
- tion of andesitic magmas through recharge filtering. Nat. Geosci. 3 (9):631-636. http://www.nature.com/ngeo/journal/v3/n9/suppinfo/ngeo924_S1.html.
- Langmuir, C.H., Vocke, R.D., H, G.N., Hart, S.R., 1978. A general mixing equation with applications to icelandic basalts. Earth Planet. Sci. Lett. 37, 380-392.
- Le Pennec, J.L., Jaya, D., Samaniego, P., Ramon, P., Yanez, S.M., Egred, J., van der Plicht, J., 2008. The AD 1300-1700 eruptive periods at Tungurahua volcano, Ecuador, revealed by historical narratives, stratigraphy and radiocarbon dating. J. Volcanol. Geotherm. Res. 176 (1), 70-81.
- Le Pennec, J., De Saulieu, G., Samaniego, P., Jaya, D., Gailler, L., 2013. A devastating Plinian eruption at Tungurahua volcano reveals formative occupation at ~1100 cal BC in Central Ecuador. Radiocarbon 55 (3-4):1199-1214. https://doi.org/10.2458/azu_js_ rc.55.16225.
- Le Pennec, J.-L., Ramon, P., Robin, C., Almeida, E., 2016. Combining historical and C-14 data to assess pyroclastic density current hazards in Banos city near Tungurahua volcano (Ecuador). Quat. Int. 394:98-114. https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.06.052.
- Lee, CT.A., Bachmann, O., 2014. How important is the role of crystal fractionation in mak-ing intermediate magmas? Insights from Zr and P systematics. Earth Planet. Sci. Lett. 393:266-274. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.02.044.
- Lipman, P.W., Bachmann, O., 2015. Ignimbrites to batholiths: integrating perspectives from geological, geophysical, and geochronological data. Geosphere 11 (3): 705-743. https://doi.org/10.1130/ges01091.1.
- Lipman, P.W., Doe, B.R., Hedge, C.E., Steven, T.A., 1978. Petrologic evolution of the San Juan volcanic field, southwestern Colorado: Pb and Sr isotope evidence. Geol. Soc. Am. Bull. 89 (1):59-82. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1978)89<59:peotsj>2.0.co;2
- Litherland, M., Aspden, J.A., 1992. Terrane Boundary Reactivation a Control on the Evolution of the Northern Andes. 5(1) pp. 71-76.
- Mamani, M., Tassara, A., Wörner, G., 2008. Composition and structural control of crustal domains in the central Andes. Geochem. Geophys. Geosyst. 9 (Q03006). https:// doi.org/10.1029/2007GC001925.
- McCulloch, M.T., Gamble, J.A., 1991. Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism. Earth Planet. Sci. Lett. 102 (3):358–374. https://doi.org/ 10.1016/0012-821X(91)90029-H.
- Monzier, M., Robin, C., Hall, M.L., Cotten, J., Mothes, P., Eissen, J.P., Samaniego, P., 1997. Adakites from Ecuador: preliminary data. Comptes Rendus Acad. Sci. Ser II-A 324 (7), 545-552.
- Myers, M.L., Geist, D.J., Rowe, M.C., Harpp, K.S., Wallace, P.J., Dufek, J., 2014. Replenishment of volatile-rich mafic magma into a degassed chamber drives mixing and eruption of Tungurahua volcano. Bull. Volcanol. 76 (11):872. https://doi.org/10.1007/ s00445-014-0872-0.

- Peccerillo, A., Taylor, S.R., 1976. Geochemistry of eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey. Contrib. Mineral. Petrol. 58 (1):63–81. https:// doi.org/10.1007/BF00384745.
- Pin, C., Briot, D., Bassin, C., Poitrasson, F., 1994. Concomitant separation of strontium and samarium neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. Anal. Chim. Acta 298 (2), 209–217.
- Plank, T., 2005. Constraints from thorium/lanthanum on sediment recycling at subduction zones and the evolution of the continents. J. Petrol. 46 (5):921–944. https://doi.org/ 10.1093/petrology/egi005.
- Plank, T., Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. Chem. Geol. 145 (3–4), 325–394.
- Pratt, W.T., Duque, P., Ponce, M., 2005. An autochthonous geological model for the eastern Andes of Ecuador. Tectonophysics 399 (1–4):251–278. https://doi.org/10.1016/ j.tecto.2004.12.025.
- Prevot, R., Chatelain, J.L., Guillier, B., Yepes, H., 1996. Mapping of the P-wave velocity structure beneath the Ecuadorian Andes: evidence for continuity of the Central Andes. Comptes Rendus Acad. Sci. Ser II-A 323 (10), 833–840.
- Rawson, H., Keller, T., Fontijn, K., Pyle, D.M., Mather, T.A., Smith, V.C., Naranjo, J.A., 2016. Compositional variability in mafic arc magmas over short spatial and temporal scales: evidence for the signature of mantle reactive melt channels. Earth Planet. Sci. Lett. 456:66–77. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.09.056.
- Reubi, O., Blundy, J., 2009. A dearth of intermediate melts at subduction zone volcanoes and the petrogenesis of arc andesites. Nature 461 (7268), 1269–1273.
- Rivera, M., Thouret, J.C., Samaniego, P., Le Pennec, J.L., 2014. The 2006–2009 activity of the Ubinas volcano (Peru): petrology of the 2006 eruptive products and insights into genesis of andesite magmas, magma recharge and plumbing system. J. Volcanol. Geotherm. Res. 270:122–141. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2013.11.010.
- Robin, C., Camus, G., Gourgaud, A., 1991. Eruptive and magmatic cycles ar Fuego-de-colima Volcano (Mexico). J. Volcanol. Geotherm. Res. 45 (3–4):209–225. https://doi.org/ 10.1016/0377-0273(91)90060-d.
- Samaniego, P., Robin, C., Chazot, G., Bourdon, E., Cotten, J., 2010. Evolving metasomatic agent in the Northern Andean subduction zone, deduced from magma composition of the long-lived Pichincha volcanic complex (Ecuador). Contrib. Mineral. Petrol. 160 (2), 239–260.
- Samaniego, P., Le Pennec, J.L., Robin, C., Hidalgo, S., 2011. Petrological analysis of the preeruptive magmatic process prior to the 2006 explosive eruptions at Tungurahua volcano (Ecuador). J. Volcanol. Geotherm. Res. 199 (1–2), 69–84.
- Savov, I.P., Luhr, J.F., Navarro-Ochoa, C., 2008. Petrology and geochemistry of lava and ash erupted from Volcan Colima, Mexico, during 1998–2005. J. Volcanol. Geotherm. Res. 174 (4):241–256. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.02.007.

- Schiano, P., Monzier, M., Eissen, J.P., Martin, H., Koga, K.T., 2010. Simple mixing as the major control of the evolution of volcanic suites in the Ecuadorian Andes. Contrib. Mineral. Petrol. 160 (2), 297–312.
- Schmidt, M.W., Jagoutz, O., 2017. The global systematics of primitive arc melts. Geochem. Geophys. Geosyst. https://doi.org/10.1002/2016gc006699.
- Sisson, T.W., Ratajeski, K., Hankins, W.B., Glazner, A.F., 2005. Voluminous granitic magmas from common basaltic sources. Contrib. Mineral. Petrol. 148 (6):635–661. https:// doi.org/10.1007/s00410-004-0632-9.
- Straub, S.M., Gomez-Tuena, A., Stuart, F.M., Zellmer, G.F., Espinasa-Perena, R., Cai, Y., lizuka, Y., 2011. Formation of hybrid arc andesites beneath thick continental crust. Earth Planet. Sci. Lett. 303 (3), 337–347.
- Sun, S.s., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Geol. Soc. Spec. Publ. 42 (1): 313–345. https://doi.org/10.1144/gsl.sp.1989.042.01.19. Turner, S.I., Langmuir, C.H., 2015a. The global chemical systematics of arc front stratovol-
- Turner, S.J., Langmuir, C.H., 2015a. The global chemical systematics of arc front stratovolcanoes: evaluating the role of crustal processes. Earth Planet. Sci. Lett. 422:182–193. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.056.
- Turner, S.J., Langmuir, C.H., 2015b. What processes control the chemical compositions of arc front stratovolcanoes? Geochem. Geophys. Geosyst. 16 (6):1865–1893. https:// doi.org/10.1002/2014gc005633.
- Turner, S.J., Langmuir, C.H., Katz, R.F., Dungan, M.A., Escrig, S., 2016. Parental arc magma compositions dominantly controlled by mantle-wedge thermal structure. Nat. Geosci. 9 (10):772. https://doi.org/10.1038/ngeo2788.
- Weber, M.B.I., Tarney, J., Kempton, P.D., Kent, R.W., 2002. Crustal make-up of the northern Andes: evidence based on deep crustal xenolith suites, Mercaderes, SW Colombia. Tectonophysics 345 (1–4):49–82. https://doi.org/10.1016/s0040-1951(01)00206-2.
 White, W.M., Albarède, F., Telouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by
- White, W.M., Albarede, F., Telouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. Chem. Geol. 167 (3–4), 257–270.Yogodzinski, G.M., Brown, S.T., Kelemen, P.B., Vervoort, J.D., Portnyagin, M., Sims, K.W.W.,
- Yogodzinski, G.M., Brown, S.I., Kelemen, P.B., Vervoort, J.D., Portnyagin, M., Sims, K.W.W., Hoernle, K., Jicha, B.R., Werner, R., 2015. The role of subducted basalt in the source of island arc magmas: evidence from seafloor lavas of the western Aleutians. J. Petrol. 56 (3):441–492. https://doi.org/10.1093/petrology/egv006.
- (3):441–492. https://doi.org/10.1093/petrology/egv006.
 Zamboni, D., Gazel, E., Ryan, J.G., Cannatelli, C., Lucchi, F., Atlas, Z.D., Trela, J., Mazza, S.E., De Vivo, B., 2016. Contrasting sediment melt and fluid signatures for magma components in the Aeolian Arc: implications for numerical modeling of subduction systems. Geochem. Geophys. Geosyst. 17 (6):2034–2053. https://doi.org/10.1002/2016gc006301.