



HAL
open science

Métallogénie des éléments chalcophiles durant les processus magmatiques d'arrière-arc : exemple du domaine volcanique de Futuna

Aurélien Jeanvoine

► **To cite this version:**

Aurélien Jeanvoine. Métallogénie des éléments chalcophiles durant les processus magmatiques d'arrière-arc : exemple du domaine volcanique de Futuna. Pétrographie. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2020. Français. NNT : 2020BRES0020 . tel-03225146

HAL Id: tel-03225146

<https://theses.hal.science/tel-03225146>

Submitted on 12 May 2021

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

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

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE
DE BRETAGNE OCCIDENTALE

ECOLE DOCTORALE N° 598
Sciences de la Mer et du littoral
Spécialité : *Géosciences marines*

Par

Aurélien JEANVOINE

« Métallogénie des éléments chalcophiles durant les processus magmatiques d'arrière-arc. Exemple du domaine volcanique de Futuna »

Thèse présentée et soutenue à Plouzané, le 03/07/20
Unité de recherche : Cotutelle : Géosciences Marines (Ifremer) - Géosciences Océan (Institut universitaire européen de la mer - IUEM)

Rapporteurs avant soutenance :

Anne-Sylvie ANDRE-MAYER
Ivan VLASTELIC

professeure, Université de Lorraine
chargé de recherche, CNRS

Composition du Jury :

Président : Jean-Alix BARRAT
Examineurs : Anne-Sylvie ANDRE-MAYER
Ivan VLASTELIC
Gaëlle PROUTEAU
Dir. de thèse : Yves FOUQUET
Co-dir. de thèse : Gilles CHAZOT

professeur, IUEM
professeure, Université de Lorraine
chargé de recherche, CNRS
maître de conférences, Université d'Orléans
chercheur, Ifremer
professeur, IUEM

Invité(s)

Ewan PELLETER
Antoine BEZOS

co-encadrant, chercheur, Ifremer
maître de conférences, Université de Nantes

*« Quand je m'défile
Tu prends la pause
Tu es une île
Autre chose
On peut pas te joindre
C'est toi qui dispose
Tu es une île
Un écran
Un archipel
Une Angleterre
Tu es comme une France
En pleine mer
Si la terre tremble
T'entends plus rien
T'es qu'un ensemble
De chiffres lointains*

*Fidji, Jersey
Ceylan, qui sait ?*

*J'aimerais bien lire
Dans tes pensées
Et me baigner
Dans l'eau salée
Tu es d'un seul bloc
Mais qu'est-ce qu'on peut faire ?
Tenir le choc
Ou se mettre en travers*

*Fidji, Jersey
Ceylan, qui sait ?*

*Cours Mauricienne
Cours Indonésienne
Cours Jamaïque
Tu es une île »*

Julien Baer - Tu es une île (2005)

Remerciements

De nombreuses personnes ont contribué, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail.

Je souhaite d'abord remercier A.-S. ANDRE-MAYER et I. VLASTELIC d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit de thèse, ainsi que G. PROUTEAU et J.-A. BARRAT d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie vivement Y.FOUQUET, G. CHAZOT et E. PELLETER de m'avoir accordé leur confiance pour réaliser avec eux ce projet de thèse. Merci à tous les trois pour votre patience, souvent admirable quand le temps se contractait, et pour votre disponibilité tout au long de ces trois années.

Je remercie A. BEZOS et C. GUIVEL d'avoir accepté de faire parti de mon comité de suivi de thèse. Les discussions que nous avons eues durant les trois réunions de suivi m'ont beaucoup aidé dans la réflexion que j'ai pu mener sur l'ensemble de mes résultats. Merci à Antoine de m'avoir proposé de réaliser avec lui les mesures du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ sur mes échantillons. Un grand merci également à C. LA pour son aide très précieuse lors de l'acquisition et du traitement de ces données.

Un grand merci à J. LANGLADE pour m'avoir tant aidé lors des acquisitions à la microsonde élécronique et pour sa relecture du chapitre de matériel et méthodes. Un grand merci également à B. GUEGUENN et M.-L. ROUGET pour m'avoir enseigné les rudiments de l'analyse LA-ICPMS et m'avoir aidé lors de l'acquisition et du traitement des données.

Je remercie A.-S. ALIX pour les nombreuses cartes qu'elle a réalisées sur la zone Futuna, avec un soin particulier qui les rend uniques.

Je remercie S. CHERON et A. BOUSSIER pour l'analyse des données XRF et XRD et leur collaboration sympathique.

Je remercie chaleureusement J.P. OLDRA, P. FERNAGU et T. DALLE MULLE qui m'ont assisté par leurs nombreux conseils lors des préparations d'échantillon.

Je remercie bien-sûr E. BONDU et E. BENON, de l'Ecole Doctorale des Sciences de la Mer, d'avoir veillé au bon déroulement administratif du projet.

Je remercie particulièrement A. AGRANIER, entre autre de m'avoir accompagné vers la voie de l'enseignement. C'est devenu une passion qui a pu commencer grâce à toi ! Je remercie également tous mes étudiants pour leur soutien qui fut précieux !

Je remercie les équipes scientifiques et les équipes de bord du « N/O Pourquoi Pas ? » de la campagne HERMINE (2017, 6 semaines) d'exploration de la zone TAG (Atlantique Nord). Merci de m'avoir accepté parmi vous et tant aidé pour comprendre le déroulement d'une campagne d'exploration océanographique.

Je remercie les doctorants, compagnons d'infortune. Savoir que je n'étais pas seul dans ces moments de gloire et de misère fût une consolation que j'espère réciproque !

Je remercie ma famille, et plus particulièrement mes parents, pour leur soutien sans faille au cours de toutes ces années de scolarité qui s'achèvent enfin !

Je remercie Y. YEYAYAYA aka M. DAGO et A. KONIECZKA-MATZEN d'être mes boussoles depuis tant d'années maintenant.

Je remercie en dernière position la personne qui serait, s'il ne s'agissait pas d'un document administratif, en première. Merci Margaux d'avoir fait plus que de simplement m'accompagner ou me soutenir ces dernières années d'éloignement. Pouvoir ouvrir ce futur avec toi est la plus grande joie que me procure la fin de ce projet de thèse !

Les personnes qui m'ont soutenue moralement sauront se reconnaître sans que je les nomme. Je leur dois beaucoup plus qu'une simple reconnaissance.

Résumé

En domaine océanique comme terrestre, il existe une relation forte entre contexte de subduction et formation de dépôts riches en métaux précieux (Au, Ag). Toutefois, la découverte récente de dépôts de sulfures massifs océaniques riches en Au et Ag dans un contexte géodynamique découplé de toute subduction (Wallis et Futuna, SW Pacifique) pose la question de la source et du transfert de ces métaux vers la surface.

L'étude des laves du secteur minéralisé de Fatu Kapa situé au large de l'île de Futuna permet de mieux comprendre les processus d'extraction et de concentration des métaux, en particulier les métaux précieux, depuis les processus magmatiques dans les roches sources jusqu'aux minéralisations hydrothermales sur le plancher océanique. Les résultats de l'étude pétrogénétique montrent que les magmas de Fatu Kapa évoluent en deux grands stades. (1) Des trachybasaltes aux trachyandésites, les magmas évoluent par cristallisation fractionnée, puis par cristallisation fractionnée couplée à de l'assimilation. Durant ce stade, la saturation en soufre est précoce et une phase sulfurée riche en éléments chalcophiles tombe et s'accumule en fond de chambre magmatique. Ces phases sont peu mobilisables par les circulations hydrothermales. Par contre (2), des trachyandésites au trachydacites, les magmas évoluent par mélange entre les magmas trachyandésitiques et des magmas générés par fusion partielle de l'encaissant magmatique hydrothermalisé. Malgré de faibles teneurs en cuivre dans ces magmas, des billes de sulfure enrichies en cuivre ont été identifiées. Un résultat majeur est l'observation d'une association directe entre les billes de liquide sulfuré et la phase aqueuse magmatique générant les vésicules lors des phases éruptives. Ces bulles permettent la remontée et la concentration des billes de sulfures magmatiques au toit de la chambre. Ce processus, démontré en pétrologie expérimentale, n'a à notre connaissance jamais été identifié dans les magmas océaniques.

Deux étapes sont considérées clefs à Fatu Kapa pour remobiliser ces billes de sulfures et enrichir en métaux les minéralisations hydrothermales sur le plancher océanique. (1) Lors de la phase volcanique, une partie des métaux contenus dans les billes est remobilisée dans les fluides magmatiques aqueux extraits dans les vésicules. Ces fluides magmatiques, enrichis en métaux, remontent puis se mélangent avec les fluides hydrothermaux issus de l'eau de mer. (2) Après la phase éruptive les circuits hydrothermaux descendent jusqu'au sommet de la chambre solidifiée et altèrent les niveaux à billes de sulfures magmatiques contribuant ainsi à un enrichissement direct des fluides hydrothermaux en métaux. Ces processus apportent un éclairage nouveau sur la possibilité de former des dépôts sulfurés océaniques enrichis en métaux précieux en dehors de toute influence de subduction.

Mots clefs : Eléments chalcophiles, Arrière-arc, subduction, MORB riche en silice, *Magnetite crisis*, Flottation magmatique, LA-ICPMS.

Abstract

There is a strong relationship between the formation of deposits enriched in precious metals (Au, Ag) and the subduction, in both oceanic and continental settings. However, the recent discovery of seafloor massive sulfide deposits enriched in Au and Ag in a subduction-decoupled oceanic setting (Wallis and Futuna, SW Pacific) raises the questions of both the source of these metals and their transfer towards the surface.

The study of the lavas located at the mineralized area of Fatu Kapa, away of the Futuna island, brings constraints on the processes of metal extraction and concentration, in particular precious metals, from the magmatic processes in the source rocks towards the hydrothermal mineralizations on the seafloor. The results of the petrogenetic study show that the Fatu Kapa magmas evolve by two major steps. (1) From trachybasalts to trachyandesites, magmas evolve through fractional crystallisation and then by fractional crystallisation coupled to assimilation. At this step, sulfide saturation is early and a sulfide phase enriched in chalcophile elements sink and accumulate at the bottom of the magmatic chamber. These phases are not easily mobilized by hydrothermal circulation. However (2), from trachyandesites to trachydacites, magmas evolve by mixing between trachyandesitic melts and melts generated by partial melting of the hydrothermally altered wallrock. Despite low copper values, these melts generate sulfide drops enriched in copper, which have been identified. A major result is the observation of a direct link between the liquid sulfide drops and the volatile-rich magmatic phase which generate the vesicles during the eruptive phases. These bubbles allow the rise and the concentration of the magmatic sulfide blebs at the top of the magmatic chamber. This process, which have been demonstrated in experimental petrology, has not yet - to our knowledge - been identified in oceanic melts.

At Fatu Kapa, two steps are considered to be crucial for mobilizing these sulfide blebs and to enrich in metals the hydrothermal mineralization on the seafloor. (1) During the volcanic stage, part of the metals contained in the sulfide blebs is transferred to the magmatic fluid phase extracted in the vacuoles. These magmatic fluids, enriched in metals, rise to the surface and are mixed with the hydrothermal fluid which derives of seawater. (2) After the eruptive stage the hydrothermal cells go down towards the top of the crystallized magmatic chamber and alter the sulfide blebs-rich levels, contributing to the direct enrichment of hydrothermal fluids in metals. These processes shed new light on the possibility of generating oceanic sulfide deposits enriched in precious metals away of any subduction.

Keywords : Chalcophile elements, Back-arc, Subduction, Silica-rich MORB, Magnetite crisis, Magmatic flotation, LA-ICPMS.

Table des matières

Chapitre 1 - Contextualisation du projet de thèse	1
1.1 Introduction générale	2
1.1.1 Contexte scientifique	2
1.1.2 Contexte socio-économique	6
1.2 Diversité du magmatisme en domaine de subduction	7
1.3 Diversité des dépôts sulfurés en domaine de subduction	11
1.3.1 Minéralisations d'arc : les porphyres et épithermaux cuprifères	11
1.3.2 Minéralisations d'arrière-arc découplé de la subduction (SMS/VMS)	13
1.3.3 Comparaison entre les minéralisations d'arc/arrière-arc couplé et les minéralisations d'arrière-arc découplé/MORB	14
1.4 Comportement des éléments chalcophiles et sidérophiles dans les systèmes magmatiques-hydrothermaux	16
1.4.1 Extraction du contenu en métaux de la source magmatique	16
1.4.2 Etat des connaissances sur le comportement des métaux lors des processus pétrogénétiques dans les bassins d'arrière-arc	17
1.4.3 Synthèse	29
1.5 Contexte géodynamique de l'étude	30
1.5.1 Géodynamique du Sud-Ouest Pacifique	30
1.5.2 Le bassin d'arrière-arc Nord-Fidjien	31
1.5.3 Le bassin d'arrière-arc de Lau	34
1.5.4 La transition entre le bassin de Lau et le bassin Nord-Fidjien : La zone Futuna	39
1.5.5 Le site de Fatu Kapa	50
1.6 Intérêt de la zone Fatu Kapa par rapport à la problématique posée	59
1.7 Plan de l'étude	61
Chapitre 2 - Matériel et méthodes	65
2.1 Introduction sur les processus analytiques	66
2.1.1 Données géochimiques antérieures à cette étude et méthodes d'analyse	66
2.1.2 Données géochimiques acquises au cours de ce travail et méthodes d'analyses choisies	68
2.2 Présentation des échantillons et des préparations réalisées	70

2.2.1 Les verres volcaniques	70
2.2.2 Les laves vitreuses	71
2.2.3 Autres préparations	72
2.3 Mesure de la concentration en éléments majeurs et mineurs des roches magmatiques	74
2.3.1 Analyse ponctuelle des éléments majeurs et mineurs à la microsonde électronique	74
2.3.2 Comparaison entre les teneurs en majeurs acquises à l'EPMA et celles acquises à l'XRF	78
2.4 Mesure de la concentration en éléments traces à ultra-traces dans les roches magmatiques	80
2.4.1 Analyse ponctuelle des éléments traces à ultra-traces au LA-ICPMS	80
2.4.2 Analyse en roche totale des éléments traces et des PGE à l'ICPMS (GeoLab)	100
2.4.3 Comparaison des méthodes utilisées pour l'analyse des éléments en trace	104
2.4.4 Mesure de la teneur en éléments traces des sulfures magmatiques par analyse <i>in-situ</i>	110
2.5 Mesure du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des poudres de verre magmatique par colorimétrie	112
2.5.1 Principe	112
2.5.2 Déroulement du protocole analytique	113
2.5.3 Limites et critiques des méthodes chimiques utilisées	115
2.6 Synthèse	118
Chapitre 3 - Origin and evolution of the Fatu Kapa magmatic system (north-western Lau back-arc basin): insight on the genesis of high-silica lavas	120
3.1 Abstract	120
3.2 Introduction	121
3.3 Geological setting	122
3.4 Materials and methods	127
3.4.1 Major elements of silicates and volcanic glasses	127
3.4.2 Trace elements of volcanic glasses	127
3.4.3 Whole-rock major and trace elements	128
3.4.4 Whole-rock isotopic compositions	129
3.5 Results	131

3.5.1 Petrographic and mineral compositions	131
3.5.2 Major and trace elements concentrations	134
3.5.3 Sr-Nd-Pb-Hf isotopic data	151
3.5.4 Thermodynamic constraints of the Fatu Kapa melts	153
3.6 Discussion	157
3.6.1 Source characteristics of the Fatu Kapa magmas	157
3.6.2 Evolution of magma in Group 1	165
3.6.3 Petrogenesis of Group 1	165
3.7 Conclusion	182
3.8 Acknowledgements	184
3.9 References	184
Chapitre 4 - Comportement des éléments chalcophiles et sidérophiles dans les magmas de Fatu Kapa	195
4.1 Introduction	196
4.2 Résultats	198
4.2.1 Le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ dans les laves de Fatu Kapa	198
4.2.2 Composition en éléments chalcophiles des laves de Fatu Kapa	200
4.3 Discussion	215
4.3.1 Evaluation et évolution de la fO_2 dans les magmas de Fatu Kapa	215
4.3.2 Caractère saturé en soufre des magmas de Fatu Kapa	216
4.3.3 Composition initiale en soufre et en éléments chalcophiles des magmas de Fatu Kapa	219
4.3.4 Evolution de la composition en soufre et en métaux dans les magmas du groupe 1A	222
4.3.5 Influence des processus de fusion partielle et de mélange sur le comportement des éléments chalcophiles dans les laves du groupe 1B	228
4.3.6 Potentiel métallogénique des laves de Fatu Kapa	231
4.4 Synthèse	235
Chapitre 5 - Etude de la texture et de la composition des sulfures magmatique	237
5.1 Introduction	238
5.2 Résultats	240
5.2.1 Texture et composition des phases sulfurées d'un cumulat dans le groupe 2	240

5.2.2	Texture et composition des phases sulfurées du groupe 1A	242
5.2.3	Texture et composition des phases sulfurées du groupe 1B	253
5.3	Discussion	264
5.3.1	Evolution des sulfures magmatiques des groupes 1A et 2	264
5.3.2	Evolution des sulfures magmatiques du groupe 1B	274
5.3.3	Modèle d'évolution de la phase sulfurée dans les magmas du groupe 1	286
5.3.4	Transport du soufre et des métaux des magmas aux minéralisations de Fatu Kapa	289
5.4	Synthèse	291
Chapitre 6 - Conclusion générale et perspectives		299
6.1	Conclusion générale	300
6.1.1	Bilan de l'étude sur la zone Fatu Kapa	300
6.1.2	Comparaison du comportement des éléments chalcophiles dans les magmas entre les contextes d'arrière-arc connectés à la subduction et ceux déconnectés de la subduction	307
6.1.3	Contribution des magmas de Fatu Kapa au budget des minéralisations sulfurées associées aux laves	311
6.1.4	Implications pour l'enrichissement des minéralisations d'arrière-arc en éléments fortement chalcophiles	315
6.2	Perspectives	316
6.2.1	Evolution de la teneur en éléments traces des différentes phases sulfurées identifiées	316
6.2.2	Application des processus magmatiques déduits de cette étude à la compréhension des minéralisations de Fatu Kapa	317
6.2.3	Généralisation du processus de flottation magmatique	319
6.2.4	Evolution du rapport Cu/Ag des laves de Fatu Kapa et genèse de la croûte continentale	319
Références bibliographiques		323

Liste des annexes

Annexe I : Codes utilisés pour la détermination du mode et du degré de cristallisation fractionnée des magmas du groupe 1A (Chapitre 3)	365
Annexe I.1 : Code utilisé pour la détermination du mode et du degré de cristallisation fractionnée à partir de la teneur en éléments majeurs des magmas de départ et d'arrivée (modèle inverse sur les teneurs en éléments majeurs)	366
Annexe I.2 : Code utilisé pour vérifier le mode et le degré de cristallisation fractionnée déterminés dans l'Annexe II.1 à partir de la teneur en éléments traces des magmas de départ et d'arrivée (modèle directe sur les teneurs en éléments traces)	368
Annexe I.3 : Code utilisé pour vérifier la validité du mode et du degré de cristallisation fractionnée déterminés dans l'Annexe II.1 à partir de tirages de Montecarlo	369
Annexe II : Comparaison entre les valeurs de ΣR^2 pour les éléments majeurs obtenues par modélisation et obtenues pour 10 000 compositions aléatoires définies selon la méthode de Montecarlo (Chapitre 3)	371

Liste des figures

Figure 1.1 : Représentation schématique de la circulation hydrothermale au niveau d'un axe d'accrétion (d'après Kelley <i>et al.</i> , 2002).	3
Figure 1.2 : Section schématique des cent cinquante premiers kilomètres d'une zone de subduction (Stern, 2002).	7
Figure 1.3 : Schéma représentant les deux types de manteau des bassins d'arrière-arc (Langmuir <i>et al.</i> , 2006).	8
Figure 1.4 : Valeur de LogfO_2 par rapport au tampon de référence Fayalite-Magnétite-Quartz (FMQ) pour différents contextes géodynamiques, en particulier les MORB et les zones de subduction (IAV, BABB) (modifié d'après Frost, 2008).	10
Figure 1.5 : Localisation des systèmes de porphyre de cuivre dans le monde (a.) et coupe schématique illustrant la localisation d'un porphyre dans un système de subduction (b.).	11
Figure 1.6 : Schéma de l'évolution temporelle et spatiale d'un système de porphyre de cuivre qui montre l'évolution de la phase magmatique en fonction de sa distance à la chambre, ainsi que l'évolution de l'altération provoquée par ces fluides (Sillitoe, 2010).	12
Figure 1.7 : Dépôt de type <i>Seafloor Massive Sulfide</i> (SMS) (Hannington <i>et al.</i> , 1990).	14
Figure 1.8 : Covariation du contenu en fer total (a.) et en cuivre (b.) en fonction de SiO_2 pour les échantillons de Pual Ridge, Eastern Manus Back-arc Basin (EMBB) (Jenner <i>et al.</i> , 2010).	19
Figure 1.9 : Diagramme de prédominance des ions du soufre dans les magmas en fonction de la $f\text{O}_2$ de ces magmas.	20
Figure 1.10 : Evolution du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ mesuré dans les verres magmatiques en fonction de leur teneur en SiO_2 , pour les magmas du bassin de Manus (Pual Ridge) et ceux de type MORB (Jenner <i>et al.</i> , 2010).	21
Figure 1.11 : Schéma représentant les effets de la saturation en soufre des magmas permettant de piéger ou de fournir des métaux au système hydrothermal. (Fontboté <i>et al.</i> , 2017).	23
Figure 1.12 : Variations des teneurs en cuivre des laves d'arrière-arcs immatures (couplés à la subduction) du <i>North-East Lau Spreading Center</i> (NELSC) et de Pual Ridge dans l' <i>Eastern Manus Back-arc Basin</i> (EMBB), et des laves de l'arrière-arc mature d'Honshu (Park <i>et al.</i> , 2015).	25
Figure 1.13 : Présentation de deux alternatives aux modèles de métallogénie qui dualisent le fluide magmatique et le fluide sulfuré (Sun <i>et al.</i> , 2004; Mungall <i>et al.</i> , 2015).	28

Figure 1.14 : Présentation conceptuelle des différents modèles proposés pour répondre à la problématique de l'apport des magmas à l'enrichissement en métaux des minéralisations sulfurées associées.	29
Figure 1.15 : Carte bathymétrique générale indiquant la localisation des bassins d'arrière-arc nord-Fidjien et de Lau dans le sud-ouest Pacifique.	30
Figure 1.16 : Modèle d'ouverture du Bassin Nord Fidjien actualisé et simplifié (d'après Auzende <i>et al.</i> , 1995a, modifié par Ruellan & Labrielle, 2005).	33
Figure 1.17 : Modèle d'évolution cinématique des bassin d'arrière-arc du Havre depuis 5-6 Ma (Ruellan <i>et al.</i> , 2003).	36
Figure 1.18 : Carte schématique de la partie septentrionale du bassin d'arrière-arc de Lau (Jenner <i>et al.</i> , 2012b).	37
Figure 1.19 : Synthèse de l'histoire de la partie septentrionale du bassin de Lau depuis 4 Ma (Price <i>et al.</i> , 2017).	38
Figure 1.20 : Schéma structural des alentours immédiats de Futuna et Alofi à partir des données de bathymétrie multi-faisceau recueillies lors du transit Papeete-Nouméa en octobre 1999.	40
Figure 1.21 : Schéma structural de la dorsale et de la zone transformante Futuna. Il a été établi à partir des données de la campagne ALAUFU (Pelletier <i>et al.</i> , 2001; Pelletier, 2003).	42
Figure 1.22 : Carte bathymétrique et carte de réflectivité de la zone cartée lors des missions FUTUNA 1, 2 et 3 (Ifremer, 2012; Fouquet <i>et al.</i> , 2015).	43
Figure 1.23 : Carte bathymétrique de la zone Futuna.	44
Figure 1.24 : Diagramme de la teneur en éléments alcalins en fonction de la teneur en silice - diagramme TAS - (Le Bas <i>et al.</i> , 1986; Irvine & Baragar, 1971) pour les roches magmatiques des centres volcaniques découverts durant les missions FUTUNA 1, 2 et 3.	45
Figure 1.25 : Accidents tectoniques (failles, fractures) visibles à l'affleurement sur les données bathymétriques acquises avec le sondeur multifaisceaux du N/O L'Atalante dans la zone Est de Wallis et Futuna incluant les édifices du Kulo-Lasi, de Fatu Kapa et de Tasi-Tulo (a.) et vue en trois-dimensions depuis le Kulo-Lasi de la zone cartée en a. (b.) (Fouquet <i>et al.</i> , 2018).	47
Figure 1.26 : Carte bathymétrique du site de la caldera du Kulo-Lasi. Les tracés des plongées sont indiqués ainsi que les tracés des opérations de dragage (Ifremer, 2012; Fouquet <i>et al.</i> , 2018). Les photographies correspondent aux principaux types de minéralisations et d'altérations hydrothermales rencontrées lors de ces plongées.	49

Figure 1.27 : Carte bathymétrique du centre volcanique de Fatu Kapa (pointillés rouges) indiquant la localisation des échantillons collectés durant les campagnes FUTUNA2 et FUTUNA3.	52
Figure 1.28 : Planche photo de laves qui composent la zone de Fatu Kapa.	53
Figure 1.29 : Planche photographique illustrant les différents types et les différentes morphologies des dépôts hydrothermaux de taille inférieure à 100 m ² et illustrant les différentes morphologies observées sur le site AsterX (Ifremer, 2012).	56
Figure 1.30 : Principaux types de minéralisations hydrothermales de la zone Fatu Kapa (Ifremer, 2012).	58
Figure 2.1 : Résumé des techniques analytiques utilisées dans le cadre de l'étude des roches magmatiques de Fatu Kapa.	69
Figure 2.2 : Présentation du support analytique pour l'analyse du verre magmatique, des laves vitreuses et la confection de lames minces.	71
Figure 2.3 : Exemple d'hétérogénéité micro-texturale dans une roches andésitique, l'échantillon FU2-DR27-05 (MgO = 2,0%).	72
Figure 2.4 : Principe de fonctionnement de la sonde électronique (Géosciences Montpellier).	74
Figure 2.5 : Silicates (a.) et sulfure (b.) observés à la microsonde électronique (a.) et au microscope électronique à balayage (b.).	77
Figure 2.6 : Evolution de l'incertitude (donnée à 2σ) associée aux teneurs mesurées à la microsonde électronique en fonction de la teneur mesurée en silice. a. Eléments mesurés par le programme P ₁ ; b. Eléments mesurés par les programmes P ₂ et P ₃	78
Figure 2.7 : Evolution des éléments majeurs mesurés à la microsonde électronique (EPMA) sur les verres magmatiques de Fatu Kapa en fonction des mêmes échantillons mesurés en roche totale à l'XRF.	79
Figure 2.8 : Principe de fonctionnement du LA-ICP-MS (Fryer <i>et al.</i> , 1995).	80
Figure 2.9 : Evolution temporelle des signaux bruts et traités du standard SYNTHETIQUE NIST-612 pour le programme de mesure P ₁ des éléments trace au LA-ICP-MS.	81
Figure 2.10 : Diagrammes des teneurs en éléments traces mesurées sur verre au LA-ICP-MS Element XR en fonction des teneurs mesurées au LA-ICP-MS Element 2.	87
Figure 2.11 : Teneurs vraies en ppm, teneurs mesurées et limites de détection déduites pour le standard synthétique NIST614.	92

Figure 2.12 : Teneurs vraies, teneurs mesurées et limites de détection déduites pour le standard synthétique BIR-1G.	93
Figure 2.13 : Teneurs vraies (ppm), teneurs mesurées et limites de DETECTION déduites pour le standard synthétique BCR-2G. Les teneurs vraies sont issues de la base de donnée GEOREM (Jochum et al., 2011) et les erreurs associées à la teneur vraie sont données à 2σ	94
Figure 2.14 : Diagramme Ag versus MgO pour les MORB et les magmas d'arrière-arc sous influence des fluides de subduction, Jenner <i>et al.</i> (2016).	97
Figure 2.15 : Spectre à la masse de l'isotope 107 de l'argent en basse résolution ($\Delta M/M = 300$) et en moyenne résolution ($\Delta M/M = 4000$)	98
Figure 2.16 : Teneurs en PGE dans les poudres de roche totale de Fatu Kapa mesurées par la méthode d'essai pyrognostique utilisant le sulfure de nickel, et limites de quantification associées.	103
Figure 2.17 : Rapport entre les teneurs en éléments traces lithophiles mesurées à partir de la méthode ponctuelle et des deux méthodes roche totale (PSO et GeoLab).	106
Figure 2.18 : Rapport entre les teneurs en éléments traces chalcophiles mesurées à partir de la méthode ponctuelle et des deux méthodes roche totale (PSO et GeoLab).	109
Figure 2.19 : Teneurs des éléments traces retenues pour les roches magmatiques de Fatu Kapa en approche <i>in-situ</i> (croix noires), <i>roche totale</i> (ronds rouges) et leurs limites de détection associées (losanges noirs et rouges respectivement).	111
Figure 2.20 : Teneurs mesurées par colorimétrie et teneurs de référence en fer ferreux (gauche) et en fer total (droite) du standard JB-2 certifié internationalement et du standard « maison » GN02-02 qui est une roche naturelle.	116
Figure 2.21 : Comparaison entre les teneurs en fer ferreux mesurées par absorbance à partir de la solution non diluée et celles obtenues à partir de la solution diluée (gauche) et évolution de la différence entre la mesure en fer total établie par colorimétrie et celle obtenue à la microsonde électronique (droite).	117
Figure 3.1 : Global bathymetric map (a.) showing the location of the North-Fiji basin and the Lau basin in the SW Pacific, and detailed map (b.) of the northern part of the Lau basin showing the main geological features of the area.	123
Figure 3.2 : Bathymetric map of the Fatu Kapa volcanic center showing the location of samples collected during the FUTUNA2 and FUTUNA3 cruises.	126
Figure 3.3 : $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ vs. SiO_2 diagram.	131

Figure 3.4 : Petrographic features of the Fatu Kapa volcanic rocks.	132
Figure 3.5 : Composition in major elements of clinopyroxenes (a.) and plagioclases (b.) analyzed in the Fatu Kapa magmatic rocks.	133
Figure 3.6 : Major element variations vs. SiO ₂ measured with EPMA in glasses and XRF in whole-rock powders.	135
Figure 3.7 : Trace element variations vs. Th measured with LA-ICPMS on glasses and with ICPMS on powders.	136
Figure 3.8 : Chondrite normalized REE patterns (a.) and primitive mantle normalized multielementary patterns (b.) of Fatu Kapa samples.	150
Figure 3.9 : ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd vs ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr diagram of Fatu Kapa samples compared to other regional magmatic centers or mantles (Samoa, NELSC, VFR, Pacific MORB, Indian MORB)	152
Figure 3.10 : Evolution in temperature and pressure with MgO for the Group 1 volcanic rocks of Fatu Kapa using different geo-thermobarometers.	155
Figure 3.11 : Evolution of H ₂ O estimated after the plagioclase-melt hygrometer (Putirka <i>et al.</i> , 2005b) vs MgO content of whole-rocks.	156
Figure 3.12 : La/Yb ratio vs La in ppm for the Fatu Kapa volcanic rocks.	158
Figure 3.13 : Th/Yb vs Nb/Yb diagram for the Fatu Kapa, other Northern Lau basin and MORB rocks.	161
Figure 3.14 : La/Sm vs Ba/Nb diagram showing the differences between the Fatu Kapa rocks and the data from other spreading centers and Samoa mantle plume.	162
Figure 3.15 : ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr vs. ²⁰⁶ Pb / ²⁰⁴ Pb diagram and ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb diagram.	164
Figure 3.16 : Modeling of fractional crystallisation in two steps for some major elements of the Group 1A, using reverse modelling.	168
Figure 3.17 : Forward modeling of fractional crystallisation in two steps for trace elements of the samples from Group 1A, using the degree of fractionation and the cumulate mode calculated by reverse modelling from major elements (a.) and same forward modelling as for a. for the first step and AFC process for step 2 (b.).	171
Figure 3.18 : La vs Th diagram showing the samples of Group 1.	177
Figure 3.19 : Al ₂ O ₃ vs SiO ₂ in clinopyroxenes (wt.%).	179
Figure 3.20 : ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr vs. Th (WR values) diagram.	181
Figure 3.21 : Schematic cross-section representing the depths of magma generation and of the magmatic chambers of the Groups studied in this paper, relative to the Moho.	183

Figure 4.1 : Evolution du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres magmatiques de Fatu Kapa et $\log(fO_2)$ correspondant comparé au tampon Fayalite-Magnetite-Quartz (FMQ).	199
Figure 4.2 : Evolution de la teneur en soufre des laves de Fatu Kapa, des MORB (Jenner <i>et al.</i> , 2012a) et des laves du NWLSC (Jenner <i>et al.</i> , 2012b) en fonction de la teneur en MgO.	201
Figure 4.3 : Teneurs en HCE (Cu, Au, Pd et Pt) mesurées dans les laves de Fatu Kapa par analyse ponctuelle sur les verres ou par analyse.	205
Figure 4.4 : Teneurs en MCE (As, Mo, Sn, In, Sb, Pb) mesurées dans les laves de Fatu Kapa par analyse ponctuelle sur les verres ou par analyse en roche totale.	206
Figure 4.5 : Diagramme des éléments chalcophiles normalisés aux teneurs moyennes des MORB (Jenner <i>et al.</i> , 2012a) pour les laves les plus mafiques du groupe 1A, les laves des groupes 2 et 3 et les laves les plus mafiques du NWLSC (Jenner <i>et al.</i> , 2012b).	207
Figure 4.6 : Diagramme des éléments chalcophiles normalisés aux teneurs moyennes des MORB (Jenner <i>et al.</i> , 2012a) pour les laves du groupe 1A et pour les laves du NWLSC (Jenner <i>et al.</i> , 2012b).	208
Figure 4.7 : Diagramme des éléments chalcophiles normalisés aux teneurs moyennes des MORB (Jenner <i>et al.</i> , 2012a) pour les laves des groupes 1B(a) et 1B(b).	208
Figure 4.8 : Teneurs en Ag mesurées dans les laves de Fatu Kapa par analyse ponctuelle sur les verres ou par analyse en roche totale.	212
Figure 4.9 : Evolution du rapport S^{6+}/S^{2-} des verres magmatiques de Fatu Kapa et évolution de la teneur en soufre et de la SCSS des verres correspondants en fonction de la teneur en MgO.	218
Figure 4.10 : Evolution des rapports Cu/S, Ag/S et Ag/Cu des laves de Fatu Kapa, des MORB et du NWLSC en fonction de leur teneur en MgO.	224
Figure 4.11 : Evolution de la teneur en soufre des laves de Fatu Kapa, des MORB et des laves du NWLSC en fonction de la teneur en FeO.	226
Figure 4.12 : Affinité relative pour la phase sulfurée du cuivre, de l'argent et du soufre présents dans les magmas du groupe 1A de Fatu Kapa et ceux du NWLSC, avant et après cristallisation de magnétite, et comportement des mêmes éléments dans les MORB.	228
Figure 4.13 : Evolution du Cu, du Mo, du Sn et de l'Ag en fonction de la teneur en Th des magmas du groupe 1A.	230
Figure 4.14 : Schéma bilan de l'évolution comparée d'une chambre magmatique typique d'IAV ou de BABB et des chambres magmatiques du groupe 1 de Fatu Kapa	232

Figure 5.1 : Microphotographies réalisées à la microsonde électronique de sulfures situés dans un cumulat de minéraux silicatés d'une lave du groupe 2 (échantillon FU3-DR03-03), et schémas interprétatifs correspondants.	241
Figure 5.2 : Composition des sulfures identifiés dans le cumulat de minéraux silicatés d'une lave du groupe 2 (échantillon FU3-DR03-03) dans des diagrammes Fe-S-Cu et Fe-Ni-Cu.	242
Figure 5.3 : Microphotographies réalisées au MEB de sulfures d'une lave mafique du groupe 1A, avant cristallisation massive de magnétite (échantillon FU3-DR03-06), et schémas interprétatifs correspondants.	244
Figure 5.4 : Composition des sulfures dans une laves du groupe 1A avant cristallisation de magnétite (échantillon FU3-DR03-06) dans les systèmes Fe-S-Cu et Fe-Ni-Cu exprimés en fraction massique.	245
Figure 5.5 : Microphotographies réalisées au MEB de sulfures dans deux laves intermédiaires du groupe 1A, au moment de la cristallisation massive de magnétite (échantillons FU3-DR01-08 et FU3-DR01-10, MgO \approx 4 pds.%), et schémas interprétatifs correspondants.	247
Figure 5.6 : Microphotographies (MEB) des gros sulfures altérés des laves du groupe 1A au moment de la cristallisation massive de magnétite (échantillons FU3-DR01-08 et FU3-DR01-10, MgO \approx 4 pds.%), et schémas interprétatifs correspondants.	249
Figure 5.7 : Histogramme du diamètre des plages sulfurées identifiées dans les laves du groupe 1A (billes et imprégnations) pendant la cristallisation de magnétite (échantillons FU3-DR01-08 et FU3-DR01-10; MgO \approx 4 pds.%).	251
Figure 5.8 : Composition des sulfures dans les laves du groupe 1A avant cristallisation de magnétite (échantillons FU3-DR01-08 et FU3-DR01-10) dans les systèmes Fe-S-Cu et Fe-Ni-Cu exprimés en fraction massique.	251
Figure 5.9 : Part en % des billes de sulfures identifiées dans les groupes 1A, 1B(a) et 1B(b) qui sont liées à une vacuole. "n" est le nombre de billes de sulfures identifiés sur l'ensemble des échantillons d'un groupe.	252
Figure 5.10 : Microphotographie (MEB) des sulfures des laves du groupe 1B(a) et schémas interprétatifs correspondants.	254
Figure 5.11 : Histogramme du diamètre des plages sulfurées identifiées dans les laves du groupe 1B(a) (billes et imprégnations).	255

Figure 5.12 : Composition des sulfures dans les laves du groupe 1B(a) (en haut, échantillons FU2-DR27-02, FU2-DR27-05, FU3-DR03-05 et FU3-DR06-01) dans les systèmes Fe-S-Cu et Fe-Ni-Cu exprimés en fraction massique.	255
Figure 5.13 : Microphotographie (MEB) d'une vacuole incrustée de sulfures et coupe interprétative selon l'axe A-B indiqué sur la microphotographie (échantillon FU2-DR27-05, groupe 1B(a)).	257
Figure 5.14 : Microphotographie (MEB) des sulfures des laves du groupe 1B(b) et schémas interprétatifs correspondants (échantillon FU3-DR10-04).	259
Figure 5.15 : Histogramme du diamètre des plages sulfurées identifiées dans les laves du groupe 1B(b) (billes et imprégnations).	260
Figure 5.16 : Composition des sulfures dans les laves du groupe 1B(b) (échantillon FU3-DR10-04) dans les systèmes Fe-S-Cu et Fe-Ni-Cu exprimés en fraction massique.	260
Figure 5.17 : Microphotographie (MEB) des sulfures qui tapissent les vacuoles dans les laves du groupe 1B (échantillons FU3-DR03-05 et FU3-DR10-04) et schémas interprétatifs correspondants.	262
Figure 5.18 : Composition des sulfures tapissant les vacuoles dans les laves du g1B (échantillons FU2-DR27-02 et FU2-DR27-05) dans les systèmes Fe-S-Cu et Fe-Ni-Cu exprimés en fraction massique.	263
Figure 5.19 : Schéma représentant les quatre groupes de sulfures identifiés dans les laves du groupe 1A et du groupe 2 avec leur composition indiquée dans des diagrammes ternaires (Cu, S, Fe) et (Cu, Ni, Fe).	265
Figure 5.20 : Schéma illustrant la dépendance de l'histoire du refroidissement des gouttes de sulfure à la taille des gouttes (Patten <i>et al.</i> , 2012).	269
Figure 5.21 : Schéma comparatif de mise en place des sulfures magmatiques qui fractionnent à partir des laves intermédiaires du groupe 1A (MgO = 4 pds.%) et ceux qui fractionnent à partir des laves de type MORB (Patten <i>et al.</i> , 2012).	271
Figure 5.22 : Mécanisme de flottation par coalescence des billes de liquide sulfuré et des bulles de vapeur dans un magma (Mungall <i>et al.</i> , 2015).	276
Figure 5.23 : Exemples naturels d'associations entre le liquide sulfuré et une phase fluide magmatique dans différents contextes magmatiques.	278
Figure 5.24 : Associations possibles entre la bulle de vapeur et la bille de sulfure dans un diagramme $\sigma_{MV} = f(\sigma_{VS})$ et schéma théorique présentant les grandeurs utilisées pour estimer la densité des gouttes composées sulfure-vapeur (Yao & Mungall, 2020).	280

Figure 5.25 : Evolution de θ_{MS} et θ_{VS} en fonction de θ_{MV} pour différentes valeurs de σ_{MS} et évolution du rapport $V_V/(V_V + V_S)$ et de la densité du système bille-bulle correspondant (Yao & Mungall, 2020).	281
Figure 5.26 : Schéma du complexe sulfure/bille dans les magmas du groupe 1B(a) vu de l'extérieur et de l'intérieur.	284
Figure 5.27 : Modèle proposé pour la mise en place des plaquages de pyrrhotite le long de la paroi des vacuoles observées dans les laves du groupe 1B.	286
Figure 5.28 : Schéma bilan conceptuel montrant la diversité de taille, de composition et de comportement des laves du groupe 1.	288
Figure 5.29 : Les deux modèles de transport des éléments chalcophiles depuis le magma source vers les minéralisations piège à Fatu Kapa.	290
Planche de microphotographie 5.I : Les ascenseurs à sulfures dans le groupe 1B(a) observés au MEB. 1a à 4b: Echantillon FU2-DR27-05.	293
Planche de microphotographie 5.II : Les ascenseurs à sulfures dans le groupe 1B(b) observés au MEB. 1a à 4a: Echantillon FU3-DR10-04.	297
Figure 6.1 : Carte bathymétrique de la zone Fatu Kapa qui représente les dragues et les plongées Nautile réalisées durant les missions Futuna.	300
Figure 6.2 : Synthèse de l'évolution métallogénique des magmas du groupe 1 de Fatu Kapa.	306
Figure 6.3 : Comparaison de l'évolution des teneurs en éléments fortement chalcophiles et de la composition des sulfures magmatiques de différents magmas décollés de subduction (MORB, NWLSC et Fatu Kapa) et de magmas couplés à la subduction (e.g. EMBB, NELSC).	310
Figure 6.4 : Schéma de la contribution potentielle des magmas du groupe 1 de Fatu Kapa à la composition des cheminées hydrothermales associées.	314
Figure 6.5 : Plusieurs configurations de la distribution des phases sulfurées (MSS en rose et ISS en jaune) dans le magma, associées aux signaux lasers correspondants pour une ablation à profondeur constante d'un bout à l'autre du sulfure en passant par son centre (Georgatou <i>et al.</i> , 2018).	317
Figure 6.6 : Diagrammes des teneurs des éléments chalcophiles des sulfures magmatiques et des émissions gazeuses du volcan Mérapi, en Indonésie (modifié, d'après Nadeau <i>et al.</i> , 2010).	318

Figure 6.7 : Schéma illustrant le comportement du rapport Cu/Ag dans différents réservoirs et environnements magmatiques (Wang <i>et al.</i> , 2018).	320
Figure 6.8 : Evolution du rapport Cu/Ag en fonction de la teneur en Th pour les magmas de Fatu Kapa et les MORB (Jenner <i>et al.</i> , 2012a) ainsi que la valeur du rapport pour la croûte continentale (Rudnick & Gao, 2014).	321
Figure A.II.1 : Comparaison entre la valeur de ΣR^2 obtenue pour la modélisation inverse à partir des éléments majeurs et les valeurs de ΣR^2 obtenues pour 10 000 tirages aléatoires des valeurs du mode (m) et du degrés de cristallisation fractionnée (Fc) selon un tirage de Montecarlo, pour la première étape de différenciation des laves du groupe 1A (FU3-PL12-07 à FU3-DR01-08).	372
Figure A.II.2 : Comparaison entre la valeur de ΣR^2 obtenue pour la modélisation inverse à partir des éléments majeurs et les valeurs de ΣR^2 obtenues pour 10 000 tirages aléatoires des valeurs du mode (m) et du degrés de cristallisation fractionnée (Fc) selon un tirage de Montecarlo, pour la première étape de différenciation des laves du groupe 1A (FU3-DR01-08 à FU3-DR13-05).	373

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Composition de la teneur en métaux des minéralisations hydrothermales sulfurées dans les contextes géodynamiques d'arrière-arc mature, immature et d'arc.	15
Tableau 1.2 : Teneurs moyennes calculées pour chaque groupe de minéralisations du secteur Fatu Kapa.	57
Tableau 1.3 : Comparaison de la pertinence des quatre ensemble volcaniques identifiés durant les campagnes FUTUNA par rapport à l'étude du comportement des métaux/éléments chalcophiles dans les magmas.	60
Tableau 2.1 : Caractéristiques des programmes de mesure des éléments majeurs et mineurs à la microsonde électronique sur le verre magmatique, les silicates et les sulfures.	75
Tableau 2.2 : Description des deux protocoles de mesure réalisés au LA-ICPMS pour l'analyse de la teneur en éléments trace des verres magmatiques.	85
Tableau 2.3 : Mesure par le programme P ₁ des éléments traces usuels dans le verre au LA-ICP-MS E2 et au LA-ICP-MS XR pour les échantillons FU3-DR14-02, FU3-PL03-07 et FU3-DR06-01.	88
Tableau 2.4 : Mesure par le programme P2 de l'indium et de l'antimoine (mesuré par les isotopes 121 et 123) dans le verre au LA-ICP-MS E2 et au LA-ICP-MS XR pour neuf échantillons.	89
Tableau 2.5 : Résultat des mesures in-situ des verres réalisées sur les standards NIST-614, BCR-2G et BIR-1G comparées aux valeurs certifiées par GeoReM et aux limites de quantification calculées à partir des standards indiqués dans le tableau (suite du tableau à la page suivante).	95
Tableau 2.6 : Teneurs mesurées pour les deux duplicats de roche totale par le prestataire GeoLab (Ontario, Canada) pour les éléments mesurés par le programme IMC-100 du prestataire.	101
Tableau 2.7 : Extremum des teneurs en PGE mesurées dans les poudres de roche totale de Fatu Kapa par la méthode d'essai pyrognostique utilisant le sulfure de nickel, et limites de quantification associées.	103
Tableau 2.8 : Duplicata des teneurs en PGE mesurées par essai pyrognostique sur les échantillons FU3-DR05-01 et FU3-DR19-05.	104

Tableau 2.9 : Teneurs mesurées et teneurs de référence en fer ferreux et en fer total du standard certifié internationalement JB-2 et du standard naturel « maison » GN02-02.	115
Tableau 2.10 : Teneurs en fer ferreux des verres de Fatu Kapa mesurées par absorbances à partir de la solution diluée et de la solution non diluée, teneurs en fer total mesurées par absorbance et teneurs en fer total mesurées à la microsonde électronique pour les verres de Fatu Kapa.	117
Tableau 2.11 : Tableau de synthèse des processus analytiques réalisés dans le cadre de l'étude des roches magmatiques de Fatu Kapa.	118
Table 3.1 : Major and trace elements data for in-situ analysis of the volcanic glasses of Fatu Kapa.	137
Table 3.2 : Major and trace elements data for whole-rock analysis of the magmatic rock powders of Fatu Kapa.	142
Table 3.3 : Isotopic composition of the melts of Fatu Kapa.	153
Table 3.4 : Partition coefficients used for modelisation of fractional crystallisation. partial melting and AFC processes.	169
Table 3.5 : Results of least-square modeling of fractional crystallisation for the melts of Fatu Kapa.	170
Tableau 4.1 : Mesure dans les verres magmatiques du rapport $Fe^{3+}/\Sigma FeO$ obtenu directement par colorimétrie, mesure du même rapport obtenu indirectement à partir du traceur Cpx./Pl. (France <i>et al.</i> , 2010), résultat du calcul de la fO_2 par rapport au tampon FMQ et résultat du calcul de la SCSS des magmas de Fatu Kapa (Jugo <i>et al.</i> , 2009).	198
Tableau 4.2 : Composition en éléments chalcophiles mesurée dans les verres magmatiques de Fatu Kapa au LA-ICPMS.	209
Tableau 4.3 : Composition en éléments chalcophiles mesurée dans les poudres de roche magmatique de Fatu Kapa.	210
Tableau 4.4 : Synthèse des résultats obtenus sur les échantillons des laves de Fatu Kapa pour leur teneur en HCE et en MCE.	214
Tableau 4.5 : Paramètres expérimentaux déterminés par Kress & Carmichael (1991) pour le calcul de la fO_2 dans les magmas à partir du rapport $Fe^{3+}/\Sigma FeO$, de la température et des fractions molaires de chaque élément.	216

Tableau A.I.1 : Variables utilisées pour le code de détermination du mode et du degré de cristallisation fractionnée à partir de la teneur en éléments majeurs des magmas de départ et d'arrivée (modèle inverse).	366
Tableau A.I.2 : Variables utilisées pour le code de détermination du mode et du degré de cristallisation fractionnée à partir de la teneur en éléments majeurs des magmas de départ et d'arrivée (modèle inverse).	368

CHAPITRE 1 - CONTEXTUALISATION DU PROJET DE THESE

1.1 INTRODUCTION GENERALE

1.1.1 Contexte scientifique

L'activité hydrothermale océanique de haute température est connue depuis quarante ans dans les océans actuels (Corliss *et al.*, 1979; Millot, 1978; Edmond *et al.*, 1979; Francheteau *et al.*, 1979; Hannington & Herzig, 2001; Rona, 1988; Rona, 2008; Scott, 1985; Scott, 1998; Bougault *et al.*, 1993, Charlou *et al.*, 2010; Fouquet *et al.*, 2010). Les deux éléments nécessaires à la circulation hydrothermale sont (1) une source de chaleur et (2) un réseau de failles (**Figure 1.1**). Le processus est le suivant : l'eau de mer froide et dense pénètre dans le réseau de failles vers la source de chaleur constituée par la chambre magmatique située à quelques kilomètres de profondeur. Le fluide hydrothermal, du fait de sa température élevée, réagit fortement avec les roches magmatiques qu'il traverse et se charge en soufre et en métaux dissous. Cette réaction est d'autant plus efficace que le fluide se réchauffe et s'acidifie. Comme la température du fluide augmente, sa densité diminue et il remonte vers la surface où il jaillit à des températures atteignant parfois 400°C. Le choc thermique et la différence de pH avec l'eau environnante fait précipiter, sous forme de cheminées, une partie des métaux et sulfures qu'elle transportait. L'autre partie est dispersée dans l'océan sous la forme d'un panache hydrothermal qui migre horizontalement à quelques mètres au dessus du fond. Les métaux sont extraits par l'eau de mer lors de l'altération hydrothermale des roches situées au-dessus de la chambre magmatique. Ces roches peuvent être constituées de coulées volcaniques, de dykes, d'anciennes chambre magmatiques solidifiées sous forme de gabbros et parfois de sédiments ou de roches mantelliques. Le fluide hydrothermal est le vecteur qui permet le transport des métaux depuis la source jusqu'aux minéralisations du plancher océanique qui constituent le piège (**Figure 1.1**).

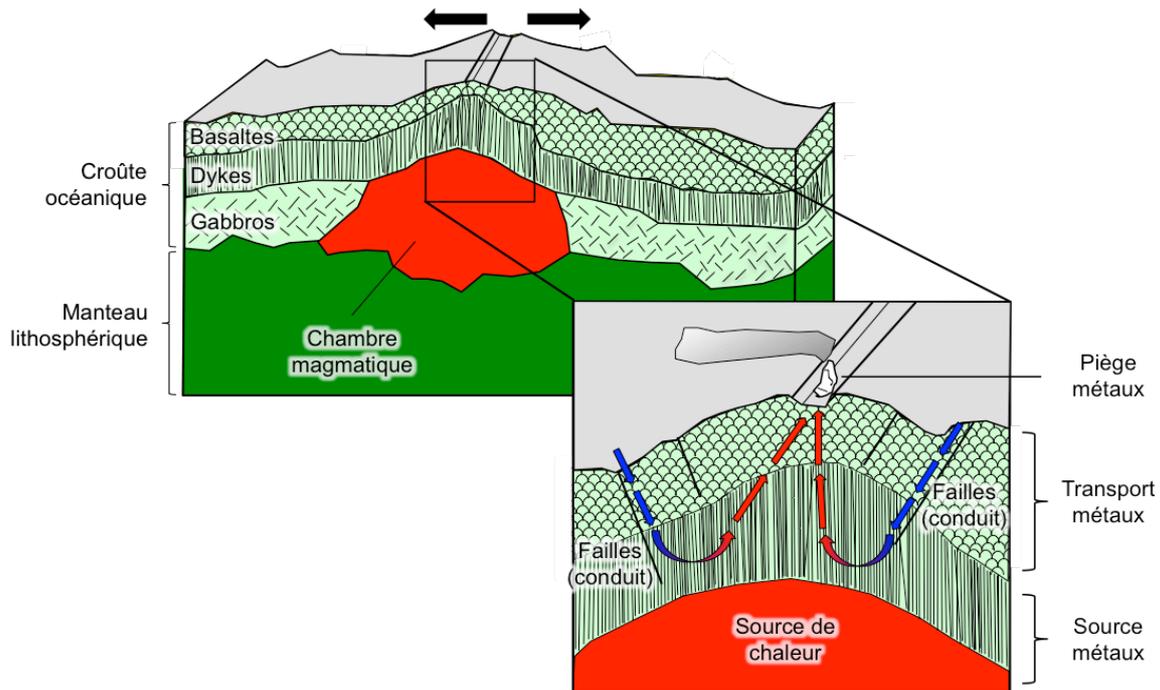


Figure 1.1 : Représentation schématique de la circulation hydrothermale au niveau d'un axe d'accrétion (d'après Kelley *et al.*, 2002). La chaleur générée par la chambre magmatique met en convection l'eau de mer qui pénètre dans un réseau de failles. L'altération des roches encaissantes charge en sulfures et en métaux le fluide hydrothermal qui remonte vers le plancher océanique. A la surface, une grande partie des métaux est dispersée dans l'océan par le panache hydrothermal tandis qu'un faible pourcentage précipite en sulfures sur les plancher océanique.

Les explorations menées depuis quarante ans ont permis de mettre en évidence la grande diversité des systèmes hydrothermaux et des processus géologiques, chimiques, biologiques et microbiologiques associés. La variabilité des systèmes dépend de l'environnement géodynamique et de la nature du substratum. L'activité hydrothermale est maintenant connue dans les principaux contextes géodynamiques (dorsales lentes, dorsales rapides, bassins arrière-arc, arcs, avant-arcs) et sur des substratums variés (basaltes, andésites, dacites, sédiments, roches ultrabasiqes). Ainsi, les échanges hydrothermaux peuvent se schématiser en quatre grands ensembles : échanges océan / croûte océanique (**dorsales, basaltes**), échanges océan / manteau (dorsales lentes, roches ultrabasiqes), échanges océan / roches de type arc insulaire (**bassins arrière-arc immatures et arcs, basaltes à dacites**), échanges océan / roches de type continental (bassins arrière-arc en ouverture intracontinentale, basaltes et sédiments). Ces quatre ensembles permettent, par l'étude des fluides et des précipités hydrothermaux, d'appréhender localement différents types de processus d'échanges géochimiques et d'interactions biologiques entre océan et lithosphère océanique. A une autre échelle, les compositions spécifiques en éléments majeurs et traces des fluides et des minéralisations sont contrôlées par les processus physiques et chimiques (e.g. séparation de phase) (Butterfield *et al.*, 1997). Ils permettent également de discuter du

cycle des éléments au cours des grands processus géodynamiques. Enfin les sulfures hydrothermaux constituent des dépôts minéraux riches qui représentent une ressource minérale potentielle.

À la fin des années 80, les bassins arrière-arc, situés en arrière des grandes fosses océaniques, ont attiré l'attention des métallogénistes, du fait que la grande majorité des gisements fossiles exploités à terre sont formés dans ce type de contexte. En effet, de par leur localisation près des continents, ils s'incorporent préférentiellement dans les continents lors des collisions de plaques. Ces contextes sont favorables à l'installation de cellules de convection hydrothermale et abritent de nombreux champs hydrothermaux. Les équipes françaises en coopération avec les équipes allemandes (bassin de Lau) et japonaises (Bassin Nord Fidjien, bassin de Manus) ont été les premières à découvrir et étudier par submersibles ces systèmes hydrothermaux dans les contextes arrières-arc (Fouquet *et al.*, 1990; Fouquet *et al.*, 1991; Fouquet *et al.*, 1993). Depuis cette date, de nombreuses campagnes dans les bassins arrière-arc de l'ouest et du sud-ouest Pacifique, ont conduit à la découverte de nombreux champs hydrothermaux (Baker *et al.*, 2008; Baker *et al.*, 2006; de Ronde *et al.*, 2009; de Ronde *et al.*, 2004; de Ronde *et al.*, 2007; de Ronde *et al.*, 2003; Embley & Anonymous, 2006; Fouquet *et al.*, 2018; Glasby *et al.*, 2008; Gruen *et al.*, 2009; Hsu-Kim *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2009; Lupton *et al.*, 2008; Lupton *et al.*, 2009; Massoth *et al.*, 2007; Massoth *et al.*, 2005; Massoth *et al.*, 2004; Pelleter *et al.*, 2017; Petersen *et al.*, 2005; Resing *et al.*, 2007; Schardt *et al.*, 2006; Stoffers *et al.*, 2005; Stoffers *et al.*, 2006). Les résultats montrent une intense activité hydrothermale le long des rides arrière-arc et sur une forte proportion des volcans de l'arc insulaire, depuis la Nouvelle-Zélande jusqu'au nord du bassin de Lau. La grande instabilité des bassins arrière-arc, ainsi que la grande variabilité de nature des roches volcaniques qui leur sont associées génèrent des sites hydrothermaux extrêmement variés quant à la composition des fluides et des minéralisations. Ces bassins se classent selon leur degré de maturité. Les bassins jeunes peuvent s'ouvrir en domaine de croûte continentale (bassin d'Okinawa, bassin de Woodlark) ou de croûte d'arc insulaire (bassin de Lau, bassin de Manus). Dans ce dernier cas, l'influence des produits de fusion (basaltes Pacifique, sédiments) issus de la zone de subduction est identifiée dans la composition des laves et se fait sentir jusque dans la composition isotopique des dépôts hydrothermaux associés (Fouquet & Marcoux, 1995). Il est ainsi possible de voir la marque de phénomènes globaux, tels que la subduction, dans les phénomènes locaux et la formation des dépôts minéraux. Les bassins plus évolués sont comparables à de petites dorsales et découplés de la subduction. Dans ces

environnements les basaltes tholeitiques dominant et les processus minéralisateurs sont très proches de ceux des dorsales.

Les systèmes magmatiques-hydrothermaux enrichis en métaux de base (Cu, Zn, Pb) et en métaux précieux (Au, Ag) sont préférentiellement associés aux marges convergentes (e.g. Hedenquist & Lowenstern, 1994; Sillitoe, 2010; Richards, 2011). Cependant, la réciproque n'est pas vraie et de nombreux magmas en contexte convergent ne sont pas associés à des minéralisations enrichies en métaux rares. La question générale est donc : "Pourquoi certains systèmes magmatiques sont associés à des enrichissements en métaux lorsque d'autres restent appauvris ?"

Trois étapes sont cruciales pour la mise en place de minéralisations magmatiques-hydrothermales enrichies en métaux de base et en métaux rares : (1) le refroidissement et l'évolution des magmas dans les chambres magmatiques; (2) l'exsolution de fluides magmatiques aqueux et (3) le mélange du fluide magmatique avec les fluides hydrothermaux issus de l'eau de mer (e.g. Audétat *et al.*, 2008; Blundy *et al.*, 2015; Hedenquist & Lowenstern, 1994; Richards, 2003; Sillitoe, 2010; Wilkinson, 2013). A l'exception des fluides purs eux-mêmes, les minéralisations hydrothermales demeurent le meilleur support pour étudier les processus hydrothermaux (e.g. Bodnar *et al.*, 2014). Comme les métaux sont concentrés dans ce piège final, ce sont les événements minéralisateurs ayant lieu dans le fluide hydrothermal (e.g. séparation entre une phase vapeur et une saumure) qui ont d'abord été étudiés par la communauté scientifique. Les fluides magmatiques sont peu abondants sur les dorsales où ils sont rapidement dilués dans l'eau hydrothermale issue de l'eau de mer. Par contre en raison de la plus forte teneur en eau des magmas arrière-arc, l'existence de fluides magmatiques a été mise en évidence dans plusieurs champs hydrothermaux d'arrière-arc. Ces fluides magmatiques sont également bien documentés hors des océans, en particulier dans les minéralisations de type porphyre/hydrothermal (e.g. Sillitoe, 2010).

L'étude *in-situ* des verres volcaniques est un moyen de discuter du rôle des processus magmatiques au sein de la chambre dans la composition des minéralisations du plancher océanique [(1) et (2)] (e.g. Jenner *et al.*, 2015). Suite au développement des méthodes LA-ICPMS, il y a eu un regain d'intérêt de la part de la communauté scientifique pour l'étude des métaux dans les laves (Sun *et al.*, 2004; Jenner *et al.*, 2010, 2012a, 2012b, 2015, Park *et al.*, 2015).

Ce projet de thèse s'inscrit dans ce contexte scientifique. La question à laquelle il tente de répondre est : **"Est-ce que les processus pétrogénétiques qui gouvernent l'évolution des magmas influencent le contenu en métaux des minéralisations sulfurées associées ?"**

Trois campagnes en mer ont été réalisées au sud de la ZEE de Wallis et Futuna entre 2010 et 2012 (Ifremer, 2010; Ifremer, 2011; Ifremer, 2012). Durant ces campagnes un important champ magmatique et hydrothermal, nommé Fatu Kapa, a été découvert. Les minéralisations sulfurées découvertes à cette occasion sont enrichies en métaux de base (Cu, Zn) et en métaux précieux (Au, Ag). Les compositions des roches volcaniques indiquent que la zone n'est pas sous l'influence des fluides de subduction, ce qui semble *a priori* en contradiction avec les modèles qui proposent que les magmas doivent être oxydés pour être fertiles en métaux. Le travail de thèse vise à comprendre le ou les rôle(s) potentiel(s) des processus magmatiques dans l'enrichissement des minéralisations qui permet(tent) de concilier les observations faites à Fatu Kapa et le modèle de genèse des gisements hydrothermaux sous-marins.

1.1.2 Contexte socio-économique

Les données acquises sur la source et les processus de concentration des métaux mineurs permettront de préciser la typologie des bassins arrière-arc et des laves les plus favorables à la formation des minéralisations les plus enrichies en métaux précieux et mineurs. Ces données peuvent permettre d'orienter et de focaliser les explorations dans les environnements les plus favorables à la formation de minéralisations lors des phases d'exploration régionale. Les études proposées ont ainsi un intérêt direct pour les industriels souhaitant conduire des campagnes d'exploration et d'évaluation des minéralisations en minimisant les coûts par un ciblage plus précis des zones les plus favorables. Il est à noter que contrairement au pétrole profond, les connaissances et l'exploration sur les métaux des grands fonds relèvent jusqu'à présent des activités de recherche.

1.2 DIVERSITE DU MAGMATISME EN DOMAINE DE SUBDUCTION

A la frontière entre deux plaques océaniques convergentes, l'une des plaques (plaque subduite) peut plonger sous l'autre (plaque chevauchante), provoquant le phénomène de subduction (**Figure 1.2**; Stern *et al.*, 2002). Lorsque le panneau plongeant atteint la profondeur d'environ 50 km, les phases hydratées contenues dans les sédiments et les roches magmatiques commencent à se déshydrater et les fluides sont transférés vers le manteau chevauchant. Cette hydratation du manteau diminue son solidus et entraîne sa fusion partielle (e.g. Burnham & Davis, 1974; Hirth & Kohlstedt, 1996; Gaetani & Grove, 1998; Cushman *et al.*, 2004). Les phénomènes magmatiques associés conduisent à la genèse d'un volcanisme d'arc (zone de génération de magma n°2 sur la **Figure 1.2**).

De façon générale (la vitesse de la plaque subduite joue aussi un rôle important), lorsque la lithosphère subduite est âgée et froide, le panneau plongeant est plus incliné et l'arrière de la plaque chevauchante subit des contraintes extensives, conduisant à l'ouverture d'un bassin d'arrière-arc (Uyeda & Kanamori, 1979). L'ouverture de l'arc induit une fusion partielle des roches en profondeur (zone de génération de magma n°1 sur la **Figure 1.2**).

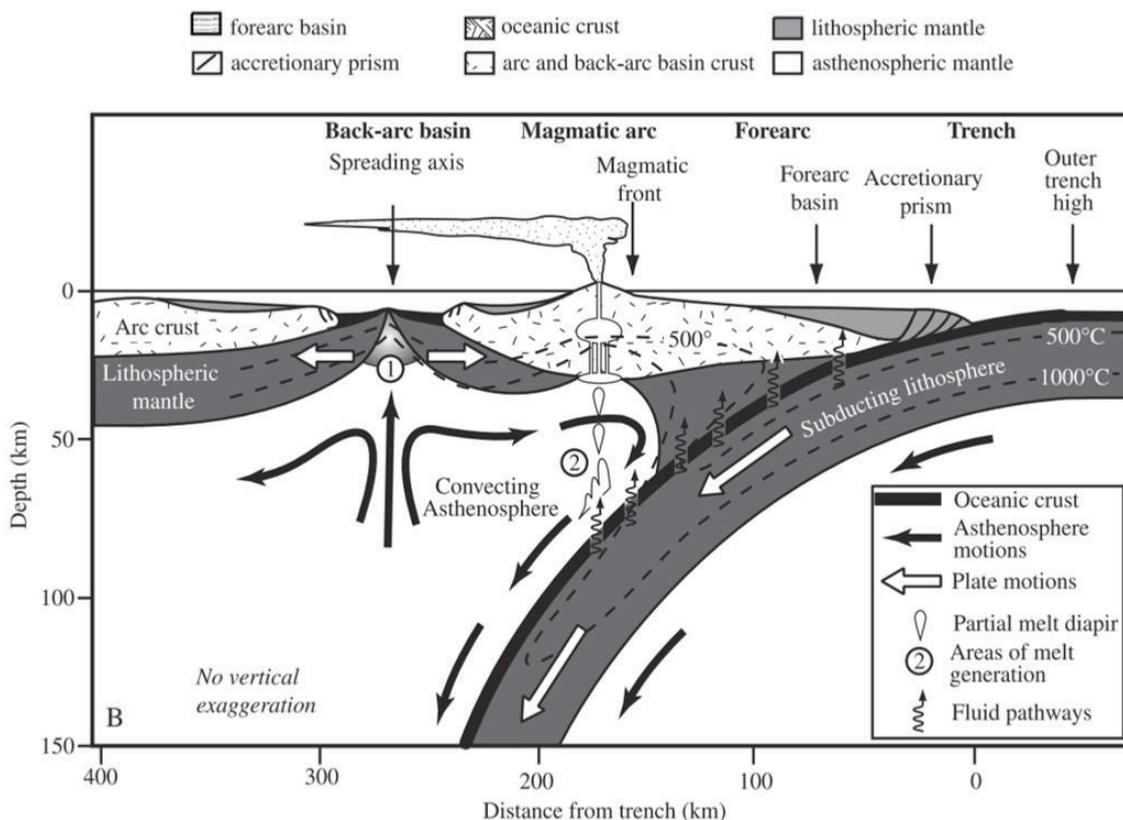


Figure 1.2 : Section schématique des cent cinquante premiers kilomètres d'une zone de subduction (Stern, 2002).

Formés à l’aplomb de la plaque chevauchante, les bassins d’arrière-arc sont des bassins océaniques allongés formés par l’accrétion magmatique et structurés par les contraintes tectoniques associées (Christie *et al.*, 2006), de la même manière que les centres d’accrétion médio-océaniques. Ils s’en distinguent par une plus grande diversité des processus physiques et chimiques, par la nature des laves et par leur évolution. En effet, les bassins d’arrière-arc présentent une asymétrie (**Figure 1.3**) qui permet de distinguer (1) des bassins proches de l’arc qui subissent l’influence des fluides de subduction et (2) des bassins plus éloignés de l’arc qui ne subissent pas l’influence des fluides de subduction (Crawford *et al.*, 1981). Les magmas extraits de manteaux qui subissent l’influence des fluides sont caractérisés par une teneur en eau et en éléments volatils plus élevées et par une plus faible profondeur des chambres magmatiques. L’eau incorporée ralentit le fractionnement des plagioclases ainsi que le fractionnement des minéraux ferromagnésiens, ce qui influence considérablement l’évolution de la composition et donc la diversité des magmas produits (e.g. Green & Ringwood, 1967; Sinton & Fryer, 1987; Sisson & Grove, 1993; Danyushevsky, 2001; Gill, 1981; Sisson & Grove, 1993; Wallace, 2005). Ainsi les magmas émis dans les arrière-arc sous-influence des fluides de subduction ont une composition de type Back-Arc Basalt Basin (BABB) ou Island Arc Basalt (IAV). Les magmas qui ne subissent pas cette influence ont une évolution qui se rapproche davantage de celle des MORB (e.g. Sinton *et al.*, 2003; Langmuir *et al.*, 2006).

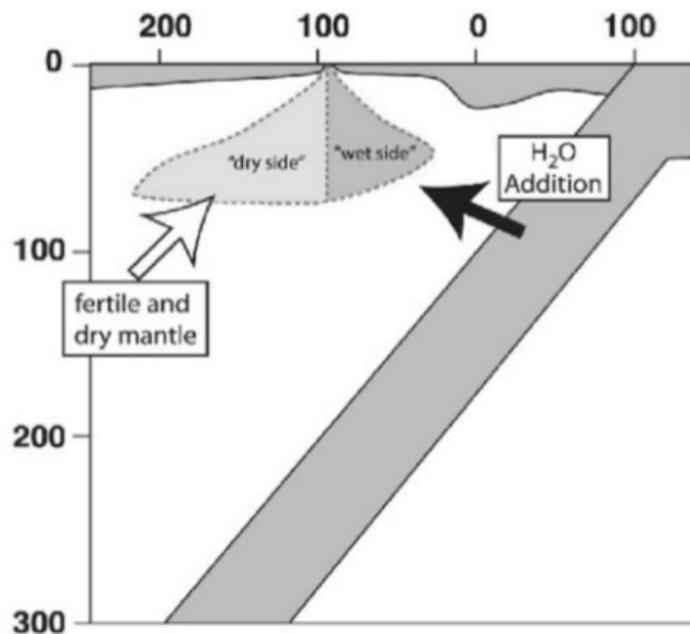


Figure 1.3 : Schéma représentant les deux types de manteau des bassins d'arrière-arc (Langmuir *et al.*, 2006).

En plus de lui apporter de l'eau et des éléments volatils, les fluides de subduction provoquent l'oxydation du manteau source contaminé. Les magmas qui en sont extraits peuvent ainsi présenter des valeurs de $\text{Log}(f\text{O}_2)$ supérieures à 2 fois la valeur du tampon de référence Fayalite-Magnetite-Quartz (FMQ) (**Figure 1.4**), alors que les MORB ont des valeurs de $\text{Log}(f\text{O}_2)$ proches de celles du tampon FMQ (Carmichael, 1991; Kelley & Cottrell, 2009; Lee *et al.*, 2005, 2010; Parkinson & Arculus, 1999; Sun *et al.*, 2012a, 2013a, 2013b).

La dichotomie entre arrière-arc sous-influence des fluides et ceux qui ne subissent pas cette influence peut s'appliquer, sur une même entité de temps, à l'échelle d'un bassin. C'est par exemple le cas pour le bassin de Manus, où l'influence des traceurs de subduction diminue clairement dans les bassins d'accrétion arrière-arc en fonction de la distance à l'arc (Sinton *et al.*, 2003).

Cette dichotomie peut également s'appliquer en étudiant l'évolution dans le temps d'un même bassin d'arrière-arc. En effet, à cause du phénomène de retrait du panneau plongeant, commun en domaine de subduction, un bassin d'arrière-arc jeune sous-influence de subduction (bassin immature) verra la contribution en fluides de subduction diminuer au cours du temps jusqu'à ce qu'elle disparaisse (bassin mature). Les bassins jeunes, ou immatures, peuvent s'ouvrir en domaine de croûte continentale (e.g. bassin d'Okinawa, bassin de Woodlark) ou de croûte insulaire (e.g. bassin de Lau, bassin de Manus) (Fouquet, 2009). Les bassins matures, sans influence actuelle des fluides de subduction, peuvent porter l'héritage d'une contamination passée.

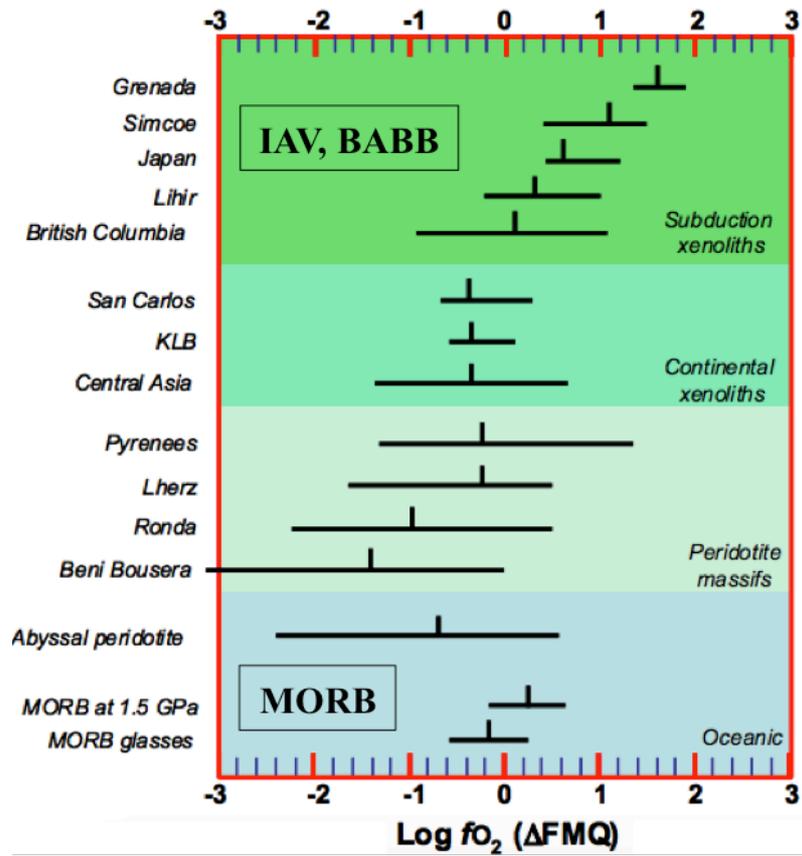


Figure 1.4 : Valeur de $\text{Log}f_{O_2}$ par rapport au tampon de référence Fayalite-Magnétite-Quartz (FMQ) pour différents contextes géodynamiques, en particulier les MORB et les zones de subduction (IAV, BABB) (modifié d'après Frost, 2008).

1.3 DIVERSITE DES DEPOTS SULFURES EN DOMAINE DE SUBDUCTION

1.3.1 Minéralisations d'arc : les porphyres et épithermaux cuprifères

Les minéralisations de type porphyre cuprifère se développent en contexte de subduction (**Figure 1.5**) (Sillitoe, 1972; Richards, 2003; Sillitoe, 2010), bien qu'une minorité se trouve également en contexte de post-collision (e.g. Richards, 2009).

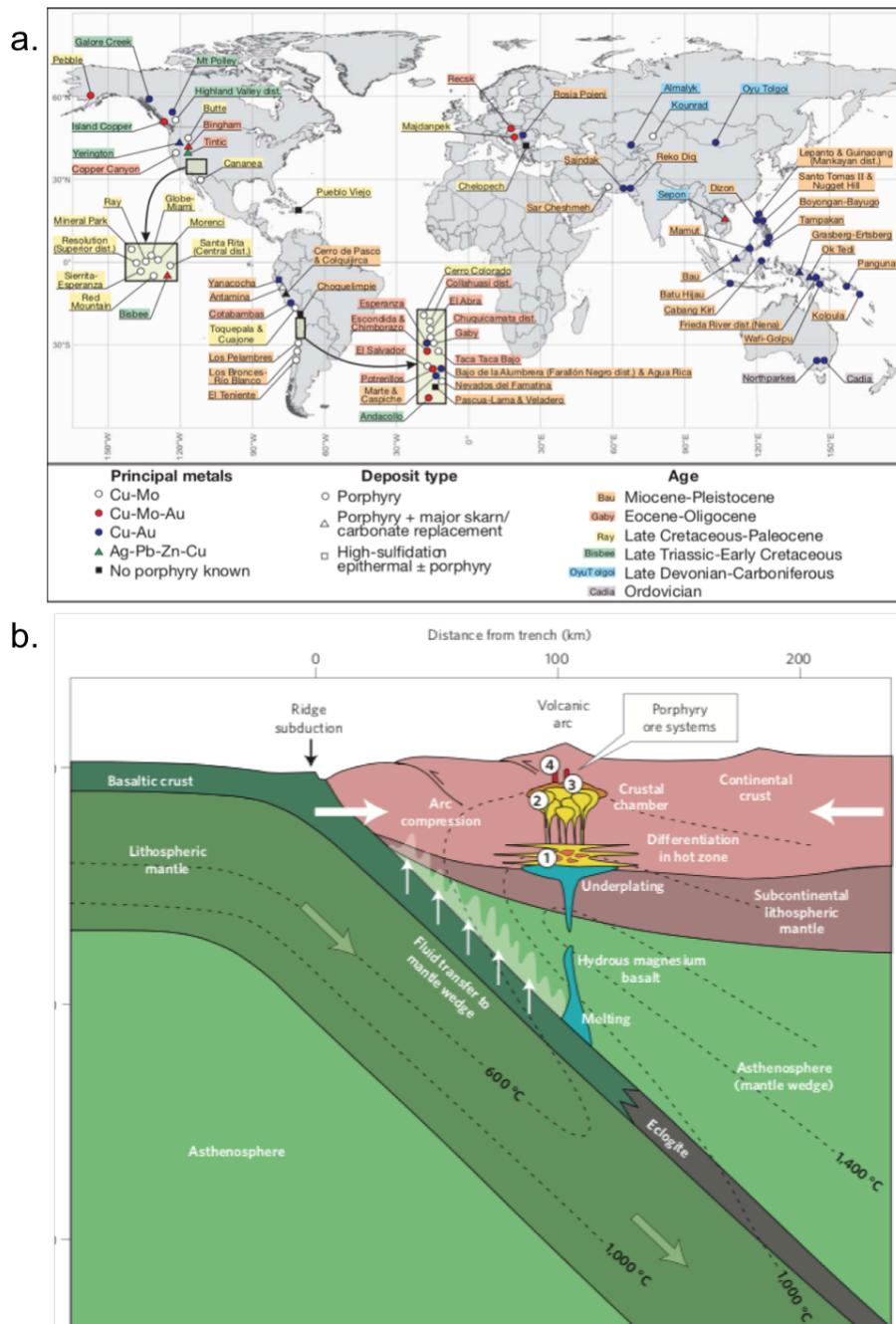


Figure 1.5 : Localisation des systèmes de porphyre de cuivre dans le monde (a.) (Sillitoe, 2010) et coupe schématique illustrant la localisation d'un porphyre dans un système de subduction (b.) (Wilkinson, 2013).

Les systèmes de type porphyre sont organisés au-dessus d'une chambre magmatique. Les fluides magmatiques sont générés en quantité dans ce contexte de magmatisme hydraté. Ces fluides produisent une altération concentrique dont les produits d'altération peuvent être classés selon un gradient d'intensité depuis l'altération de type potassique jusqu'à l'altération de type quartz-alunite (Figure 1.6).

La mise en place de ces dépôts est une conséquence directe de la forte hydratation du manteau d'arc par les fluides de subduction.

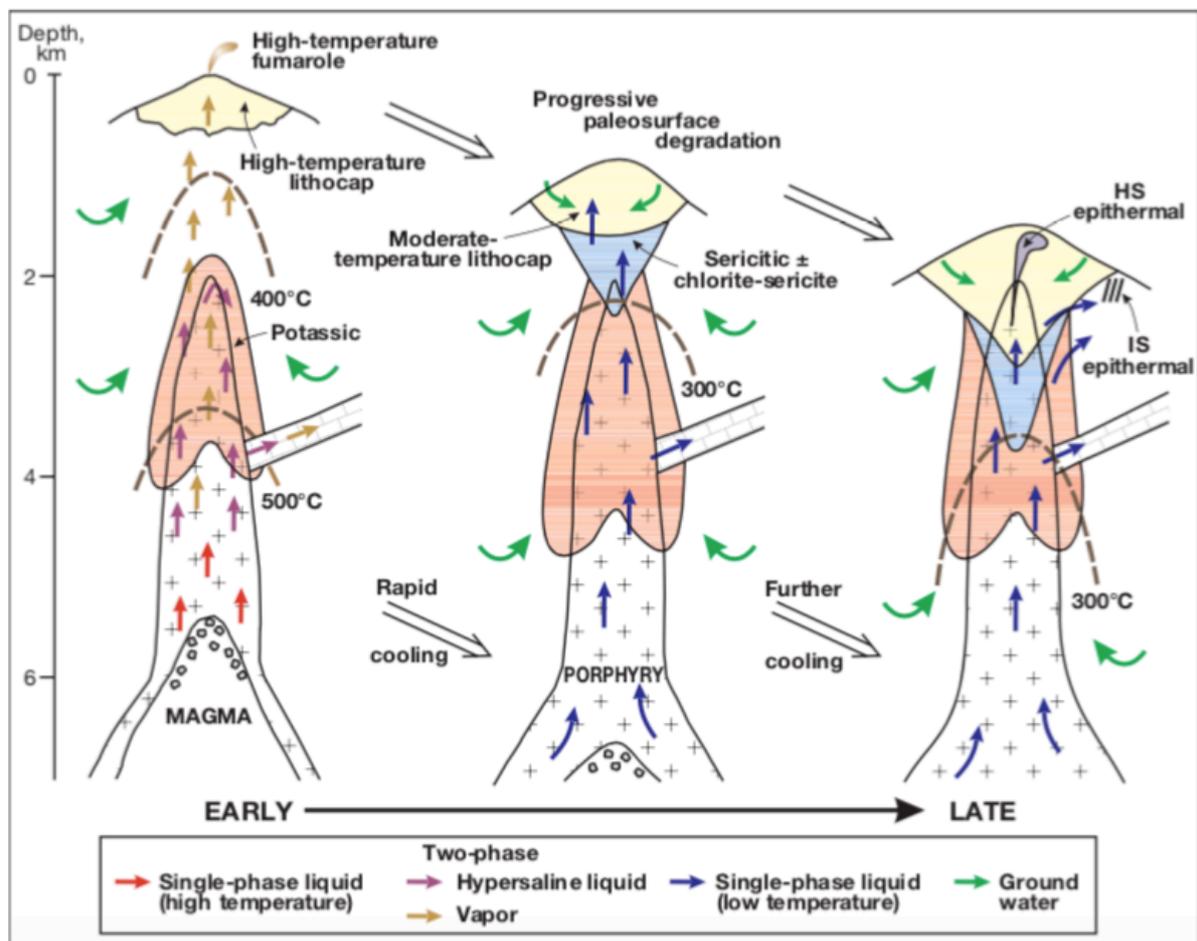


Figure 1.6 : Schéma de l'évolution temporelle et spatiale d'un système de porphyre de cuivre qui montre l'évolution de la phase magmatique en fonction de sa distance à la chambre, ainsi que l'évolution de l'altération provoquée par ces fluides (Sillitoe, 2010). En orange : altération potassique. En bleu : altération séricitique. En jaune : altération quartz-alunite. Les fluides magmatiques dont l'abondance est due à la contamination du manteau par les fluides de subduction est le paramètre critique de la mise en place de ces gisements.

La plupart des dépôts de type porphyre se mettent en place entre 2 et 4 km de profondeur, et constituent fréquemment la racine des dépôts épithermaux lorsque ces-derniers ne sont pas éliminés par l'action de l'érosion (Cooke *et al.*, 2011; Hendenquist *et al.*, 1998; Heinrich, 2005; Heinrich *et al.*, 2004; Hollings *et al.*, 2005; Sillitoe, 2010). De nombreux dépôts épithermaux ne sont cependant pas associés à des dépôts de type porphyre. Par exemple, les dépôts épithermaux formés dans les bassins d'arrière-arc matures ou immatures ne sont généralement pas associés à des dépôts de type porphyre (e.g. North Su et Kaia Natai dans le bassin d'arrière-arc de Manus; Dekov *et al.*, 2016). Cela est probablement dû à la faible épaisseur de la croûte dans ces environnements.

1.3.2 Minéralisations d'arrière-arc découplées de la subduction (SMS/VMS)

Dans les contextes magmatiques où l'influence des fluides de subduction est moindre à inexistante (e.g. arrière-arc mature, dorsale), la production de fluides magmatiques est moins intense. Les amas sulfurés rencontrés dans ces contextes sont qualifiés de *Seafloor Massive Sulfide* (SMS) (**Figure 1.7**). Les minéralisations de type SMS rencontrées à terre, après incorporation des arrière-arc et tectonisation des minéralisations, sont qualifiées de *Volcanogenic Massive Sulfide* (VMS).

Les gisements de type SMS se forment par convection hydrothermale d'eau de mer dans les premiers kilomètres de la croûte océanique. L'eau de mer se charge en soufre et en métaux par lessivage des roches magmatiques encaissantes de type MORB et situées au-dessus des chambres magmatiques.

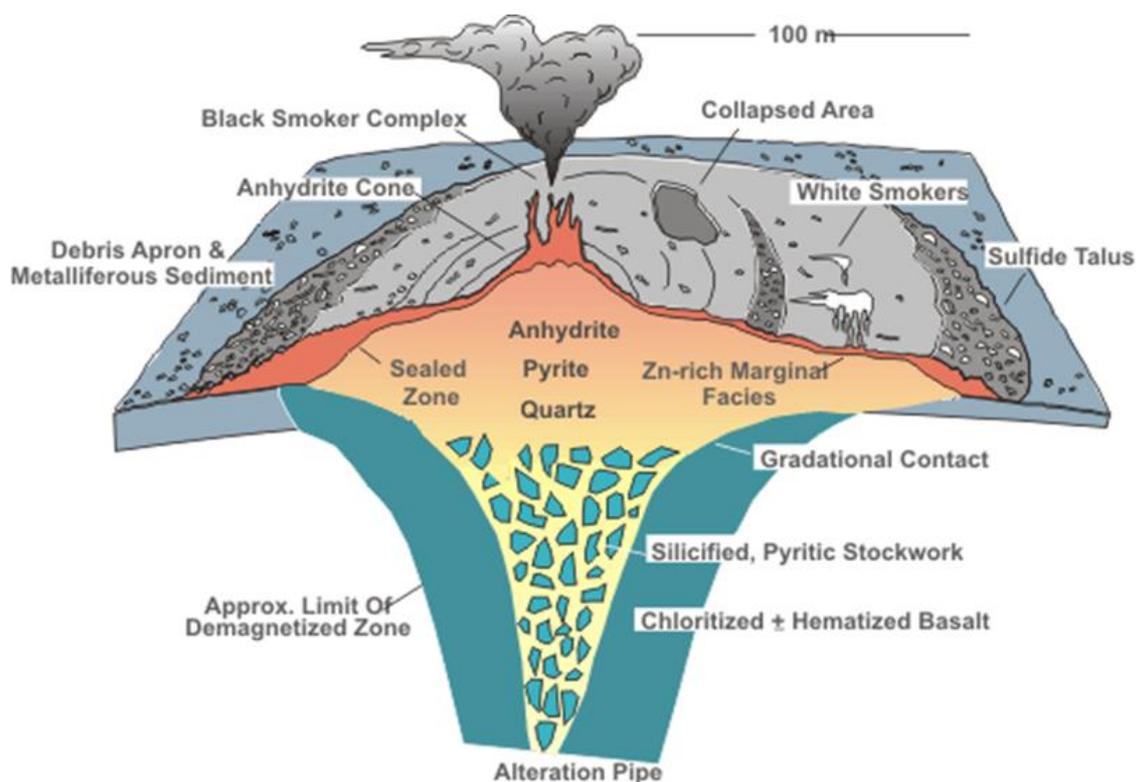


Figure 1.7 : Dépôt de type *Seafloor Massive Sulfide* (SMS) (Hannington *et al.*, 1990).

1.3.3 Comparaison entre les minéralisations d'arc/arrière-arc couplé et les minéralisations d'arrière-arc découplé/MORB

Composition des minéralisations sulfurées en contexte d'arrière-arc découplé de la subduction

Le **Tableau 1.1** permet de comparer la composition moyenne des minéralisations formées dans les bassins d'arrière-arc couplés (immatures) ou découplés (matures) de la subduction. Les données font apparaître que les minéralisations de Fatu Kapa sont relativement enrichies en Cu et Au par rapport aux autres minéralisations des systèmes matures du SW pacifique. Les données font également apparaître un enrichissement en Ag, Se et Co dans les minéralisations des arrière-arc matures. Par contre les minéralisations des bassins arrière arc immatures se caractérisent par un net enrichissement en Ba et As. La présence de barytine est commune pour les bassins d'arrière-arc immatures, dont les laves de type BABB sont enrichies en baryum par rapport aux MORB (Valu Fa, dans le bassin de Lau (Bendel *et al.*, 1993, Fouquet *et al.*, 1993; Herzig *et al.*, 1993). L'indium est enrichi dans certains sites immatures alors qu'il est absent des sites matures.

	Roche magmatique encaissante	n	prf. (m)	Cu pds%	Zn pds%	Pb pds%	Fe pds%	S pds%	Ba pds%	Ag ppm	Au ppm	Cd ppm	As ppm	Sb ppm	Ni ppm	Co ppm	Se ppm	Mo ppm	In ppm	Sn ppm	ref.
Bassins arrière-arc matures																					
Central Manus	MORB, mineur BABB	152	2500	1,00	17,6	0,60	11,6	24,5	8,7	514	-	500	425	-	19	24	-	-	<20	-	1
Vienne Wood	MORB, mineur BABB	18	2500	1,04	21,1	0,21	6,46	26,2	2,2	114	3,0	929	156	29	<20	<10	7	82	<5	<10	2
North Fiji	MORB, E-MORB, mineur BABB	26	1950	7,16	6,38	0,05	30,0	36,7	0,7	145	0,8	180	175	18	4	156	162	270	<5	<10	3
Kulo Lasi	MORB, trachy-andesite	16	1500	0,80	8,97	0,29	26,7	32,2	1,0	46	<1	433	531	44	41	1121	265	42	15	168	4
Fatu Kapa	Basaltes, trachy andesites, trachy dacites	95	1600	4,01	12,0	0,71	15,9	28,3	10,1	336	8,7	696	694	168	18	127	57	212	<20	<20	5
Bassins arrière-arc immatures																					
Kings Triple Junction	BABB, MORB, low K andesite	78	2000	5,60	28,2	0,10	8,7	-	-	17	-	555	380	-	5	27	-	-	53	-	6
SuSu	BABB, MORB, low K andesite, dacite	19	1460	14,2	1,10	0,20	20,8	29,7	5,3	97	14	92	7890	385	-	118	39	470	-	-	7
Vai Lili	BABB, MORB, low K andesite, dacite	24	1710	7,52	20,6	0,21	10,1	28,1	9,0	113	1,2	566	1213	29	9	1	1	24	73	6	8
White Church	BABB, MORB, low K andesite, dacite	21	1966	3,80	11,1	0,38	7,1	18,9	24,0	109	2,3	318	430	85	2	2	2	53	1	0	9
Northern Valu Fa	BABB, MORB, low K andesite, dacite	63	1850	3,20	12,1	0,40	6,8	18,1	21,8	86	2,7	300	450	78	22	3	<5	36	11	8	10
Central Valu Fa	BABB, MORB, low K andesite, dacite	87	1750	5,50	27,6	0,30	7,4	27,4	10,8	120	3,2	855	1900	76	13	3	<5	16	125	19	11
Southern Valu Fa	BABB, MORB, low K andesite, dacite	25	1850	1,70	11,6	0,70	32,3	38,9	3,30	405	1,4	350	3815	21	28	23	35	18	1	11	12
Volcano O	Dacite	5	1700	5,53	1,12	0,01	34,0	>20	-	13	2	34	350	14			2	45			13
Arcs																					
Myojin knoll	IAB, low K andesite, dacite, Rhyolite	37	1300	5,50	21,9	2,30	10,5	-	6,70	1215	20	1860	5045	3565	-	-	-	-	-	-	14
Suiyo Sea-mount	IAB, low K andesite, dacite	13	1300	12,8	17,5	0,70	15,0	-	<0.1	160	28	885	1170	585	4	19	1	120	-	15	15
Brothers	IAB, mineur BABB, med. K andesite	9	1600	2,80	3,30	0,20	7,40	-	31,9	-	-	105	2155	-	66	39	-	-	-	-	16

Tableau 1.1 : Composition de la teneur en métaux des minéralisations hydrothermales sulfurées dans les contextes géodynamiques d'arrière-arc mature, immature et d'arc. Références : (2, 4) = Fouquet *et al.*, 2017; (1, 6, 7, 10, 11, 12, 14, 15, 16) = Hannington *et al.*, 2004, 2005 and references therein; (3) = Bendel *et al.* 1993; (8, 9) = Fouquet *et al.*, 1993; (13) Kim *et al.*, 2011; (5) Fouquet *et al.*, in prep. MORB = mid-ocean ridge basalt, E-MORB = enriched MORB; BABB = back-arc basin basalt; IAB = Island-arc basalt.

1.4 COMPORTEMENT DES ELEMENTS CHALCOPHILES ET SIDEROPHILES DANS LES SYSTEMES MAGMATIQUES-HYDROTHERMAUX

1.4.1 Extraction du contenu en métaux de la source magmatique

Le contenu en métaux de la chambre magmatique peut être extrait de deux façons : (1) par l'exsolution d'une phase fluide riche en éléments volatils ou (2) par l'exsolution d'une phase sulfurée.

Extraction des métaux par l'exsolution d'une phase aqueuse riche en éléments volatils (ou "fluide magmatique")

Un magma qui refroidit et/ou est décompressé peut atteindre les conditions de saturation de l'eau qui est alors exsolvée du magma. La phase aqueuse exsolvée, riche en éléments volatils (e.g. S, Cl, F, CO₂, H₂) est qualifiée de fluide magmatique. Ce fluide, peu dense, remonte vers la surface et peut se mélanger au fluide hydrothermal (e.g. Yang & Scott, 2002).

Les éléments fortement chalcophiles comme le cuivre et l'or ont une forte affinité pour la phase fluide exsolvée, avec des coefficients de partage "fluide aqueux"/"magma silicaté" de 10¹ à 10² (Pokrovski *et al.*, 2013). Le budget en métaux de ces fluides dérive presque entièrement du budget en métaux du magma parent, au regard des autres paramètres physico-chimiques (e.g. pression, température, composition du fluide) (Cline & Bodnar, 1991). Ainsi pour ces auteurs et pour la plupart de la communauté scientifique, plus le magma parent est riche en métaux, plus le fluide magmatique exsolvé le sera.

Extraction des métaux par l'exsolution d'une phase sulfurée

Au cours de son évolution, un magma est également susceptible d'être affecté par la saturation en soufre. La phase exsolvée est qualifiée de "phase sulfurée". Cette phase sulfurée est plus dense que le magma et coule en fond de chambre. L'observation de sulfures magmatiques de forme parfaitement sphérique dans les magmas de type MORB (e.g. Mathez, 1976; Patten *et al.*, 2012) témoigne de la nature liquide de la phase sulfurée pour ces magmas pauvres en eau. Cependant, en partie parce que les études systématiques de cette phase sulfurée sont rares (Georgatou *et al.*, 2018), la nature de cette phase sulfurée dans les magmas d'arc est

encore débattue (Jenner *et al.*, 2010; Jenner *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2015; Keith *et al.*, 2018).

Comme avec le fluide magmatique, les métaux ont une forte affinité pour la phase sulfurée, avec des coefficients de partage "magma sulfuré"/"magma silicaté" compris entre 600 et 1500 (Peach *et al.*, 1990; Lynton *et al.*, 1993; Ripley *et al.*, 2002; Li & Audétat, 2012; Patten *et al.*, 2013; Li, 2014).

1.4.2 Etat des connaissances sur le comportement des métaux lors des processus pétrogénétiques dans les bassins d'arrière-arc

Trois hypothèses sont débattues : (1) les sulfures magmatiques sont des sources de métaux pour les minéralisations hydrothermales associées (e.g. Keith *et al.*, 2018); (2) les sulfures comme des puits de métaux pour les minéralisations hydrothermales associées (e.g. Park *et al.*, 2015; Jenner *et al.*, 2017) et (3) processus hybrides entre (1) et (2) (e.g. Keith *et al.*, 2018). Enfin, certaines équipes considèrent que les événements de saturation en soufre et de saturation en éléments volatils peuvent constituer un seul événement (Sun *et al.*, 2003; Sun *et al.*, 2015; Mungall *et al.*, 2015).

Modèle n°1 : les sulfures considérés comme des sources pour les métaux

Le fractionnement de billes de sulfure enrichies en cuivre et en or (e.g. cubanite, chalcopyrite) par rapport aux pyrrhotites typiquement observées dans les MORB (e.g. Mathez, 1976) permet de concentrer ces éléments dans un faible volume. L'altération par les fluides hydrothermaux de roches contenant ces billes enrichies permet de transférer leur contenu vers les minéralisations du plancher océanique (de Ronde *et al.*, 2011).

Historiquement, ce modèle a surtout été mis en avant pour expliquer les dépôts de type SMS associés aux magmas de type MORB (dorsales, arrière-arc mature). Les processus d'altération des sulfures magmatiques par les fluides hydrothermaux sont cependant peu mis en avant dans le cadre des minéralisations de type porphyre/épithermal (e.g. Sillitoe, 2010). En effet, comme les chambres magmatiques associées à ces gisements sont profondes (2 à 4 km), et que les sulfures plus denses que le magma coulent en fond de chambre, les fluides

hydrothermaux de sub-surface ont peu de chance de les atteindre. De plus, ces minéralisations présentent généralement la signature d'un fluide d'origine magmatique.

Modèle n°2 : Les sulfures considérés comme des pièges pour les métaux

Dans ce modèle, les sulfures extraient les métaux du magma et coulent en fond de chambre, et on considère qu'ils sont perdus pour le système hydrothermal (e.g. Park *et al.*, 2015; Jenner *et al.*, 2017). Notons ici que la plupart des contextes dans lesquels ce modèle est proposé sont restreints à des minéralisations de type porphyre/épithermal (Hedenquist & Lowenstern, 1994; Richards, 2011; Sillitoe, 2010) ou à des magmas hydratés. Dans ce modèle, il existe une controverse à propos de l'importance relative du contenu en métaux des magmas primitifs (Mungall *et al.*, 2002; Tan *et al.*, 2012) par rapport au contenu acquis au cours de processus ayant lieu dans la coûte (e.g. différenciation magmatique) (Candela & Holland, 1986; Hedenquist & Lowenstern; Jenner *et al.*, 2010; Richards, 2003; Wilkinson, 2013).

Importance du contenu initial en métaux des magmas

Certains auteurs proposent que l'enrichissement en métaux des magmas primitifs est le paramètre critique pour expliquer l'enrichissement des minéralisations de sub-surface. Ces métaux proviennent soit (1) d'un enrichissement du manteau dont sont extraits les magmas grâce à l'apport des fluides de subduction; ou (2) d'un héritage du manteau lithosphérique sub-continental (Mungall *et al.*, 2002; Tan *et al.*, 2012).

Cependant, les études des magmas primitifs des bassins d'arrière-arc immatures comme par exemple la partie est du bassin d'arrière-arc de Manus (Jenner *et al.*, 2010) ou la partie sud du bassin d'arrière-arc de Lau (Jenner *et al.*, 2015) ont montré que ces magmas ne sont pas spécifiquement enrichis en métaux par rapport aux magmas de type MORB (Jenner *et al.*, 2012a) (**Figure 1.8**).

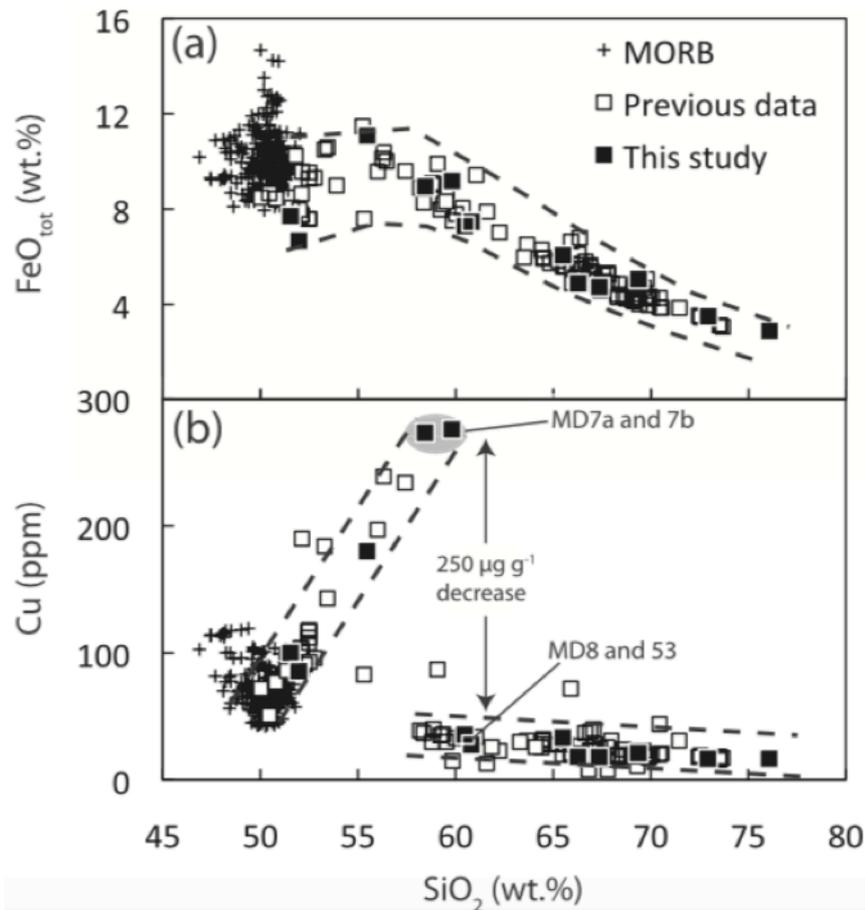


Figure 1.8 : Covariation du contenu en fer total (a.) et en cuivre (b.) en fonction de SiO_2 pour les échantillons de Pual Ridge, Eastern Manus Back-arc Basin (EMBB) (Jenner *et al.*, 2010). Les teneurs en cuivre des magmas primitifs sont similaires à celles mesurées dans les MORB.

Importance du contenu en métaux des magmas acquis au cours de leur évolution

D'autres études ont souligné l'importance de la variation du contenu en métaux au cours de l'évolution des magmas dans la croûte (Candela & Holland, 1986; Hedenquist & Lowenstern; Jenner *et al.*, 2010; Richards, 2003; Wilkinson, 2013).

Dans les magmas aux conditions réduites de type MORB, la saturation en soufre est précoce car les ions sulfures prédominent sur les ions sulfates (Jugo, 2009). En effet, les ions sulfures sont moins solubles dans les magmas que les ions sulfates (**Figure 1.9**). La forme sphérique des sulfures qui fractionnent témoigne de leur état liquide au moment de l'exsolution (e.g. Czamanske & Moore, 1977; Mathez, 1976; Patten *et al.*, 2012). Les sulfures qui fractionnent dans les MORB sont souvent enrichis en Fe-Ni (Mathez, 1976).

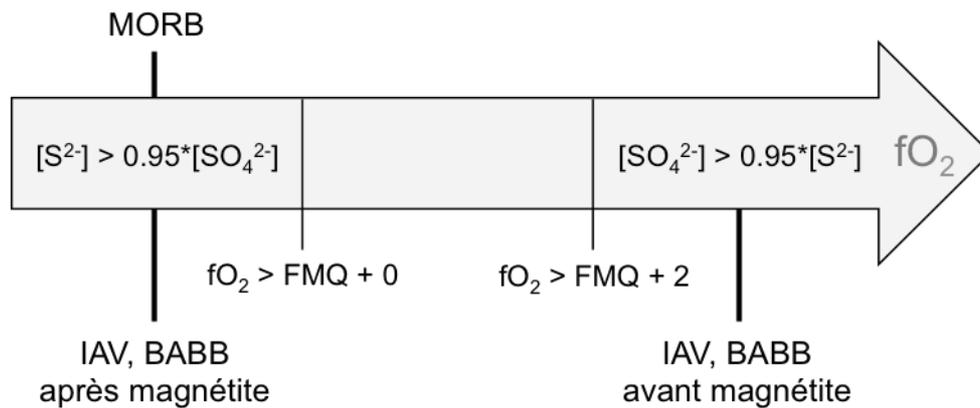


Figure 1.9 : Diagramme de prédominance des ions du soufre dans les magmas en fonction de la fO_2 de ces magmas. Les ions sulfures prédominent sur les ions sulfates lorsque la $fO_2 < FMQ + 0$ (MORB primitifs) et ce sont les ions sulfates qui prédominent à $fO_2 > FMQ + 2$ (BABB, IAV primitifs) (Jugo, 2009).

Les magmas d'arc et d'arrière-arc immatures sont considérablement plus oxydés (e.g. rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ égal à 0.32) que les magmas de type MORB (e.g. rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ proche de 0.1) (Kelley & Cottrell, 2009; Cottrell & Kelley, 2011). A une fO_2 aussi élevée, la teneur en soufre nécessaire pour atteindre la saturation - ou SCSS (*Sulfide Content at Sulfide Saturation*) - dans ces magmas est élevée, jusqu'à 1.4 pds.% (Jugo, 2009), car sous ces conditions oxydantes les ions sulfates prédominent sur les ions sulfures (**Figure 1.9**). La teneur en soufre des magmas sous influence de subduction est généralement très inférieure à cette SCSS. Par exemple, les analyses d'inclusions fluides dans les magmas de l'Augustine (Alaska), pour lesquels la valeur de fO_2 est élevée, montrent des teneurs en soufre inférieures à 6000 ppm (Kelley & Cottrell, 2009; Zimmer *et al.*, 2010). Ainsi, contrairement aux MORB, les magmas sous influence des fluides de subduction restent généralement sous-saturés en soufre lors des premiers stades de différenciation. Les éléments fortement chalcophiles (HCE) qui ont une affinité avec le soufre comme le cuivre et l'or restent donc dans les magmas. La teneur de ces éléments dans les magmas augmente, donc jusqu'à des teneurs beaucoup plus élevées que dans les magmas de type MORB (Jenner *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2015).

Pour les magmas formés dans un manteau sous influence des fluides de subduction, il a été suggéré que le fractionnement de magnétite produit une diminution de la fO_2 du magma, du fait du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ très élevé de ce minéral (0.67) comparé au rapport des magmas (Jenner *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2004). Les études des magmas riches en éléments volatils de

l'EMBB (*Eastern Manus Back-arc Basin*) montrent ainsi que le rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ augmente lorsque la teneur en SiO_2 augmente, jusqu'à ce que la magnétite fractionne à partir d'une concentration en SiO_2 égale à 60 pds.% (**Figure 1.10**). A cette teneur, le rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ diminue brutalement, puis se stabilise à des valeurs constantes lorsque SiO_2 augmente (Jenner *et al.*, 2010).

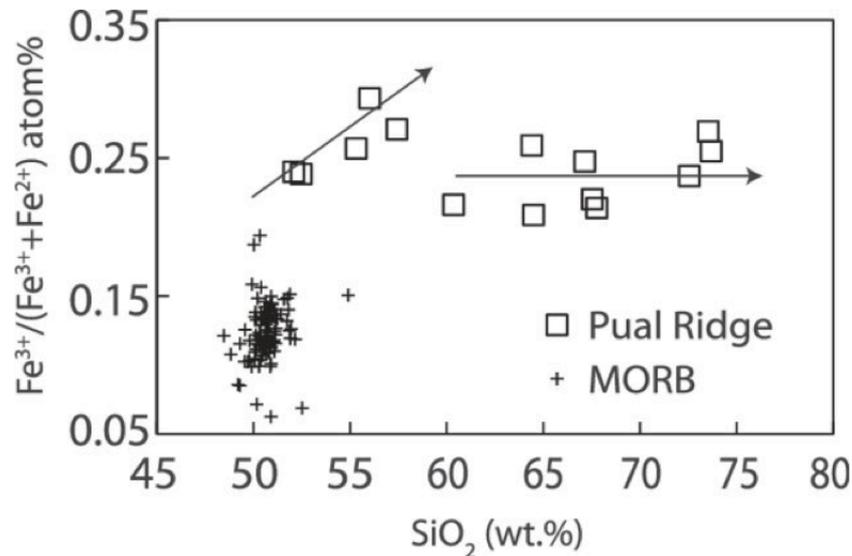


Figure 1.10 : Evolution du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ mesuré dans les verres magmatiques en fonction de leur teneur en SiO_2 , pour les magmas du bassin de Manus (Pual Ridge) et ceux de type MORB (Jenner *et al.*, 2010).

A cause de la stœchiométrie de l'équilibre redox entre le fer et le soufre, un modeste changement du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des magmas dû au fractionnement de magnétite est suffisant pour convertir les ions sulfates en ions sulfures (Jenner *et al.*, 2010). Par exemple dans le bassin de Manus, il a été déterminé que la fraction d'ions sulfates par rapport au soufre total chute de 0.9 à 0.25 lors du changement modeste du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des magmas (0.3 à 0.2). Ainsi, le fractionnement de magnétite est capable de déclencher la saturation en soufre des magmas. Ce phénomène a été qualifié de "crise de la magnétite", *magnetite crisis* en anglais (Jenner *et al.*, 2010). Les éléments fortement chalcophiles (Cu, Au, Ag, Se) fractionnent alors dans la phase sulfurée extraite des magmas. Le rapport entre ces éléments est également modifié après la *magnetite crisis*.

La fréquente occurrence de la magnétite au liquidus des magmas en cours d'évolution dans la croûte des marges convergentes (Arculus, 2004; Sisson & Grove, 1993; Zimmer *et al.*, 2010) suggère que la *magnetite crisis* pourrait être un événement commun durant la différenciation des magmas sous influence de subduction. Comme la diminution en $f\text{O}_2$ est

modeste et donc difficilement identifiable, ce processus n'a été mis en évidence que récemment. L'idée dominante était plutôt que les magmas qui saturent en oxydes de fer/titane présentent une fO_2 à peu près constante avec une température à l'équilibre décroissante (Carmichael, 1967, 1991; Hildreth, 1983). Cependant, comme la cristallisation de magnétite coïncide avec le *gap* de magmas entre 60-65 pds.% fréquemment observé pour les magmas d'arcs (e.g. Hildreth, 1983; Melekhova *et al.*, 2013), il n'est pas surprenant que cet événement n'ait pas été directement mis en évidence avant les études du comportement des éléments chalcophiles (Sun *et al.*, 2004; Jenner *et al.*, 2010). Il a, depuis sa mise en évidence dans les magmas de l'EMBB, été identifié dans de nombreux magmas d'arc (e.g. volcan Brothers dans le bassin de Lau [Keith *et al.*, 2018]) d'arrière-arc immatures (*North East Lau Spreading Center* - NELSC - [Park *et al.*, 2015] et *Valu Fa* [Jenner *et al.*, 2015], dans le bassin de Lau) en utilisant comme traceur de la *magnetite crisis* les teneurs et les rapports entre éléments chalcophiles dans ces magmas. Cela confirme l'importance de ce processus sur le comportement des éléments chalcophiles dans les magmas sous influence de subduction.

Dans le modèle proposé par les auteurs, la saturation en soufre est pensée comme un piège pour les éléments chalcophiles. Ainsi, selon ce modèle, si la saturation en soufre précède l'exsolution de la phase aqueuse, les métaux seront d'abord piégés dans les sulfures, ce qui limite les teneurs en éléments chalcophiles disponibles pour la phase fluide, et donc le potentiel fertilisateur du magma (**Figure 1.11**). Ce modèle est séduisant car il permet d'expliquer pourquoi les enrichissements en cuivre et en or des minéralisations associées à des laves hydratées sont sporadiques.

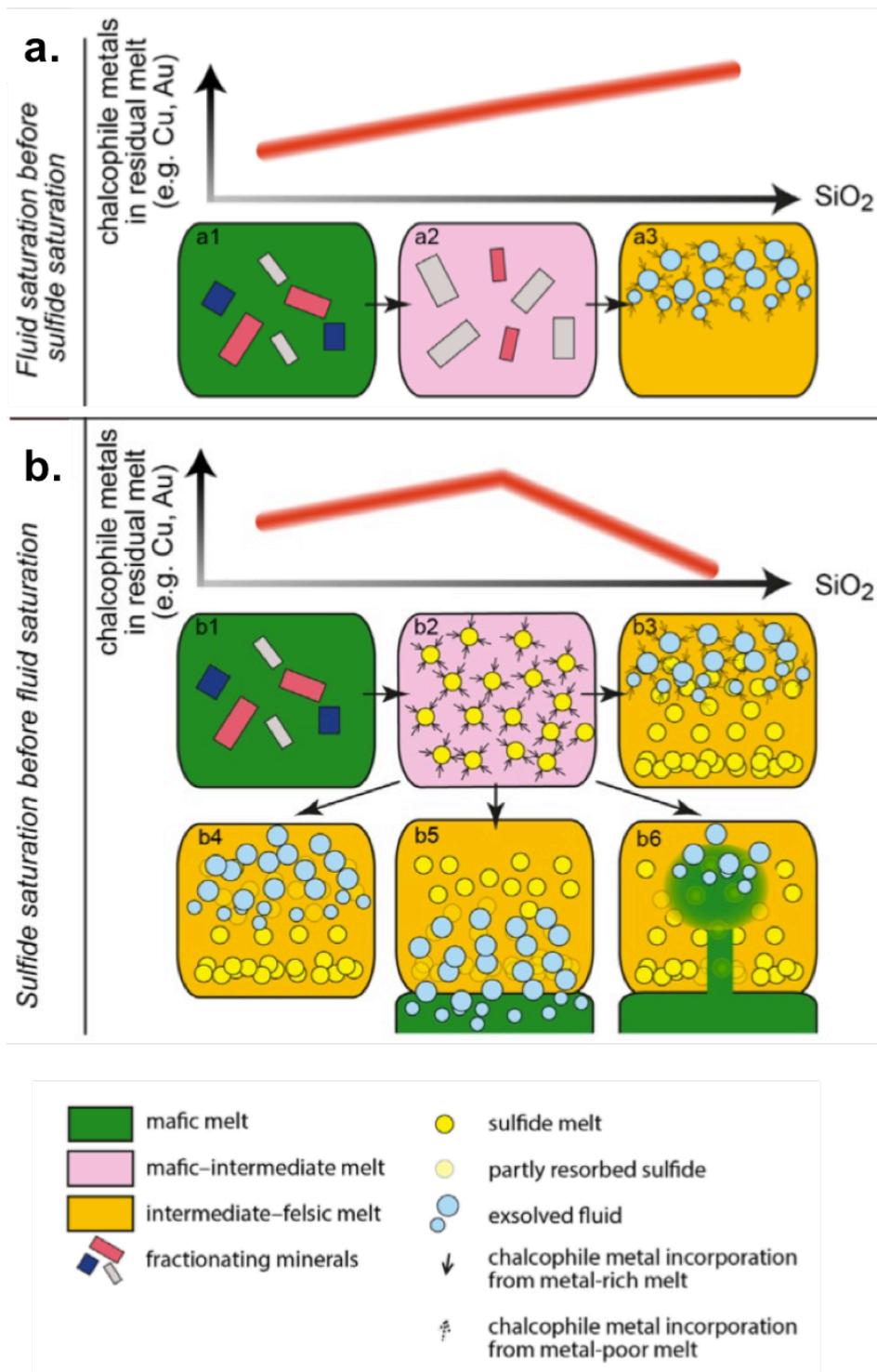


Figure 1.11 : Schéma représentant les effets de la saturation en soufre des magmas permettant de piéger ou de fournir des métaux au système hydrothermal. (Fontboté *et al.*, 2017). **a.** La saturation du magma en éléments volatils a lieu avant la saturation en soufre. Le contenu en métaux dans le magma résiduel augmente car les métaux ne sont pas significativement fractionnés dans les minéraux silicatés et les oxydes (a1 → a3), et les métaux sont transférés de manière optimale au fluide magmatique lorsque la saturation en éléments volatiles a lieu. **b.** La saturation du magma en soufre a lieu avant la saturation en éléments volatils. Le contenu en métaux augmente initialement (b1 → b2) jusqu'à la saturation en soufre puis diminue brutalement (b3). Le transfert des métaux au fluide n'est pas optimal car une proportion significative des métaux initialement présents a fractionné dans les sulfures. (b4) Les sulfures magmatiques peuvent être destabilisés par les fluides aqueux exsolvés du même magma dans lesquels la saturation en soufre a déjà eu lieu. (b5) Les

sulfures magmatiques peuvent être destabilisés par les fluides aqueux qui sont exsolvés d'un magma mafique sous-plaqué. (b6) Un magma mafique sous-saturé en soufre peut recycler les sulfures et libérer les métaux qu'ils contiennent lorsque ce magma mafique devient saturé en éléments volatils (e.g. Blundy *et al.*, 2015).

Le modèle permet également d'expliquer pourquoi les minéralisations sulfurées associées aux laves de type MORB des dorsales typiques ne sont pas spécifiquement enrichies en éléments chalcophiles. La mesure de ces laves montre une diminution du cuivre et de l'argent lorsque la teneur en MgO diminue. Ceci est attribuable au fractionnement de sulfures durant la différenciation sous des conditions saturantes en soufre (Mathez, 1976; Czamanske & Moore, 1977; Peach *et al.*, 1990; Doe, 1995; Yi *et al.*, 2000; Jenner *et al.*, 2012a). Ainsi, le contenu en éléments chalcophiles des MORB est piégé dans les sulfures qui tombent en fond de chambre. Les magmas de type MORB étant beaucoup plus anhydre que les magmas d'arc et d'arrière-arc hydratés, l'exsolution d'une phase fluide riche en éléments volatils - lorsqu'elle existe - est postérieure à la saturation en soufre.

Un modèle similaire a été proposé pour les magmas d'arrière-arc matures, qui ne subissent pas l'influence des fluides de subduction. Le contenu en cuivre des magmas de l'arrière-arc mature d'Honshu diminue lorsque la teneur en MgO diminue, au contraire des magmas hydratés (e.g. EMBB, North-East Lau Spreading Center - NELSC) dont la teneur en cuivre peut doubler par rapport à leur teneur initiale (**Figure 1.12**). Les équipes de Park *et al.* (2015) suggèrent ainsi, dans la ligne des travaux de Sato (2012) et Richards & Mumin (2013), que l'absence de porphyres enrichis en cuivre au Japon est probablement due à la faible teneur en cuivre des laves évoluées, desquelles sont extraits des fluides magmatiques appauvris en cuivre (Seedorff *et al.*, 2005).

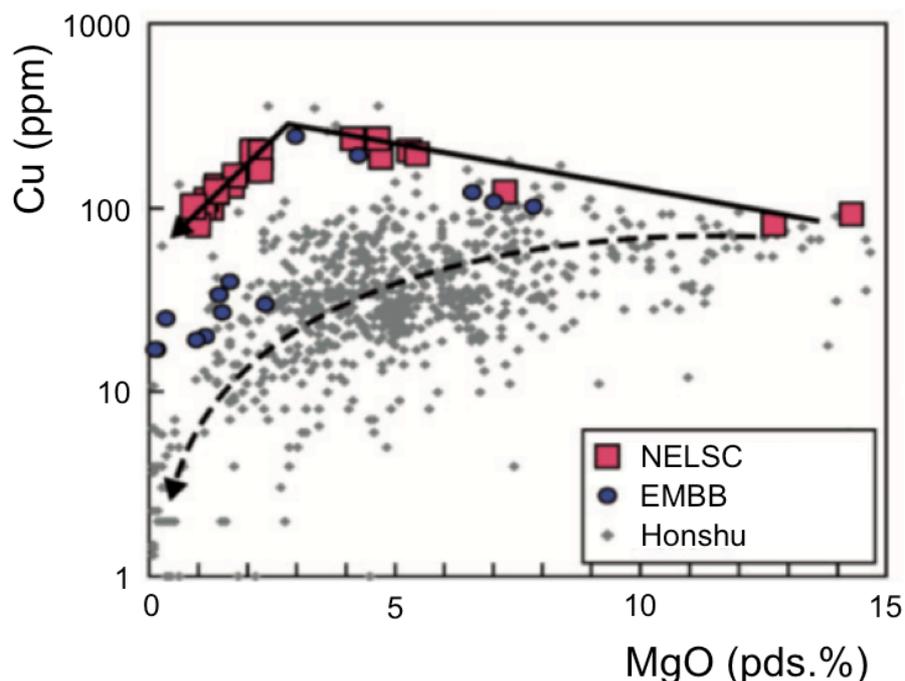


Figure 1.12 : Variations des teneurs en cuivre des laves d'arrière-arcs immatures (couplés à la subduction) du *North-East Lau Spreading Center* (NELSC) et de Pual Ridge dans l'*Eastern Manus Back-arc Basin* (EMBB), et des laves de l'arrière-arc mature d'Honshu (Park *et al.*, 2015). La flèche continue et la flèche tiretée représentent l'évolution par différenciation des teneurs en cuivre à NELSC et à Honshu, respectivement. Les données de MgO et de Cu pour les laves de l'EMBB sont de Sun *et al.* (2007) et celles des laves de Honshu sont tirées de la database GEOROC (<http://www.georoc.mpch-mainz.gwdg.de>).

Modèles hybrides entre les modèles n°1 et n°2

Source bimodale

Certains auteurs considèrent que les deux modèles peuvent être applicables dans certains environnements, autrement dit que les sources des métaux fournis aux minéralisations sont les billes de sulfure qui subissent l'altération hydrothermale (modèle 1) et les fluides subissant l'exsolution d'éléments volatils à partir d'un magma qui n'est pas encore totalement appauvri en métaux par la saturation en soufre (modèle 2).

Ce modèle hybride a ainsi été proposé pour expliquer les enrichissements en cuivre et en or des minéralisations associées au volcan Brothers par Keith *et al.* (2018). Les auteurs se basent sur l'observation de billes de sulfure dans les laves en surface, ainsi que sur les rapports isotopiques du soufre des minéralisations qui témoignent d'une contribution de la part du fluide magmatique.

Recyclage des billes de sulfure par le magma

Les billes de sulfure peuvent être remobilisées et incorporées lors d'une réalimentation de chambre magmatique, qui sera ainsi enrichie en métaux par le contenu en éléments chalcophiles présent dans les billes. Ainsi, un recyclage des sulfures présents dans la croûte inférieure (Chiaradia, 2014) a été envisagé pour expliquer l'enrichissement de systèmes magmatiques associés à des minéralisations de type porphyre.

Une autre manière de remobiliser le contenu en métaux des billes de sulfures est d'imaginer l'oxydation de ces billes par des fluides magmatiques (Blundy *et al.*, 2015). Comme les billes de sulfure sont plus denses que le magma et coulent en fond de chambre, les auteurs proposent un sous-plaquage de magmas mafiques sous la chambre magmatique initiale pour que ce processus soit efficace.

Modèles alternatifs aux modèles n°1 et n°2

Dans les modèles 1 et 2, la phase fluide magmatique et la phase sulfurée sont vues comme deux phases distinctes et indépendantes. Certains auteurs proposent un changement de point de vue en considérant : (1) ces deux phases comme une seule (modèle de la phase fluide hydrosulfurée); (2) ces deux phases sont considérées comme capables d'interagir entre elles sans nécessairement s'autodétruire comme c'est le cas dans le modèle d'assimilation de Blundy *et al.* (2015).

Phase fluide hydrosulfurée

Les premiers auteurs à mettre en évidence la tendance en éléments chalcophiles des arcs et arrière-arc immatures (e.g., Kamenetsky *et al.*, 2001; Sun *et al.*, 2004, 2015) considèrent que la phase qui fractionne les éléments chalcophiles lors de la *magnetite crisis* est une phase fluide composée de complexes hydrosulfurés. Ces études ont été historiquement réalisées sur la même suite magmatique (i.e. EMBB dans le bassin de Manus) et des sulfures ont effectivement été identifiés en relation avec ce qui s'apparente à des bulles d'exsolution dans un phénocrystal d'olivine (**Figure 1.13.a**).

Interaction non-destructive entre la phase aqueuse et la phase sulfurée : modèle de l'ascenseur à sulfures

Mungall *et al.* (2015) ont mis en évidence à partir de modélisations sur la spéciation des gaz et d'observations à partir d'échantillons obtenus expérimentalement que les billes de sulfure magmatique liquide pouvaient s'agglomérer avec les bulles émises par la saturation en éléments volatils. Ce mécanisme permet de renforcer à la fois les modèles métallogéniques n°1 et n°2. En effet, l'association des billes de sulfure (saturation en soufre) et des bulles (saturation en éléments volatils) est moins dense que le magma. Cela enclenche un processus de flottation, bien connu des minéralurgistes, qui permet à l'ensemble de rejoindre le sommet de la chambre où les billes peuvent plus facilement être altérées et contribuer au budget des minéralisations de sub-surface (**Figure 1.13.b**) (renforcement du processus minéralisateur invoqué dans le modèle n°1). On peut dans l'hypothèse où ce processus issu des minéralisations existe dans les magmas, imaginer que la bille de sulfure interagisse avec la bulle de fluides magmatiques et lui fournisse une partie de ses éléments chalcophiles (renforcement du processus minéralisateur invoqué dans le modèle n°2).

L'élégance de ce processus est qu'il concilie l'unicité du moment où le comportement des éléments chalcophiles change lors de l'évolution des magmas hydratés (e.g. **Figure 1.12**), avec la dualité souvent invoquée pour l'interpréter (saturation en soufre contre saturation en éléments volatils). Cependant, ce processus n'a pas encore à notre connaissance été directement observé pour des échantillons naturels.

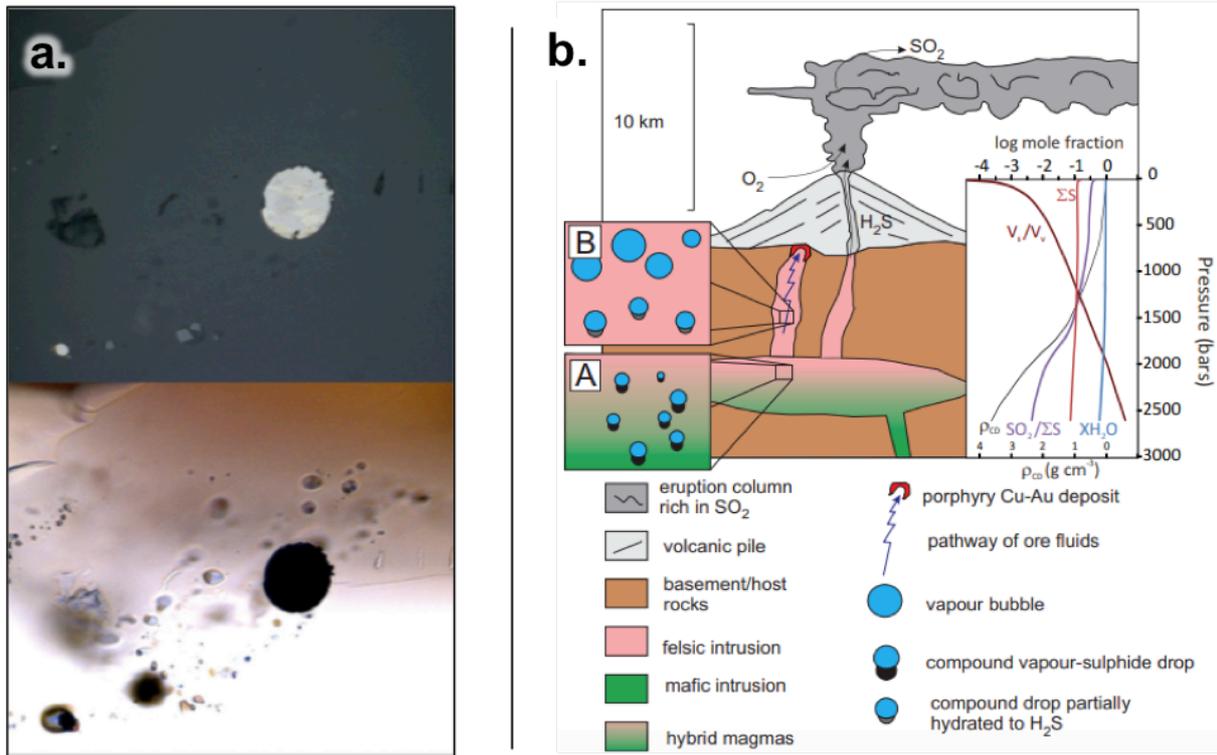


Figure 1.13 : Présentation de deux alternatives aux modèles de métallogénie qui dualisent le fluide magmatique et le fluide sulfuré. **a.** Image en lumière réfléchie (haut) et en transparence (bas) d'une olivine de roche magmatique du bassin de Manus (EMBB) (Sun *et al.*, 2004). Un gros sulfure globuleux est identifié en lumière réfléchie et témoigne de l'état de saturation en soufre des magmas. De nombreuses inclusions fluides observables en lumière réfléchie témoignent de l'exsolution d'un fluide aqueux hors du magma (i.e. exsolution du fluide magmatique). De nombreuses bulles sont associées à des billes de sulfure. **b.** Coupe schématique illustrant la possibilité d'un processus de flottation dans les environnements volcaniques (Mungall *et al.*, 2015).

1.4.3 Synthèse

La **Figure 1.14** synthétise les hypothèses proposées pour expliquer la répartition sporadique des enrichissements en cuivre et en or pour les magmas des zones convergentes présentés dans le paragraphe 1.4.2.

En quoi les processus pétro-génétiques de la source magmatique influencent-ils le contenu en métaux des minéralisations sulfurées associées ?

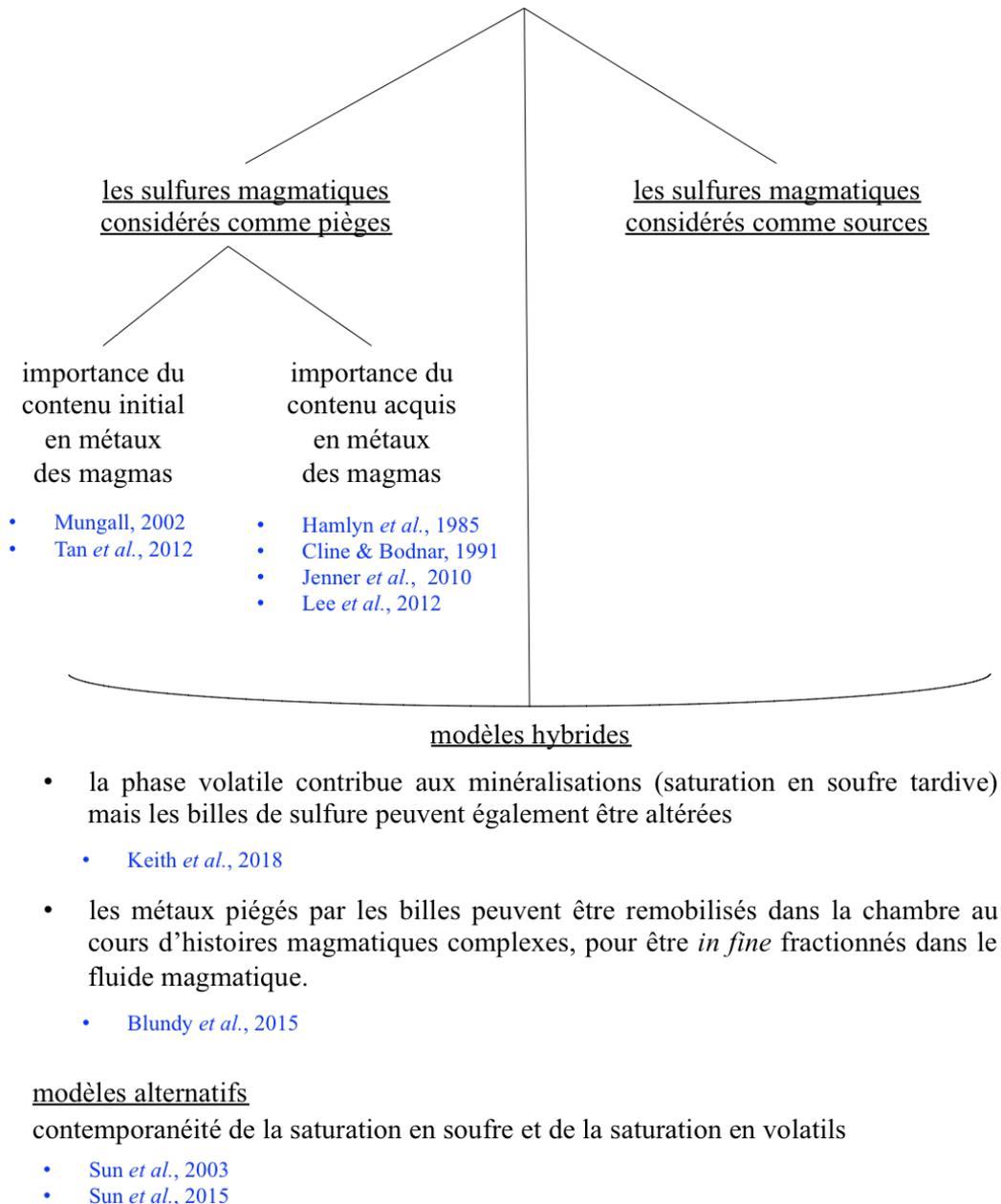


Figure 1.14 : Présentation conceptuelle des différents modèles proposés pour répondre à la problématique de l'apport des magmas à l'enrichissement en métaux des minéralisations sulfurées associées. Le contenu acquis est le contenu en métaux acquis lors de l'évolution des magmas. Dans le cas où les sulfures sont considérés comme des pièges, ils sont extraits du système en formant des cumulats en base de chambre.

1.5 CONTEXTE GEODYNAMIQUE DE L'ETUDE

1.5.1 Géodynamique du Sud-Ouest Pacifique

La région du Sud-Ouest Pacifique est caractérisée par la convergence des plaques australienne et pacifique, qui résulte en une large zone de déformation entre deux subductions actives de vergences opposées : la fosse du Vanuatu à l'ouest et la fosse des Tonga à l'est (**Figure 1.15**). Entre ces deux zones de subduction, un réseau complexe d'accrétion volcanique d'arrière-arc s'étend dans les bassins d'arrière-arc de nord-Fidji et de Lau. Des subductions et des centres d'accrétion se sont mis en place et se sont éteints à différents endroits lors des derniers 50 Ma, et d'importants changements ont affecté la région de Lau durant les derniers 12 Ma : l'arrêt de la subduction le long de la fosse de Vitiaz durant la fin du Miocène et la rotation vers l'ouest de la subduction du Vanuatu a permis l'ouverture des nombreux centres d'accrétion actuels entre les zones de subduction du Vanuatu et des Tonga.

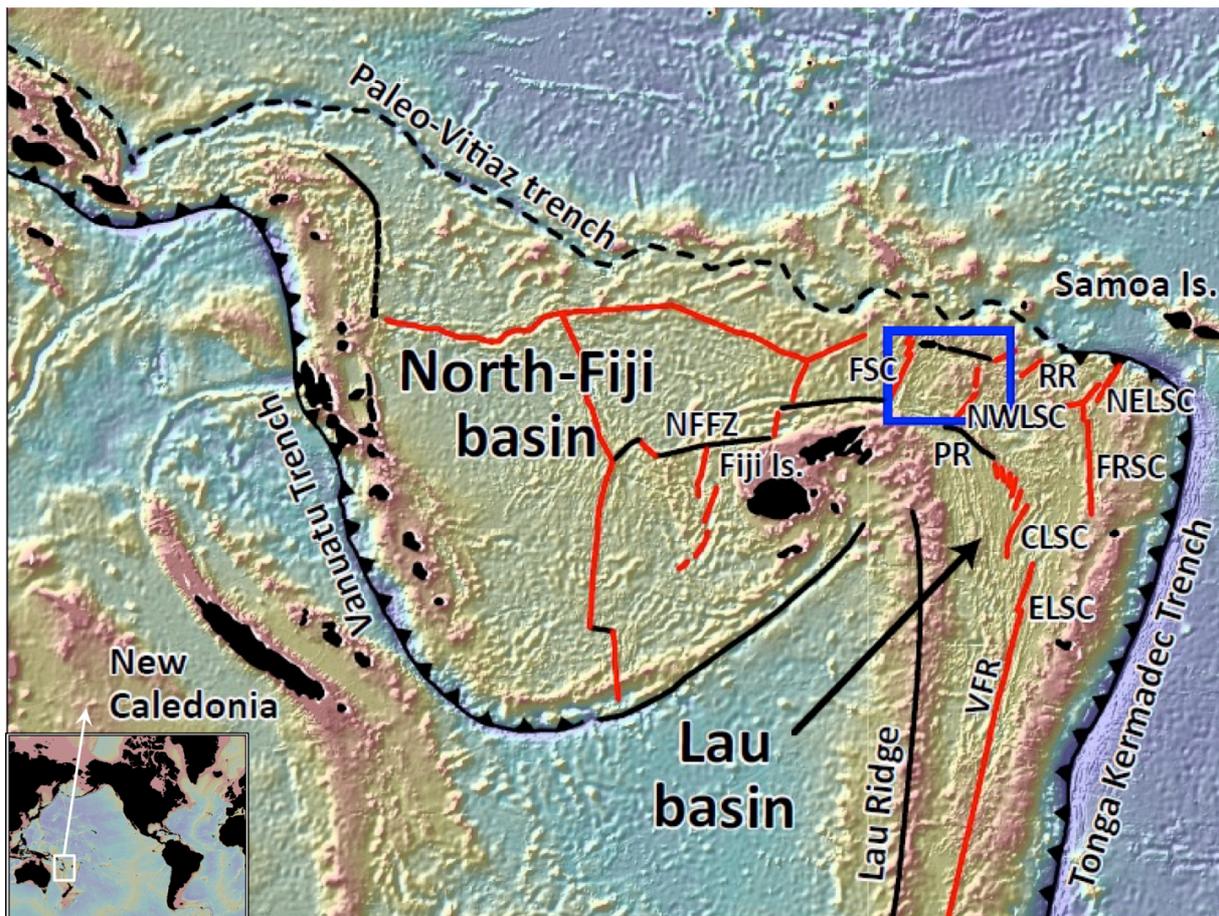


Figure 1.15 : Carte bathymétrique générale indiquant la localisation des bassins d'arrière-arc nord-Fidjien et de Lau dans le sud-ouest Pacifique. Le carré bleu pointe la zone d'étude dans la ZEE de Wallis et Futuna. Les traits rouges représentent les centres d'accrétion. Les traits noirs représentent les zones de fracture.

1.5.2 Le bassin d'arrière-arc Nord-Fidjien

Le Bassin Nord Fidjien, de forme triangulaire, est le plus grand bassin d'arrière-arc du Sud-Ouest Pacifique. Il est limité par l'arc du Vanuatu à l'ouest, la plate-forme fidjienne à l'est, la zone de subduction fossile du Vitiaz au nord et la zone de subduction de Matthew-Hunter au sud. Différents modèles d'ouverture du bassin ont été proposés (Falvey, 1975; Malahoff *et al.*, 1982a,b; Auzende *et al.*, 1988). Bien que ces modèles varient dans le détail, notamment sur la géométrie et la période de fonctionnement des centres d'accrétion successifs, tous les auteurs considèrent que la subduction inversée du Vanuatu a pris naissance à la suite du blocage de la subduction du Vitiaz. Elle s'est développée, accompagnée de l'ouverture concomitante du bassin Nord-Fidjien à partir du Miocène supérieur (8 à 10 Ma selon les auteurs), de la rotation horaire de l'arc associé et de la rotation anti-horaire de la plate-forme fidjienne (Falvey, 1978; Malahoff *et al.*, 1982b; Taylor *et al.*, 2000).

Les résultats obtenus sur le domaine nord-ouest du bassin ont permis de préciser le modèle d'évolution du bassin (Auzende *et al.*, 1995) qu'Auzende *et al.* (1988) avaient proposé antérieurement (**Figure 1.16**). Le développement du bassin est divisé en trois épisodes majeurs d'ouverture, résumés par Ruellan & Lagabrielle (2005) et repris ci-dessous :

(1) De 12 à 7 Ma environ, la subduction s'inverse et la plaque Australienne finit par passer sous la plaque Pacifique. L'élément le plus âgé connu dans le bassin de type MORB daté est à 12.7 Ma (Monjaret *et al.*, 1991). L'essentiel de l'activité de l'arc se déplace progressivement vers l'arc du Vanuatu, témoignant de l'inversion de plaque. En réponse à la subduction du Vanuatu, la phase d'extension dans l'avant-arc du Vitiaz se développe et le bassin s'ouvre en éventail le long d'un axe NW-SE.

(2) De 7 à 3 Ma environ, des bassins se mettent en place sur un axe est-ouest qui relie l'extrémité nord-ouest du bassin au nord de la plate-forme fidjienne. Le mouvement N-S régional qui en résulte induit notamment la poursuite de la rotation de la plate-forme fidjienne. Notons que c'est à ce stade que démarre l'ouverture du bassin d'arrière-arc de Lau (Ruellan *et al.*, 2003) (voir paragraphe 1.5.3 suivant).

(3) Depuis 3 Ma environ, des centres d'accrétion d'axe nord-sud fonctionnent dans la partie centrale et méridionale du bassin. Ce stade d'ouverture est-ouest induit une confrontation plus frontale le long de la marge du Vanuatu, provoquant le développement de l'arc moderne. L'augmentation des contraintes provoque également un mouvement décrochant à l'extrémité sud de l'arc, sur l'ancienne limite convergente de Mathew-Hunter-Conway. Au début de ce stade, le fonctionnement de l'axe N-S prédominait et il devait rejoindre plus au nord une faille décrochante le reliant à l'axe du bassin de Lau. Mais c'est à cette époque que le plateau d'Ontong-Java entre en subduction à l'ouest, de façon à peu près concomitante à l'entrée en subduction de la ride de Louisville à l'est. Cela provoque le fort ralentissement dans la partie Nord du bassin nord-fidjien, le début de l'ouverture est-ouest et la mise en place de la zone de fracture nord-fidjienne. Ce stade, qui entraîne l'arrêt de la rotation de la plate-forme fidjienne, est quasi-synchrone du commencement de l'accrétion océanique dans le bassin de Lau septentrional.

La forme triangulaire du bassin résulte finalement de ces trois ouvertures successives qui ont accompagné la migration et la rotation de l'arc du Vanuatu et de la plate-forme fidjienne. De plus, une réorganisation de l'ouverture E-W a eu lieu vers 1,5-1 Ma. Elle est responsable de la mise en place du dispositif d'accrétion actif du bassin et entraîne l'ouverture est-ouest le long de deux axes parallèles dans la partie sud du bassin. Cette réorganisation est également responsable de la mise en place du point triple au centre du bassin.

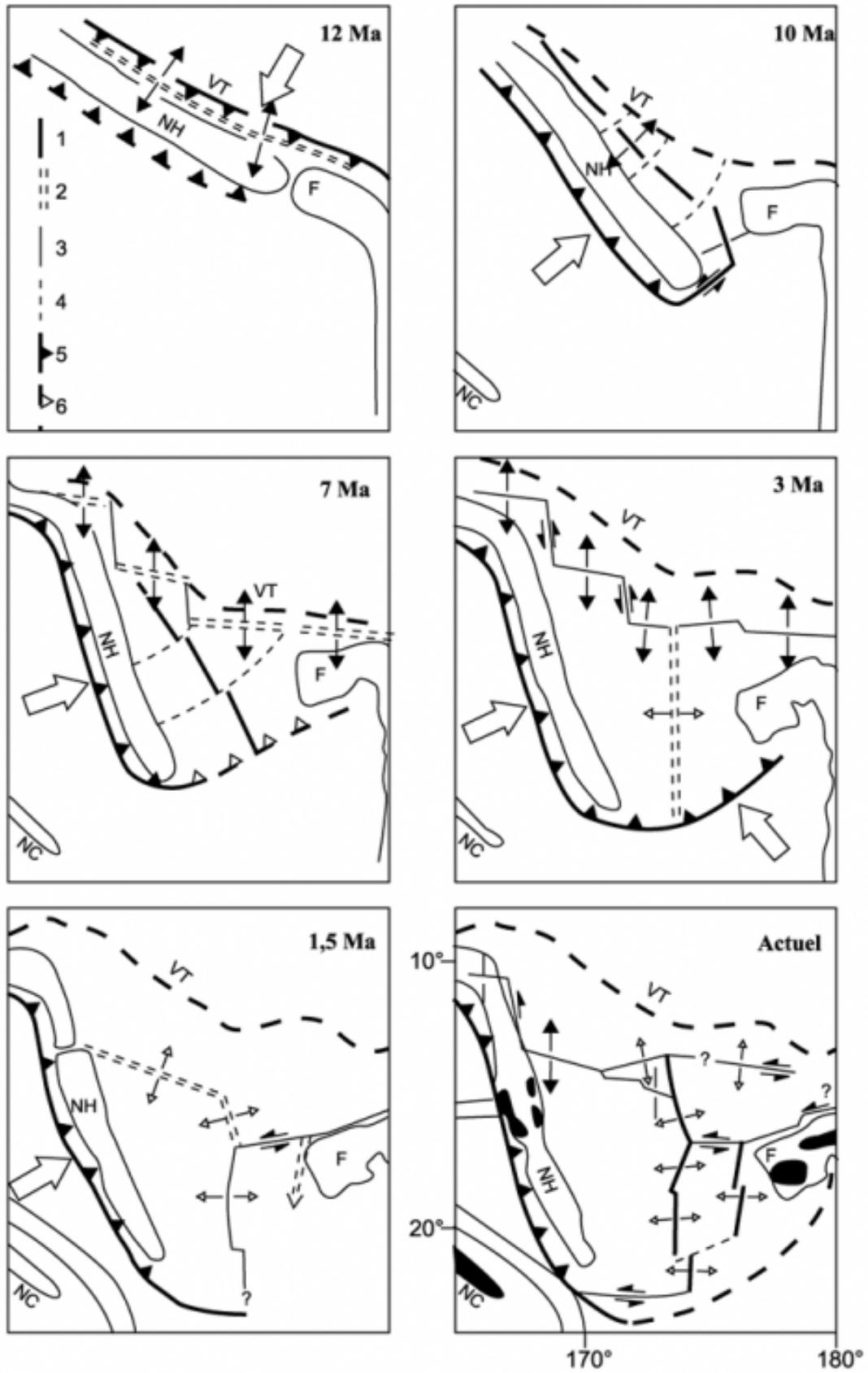


Figure 1.16 : Modèle d'ouverture du Bassin Nord Fidjien actualisé et simplifié (d'après Auzende *et al.*, 1995a, modifié par Ruellan & Labrielle, 2005).

1.5.3 Le bassin d'arrière-arc de Lau

Le bassin de Lau et le fossé du Havre sont les deux éléments constitutifs du même dispositif d'ouverture d'arrière-arc associé à la subduction Pacifique le long de la fosse des Tonga-Kermadec, sur une longueur de 2700 km environ depuis le nord-est de la plate-forme fidjienne jusqu'à l'île Nord de Nouvelle-Zélande. Le bassin de Lau est un bassin d'arrière-arc de faible profondeur (2-3 km, localement plus de 3 km) en forme de trapèze (longueur de 1000 km, largeur de 200 km au sud et de 450 km au nord) (Ruellan & Lagabrielle, 2005). Il sépare le paléo-arc de la ride de Lau, à l'ouest, de l'arc actif des Tonga (arc de Tofua) situé sur le bord occidental de la plate-forme tongienne, à l'est. Il est séparé du Fossé du Havre au sud par un seuil à la latitude du point de jonction entre la fosse des Tonga-Kermadec et la ride de Louisville portée par la plaque Pacifique subduite. Le bassin de Lau est limité au nord par la zone de fracture nord fidjienne (**Figure 1.15**).

L'étude de la morphologie superficielle, des séismes crustaux et des anomalies géodésiques (Hamburger & Isacks, 1988; Karig, 1971; Lawver *et al.*, 1976; Lawver & Hawkins, 1978) a démontré que le bassin de Lau subit une extension active. Les mesures GPS montrent qu'elle diminue du nord (159 mm/an) au sud (15 mm/an). Elle est accommodée dans la partie sud par deux centres d'accrétion majeurs orientés SE-NW qui se recouvrent à un quart de leur longueur : les centres d'accrétion de Lau Est (ELSC) et centre (CLSC). L'extension est accommodée dans la partie nord du bassin par (1) le domaine transformant nord-fidjien et (2) une série d'au moins six centres d'accrétion d'orientation similaires (e.g. Centre d'Accrétion de Futuna [FSC], Centre d'Accrétion Nord-Ouest Lau [NWLSC], Fossé d'effondrement de Rochambeau [RR]) reliés par des relais transformants dextres, dont la Ride de Peggy (PR) qui relie ce secteur au sud du bassin de Lau, au niveau d'une série de failles en échelon qui rejoignent le CLSC.

Les parties sud et centre : Le cas d'école de l'arrière-arc

Le bassin d'arrière-arc de Lau, associé à la fosse des Tonga-Kermadec, est l'un des premiers systèmes d'arrière-arc à avoir été décrit (Karig, 1970, 1971; Packam & Falvey, 1971). Il sépare sur environ 2700 km l'arc actif des Tonga-Kermadec et l'arc éteint de Lau-Colville. L'ouverture a démarré il y a environ 5.5 Ma (**Figure 1.17**). La terminaison sud du bassin, Valu Fa, se propage vers le sud dans une croûte d'arrière-arc plus âgée. Cette migration s'explique par le contrôle tectonique qu'exerce la subduction de la ride de Louiseville portée par la plaque Pacifique (Ruellan *et al.*, 2003). Cette chaîne de volcans migre vers le sud, et provoque lors de son passage la transition de l'arrière-arc d'un régime à dominante tectonique (bassin du Havre) vers un régime à dominante magmatique (bassin de Lau).

Deux types de manteaux sources ont été observés dans la zone, l'un lié au manteau Pacifique et l'autre au manteau Indien (Pearce *et al.*, 2007; Heywoth *et al.*, 2011). De plus, le point chaud des Samoa est situé au nord du linéament fossile de Vitiaz et était actif au moins durant les derniers 5 Ma. Il a été proposé que le manteau des Samoa ait flué vers le sud et l'ouest du bassin de Lau, à cause de la migration de la plaque pacifique subduite vers l'est, et peut avoir modifié la composition des magmas mis en place dans le nord du bassin de Lau (Turner & Hawkesworth, 1998; Lupton *et al.*, 2009; Jenner *et al.*, 2012b; Price *et al.*, 2014).

Les magmas de l'ELSC subissent l'influence des fluides issus de la subduction (e.g. ride Valu Fa [Jenner *et al.*, 2015]), ainsi que ceux de NELSC (e.g. Volcan O [Park *et al.*, 2015]). Ces bassins d'accrétion peuvent donc être considérés comme des bassins d'arrière-arc immatures. Cependant, le CLSC ne subit pas cette influence (e.g. Jenner *et al.*, 2012b).

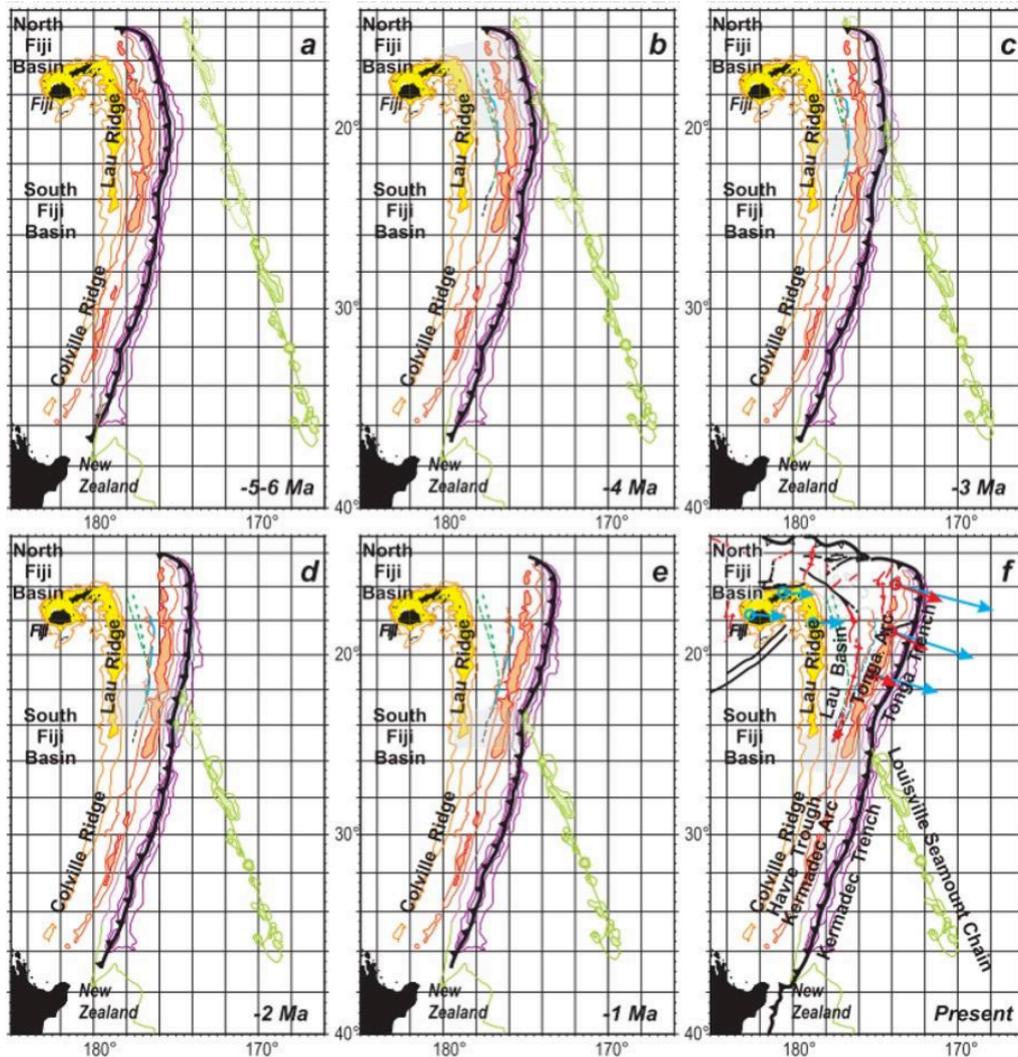


Figure 1.17 : Modèle d'évolution cinématique des bassins d'arrière-arc du Havre et de Lau depuis 5-6 Ma (Ruellan *et al.*, 2003).

La partie septentrionale du bassin de Lau : Une histoire mantellique complexe

La partie septentrionale du bassin de Lau a la forme d'un éventail, dont la morphologie est la conséquence de la différence de vitesse d'ouverture entre les parties sud (15 mm/an) et nord (jusqu'à 240 mm/an) du bassin.

Par rapport au centre et au sud du bassin de Lau, on assiste au nord à une multiplication du nombre des axes actifs dont la longueur cumulée dépasse 4000 km, ce qui est remarquable au regard de la taille du domaine créé (Ruellan & Lagabrielle, 2005). Cette complexité est induite par la collision du plateau d'Ontong-Java avec la fosse de Vitiaz, qui a induit des bouleversements tectoniques jusque dans la partie nord du bassin de Lau.

Le manteau de la partie septentrionale du bassin de Lau a une composition isotopique de type "Indien", qui le différencie de sa partie sud qui a une composition de type "Pacifique". Ces différences sont induites par le mélange entre des manteaux appartenant à des domaines séparés avant la collision du plateau d'Ontong-Java (Natland, 1980; Dunkley, 1983; Hamburger & Isacks, 1987; Hall, 2001; Mantovani *et al.*, 2001; Hergt & Woodhead, 2007; Pearce *et al.*, 2007; Price *et al.*, 2017), ce qui a facilité le flux d'un manteau de type "Indien" - également appelé "SOPITA" (Staudigel *et al.*, 1991; Pearce *et al.*, 2007) - dans le bassin de Lau (**Figure 1.18**).

Le manteau de cette zone ne présente pas d'évidences géochimiques pour une contribution actuelle des fluides issus de la subduction de la plaque Pacifique, et les magmas produits se rapprochent davantage d'une composition de type MORB. Les centres d'accrétion magmatique peuvent donc être considérés comme des centres d'accrétion d'arrière-arcs matures.

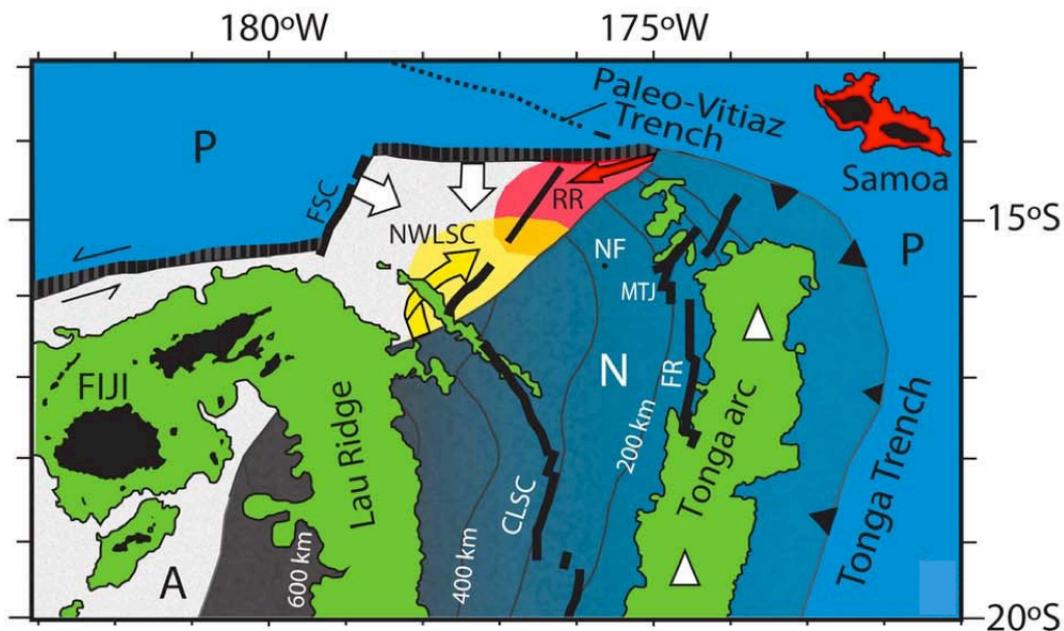


Figure 1.18 : Carte schématique de la partie septentrionale du bassin d'arrière-arc de Lau (Jenner *et al.*, 2012b). Le schéma met en évidence les limites des plaques majeures et mineures de la région, ce qui inclut la limite supérieure de la plaque pacifique indiquée par les isohypses (police blanche) qui sont établies à partir de donnée sismiques (Benz *et al.*, 2011). A : plaque Australienne; N : plaque Niufo'ou; P : plaque Pacifique. Les flèches montrent le sens de déplacement supposé du manteau dans la zone; flèche rouge : flux de manteau des Samoa; flèche blanche : flux de manteau Indien; flèche jaune : flux de manteau Pacifique.

L'archipel des Samoa est un groupe d'îles volcaniques d'orientation environ ouest-est (N100) et dont l'âge augmente vers l'ouest (Duncan, 1985; Hart *et al.*, 2004; Koppers *et al.*, 2008; McDougall, 2010). Ces îles témoignent de l'existence du point chaud des Samoa, dont le panache est situé sous la plaque Pacifique, au nord-est de la zone convergente des Tonga-Kermadec. Les anomalies élevées en $^3\text{He}/^4\text{He}$ et en $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, avec d'autres traceurs, témoignent de la contribution du point chaud des Samoa au manteau donnant naissance aux magmas du rift de Rochembeau ou du NWLSC (Lupton & Craig, 1975; Volpe *et al.*, 1988; Poreda & Craig, 1992; Turner & Hawkesworth, 1998; Falloon *et al.*, 2007; Regelous *et al.*, 2008; Lupton *et al.*, 2009; Tian *et al.*, 2011; Hahm *et al.*, 2012; Lupton *et al.*, 2012a; Lytle *et al.*, 2012; Price *et al.*, 2014, 2016; Nebel & Arculus, 2015), donc du mélange de deux domaines mantelliques pourtant séparés par la plaque Pacifique subduite. Cette contribution est expliquée par l'ouverture d'une déchirure lithosphérique de la plaque Pacifique au niveau de la jonction entre la subduction des Tonga et la paléo-fosse de Vitiiaz (**Figure 1.19**) (Natland, 1980; Millen & Hamburger, 1998; Turner & Hawkesworth, 1998). L'absence de valeurs élevées du ratio $^3\text{He}/^4\text{He}$ dans les magmas qui se mettent en place dans la partie centrale du bassin de Lau témoigne du fait que cette influence est restreinte aux magmas de la partie septentrionale du bassin. Le même constat pour les échantillons du point triple de Mangatolu indique que la partie nord-est du bassin de Lau est également isolée du manteau des Samoa (Zellmer & Taylor, 2001; Richards *et al.*, 2011). Ainsi, la déchirure lithosphérique par laquelle passe le manteau des Samoa est probablement localisée à l'est du fossé d'effondrement de Rochembeau.

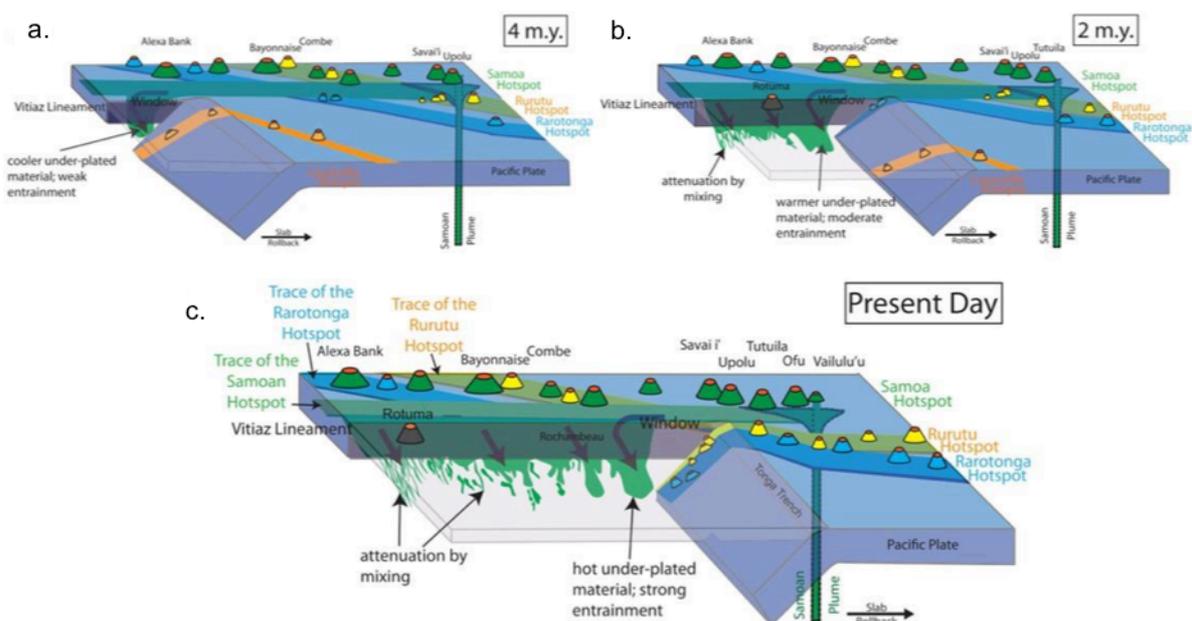


Figure 1.19 : Synthèse de l'histoire de la partie septentrionale du bassin de Lau depuis 4 Ma (Price *et al.*, 2017). **a.** 4 Ma; **b.** il y a 2 Ma; **c.** aujourd'hui.

En plus du signal géochimique du point chaud des Samoa, une contribution supplémentaire de la part de chaînes de volcans inactifs de point chaud portés par la plaque Pacifique a été enregistrée dans cette partie du bassin de Lau, tels que les chaînes Rurutu et Rarotonga (Price *et al.*, 2016, 2017; **Figure 1.19**). L'étude récente de laves de la zone Futuna par Labanieh *et al.* (2011) montre également l'influence des volcans de la ride de Louisville dans les magmas de la région nord du bassin de Lau.

Pour résumer, les magmas de la partie septentrionale du bassin de Lau sont d'une complexité géochimique unique qui reflète la confluence de plusieurs contextes géodynamiques dans la zone. Les différentes signatures géochimiques incluent : (1) une signature du manteau Indien et (2) une signature du manteau Pacifique, qui témoignent de l'inversion de vergence des subductions dans la zone ces derniers 10 Ma; (3) la signature du panache mantellique des Samoa par le biais d'une déchirure lithosphérique de la plaque Pacifique; (4) la signature de chaînes volcaniques (e.g. Rurutu, Rarotonga, Louisville) par sous-plaquage.

1.5.4 La transition entre le bassin de Lau et le bassin Nord-Fidjien : La zone Futuna

Les îles Futuna (Futuna et Alofi) sont situées au sud de la fosse fossile de Vitiaz, sur le segment le plus à l'est de la zone de fracture Nord-Fidjienne (**Figure 1.15**). Cette faille transformante est un des segments actuels de la frontière des plaques Pacifique/Australie et une des failles transformantes les plus actives du globe (Bevis *et al.*, 1995). Cette faille transformante, au jeu sénestre, relie la terminaison nord de la fosse des Tonga à l'axe d'accrétion océanique du centre du bassin Nord-Fidjien, en passant par le bord nord de la plate-forme Fidjienne (**Figure 1.15**).

Données connues sur la région avant les campagnes FUTUNA (2010, 2011, 2012)

Des études sur la sismicité et la cinématique autour de Futuna ont été menées par l'équipe IRD dans les années 1990 (**Figure 1.20**). Ces travaux ont montré le jeu transformant dans une direction E-W de la zone transformante Nord-Fidjienne, avec essentiellement des séismes superficiels de type décrochement et de magnitude allant jusqu'à 6.5 (Louat *et al.*, 1989; Pelletier & Louat, 1989). Toutefois, les séismes localisés immédiatement au sud de

Futuna sont caractérisés par des solutions de type faille inverse (séismes du 27 mars 1986 et du 12 mars 1993), avec un plan WNW-ESE à pendage NNE sous Futuna (Louat *et al.*, 1989; Regnier, 1994) ce qui indique que Futuna est un segment en compression active le long de la zone transformante (Regnier, 1994). La vitesse relative le long de cette zone transformante Nord-Fidjienne est estimée à 8.5 cm/an au nord des Fidji; elle atteint 24 cm/an à sa jonction avec l'extrémité nord de la fosse des Tonga (Bevis *et al.*, 1995; Pelletier & Louat, 1989; Pelletier *et al.*, 1998).

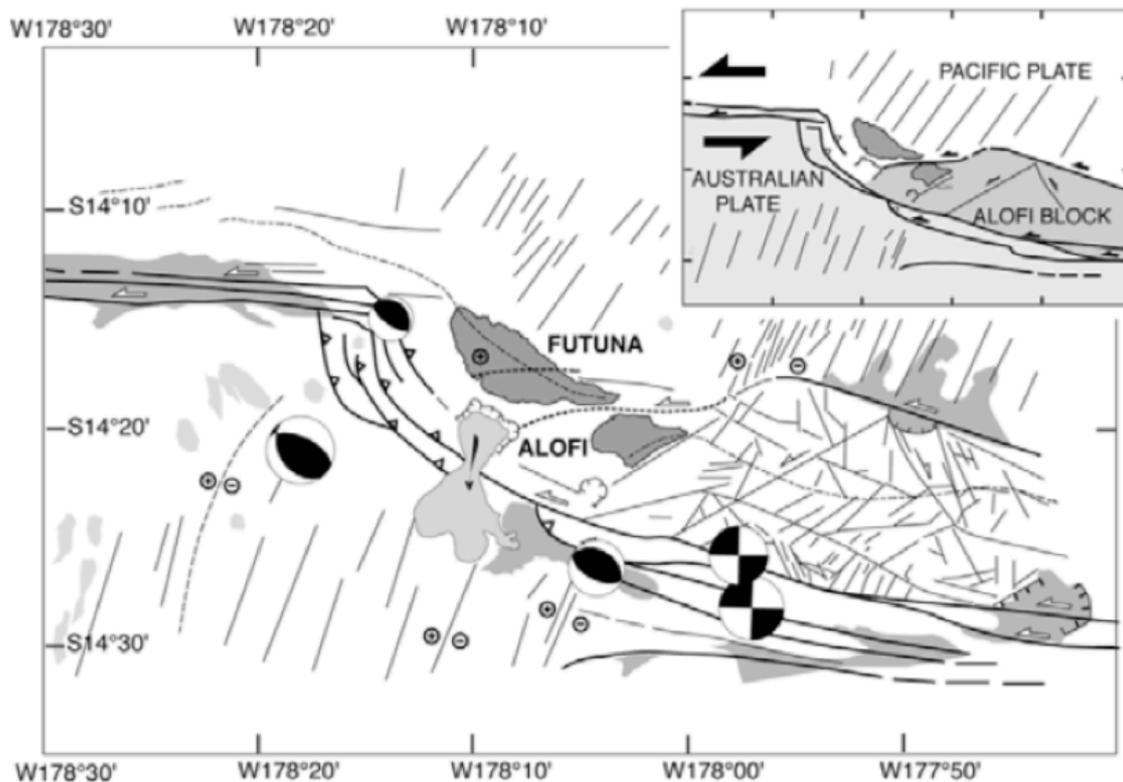


Figure 1.20 : Schéma structural des alentours immédiats de Futuna et Alofi à partir des données de bathymétrie multi-faisceau recueillies lors du transit Papeete-Nouméa en octobre 1999. Les mécanismes au foyer des séismes superficiels (projection demi-sphère inférieure) sont reportés (Pelletier *et al.*, 2000).

Afin de mieux comprendre la géométrie de la zone transformante Nord-Fidjienne et la place de Futuna dans ce dispositif, une cartographie détaillée et un lever géophysique de la région autour des îles de Futuna et Alofi furent réalisés lors de la campagne ALAUF1 du N.O. L'Atalante en mars 2000 (Pelletier *et al.*, 2001).

L'un des résultats majeurs de cette campagne a été la découverte de plusieurs axes d'ouverture océanique actifs. L'un d'eux, baptisé « dorsale de Futuna » (en anglais *Futuna Spreading Center* - FSC), a été cartographié en quasi-totalité (**Figure 1.21**). Cette dorsale se situe à la fois dans la zone économique exclusive française et dans celle des Fidji. Il s'agit de la première dorsale identifiée à une telle proximité d'un territoire français (50 km pour la zone la plus proche de Futuna). La dorsale de Futuna, orientée NNE-SSW, s'étend sur plus de 200 km depuis le nord des îles Fidji jusqu'au nord-ouest de Futuna. L'ouverture se propage vers le sud, en direction des îles Fidjiennes. Les données magnétiques indiquent que le taux d'ouverture de cette dorsale serait de 4 cm par an au niveau de sa partie centrale. Des dragages ont par ailleurs permis de prélever des roches basaltiques très fraîches, témoignant de l'activité actuelle de la dorsale.

La campagne ALAUF1 a de plus permis d'identifier, à l'ouest et au nord-ouest de Futuna, des zones de failles orientées Est-Ouest se raccordant perpendiculairement à la dorsale. La principale zone de faille, marquée par de profonds sillons et des massifs soulevés, passe par les îles de Futuna et Alofi. Baptisée « faille transformante de Futuna », elle est responsable de la structuration, du soulèvement et, bien évidemment, des tremblements de terre affectant régulièrement l'archipel. Ces nouvelles données marines permettent de quantifier le mouvement coulissant au niveau de l'archipel, estimé à 4 cm/an.

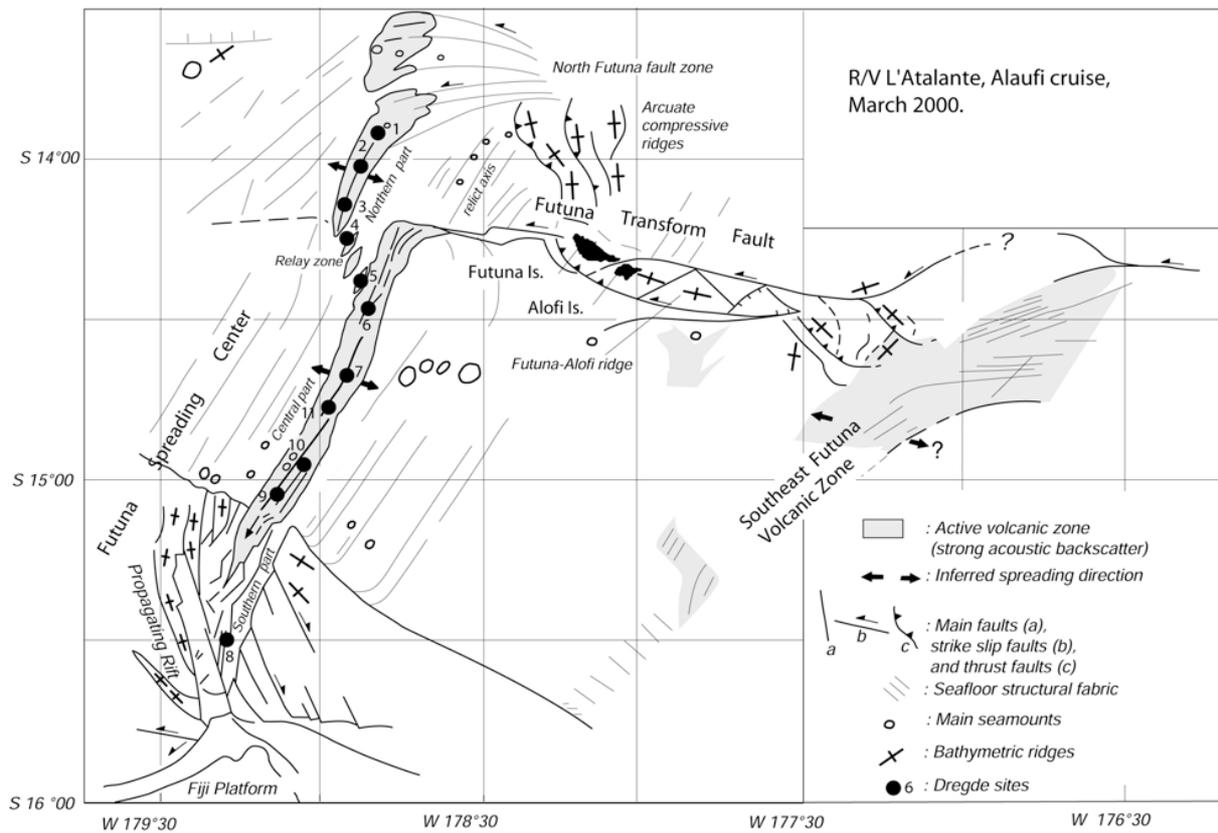


Figure 1.21 : Schéma structural de la dorsale et de la zone transformante Futuna. Il a été établi à partir des données de la campagne ALAUFU (Pelletier *et al.*, 2001; Pelletier, 2003).

Données acquises sur la région grâce aux campagnes FUTUNA (2010, 2011, 2012)

Un apport majeur des campagnes FUTUNA a été la cartographie du secteur sud et sud-est de l'île de Futuna, inclus dans les 52 500 km² cartés au total par le sondeur multifaisceaux EM122 du N/O L'Atalante (**Figure 1.22**, **Figure 1.23**). Les données nouvelles apportent des compléments sur des surfaces non couvertes par la campagne ALAUFU de Pelletier *et al.* (2000, 2001), mais aussi une amélioration de la précision des observations du fait d'un changement d'appareil de sondage depuis la campagne ALAUFU.

L'exploration de cette zone couplée aux données bathymétriques acquises a permis de révéler trois ensembles tectoniques majeurs : (1) la dorsale Alofi, (2) une zone volcanique ancienne au sud de Futuna et (3) la prolongation de la zone volcanique SE Futuna (SEFVZ), dont l'extrémité nord a été observée par Pelletier *et al.* (2001).

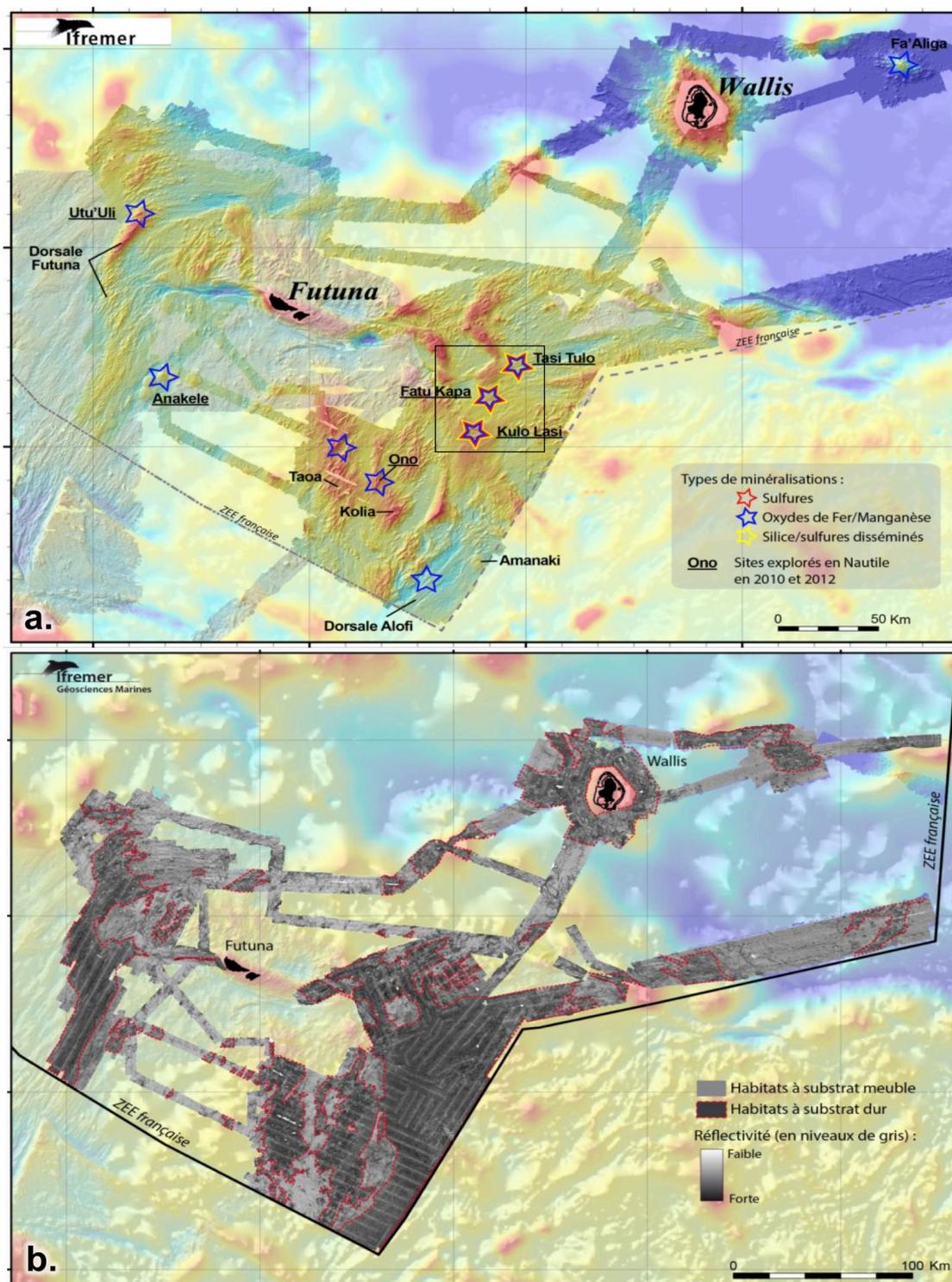


Figure 1.22 : Carte bathymétrique et carte de réflectivité de la zone cartée lors des missions FUTUNA 1, 2 et 3 (Ifremer, 2012; Fouquet *et al.*, 2015). **a.** Carte bathymétrique de la zone cartographiée entre 2010 et 2011 (couleurs denses). La localisation des minéralisations découvertes au cours des campagnes Futuna est indiquée par une étoile dont la signification est donnée en légende. Les noms des sites ayant fait l'objet de plongées du Nautille sont soulignés. **b.** Réflectivité du fond sur les zones cartographiées par le sondeur de l'Atalante. Les substrats durs en gris foncé correspondent aux zones de volcanisme récent ou actif.

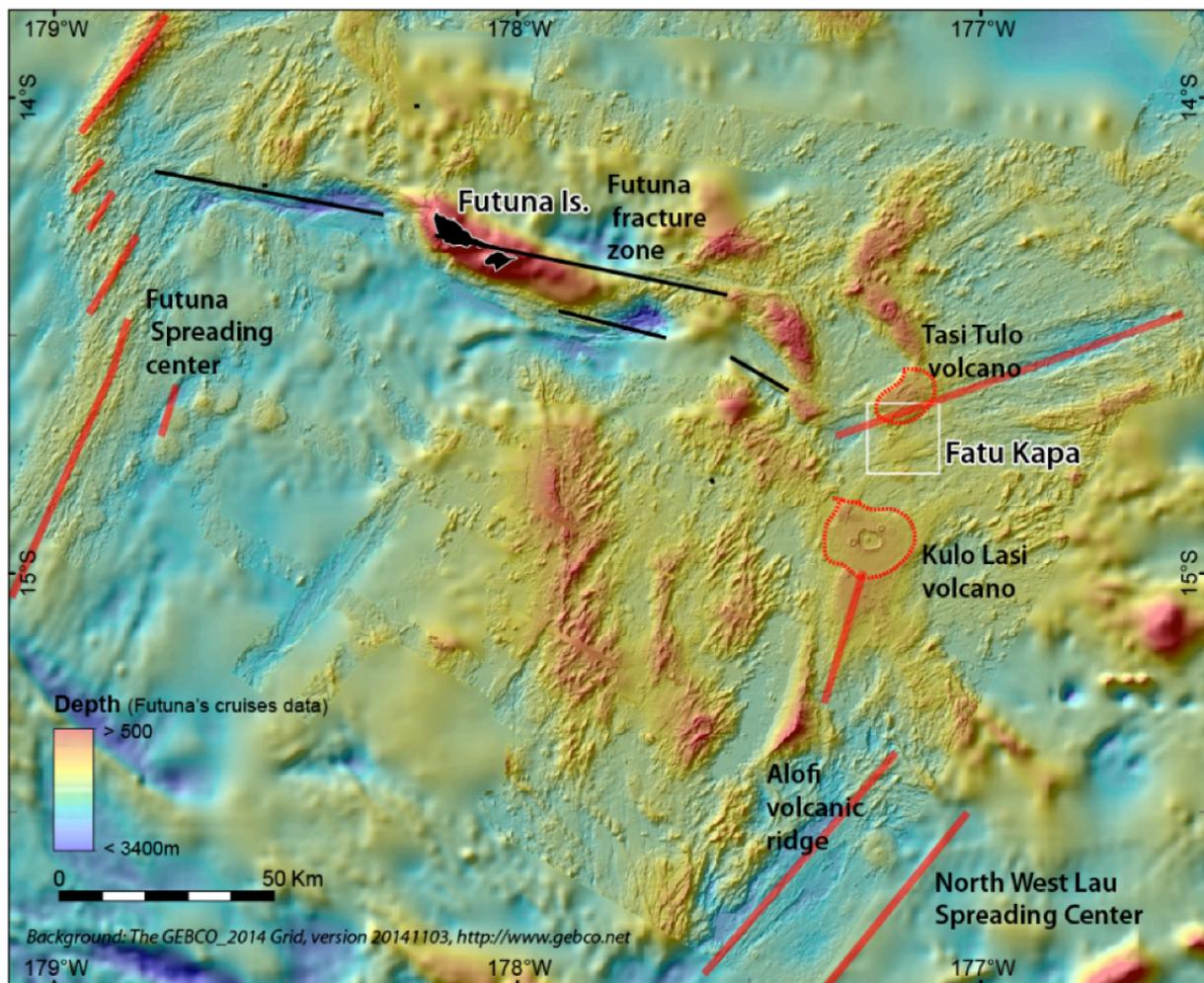


Figure 1.23 : Carte bathymétrique de la zone Futuna. Les traits en pointillé rouge représentent la limite ouest de la zone de volcanisme récent de la SEFVZ. Les traits pleins rouges représentent les axes volcaniques. Les traits noirs représentent les zones de fracture.

Les volcans de la zone sud Futuna

A moins d'une centaine de kilomètres au sud de l'île de Futuna se situe une zone de volcans anciens, tectonisés selon une direction NNE-SSW et déjà identifiée par Pelletier *et al.* (2001) et selon une direction N-S. Les volcans découverts (e.g. Taa, Ono, Kolia) sont nombreux et font moins d'un kilomètre de diamètre. Les anomalies gravimétriques indiquent que cette zone correspond à une croûte épaissie.

Les laves qui composent ces volcans sont essentiellement de composition basaltique (**Figure 1.24**). Des dépôts hydrothermaux inactifs de Mn-Fe-Si ont été identifiés en bordure de la caldera du volcan Ono.

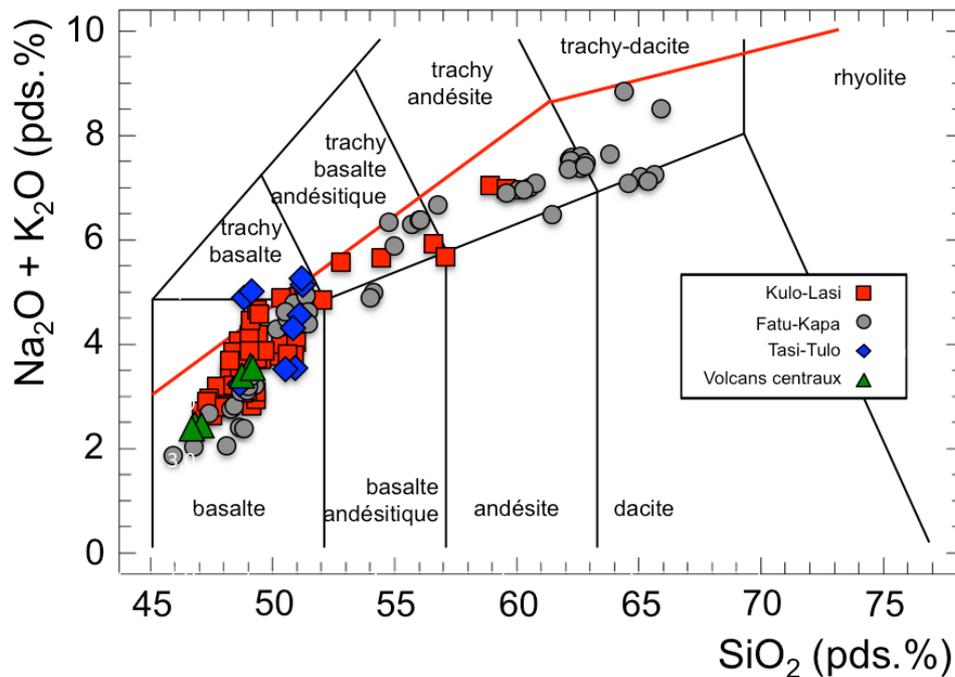


Figure 1.24 : Diagramme de la teneur en éléments alcalins en fonction de la teneur en silice - diagramme TAS - (Le Bas *et al.*, 1986) pour les roches magmatiques des centres volcaniques découverts durant les missions FUTUNA 1, 2 et 3. La limite rouge délimite le domaine sub-alcalin du domaine alcalin (Irvine & Baragar, 1971). Les teneurs ont été mesurées sur roche totale par XRF par les équipes du laboratoire LCG de l'Ifremer. Les laves de Fatu Kapa sont étendues des basaltes aux trachy-dacites avec un pas faible entre les différentes teneurs.

La SEFVZ (Sud-Est Futuna Volcanic Zone)

La partie de la SEFVZ explorée durant les campagnes FUTUNA est constituée de nombreux volcans de diamètre généralement inférieur à 1 km. Les deux plus importants édifices sont les volcans Tulo-Lasi (15 x 7 km de diamètre), et Kulo-Lasi (20 km de diamètre) entre lesquels se situe le domaine magmatique-hydrothermal de Fatu Kapa (**Figure 1.25**, **Figure 1.27**) étudié dans ce travail.

Au nord de Fatu Kapa l'axe volcanique de Tasi-Tulo s'exprime par un graben de 80 km de long et 10 km de large orienté E-NE/W-SW. À proximité de son extrémité ouest, ce graben est occupé par le volcan Tasi-Tulo étiré dans l'axe du graben et constituant la limite nord de Fatu Kapa. Au sud de Fatu Kapa un vaste domaine volcanique orienté N-NE/S-SW, étiré sur sur près de 150 km, constitue la bordure Ouest du domaine volcanique régional du North West Lau Spreading Center (NWLSC). Ce domaine est formé de deux rides volcaniques principales, la ride d'Alofi au sud et la ride de Kulo-Lasi au nord (**Figure 1.25**). La ride de Kulo-Lasi se termine vers le nord par le volcan actif de Kulo-Lasi (Fouquet *et al.*, 2018). Le volcan de Kulo-Lasi se prolonge sur une dizaine de kilomètres au nord par une

zone volcanique plus ancienne fortement tectonisée qui constitue la limite sud du domaine volcanique de Fatu Kapa. L'ensemble de la zone située entre les volcans de Tasi-Tulo et de Kulo-Lasi forme un domaine volcano-tectonique de type point triple résultant de l'intersection de la ride Kulo-Lasi, du graben de Tasi-Tulo et de l'extrémité Est de la zone de fracture de Futuna. Les directions tectoniques passent progressivement des directions N80 (gaben de Tasi-Tulo) aux directions N20 (ride de Kulo-Lasi). L'activité volcanique est renforcée dans cette zone et s'exprime par de nombreux petits édifices volcaniques et par un important volcanisme plus diffus dont fait partie la zone Fatu Kapa. Une conséquence de l'importance du volcanisme et des nombreux croisements de failles dans cette zone, est la présence d'un vaste domaine hydrothermal actif centré sur Fatu Kapa (**Figure 1.25**). L'activité hydrothermale s'exprime par plus d'une centaine de sites de basse température (oxyde de Fe/Mn, silice) et de haute température (sulfures) et il s'étend sur une surface de 10 x 7 km, ce qui en fait un des plus vaste district hydrothermal actuellement connu dans les océans.

Sur l'ensemble du domaine volcanique à l'est de Futuna l'activité volcanique s'exprime principalement par des basaltes et plus localement par des andésites, des trachytes ou des dacites. La plus grande diversité de laves et la série volcanique la plus différenciée se situent dans le domaine Fatu Kapa. Ainsi la combinaison du contexte volcano-tectonique original, l'importance de l'activité volcanique et l'existence d'un vaste champ hydrothermal nous ont conduit à focaliser une étude pétrologique et géochimique spécifique sur cette zone.

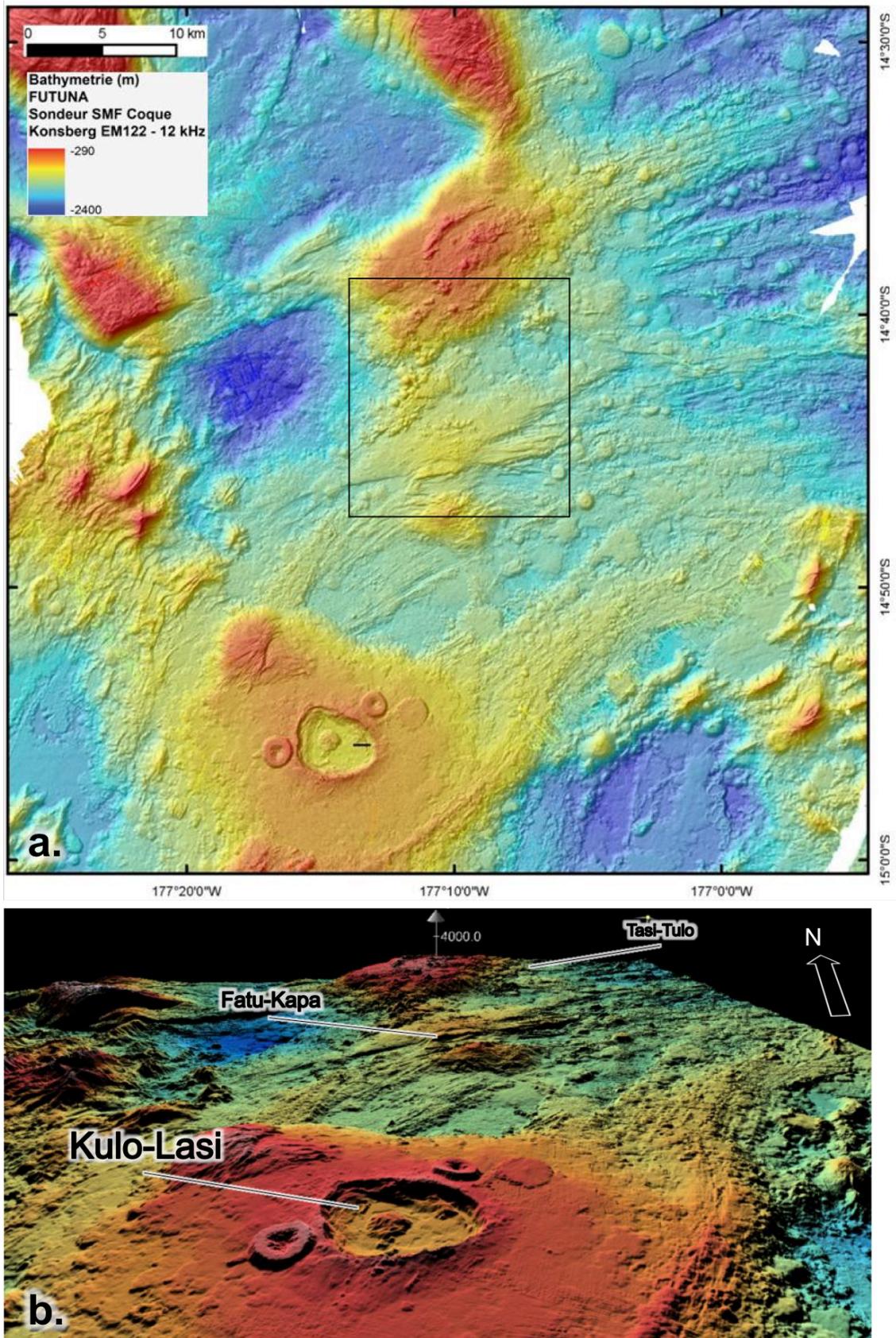


Figure 1.25 : a. Accidents tectoniques (failles, fractures) visibles à l'affleurement sur les données bathymétriques acquises avec le sondeur multifaisceaux du N/O L'Atalante dans la zone Est de Wallis et Futuna incluant les édifices du Kulo-Lasi, de Fatu Kapa et de Tasi-Tulo. b. Vue en trois-dimensions depuis le Kulo-Lasi de la zone cartée en a. (Fouquet *et al.*, 2018).

Le strato-volcan Kulo Lasi

La transition entre le domaine de la dorsale Alofi et le domaine volcanique Est de Futuna est soulignée par le strato-volcan du Kulo-Lasi, de 20 km de diamètre et de 400 m de haut. Le volcan comporte en son centre une impressionnante caldera principale de 5 km de diamètre et 300 m de profondeur. Les coulées récentes (< 1 an en 2010) au fond de la caldera ainsi que la jeunesse des champs hydrothermaux actifs indiquent que ce volcan est actif (Fouquet *et al.*, 2018). Deux petits édifices volcaniques récents pourvus d'un cratère sommital jouxtent la caldera. Ce volcan constitue la structure volcanique la plus récente et non faillée, superposée à la zone fortement tectonisée dans le sud du point triple. Il traduit la focalisation de l'activité volcanique la plus récente dans la zone.

Les 48 échantillons de lave récoltés sur les murs et les coulées au fond de la caldera, se situent dans le domaine sub-alkalin. Les basaltes dominant largement (40), quelques basaltes andésitiques (4) et andésites (4) ont été récoltés (Fouquet *et al.*, 2018) (**Figure 1.24**).

Au fond du graben, une grande diversité de systèmes hydrothermaux a pu être observée (e.g. jeunes cheminées sulfurées émettant des fluides noirs ou translucides (345°C) sur les coulées de laves récentes; sources de basse température (43°C) associés à des cheminées siliceuses (**Figure 1.26**)). Cependant, ces dépôts ne sont pas spécifiquement enrichis en métaux rares ou précieux.

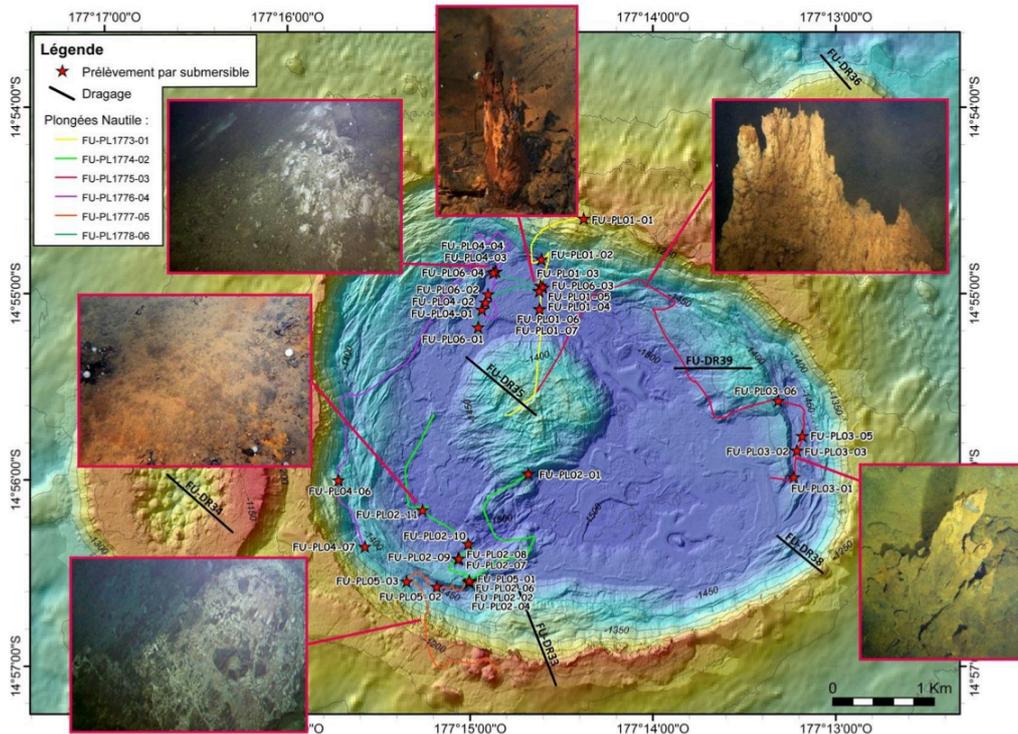


Figure 1.26 : Carte bathymétrique du site de la caldera du Kulo-Lasi. Les tracés des plongées sont indiqués ainsi que les tracés des opérations de dragage (Ifremer, 2012; Fouquet *et al.*, 2018). Les photographies correspondent aux principaux types de minéralisations et d'altérations hydrothermales rencontrées lors de ces plongées.

Le site Tasi-Tulo :

Seules deux plongées ont été réalisées sur le secteur minéralisé de Tasi-Tulo. Des dépôts hydrothermaux ont été observés sur chacune des plongées, mais aucun site actif n'a été identifié. Plusieurs monts hydrothermaux d'une dizaine de mètres d'extension sont présents dans la zone, fréquemment enfouis sous une pellicule de sédiments pélagiques.

Les laves échantillonnées sont essentiellement des basaltes et trachy-basaltes (**Figure 1.24**).

Les cheminées et monts hydrothermaux s'observent sur une zone d'environ 1,5 x 1,5 km. Les sites les plus importants, alignés sur une structure est-ouest, se situent près du sommet d'un volcan aplati. Ils sont constitués soit de sulfures polymétalliques (fer et zinc) associés à du sulfate de baryum, soit de dépôts de fer/silice/manganèse. Les structures les plus importantes atteignent une cinquantaine de mètres de diamètre.

Le site de Fatu Kapa

La description détaillée de ce site est donnée dans le paragraphe 1.5.5 suivant.

1.5.5 Le site de Fatu Kapa

Le site de Fatu Kapa est situé au niveau du point triple constitué par le croisement du graben de Tasi-Tulo, de la ride volcanique de Kulo-Lasi et de la terminaison de la zone de fracture de Futuna constituant l'extrémité Est de la zone de fracture Nord-Fijiienne (**Figure 1.23**). Fatu Kapa se situe entre le volcan du Kulo-Lasi et le volcan Tasi-Tulo associé à la terminaison de graben de la zone Tasi-Tulo (**Figure 1.23, 1.25, Figure 1.27**). Le domaine hydrothermal de Fatu Kapa couvre une surface de 10 x 7 km ce qui en fait l'un des plus vastes champs hydrothermaux actuellement connu dans les océans. La limite de ce domaine n'est pas encore bien définie, en particulier vers le Sud où de nombreux sites de cheminées inactives ont été repérés sur les enregistrements AUV en fin de campagne.

La zone de Fatu Kapa est le siège d'une activité hydrothermale étendue et intense (Fouquet *et al.*, 2015; Konn *et al.*, 2016; Pelleter *et al.*, 2017). Plus d'une centaine de champs hydrothermaux ont été localisés par l'étude des signaux acoustiques dans la colonne d'eau, sur les images de l'AUV et par plongées du submersible Nautile. Sept champs hydrothermaux actifs ont été trouvés sur ce site. De plus, la découverte de dépôts sulfurés massifs inactifs ainsi que de dépôts de fer, silice et manganèse témoignent d'une activité hydrothermale passée vigoureuse (Fouquet *et al.*, 2015). Notons que toutes les cibles n'ont pu être observées par plongée au cours du cycle des campagnes FUTUNA.

La forme en V du domaine volcanique de Fatu Kapa est due à l'intersection de deux systèmes de failles orientées N40 et N80 (Fouquet *et al.*, 2018).

Sur un transect Est-Ouest, Fatu Kapa pourrait être divisé en trois parties : Dans la partie Est, le domaine volcanique est divisé en deux parties par un graben E-O de 100 à 200 m de profondeur. La forme en V du graben indique une propagation vers l'Ouest. La deuxième zone mesure 5 km de long (Est-Ouest), 2 à 3 km de large (Nord-Sud) et est entièrement tectonisée par des failles E-O (**Figure 1.27**). La zone entière a une bathymétrie relativement

plate à une profondeur de ~ 1500 m. La bordure nord de cette zone fissurée est marquée par une série de petits cônes volcaniques et un épanchement de lave formant des lacs de lave d'une extension de quelques centaines de mètres dans les dépressions entre les cônes volcaniques. Ces lacs de lave témoignent de l'émission d'importants volumes de laves très fluides et donc très chaudes au centre du domaine Kulo-Lasi. La troisième zone, marquant l'extrémité Ouest de la zone volcanique de Fatu Kapa, est composée d'écoulements très plats sans cônes volcaniques et sans failles majeures. À la limite nord de Fatu Kapa, les failles N40 contrôlent la mise en place d'un ensemble volcanique plus récent (8 x 3 km) en partie superposé au domaine volcanique de Fatu Kapa. Plus loin vers l'Est, à la base du volcan Tasi-Tulo, apparaît un petit volcan indépendant (3 x 2 km) (Fig 1.29). Ces deux zones volcaniques ont également été échantillonnées par des dragues et sont incluses dans notre étude.

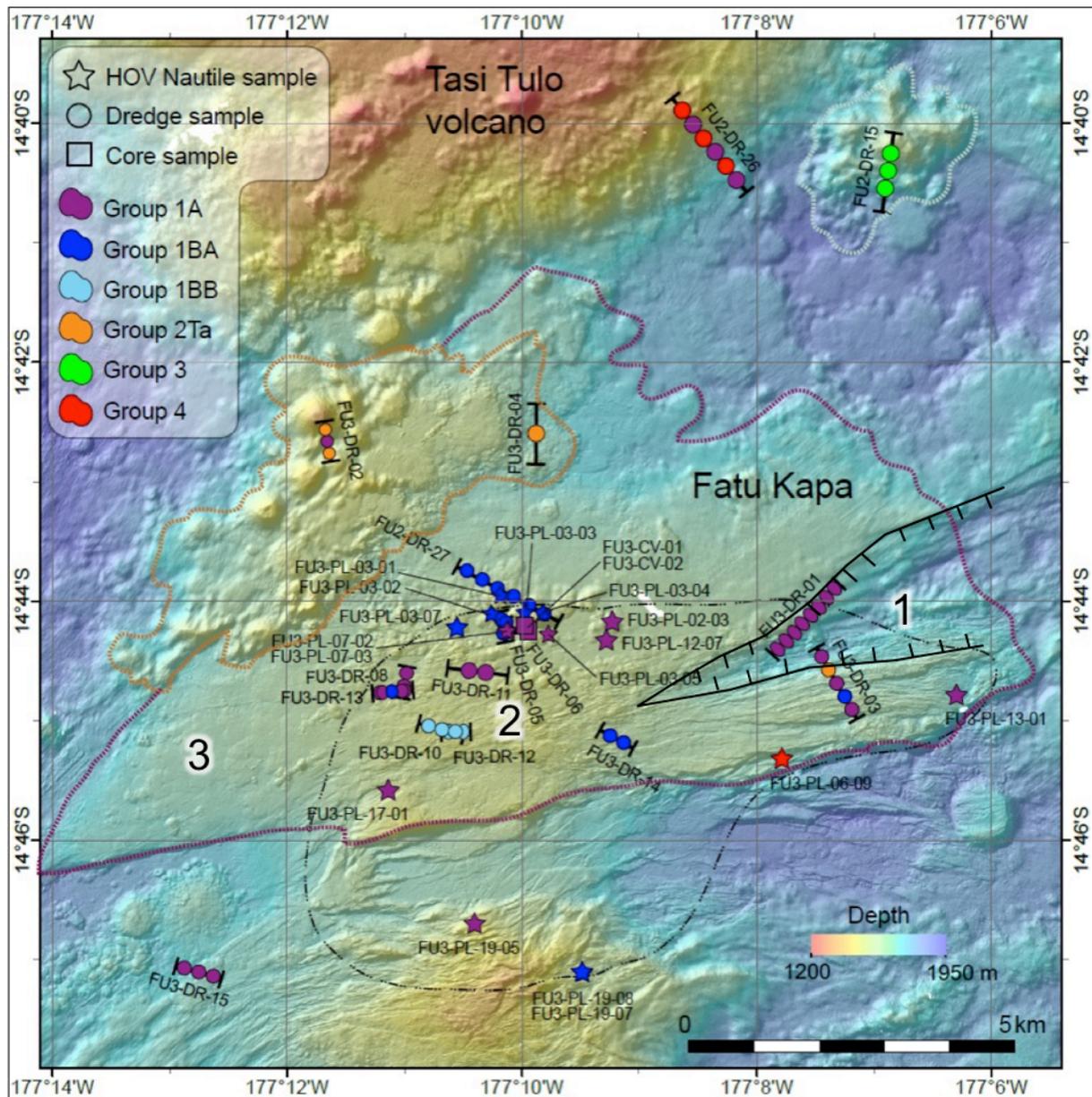


Figure 1.27 : Carte bathymétrique du centre volcanique de Fatu Kapa (pointillés rouges) indiquant la localisation des échantillons collectés durant les campagnes FUTUNA2 et FUTUNA3. La forme triangulaire est générée par l'intersection de failles N45 et N80. Fatu Kapa est divisé en trois parties : **1.** A l'Est une zone d'extension délimitée par des failles normales. La forme en V du graben indique une propagation vers l'Ouest; **2.** Au centre une zone fortement tectonisée prolonge le graben vers l'Ouest; **3.** A l'Ouest une zone encore préservée de la forte déformation tectonique termine la forme en V de Fatu Kapa. La faille N40 contrôlant la bordure Nord-Ouest du domaine Fatu Kapa contrôle la mise en place d'un groupe de petits cônes volcaniques plus récents que le domaine de Fatu Kapa (domaine souligné par les pointillés orange). Vers l'Est un petit édifice volcanique indépendant marque la base du volcan Tasi-Tulo (pointillés blancs). Le district hydrothermal de Fatu Kapa est visualisé par la ligne en pointillés noirs. Le graben de la zone 1. est souligné par le marquage de failles normales.

Laves de Fatu Kapa

Les laves de Fatu Kapa se présentent majoritairement sous forme de *pillow lavas* (**Figure 1.28.a**). Des dépôts d'oxydes de manganèse d'épaisseur millimétrique à pluricentimétrique peuvent être présents sur les laves. Régulièrement une couche vitreuse, pouvant atteindre 2 à 3 cm d'épaisseur, a été observée en périphérie des *pillow lava*. Ces laves ont des compositions qui vont des basaltes aux trachy-andésites.

Certaines laves, dont l'aspect rappelle celui des obsidiennes, sont rarement rencontrées en milieu océanique. Elles s'apparentent aux laves associées aux dépôts hydrothermaux enrichis en cuivre et or dans le bassin de Manus. Ces laves ont des compositions qui sont à la frontière entre le domaine alcalin et sub-alcalin (**Figure 1.28**). Elles couvrent une gamme d'évolution qui s'étend des trachy-basaltes aux trachy-dacites.

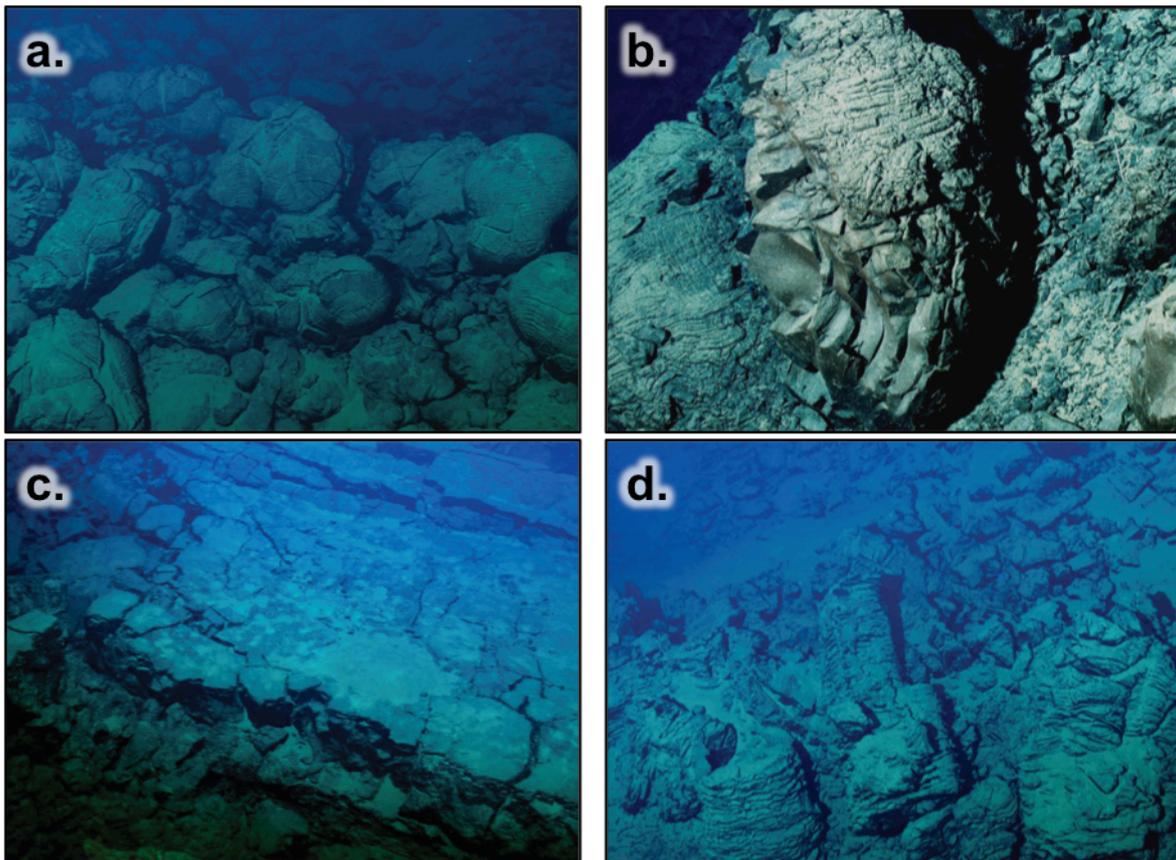


Figure 1.28 : Planche photo de laves qui composent la zone de Fatu Kapa. **a.** Laves basaltiques en coussin (*pillow lava*). **b.** Lave dacitique en coussin en partie fragmenté. **c.** Coulée plate traduisant la grande fluidité des laves. **d.** Piliers cassés dans un ancien lac de lave effondré.

Minéralisations de Fatu Kapa

Fatu Kapa signifie "pierre de cuivre" en Futunien et a été nommé ainsi suite à l'examen des minéralisations sulfurées du site. Les dimensions des neuf sites hydrothermaux identifiés varient depuis des groupes de quelques cheminées sulfurées jusqu'à des monts hydrothermaux plus anciens pouvant atteindre 150 m de diamètre et quelques dizaines de mètres de hauteur dans lesquels les minéralisations sont principalement constituées de sulfures massifs.

La majorité des zones hydrothermales identifiées présentent une extension limitée en surface, inférieure à 100 m², qu'il s'agisse de minéralisations de haute température (i.e. sulfures hydrothermaux) ou de minéralisations de basse température (minéralisation Fe-Mn-Si). Le caractère inactif de la plupart de ces sites de taille réduite souligne que l'activité hydrothermale dans la zone de Fatu Kapa peut être très précaire. Nombre de ces dépôts sont composés de minéralisations de basse température renfermant des nontronites, de la silice amorphe et des oxyhydroxydes de fer et de manganèse (**Figure 1.29.a**). Parfois, une ou plusieurs cheminées de sulfures peuvent être observées (**Figure 1.29.b**), indiquant que le site a connu un bref épisode hydrothermal de haute température. Au contraire, certains dépôts semblent majoritairement composés de sulfures et sulfates. Ils présentent un talus de sulfures sub-massifs d'extension limitée et recouvert de cheminées inactives (**Figure 1.29.c**). Ils témoignent de l'établissement d'un circuit hydrothermal de haute température de plus longue durée que pour les sites précédents. D'autres dépôts inactifs présentent la particularité de ne renfermer que des sulfures sub-massifs à massifs (**Figure 1.29.d**) dont la morphologie laisse penser à des blocs de cheminées effondrées ayant subi une certaine maturation. Le relief associé à ces accumulations de sulfures est très variable avec une topographie parfois très marquée et parfois indétectable sur la cartographie AUV.

Deux sites qui présentent une extension supérieure à 100 m² ont été identifiés : les dépôts AsterX (actif) et Fati Ufu (activité limitée). Cela indique que localement l'activité hydrothermale peut être pérenne.

Le site AsterX s'étend sur près de 150 m². Il est localisé le long d'une grande faille normale d'orientation NE-SW. Trois grandes formations hydrothermales peuvent être distinguées (1) les cheminées de sulfures et sulfates et les blocs de sulfures massifs, (2) les

plaques de silice amorphe et barytine et (3) les sédiments hydrothermaux. Les sulfures sont constitués de plusieurs monticules de taille variables composés à la base de blocs de sulfures massifs (**Figure 1.29.e**) et surplombés par une ou plusieurs cheminées actives ou inactives (**Figure 1.29.f** et **Figure 1.29.g**). Le flanc nord du dépôt présente des plaques de silice et de barytine globalement orientées E-W (**Figure 1.29.h**). Les sédiments hydrothermaux ont été principalement observés sur la bordure nord des plaques de silice. Il s'agit d'un mélange de sédiments pélagiques et de particules d'origine hydrothermale. Ces dernières confèrent au sédiment sa couleur rouge-orangée qui s'exprime sous forme de taches ou halos plus ou moins diffus.

Le site Fati Ufu se situe également dans une zone fortement tectonisée et recoupée par de nombreuses failles ENE-WSW. A la différence du dépôt AsterX, la continuité des minéralisations (observées sur plus de 200 mètres d'est en ouest) n'est pas encore établie puisqu'aucune plongée de détail n'a été réalisée. Toutefois, une zone sulfurée de plus de 80 mètres d'extension a été identifiée.

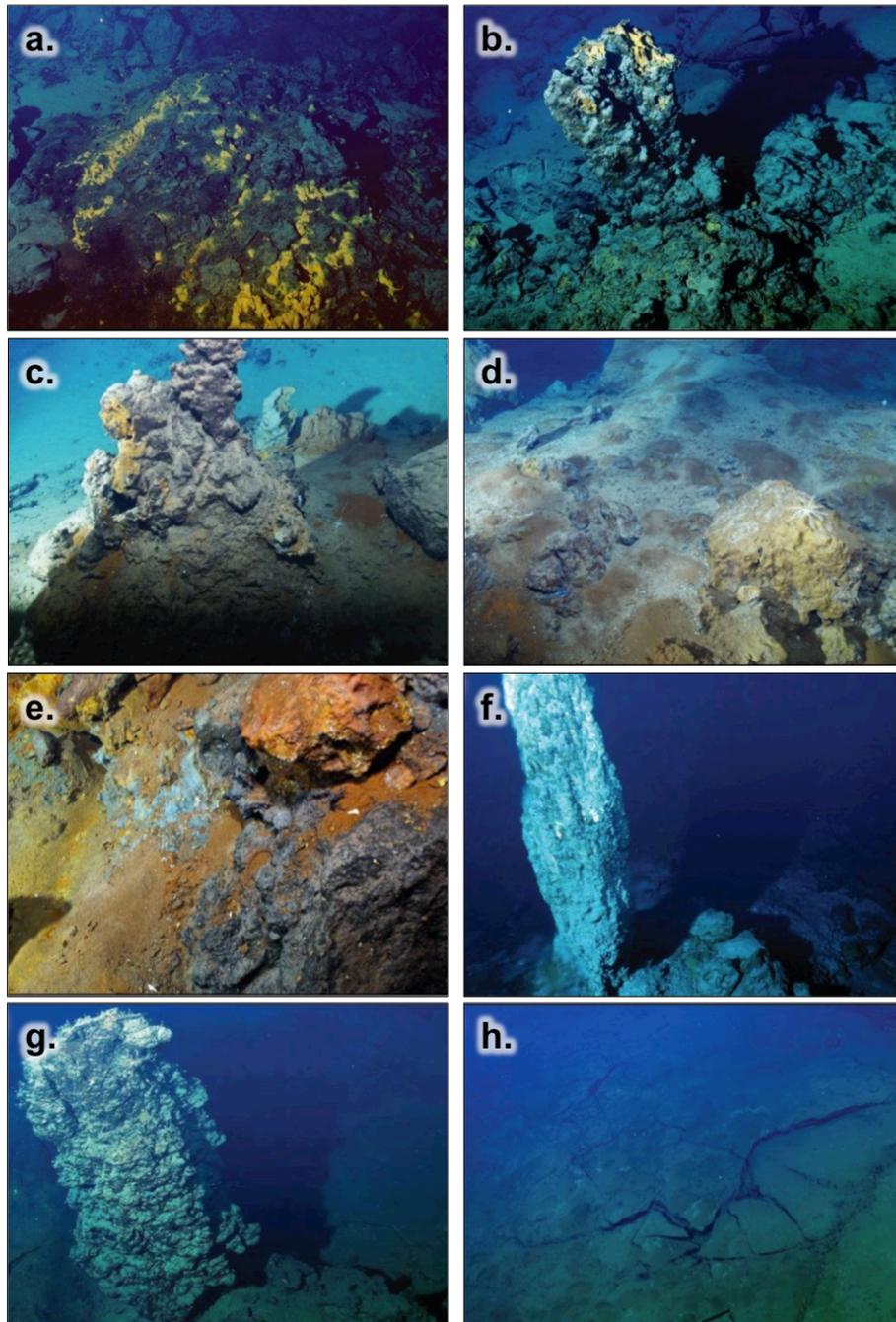


Figure 1.29 : Planche photographique illustrant les différents types et les différentes morphologies des dépôts hydrothermaux de taille inférieure à 100 m² (a. à d.) et illustrant les différentes morphologies observées sur le site AsterX (e. à h.). **a.** Talus composés de sulfures massifs ; les taches bleu-turquoise correspondent au minéral atacamite issu de l'altération de sulfures de cuivre. **b.** Cheminée active d'anhydrite surplombant un petit mont composé de sulfures massifs. **c.** Cheminée inactive composée de sulfures. **d.** Plaques de silice et barytine fragmentés et partiellement recouvertes par des sédiments hydrothermaux (bas de la photographie). **e.** Talus composé de sulfures massifs; les tâches bleu turquoise correspondent au minéral atacamite issu de l'altération de sulfures de cuivre. **f.** Cheminée active d'anhydrite surplombant un petit mont composé de sulfures massifs. **g.** cheminée inactive composée de sulfures. **h.** Plaques de silice et barytine fragmentées et partiellement recouvertes par des sédiments hydrothermaux (bas de la photographie).

Sur des critères de composition, cinq types de sulfures sont observés à Fatu Kapa (**Figure 1.30.a**, **Figure 1.30.b**). Les teneurs en éléments majeurs de ces cinq types ont été mesurées par XRF.

(1) Des sulfures riches en calcium (**Figure 1.30.a.2**) tels que $(Ca/[Ca+Ba+Si+Fe+Cu+Zn])*100 > 50$, dont la minéralogie est prédominée par l'anhydrite. Ces sulfures hydrothermaux représentent 8 % du total des sulfures échantillonnés sur le site. Ils sont récoltés sur les cheminées actives ou très récentes.

(2) Des sulfures riches en silicium et baryum (**Figure 1.30.a.3**) tels que $([Si+Ba]/[Ca+Ba+Si+Fe+Cu+Zn])*100 > 50$, dont la minéralogie est prédominée par l'association barytine-silice. Ces sulfures hydrothermaux représentent 37 % du total des sulfures échantillonnés sur le site.

(3) Des sulfures riches en fer (**Figure 1.30.a.4**, **Figure 1.30.a.5**) tels que $(Fe/[Fe+Zn+Cu])*100 > 65$, dont la minéralogie est prédominée par la pyrite et/ou la marcassite. Ces sulfures hydrothermaux représentent 17 % du total des sulfures échantillonnés sur le site.

(4) Des sulfures riches en zinc (**Figure 1.30.a.1**, **Figure 1.30.a.5**) tels que $(Zn/[Fe+Zn+Cu])*100 > 50$, dont la minéralogie est prédominée par la sphalérite et/ou la wurtzite. Ces sulfures hydrothermaux représentent 29 % du total des sulfures échantillonnés sur le site.

(5) Des sulfures riches en cuivre (**Figure 1.30.a.6**) tels que $(Cu/[Fe+Zn+Cu])*100 > 30$, dont la minéralogie est prédominée par la chalcoppyrite et parfois la bornite et/ou la chalcocite et/ou la covellite. Ces sulfures hydrothermaux représentent 9 % du total des sulfures échantillonnés sur le site.

Les minéralisations riches en barytine et silice sont les plus représentés à Fatu Kapa, devant les minéralisations riches en zinc et les minéralisations riches en fer.

	n	S	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb	Ba	SiO ₂	Mo
Sulfures de cuivre	8	38.6	-	32.7	21.4	0.4	0.1	0.5	9.3	278
Sulfures de zinc	25	31.2	1.1	12.3	3.4	33.3	0.8	2.0	14.8	276
Sulfures de fer	14	41.5	-	30.3	5.1	8.9	0.5	2.2	11.4	102
Sulfates de baryum et silice	31	17.6	0.1	8.3	0.6	4.3	1.2	23.7	32.2	228
Sulfates de calcium	7	26.5	23.9	2.9	1.7	4.7	0.4	0.5	1.0	19

Tableau 1.2 : Teneurs moyennes calculées pour chaque groupe de minéralisations du secteur Fatu Kapa. n : nombre d'analyses.

	n	Sr	As	Se	Co	Ni	Ag	Cd	Sb	Au
Sulfures de cuivre	8	147	304	386	222	-	24	11	15	1.8
Sulfures de zinc	25	746	529	61	21	57	231	1934	200	16.4
Sulfures de fer	14	851	1157	37	78	-	258	653	138	5.5
Sulfates de baryum et silice	31	1646	965	3	7	8	626	212	266	9.9
Sulfates de calcium	7	1962	41	10	8	-	33	271	41	1.8

Tableau 1.2 : Suite

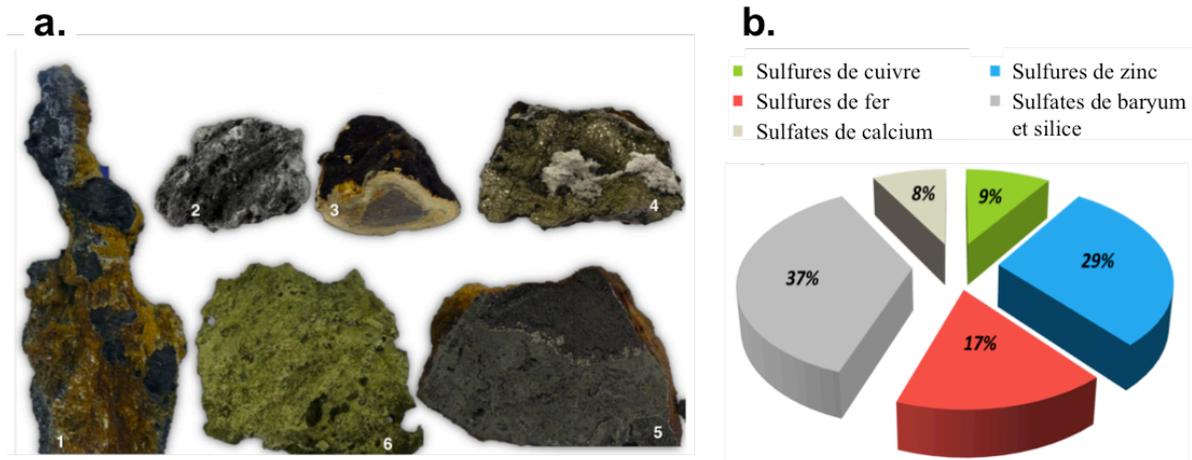


Figure 1.30 : Principaux types de minéralisations hydrothermales de la zone Fatu Kapa.

Les teneurs moyennes de chaque classe d'échantillons sont présentées dans le **Tableau 1.2**. Ces données soulignent le caractère enrichi des minéralisations du secteur de Fatu Kapa. En effet, même les échantillons dominés par les sulfures de fer ou ceux principalement composés de barytine et silice affichent des teneurs moyennes Cu + Zn + Pb supérieures à 6 pds.%. Le plomb présente d'ailleurs de fortes valeurs (jusqu'à 8.7 pds.%), tout comme l'arsenic (jusqu'à 6000 ppm) et le baryum (jusqu'à 52 pds.%). Cette signature géochimique particulière est généralement caractéristique des dépôts se développant en contexte d'arrière-arc hydratés (e.g. bassin de Manus, bassin de Lau). Parmi les autres éléments anomaux, nous pouvons citer le cadmium, le sélénium et l'antimoine. Le cadmium est corrélé avec le zinc, le sélénium avec le cuivre et, enfin, l'antimoine présente de fortes teneurs dans les minéralisations de basse température (i.e. Pb-Zn-Ba-Si).

Enfin, les teneurs en métaux rares comme l'or et argent sont relativement élevées avec des valeurs moyennes comprises entre 1.7 et 15.9 ppm pour l'or et 24 et 626 ppm pour l'argent.

1.6 INTERET DE LA ZONE FATU KAPA PAR RAPPORT A LA PROBLEMATIQUE POSEE

Les quatre systèmes magmatiques-hydrothermaux identifiés lors du cycle de campagnes FUTUNA sont tous situés dans la même région. Nous démontrerons dans le Chapitre 3 que les magmas de cette zone ne subissent pas l'influence des fluides issus de subduction, et peuvent donc être considérés comme des magmas d'arc mature.

Le **Tableau 1.3** présente une comparaison entre les secteurs des volcans de la zone sud Futuna, Tasi-Tulo, Kulo-Lasi et Fatu Kapa. Les roches magmatiques récoltées dans les régions des volcans sud et à Tasi-Tulo sont mafiques et présentent des variations limitées de composition. Ces roches ne sont pas associées à des enrichissements particuliers en métaux, ce qui peut s'expliquer à partir du modèle 2 du paragraphe 1.3. En effet, une saturation précoce en soufre typique de ces magmas de type MORB est associée à une probabilité faible d'exsolution des fluides magmatiques (i.e. les magmas sont mafiques). Les métaux peuvent donc être piégés dans ces sulfures qui ne sont pas remobilisés.

Les roches magmatiques récoltées à Kulo-Lasi sont généralement de composition mafique, mais certaines peuvent atteindre des compositions plus intermédiaires, jusqu'aux trachy-andésites. Les minéralisations ne sont pas spécifiquement enrichies en métaux rares, ce qui peut, comme pour Tasi-Tulo et les volcans sud-Futuna, s'expliquer en appliquant le modèle 2 du paragraphe 1.3.

Les roches magmatiques récoltées à Fatu Kapa présentent des compositions mafiques à felsiques, jusqu'aux trachy-dacites, ce qui couvre une gamme allant de 48 pds.% à 66 pds.% de SiO₂. La zone est particulièrement hydrothermalisée, et certaines de ces minéralisations présentent des enrichissements en métaux précieux (e.g. Au, Ag) qui présentent des similitudes avec les minéralisations d'arrière-arc immature. Pourtant, les magmas sont typiques d'un contexte d'arrière-arc mature. Cela entre donc en contradiction avec le modèle métallogénique 2 qui lie l'enrichissement en métaux rares des minéralisations des zones convergentes à la participation de fluides de subduction dans les manteaux sources des magmas. La zone de Fatu Kapa est donc particulièrement intéressante pour étudier la contribution en métaux des magmas d'arrière-arc aux minéralisations associées.

Enfin, de nombreuses laves récoltées présentent une bordure vitreuse, idéale pour l'étude des teneurs en métaux dans les roches magmatiques par approche *in-situ* (EPMA/LA-ICPMS) (e.g. Jenner *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2015; Keith *et al.*, 2018).

Ainsi la combinaison du contexte volcano-tectonique original, l'importance de l'activité volcanique et l'existence d'un vaste champ hydrothermal, nous ont conduit à focaliser une étude pétrologique et géochimique spécifique sur la zone de Fatu Kapa.

	Volcans centraux	Tasi-Tulo	Kulo-Lasi	Fatu Kapa
Amplitude de l'échantillonnage (roches magmatiques)	+	+	++	+++
Résolution de l'échantillonnage (roches magmatiques)	+	+	++	+++
Part des échantillons pour lesquels le verre peut être extrait	+	+	++	+++
Minéralisations enrichies en métaux	-	+	+	+++ (Cu, Au, Ag)

Tableau 1.3 : Comparaison de la pertinence des quatre ensembles volcaniques identifiés durant les campagnes FUTUNA par rapport à l'étude du comportement des métaux/éléments chalcophiles dans les magmas.

1.7 PLAN DE L'ETUDE

Nous avons fait le choix de subdiviser l'étude en trois axes. Afin de comprendre les principes de métallogénie à l'oeuvre dans les roches magmatiques de Fatu Kapa, il est nécessaire de contraindre les processus de genèse de ce système).

Axe 1 : Origine et évolution des roches magmatiques de Fatu Kapa

L'objectif de cet axe est de réaliser l'étude pétro-géochimique des roches magmatiques de Fatu Kapa pour répondre précisément aux questions suivantes :

(1) Quelle est l'origine de la source mantellique des magmas de Fatu Kapa ?

(2) Quels sont les processus d'évolution subis par les magmas de Fatu Kapa (e.g. différenciation, contamination, mélange) ?

Les éléments majeurs et traces ont été mesurés sur 33 échantillons et sur plus de 300 minéraux silicatés (éléments majeurs uniquement). Les analyses effectuées par S. Labanieh dans le cadre d'un séjour post-doctoral avant la thèse, c'est-à-dire l'analyse sur roche totale en chimie humide des mêmes éléments ainsi que l'analyse de la composition isotopique (Sr, Nd, Hf, Pb) sur roche totale des roches magmatiques de Fatu Kapa, ont été utilisées dans cette partie (Labanieh *et al.*, 2011).

Concernant l'origine du système magmatique de Fatu Kapa, cette étude a permis de confirmer que la zone, bien que située géodynamiquement en contexte d'arrière-arc, ne subit pas l'influence des fluides liés à la subduction. L'évolution des roches magmatiques de Fatu Kapa est établie à partir de modélisations qui ont pour entrée les compositions moyennes mesurées pour les roches et les compositions mesurées pour les silicates. Ces modélisations ont démontré que le système magmatique de Fatu Kapa évolue d'abord en système fermé, puis est progressivement contaminé par des laves issues de la fusion partielle de l'encaissant altéré par l'eau de mer et les circulations hydrothermales.

Cette étude a conduit à rédiger un papier scientifique soumis à la revue « Journal of Petrology ». Le manuscrit est présenté dans le Chapitre 3.

Axe 2 : Comportement des métaux dans les magmas de Fatu Kapa

L'objectif de cette étude est de mettre en relation les événements magmatiques décrits dans l'Axe 1 avec l'évolution du budget en métaux des magmas.

Les métaux ont été mesurés sur 34 échantillons en approche ponctuelle dans le cadre de la thèse et sur 20 échantillons en chimie humide « roche totale » par un prestataire (GeoLab, Ontario, Canada). Les rapports des ions ferriques par rapport à la somme des ions de fer ont été mesurés sur le verre magmatique dans le cadre d'une coopération avec l'université de Nantes.

Les données acquises montrent que les magmas sont réduits, ce qui est en accord avec les résultats déduits de l'étude 1, et que les teneurs en métaux comme le cuivre et l'or diminuent durant la différenciation des magmas. Ainsi, du fait de la prédominance des ions sulfures (insolubles) sur les ions sulfates (solubles), des sulfures magmatiques précipitent et extraient certains métaux du magma. Les métaux, qui présentent une forte affinité pour le soufre, suivent cet élément ce qui explique la diminution de leur teneur dans le liquide magmatique.

Une partie des résultats a été présentée à l'occasion du congrès international Goldschmidt en aout 2019. Cet axe est présenté dans le Chapitre 4. Il fera l'objet d'une publication.

Axe 3 : Evolution de la composition et de la texture des sulfures magmatiques de Fatu Kapa

Le piégeage des métaux dans les sulfures constitue un stade crucial de la métallogénie des systèmes épithermaux et hydrothermaux. Deux cas de figure sont encore activement discutés : (1) les sulfures sont plus denses que le magma et coulent, empêchant le système magmatique de fournir des métaux aux minéralisations de sub-surface et (2) les sulfures, assemblés à un autre composant de faible densité, flottent au-dessus du magma. Ils peuvent ainsi fournir, suite à leur altération par le système hydrothermal, les métaux aux minéralisations.

A Fatu Kapa, plus de 250 sulfures ont été identifiées au microscope électronique à balayage, caractérisés pour leur texture et étudiées à la microsonde électronique pour leur composition. Nombre d'entre eux sont accolés à une vacuole de gaz dont la faible densité permettrait aux sulfures de remonter pour être mobilisés dans le champ d'influence des fluides hydrothermaux. Les sulfures des laves les plus différenciées, qui résultent d'un mélange entre le magma primaire et le magma issu de la fusion de l'encaissant altéré, présentent un fort enrichissement en Cu. Ces interprétations permettent de discuter l'enrichissement en métaux observé dans les minéralisations de sub-surface malgré la présence de laves réductrices.

Les résultats de cette étude sont l'objet du Chapitre 5. Ces résultats feront également l'objet d'une publication.

CHAPITRE 2 - MATERIEL ET METHODES

2.1 INTRODUCTION SUR LES PROCESSUS ANALYTIQUES

Pour l'étude des laves de Fatu-Kapa, la thèse s'articule autour de trois axes : (i) Compréhension des processus pétro-géochimiques dans les magmas, (ii) Evolution de la teneur en métaux dans les laves et (iii) Evolution de la texture et de la composition en métaux des billes de sulfure magmatique. La réalisation de ces trois axes implique l'utilisation d'une grande diversité de protocoles analytiques. Les processus pétro-géochimiques peuvent être discutés à partir de la composition moyenne des laves en éléments majeurs, en éléments traces lithophiles, par les rapports isotopiques et par la composition en éléments majeurs des silicates qui cristallisent au solidus du magma. Les protocoles utilisés doivent conduire à des résultats suffisamment précis pour proposer un modèle quantitatif de l'évolution des laves de Fatu-Kapa. Le second axe demande de pouvoir estimer la composition moyenne en éléments traces chalcophiles et sidérophiles, mais également de disposer d'un indicateur de l'état d'oxydo-réduction des laves puisque la teneur saturante en soufre dépendant de ce paramètre (Jugo *et al.*, 2009). Enfin, l'axe 3 qui concerne l'étude des billes de sulfure demande d'établir un protocole permettant leur identification systématique dans les laves, puis l'estimation de leur composition en éléments majeurs (S, Fe, Cu, Ni).

2.1.1 Données géochimiques antérieures à cette étude et méthodes d'analyses

Les laves sont échantillonnées par dragues ou par plongées Nautile, cette-dernière approche permettant de caractériser la structure associée à la roche prélevée. Après une drague, les roches sont sélectionnées à bord dans l'objectif d'avoir un échantillon de chaque faciès identifié sur des critères macroscopiques. Des analyses grossières de la composition des roches magmatiques en éléments majeurs sont réalisées à bord par spectrométrie de fluorescence X (XRF), et de la proportion des phases minérales présentes par diffraction des rayons X (XRD). L'échantillon est broyé, nettoyé, mis à fondre et la perle formée est analysée au XRF ou à l'XRD. Les données acquises sont ajoutées à la banque de données de la mission, avec la description macroscopique des échantillons. Cette base de données constitue un guide pour sélectionner les échantillons lors des études plus approfondies à terre.

Une première étude sur la zone Futuna, effectuée par Shasa Labanieh dans le cadre d'un séjour post-doctoral, avait pour objectifs de caractériser les lignées magmatiques, les processus pétrogénétiques et la source des laves (Labanieh *et al.*, 2011). Cette étude couvrait l'ensemble des roches magmatiques de la ZEE de Wallis et Futuna.

Dans cette première étude, l'approche privilégiée était l'analyse roche totale, réalisée sur les poudres représentatives des roches magmatiques ou sur les verres magmatiques mis en solution.

Les roches magmatiques ont pour cette étude été caractérisées pour leurs teneurs en éléments majeurs par analyse roche totale au XRF à terre afin d'obtenir des mesures plus précises qu'en mer.

Pour connaître les teneurs en éléments traces ou sa composition isotopique, le support (roche totale magmatique ou verre magmatique) doit être mis en solution. Le support est réduit en poudre et nettoyé. L'analyse des verres magmatiques nécessite un contrôle supplémentaire à la loupe binoculaire pour éliminer les alicots qui présentent des traces d'oxydation. La poudre est ensuite dissoute en suivant le protocole décrit par Chauvel *et al.* (2011), c'est à dire par attaque acide dans 2.5 % HNO₃ avec des traces de HF. La solution est neutralisée lorsque la digestion est totale.

L'échantillon mis en solution est analysé pour son contenu en éléments traces lithophiles par ICPMS (roche totale ou verre pour quelques analyses complémentaires). Les éléments traces mesurés sont les éléments traces lithophiles, c'est-à-dire : Li, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, Pb, Th, U.

L'échantillon mis en solution est analysé pour sa composition isotopique en Sr et en Nd au TIMS et pour sa composition isotopique en Hf et en Pb au MC-ICPMS.

Les données acquises avant la thèse sont résumées dans la **Figure 2.1** où elles apparaissent en gris. Dans ce Chapitre, le jeu de données acquis dans le cadre de l'étude réalisée par Labanieh *et al.* (2011) est appelé jeu "PSO".

2.1.2 Données géochimiques acquises au cours de ce travail et méthodes d'analyses choisies

Les études antérieures sur les laves de Wallis et Futuna, couplées à l'identification de nombreux champs hydrothermaux ont permis de sélectionner la zone de Fatu-Kapa pour cette étude. Pour répondre aux questions posées pour la thèse, nous avons complété ces analyses par la mesure des concentrations en éléments chalcophiles et sidérophiles (Co, Ni, Cu, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Au) des laves, l'objectif étant de discuter le comportement global des éléments chalcophiles et sidérophiles dans les processus magmatiques.

Deux approches analytiques différentes ont été déployées pour l'étude des roches de Fatu-Kapa : l'analyse roche totale et l'analyse *in-situ* (ou analyse ponctuelle).

L'analyse roche totale consiste à concasser, puis dissoudre l'échantillon d'intérêt par attaque chimique. La solution est ensuite analysée. L'approche *in-situ* consiste à analyser ponctuellement le verre ou les minéraux à l'échelle micrométrique. L'avantage de l'approche *in-situ* est qu'elle nécessite moins de préparation, notamment pour l'analyse des éléments chalcophiles (e.g. Wang et Becker, 2014), qu'elle permet d'éviter les problèmes de dissolution incomplète de certaines phases (e.g. rutile, zircon) et qu'elle permet, pour l'estimation de la composition moyenne de la roche, de s'affranchir de la présence éventuelle de cumulats ce qui confère une plus grande justesse aux résultats par rapport à l'approche roche totale.

L'analyse *in-situ* des verres volcaniques est adaptée à l'étude des roches magmatiques de Fatu-Kapa car : (i) de nombreux verres basaltiques ont été prélevés lors des missions Futuna, (ii) les laves trachy-dacitiques présentent une texture sub-vitreuse, (iii) les résultats obtenus peuvent être directement comparés aux travaux similaires réalisés sur les bassins de Manus et de Lau (Jenner *et al.* 2010, 2012b, 2015 ; Park *et al.*, 2015). Cependant, l'approche *roche totale* est importante car elle est encore aujourd'hui (2020) plus précise que l'approche *in-situ*, et toutes les roches magmatiques de Fatu-Kapa ne présentent pas de verre magmatique en quantité suffisante pour être extrait pour analyse *in-situ*. Enfin, certains éléments traces tels que les PGE présentent des limites de détection en analyse *roche totale* inférieures à celles obtenues en approche *in-situ*.

Dans le cadre de la thèse les analyses par approche *in-situ* ont été réalisées. Elles consistent à établir la teneur en éléments majeurs et volatils (S, Cl, P) des verres, des silicates et des billes de sulfure magmatique (EPMA) et à établir les teneurs en éléments traces lithophiles et chalcophiles dans les verres (LA-ICPMS). La mesure du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ par titration colorimétrique inverse sur verres a également été effectuée, en collaboration avec A. Bézos et C. Guivel au laboratoire de planétologie et de géochimie de Nantes. La **Figure 2.1** synthétise les différents processus analytiques effectués. Les étapes réalisées dans le cadre de la thèse sont indiquées en noir.

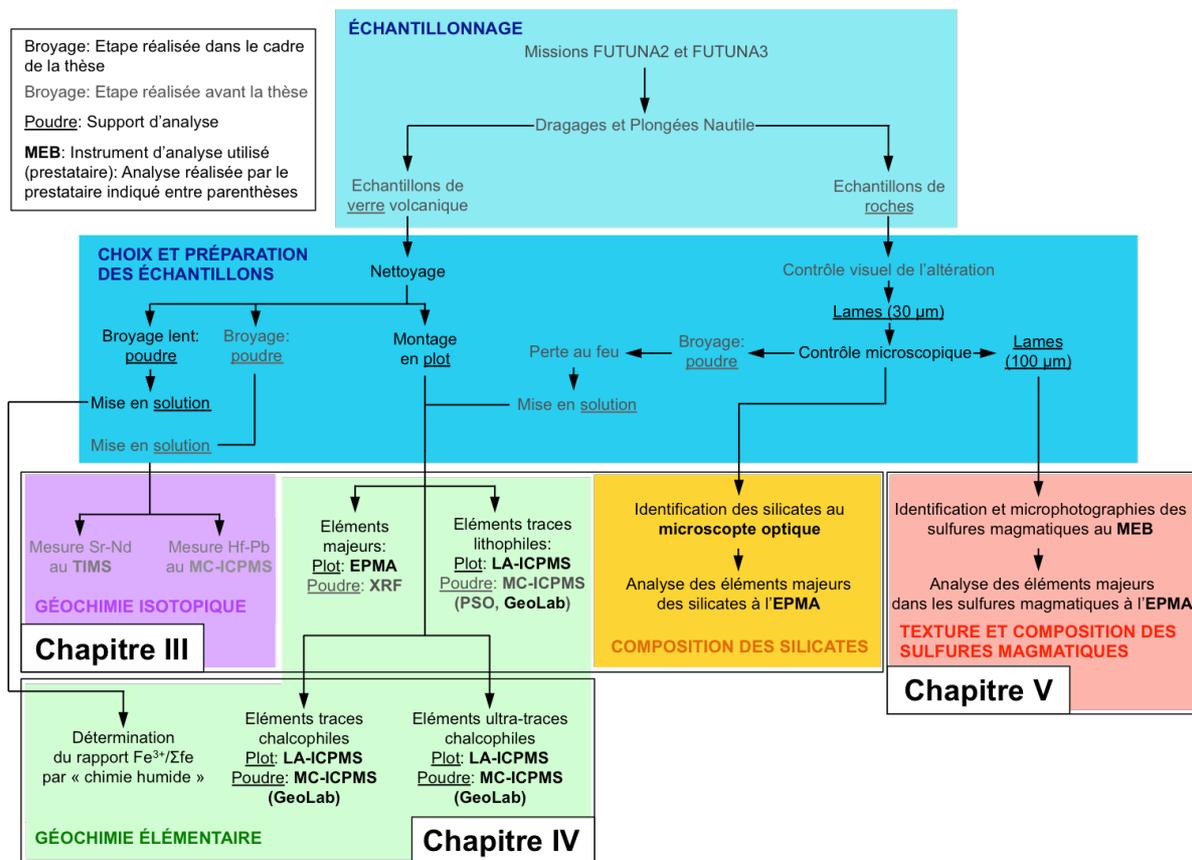


Figure 2.1 : Résumé des techniques analytiques utilisées dans le cadre de l'étude des roches magmatiques de Fatu-Kapa. Les techniques encadrées sont celles utilisées durant le doctorat. Le prestataire référencé par l'appellation "Canada" est l'entreprise GeoLab basée en Ontario. La longueur indiquée entre parenthèse correspond à l'épaisseur des lames préparées.

2.2 PRESENTATION DES ECHANTILLONS ET DES PREPARATIONS REALISEES

La majorité des roches étudiées ont été sélectionnées, à bord, lors des missions FUTUNA2 (2011) et FUTUNA3 (2012). Toutefois, des échantillons complémentaires ont été sélectionnés au cours de cette étude pour permettre de couvrir la majeure partie de la gamme d'évolution des laves de Fatu-Kapa.

2.2.1 Les verres volcaniques

Le verre magmatique, résultat du phénomène de trempe d'une lave, est considéré comme le support d'analyse idéal pour estimer la composition moyenne d'un liquide magmatique (**Figure 2.2.a, Figure 2.2.b**). Dans le secteur de Fatu-Kapa, trente-trois verres volcaniques ont pu être séparés et préparés en vue d'analyses ponctuelles (e.g. vingt-quatre de ces plots de verre sont présentés sur la **Figure 2.2.c**).

Le verre magmatique est extrait de la roche au marteau et au burin sous forme d'esquilles qui sont moulées dans une résine pour analyse *in-situ*.

Les verres sont également utilisés en chimie humide pour la mesure des isotopes du strontium, du néodyme, de l'hafnium et du plomb et pour l'analyse du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$.

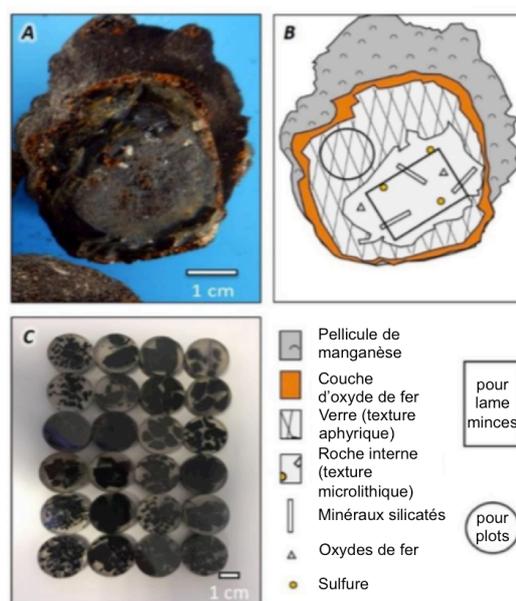


Figure 2.2 : Présentation du support analytique pour l'analyse du verre magmatique, des laves vitreuses et la confection de lames minces. **a.** Un basalte typique de l'étude. **b.** Interprétation du basalte a. ; le verre qui englobe la roche est utilisé pour l'approche *in-situ* et la roche interne pour la confection de lames minces de 30 et 100 micromètres d'épaisseur. **c.** Plots de verre magmatique monté dans la résine et polis.

2.2.2 Les laves vitreuses

Les roches les plus différenciées présentent une texture vitreuse au cœur qui n'est pas héritée du refroidissement rapide en sub-surface mais plutôt due à des conditions chimiques pré-éruptives défavorables à la nucléation. Si ces échantillons les plus différenciés (trachydacites, $\text{SiO}_2 > 60$ pds.% et $\text{MgO} < 2$ %) apparaissent vitreux à l'échelle macroscopique (**Figure 2.3.a**), ils présentent à l'échelle microscopique des textures complexes (e.g. de dévitrification) (**Figure 2.3.b**). L'analyse BSE révèle que des structures effilées larges de quelques micromètres ont une composition chimique différente du verre et imposent un diamètre d'analyse minimal à partir duquel la matrice peut être considérée homogène. De plus, des observations au microscope en lumière réfléchie ont montré qu'il pouvait exister des minéraux - souvent des oxydes et des sulfures - dans le verre. La présence de nombreux oxydes de fer peut constituer un problème lors de l'estimation du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$. Ces oxydes étant difficiles à séparer du verre, ils peuvent conduire à une surestimation de la valeur du rapport mesuré.

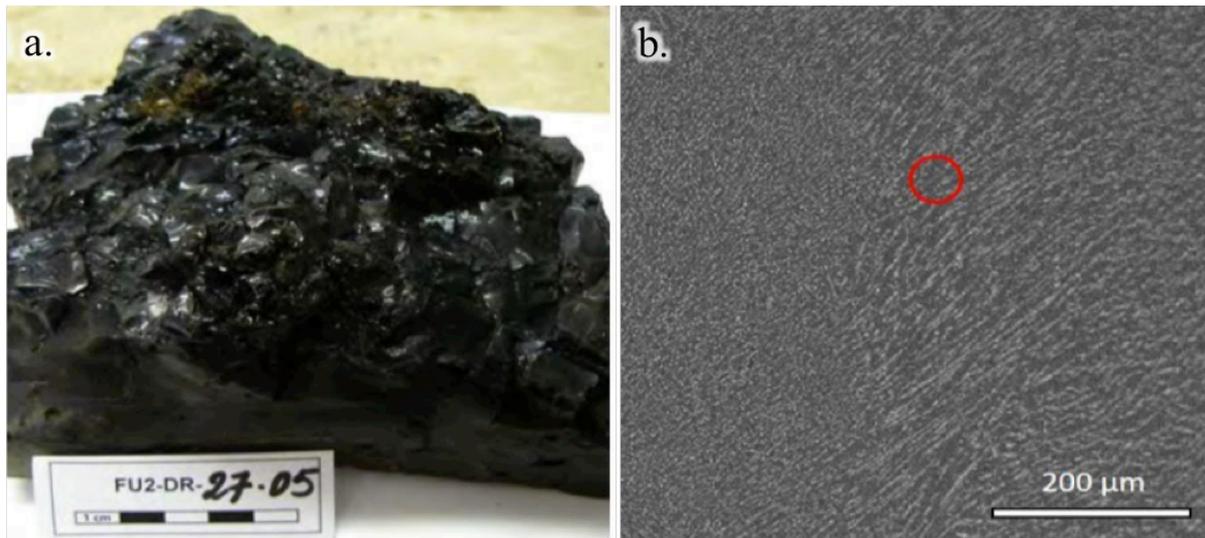


Figure 2.3 : Exemple d'hétérogénéité micro-texturale dans une roche andésitique, l'échantillon FU2-DR27-05 (MgO = 2,0 %). **a.** Photo macroscopique de la roche FU2-DR27-05. **b.** Verre extrait de cet échantillon observé au microscope électronique à balayage. Le verre présente des textures d'exsolution micrométriques réparties de façon hétérogène. Le cercle rouge représente la taille du faisceau incident des programmes P₁, P₂ et P₃ à la microsonde électronique.

2.2.3 Autres préparations

Lames de roche

Le magma non trempé et semi-isolé de l'eau de mer par la bordure vitreuse présente une texture plus microlithique qu'elle du fait d'un refroidissement plus lent. C'est de la partie interne de la roche que sont réalisées les lames servant de support à l'analyse *in-situ* des phases (silicates et sulfures, **Figure 2.2.b**). Deux types de lame ont été fabriqués dans le cadre de la thèse : (i) des lames fines de 30 micromètres d'épaisseur pour l'identification au microscope optique ainsi que pour la mesure de la composition en éléments majeurs des différentes phases de la roche à la microsonde électronique et (ii) des lames épaisses de 100 micromètres d'épaisseur ou plus pour ablation laser des silicates au LA-ICPMS et des sulfures (non présentés dans cette étude). Un jeu de données de trente-deux lames minces était disponible pour la thèse, réalisé après les missions Futuna, et trois supplémentaires ont été fabriquées dans le cadre de cette thèse. Treize lames épaisses ont été réalisées.

Identification des sulfures au MEB

Les phases sulfurées dans les roches magmatiques, d'une taille généralement inférieure à 20 μm , sont difficiles à localiser. Un protocole de détection par cartographie des lames minces a été réalisé au microscope électronique à balayage (MEB). Il est basé sur le fait que sur une image électronique, la "brillance" des sulfures est supérieure à celle des autres phases présentes dans la roche. Ainsi, en ne recherchant que les phases dont la brillance est supérieure à celle des oxydes de fer, seuls les sulfures sont répertoriés. Cette méthode, rapide (deux heures environ pour une lame), permet de s'assurer qu'il y a (ou non) des sulfures dans la roche et de les retrouver facilement pour analyse chimique.

Utilisation de poudres de roche préparées avant la thèse

Les poudres de roches qui avaient été broyées avant la thèse pour analyse des éléments majeurs et traces lithophiles ont été envoyées au prestataire GeoLab (Ontario) pour analyse des éléments traces lithophiles et chalcophiles, incluant les PGE. La mesure des éléments traces lithophiles est effectuée pour vérifier la reproductibilité des mesures similaires effectuées avant la thèse. Vingt poudres ont été sélectionnées en essayant d'être le plus représentatif possible des gammes de variation chimique des laves.

2.3 MESURE DE LA CONCENTRATION EN ELEMENTS MAJEURS ET MINEURS DES ROCHES MAGMATIQUES

2.3.1 Analyse ponctuelle des éléments majeurs et mineurs à la microsonde électronique de Castaing (EPMA)

Principe de mesure et caractéristiques des programmes d'analyse choisis

La microsonde électronique de Castaing, connue sous le nom anglais de Electron Probe Micro Analyzer (EPMA), est un appareil d'analyse *in-situ* non destructif permettant de détecter tous les éléments à partir du Be dans un volume de l'ordre du micromètre cube. La sensibilité de cette technique ponctuelle dépend des conditions d'analyse. Elle est généralement supérieure à 1000 ppm en routine. Elle est donc adaptée à l'étude des éléments majeurs et de certains éléments mineurs. La technique d'analyse s'appuie sur la mesure de l'intensité du rayonnement X émis par un élément donné après excitation par un faisceau d'électron, dont la signature spectrale est caractéristique de l'élément émetteur. La microsonde électronique est constituée d'un canon à électrons, d'une colonne électronique destinée à modifier le diamètre et l'intensité du faisceau au niveau de l'échantillon et de détecteurs pour le rayonnement X, les électrons et les photons visibles (**Figure 2.4.a**). Des standards sont mesurés avant chaque mesure sur l'échantillon et permettent de convertir l'intensité du rayonnement X caractéristique de chaque élément en teneur et d'établir une limite de quantification. Un détecteur d'électrons secondaires a été ajouté à la microsonde d'Ifremer (mode BSE).

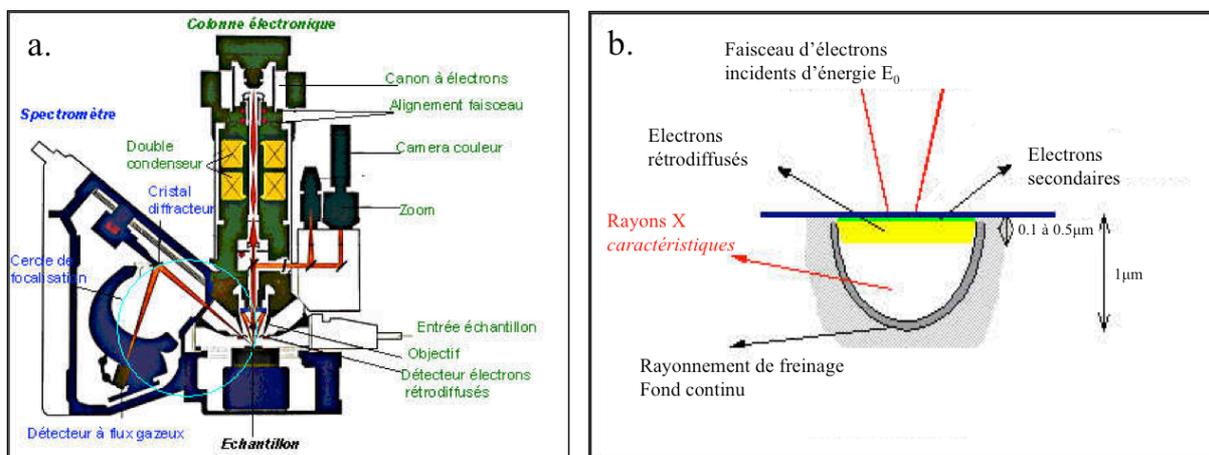


Figure 2.4 : Principe de fonctionnement de la sonde électronique. **a.** Schéma d'une microsonde électronique WDS. **b.** Schéma du volume d'interaction induit par le faisceau incident. Source : Géosciences Montpellier. <http://www.gm.univ-montp2.fr/spip.php?article111>.

Le volume excité a la forme d'une poire (**Figure 2.4.b**) dont la profondeur et le rayon dépendent de la nature de la matrice analysée et sont inversement proportionnels à l'intensité et au diamètre du faisceau incident. Les valeurs choisies pour ces deux paramètres résultent donc d'un compromis entre des grandeurs suffisamment élevées pour garantir l'homogénéité de la matrice et la détection des éléments considérés, mais suffisamment basses pour garantir l'unicité de la matrice analysée dans le volume d'interaction, à tension constante. Les programmes P₁ (éléments majeurs), P₂ (P, Cl) et P₃ (S) ont été définis pour la mesure du verre magmatique et les programmes P₄ (éléments majeurs) pour la mesure des silicates et P₅ (S, Fe, Cu, Ni, Co, Zn, As) pour la mesure des sulfures (**Tableau 2.1**).

Programme d'analyse	Matériel (phase)	Éléments mesurés (temps de comptage en s)	Diamètre (μm)	Intensité (nA)	Tension (kV)
P ₁	Plot (verre)	Na(10), Mg(10), Si(10), Al(10), K(10), Ca(10), Ti(10), Fe(10), P(10)	50	20	15
P ₂	Plot (verre)	P(20), Cl (20)	50	50	15
P ₃	Plot (verre)	S (2*30)	50	50	15
P ₄	Lame (Silicate)	Na(10), Mg(10), Si(10), Al(10), K(10), Ca(10), Fe(10), Ti(10), Mn(10), P(10), Cr(10)	1	10	15
P ₅	Lame (Sulfure)	Si(10), S(10), Fe(10), Cu(20), Ni(20), Co(30), Zn(10), As(60)	1	10	15

Tableau 2.1 : Caractéristiques des programmes de mesure des éléments majeurs et mineurs à la microsonde électronique sur le verre magmatique, les silicates et les sulfures. Les éléments sont analysés en utilisant un seul spectromètre, à l'exception du soufre dans les verres qui est mesuré par deux spectromètres afin d'abaisser sa teneur limite de quantification.

Pour l'analyse du verre le faisceau incident a été paramétré à un diamètre de 50 μm . La rareté des hétérogénéités dans les verres permet de s'affranchir du problème du volume d'interaction pour maximiser l'intensité du faisceau et donc les limites de détection. L'intensité a été choisie à 20 nA pour P₁ et à 50 nA pour P₂ et P₃, du fait de limites de détection plus basses pour les éléments analysés par ces deux derniers programmes. Tous les éléments ont été analysés en utilisant un seul spectromètre, à l'exception du soufre qui a été analysé par deux spectromètres pour diminuer sa limite de quantification. Le temps de comptage du pic est de 10 s pour les éléments majeurs mesurés par le programme P₁, de 20 s pour les éléments volatils mesurés par le programme P₂ et de deux fois 30 s pour le soufre

mesuré par le programme P₃. Le même temps que celui appliqué à la mesure du pic de chaque élément est utilisé pour mesurer le bruit de fond. La mesure sur verre est effectuée entre 4 et 6 fois pour chaque échantillon en maximisant le nombre d'esquilles analysées par plot.

La taille des silicates analysés par le programme P₄ varie de plusieurs centaines de micromètres (phénocristaux) (**Figure 2.5.a**) à moins de 10 µm (microlithes). Afin de minimiser la possibilité d'interaction avec le verre lors de l'analyse des cristaux le faisceau est focalisé à 1 µm de diamètre et est paramétré à une intensité de 10 nA. Le temps de comptage du pic est de 10 s pour les éléments majeurs mesurés par le programme P₄. Le même temps est appliqué pour la mesure du bruit de fond. Lorsque plusieurs points de mesure sont effectués sur un même phénocristal, la valeur retenue est la moyenne de l'ensemble des points. Un scan en mode rétrodiffusé est fait avant chaque mesure pour s'assurer que la surface analysée ne contienne pas de microfissures.

L'analyse des sulfures est compliquée par leur petite taille, souvent inférieure à 10 µm de diamètre (**Figure 2.5.b**). Afin de limiter le volume d'interaction, le diamètre et l'intensité choisis pour le programme P₅ sont également de 1 µm et 10 nA respectivement. Du fait de la forme sphérique des billes de sulfure, du verre risque cependant d'être mesuré. Pour s'assurer que ce ne soit pas le cas, la teneur en silice, un élément supposé absent des billes de sulfure, est utilisée comme indicateur de contamination par le verre. Les temps de comptage sont de 10 s pour la silice, le soufre, le fer et le zinc, de 20 s pour le cuivre et le nickel, de 30 s pour le cobalt et de 60 s pour l'arsenic. Les mêmes temps de comptage pour chaque élément sont appliqués pour la mesure du bruit de fond. Les billes présentent une porosité primaire (**Figure 2.5.b**) qui oblige à réaliser un scan en mode rétrodiffusé préalablement à la mesure.

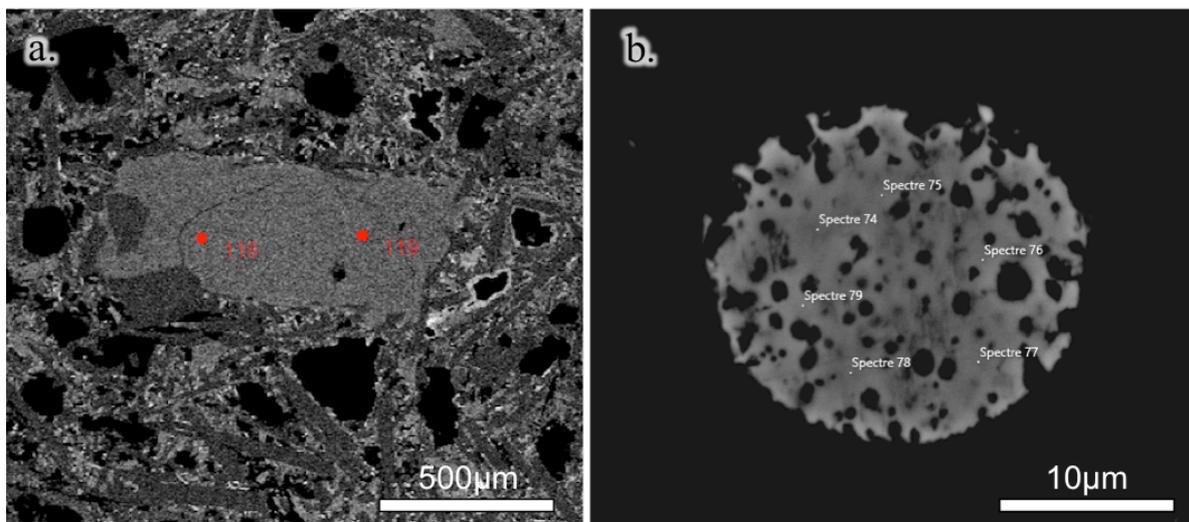


Figure 2.5 : Silicates (a.) et sulfure (b.) observés à la microsonde électronique (a.) et au microscope électronique à balayage (b.).

Validité de la mesure à l'EPMA du verre magmatique

L'erreur associée à la moyenne de l'échantillon, donnée à une précision de 2σ , est calculée en utilisant l'équation (1) donnée ci-dessous, où x_i est la valeur mesurée sur un point i , \bar{x} la valeur moyenne des i points analysés, et n le nombre de points i analysés.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (1)$$

La **Figure 2.6** présente l'évolution de l'erreur donnée à 2σ associée à la mesure des éléments par le programme P_1 (**Figure 2.6.a**) et les programmes P_2 et P_3 (**Figure 2.7.b**) en fonction du taux de silice mesuré dans les laves à la microsonde. Concernant le programme P_1 , les incertitudes associées aux éléments Si, Fe, Al, Ca ne montrent pas d'évolution avec la silice. Le Mg et le Ti semblent corrélés positivement à la silice avec une incertitude de l'ordre de 5 % dans les basaltes et de 10 % dans les roches les plus différenciées. L'incertitude associée à la mesure du K est plus élevée dans les roches basaltiques que dans les roches plus felsiques, car la teneur en K est trop proche de la limite de détection dans les basaltes. Enfin, l'incertitude liée au Na est globalement bonne à l'exception de quelques échantillons dont les fortes incertitudes peuvent s'expliquer par des pertes de Na lors de la mesure à la microsonde (Nielsen *et al.*, 1981 ; Morgan *et al.*, 1996). Concernant le programme P_2 , les incertitudes associées aux teneurs de P et de Cl mesurées sont élevées dans les basaltes, ce qui peut s'expliquer par une teneur proche de la limite de détection dans ces roches. L'incertitude

semble ensuite se stabiliser autour de 5 à 15 % et ne pas montrer de corrélation avec le taux de silice ce qui est également le cas du S mesuré par le programme P₃. Les éléments mesurés à la microsonde semblent donc homogènes à l'échelle du volume d'interaction stimulé par le faisceau électronique.

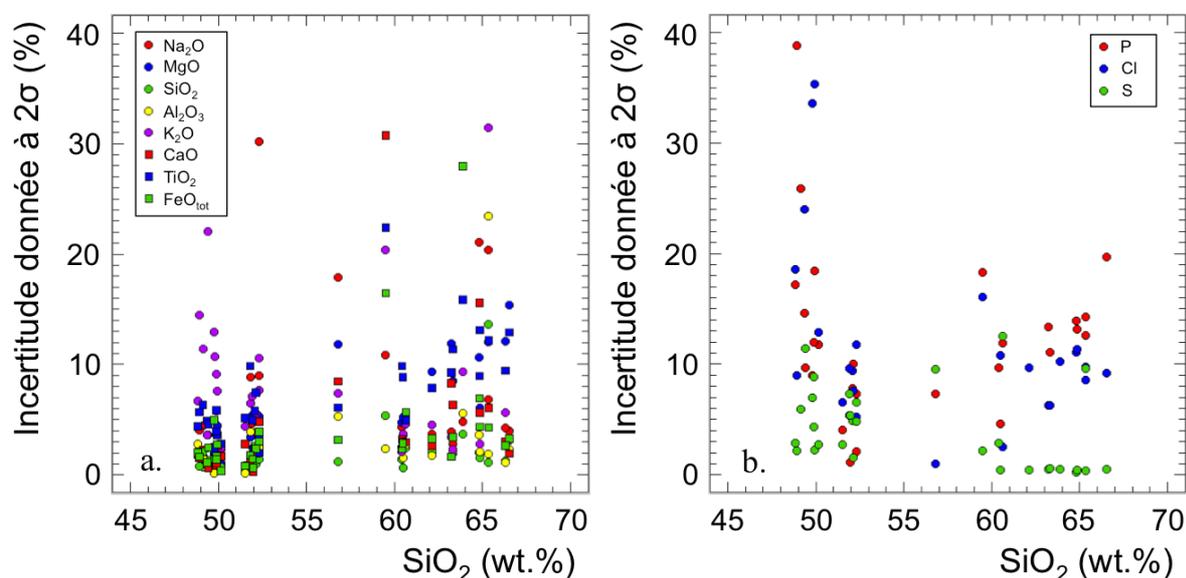


Figure 2.6 : Evolution de l'incertitude (donnée à 2σ) associée aux teneurs mesurées à la microsonde électronique en fonction de la teneur mesurée en silice. **a.** Eléments mesurés par le programme P₁. **b.** Eléments mesurés par les programmes P₂ et P₃.

2.3.2 Comparaison entre les teneurs en majeurs acquises à l'EPMA et celles acquises par XRF

La **Figure 2.7** présente les teneurs en éléments majeurs mesurées à la microsonde électronique dans les verres de Fatu-Kapa en fonction des teneurs en ces mêmes éléments dans les poudres par XRF. Les éléments Si, Ca, Ti, K présentent une excellente reproductibilité entre les deux méthodes d'analyse. L'échantillon dont la teneur en Mg est la plus élevée présente une teneur mesurée plus élevée en roche totale que dans les verres, ce qui s'explique par la présence de cumulats majoritairement composés d'olivine dans cet échantillon (FU3-DR03-03). Deux des échantillons du groupe le plus enrichi en Na en XRF présentent une valeur clairement inférieure en Na à la microsonde électronique, qui est attribuée à une volatilisation et à une perte de cet élément durant la mesure des échantillons correspondants. Les teneurs en Fe et en Al sont légèrement plus élevées en roche totale qu'en sonde électronique, bien que le rapport entre les deux mesures ne soit pas supérieur à 10 %.

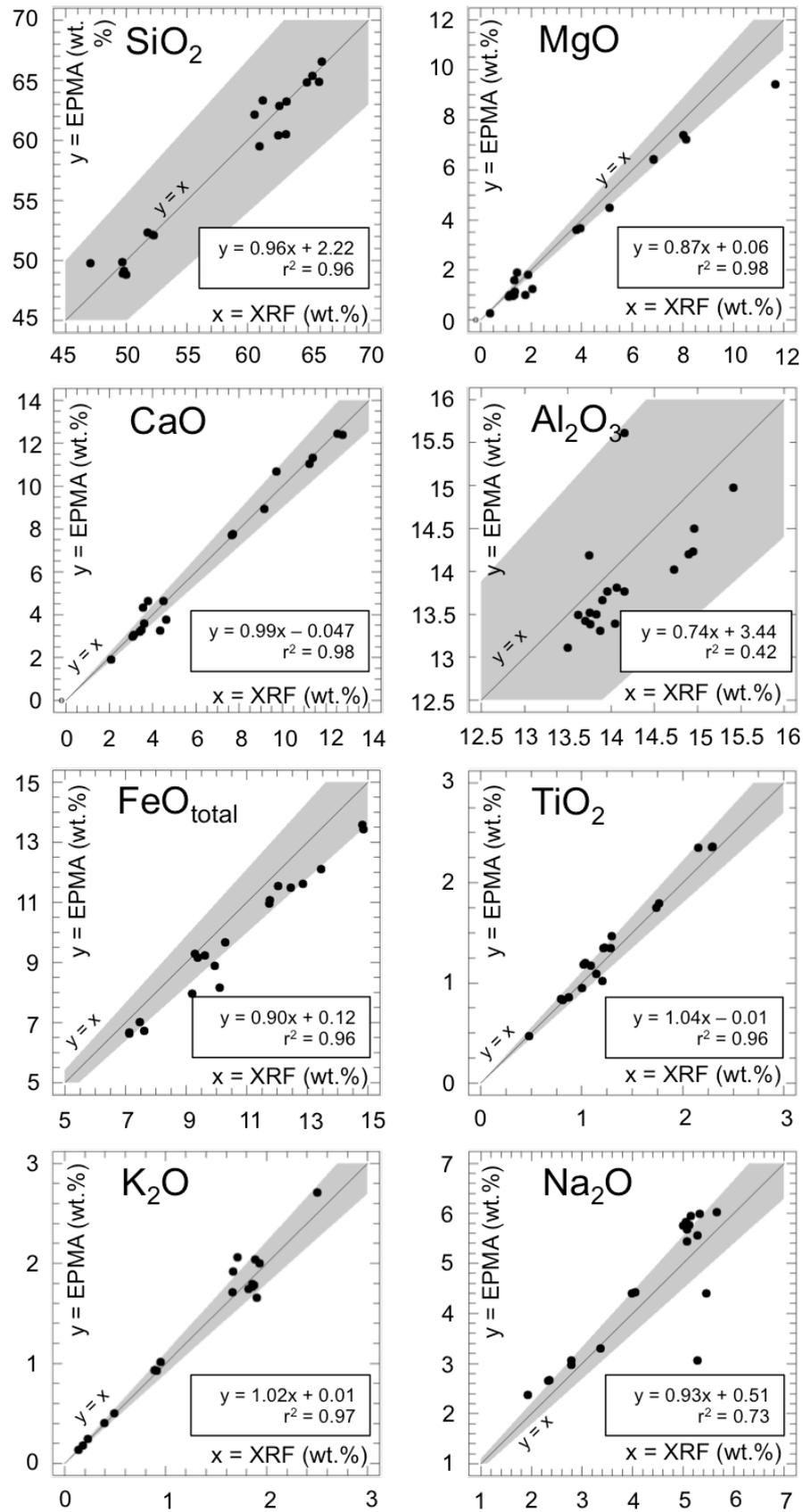


Figure 2.7 : Evolution des éléments majeurs mesurés à la microsonde électronique (EPMA) sur les verres magmatiques de Fatu-Kapa en fonction des mêmes échantillons mesurés en roche totale à l’XRF. L’équation présentée est la régression linéaire sur l’ensemble des points. L’enveloppe grise représente l’incertitude prise à 10 % associée à la droite d’équation $y = x$.

2.4 MESURE DE LA CONCENTRATION EN ELEMENTS TRACES A ULTRA-TRACES DANS LES ROCHES MAGMATIQUES

2.4.1 Analyse ponctuelle des éléments traces à ultra-traces au LA-ICPMS

Principe, traitement des données et obstacles à la mesure

Le « Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer » (LA-ICPMS, **Figure 2.8**) est une technique destructive à sensibilité élevée qui permet l'analyse ponctuelle des éléments traces (ppm/ppb) dans de nombreuses matrices géologiques. La surface de l'échantillon est ablatée par un laser (LA) sur une période de l'ordre de la nanoseconde générant un flux d'aérosols transportés par un gaz vecteur (He) vers un plasma d'Ar où ils sont couplés par induction, vaporisés et ionisés (ICP). Les ions sont introduits dans le spectromètre de masse (MS) où ils sont séparés selon leur rapport masse/charge et quantifiés par un détecteur. L'intensité du signal de chaque élément est convertie en concentration par mesure d'un standard de calibration dont la composition est connue. La souplesse de l'utilisation du LA-ICPMS, la rapidité de son application et son coût relativement faible ont généralisé son utilisation en sciences de la Terre depuis son invention il y a une trentaine d'années (Date & Gray, 1985; Sylvester & Jackson, 2016).

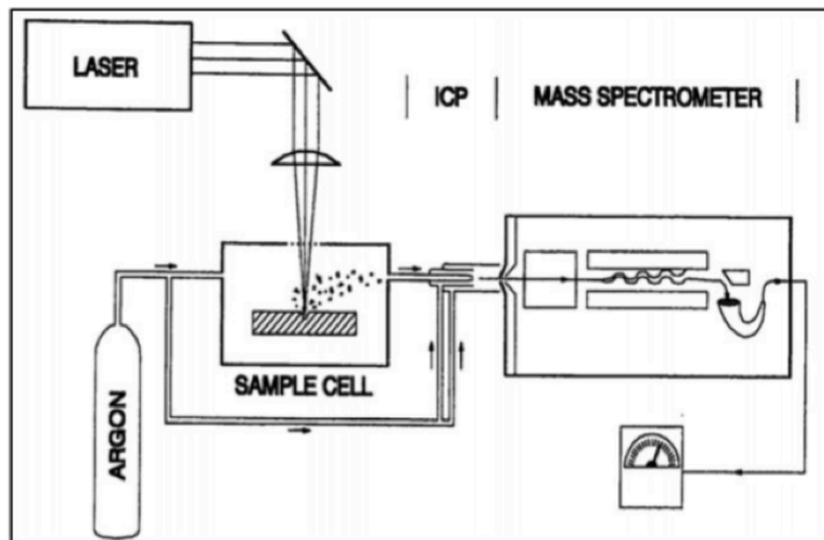


Figure 2.8 : Principe de fonctionnement du LA-ICP-MS (Fryer *et al.*, 1995).

Avant d'ablater la surface à analyser, le bruit de fond relatif à chaque élément est mesuré. Une fois le laser en fonctionnement les signaux augmentent brusquement puis diminuent progressivement (**Figure 2.9.a**) au fur et à mesure de l'approfondissement de

l'orifice. Lorsque le laser ablate une hétérogénéité (e.g. une phase minérale) sur un intervalle de temps donné le signal de tous les éléments analysés varie sur ce même intervalle. Cette partie du signal est supprimée des données. Le bruit de fond est soustrait de la partie conservée du signal (**Figure 2.9.b**) puis le fractionnement chimique est corrigé par normalisation au signal d'un élément qualifié de « standard interne » (**Figure 2.9.c**) et dont la teneur est préalablement mesurée à la microsonde électronique. Afin de convertir les intensités normalisées en concentration, l'analyse d'un standard de concentration connue pour l'ensemble des éléments analysés est effectuée. Une régression linéaire est réalisée pour chaque élément entre la valeur réelle certifiée du standard et la valeur mesurée. Le coefficient directeur est extrait de cette régression et multiplié par la moyenne des intensités normalisées conservées et par la valeur mesurée à la sonde électronique du standard interne afin d'obtenir la teneur en ppm de l'élément trace recherché. Les concentrations vraies associées aux standards sont extraites de la base de données GeoReM (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>) regroupant les teneurs certifiées par différents organismes de recherche indépendants.

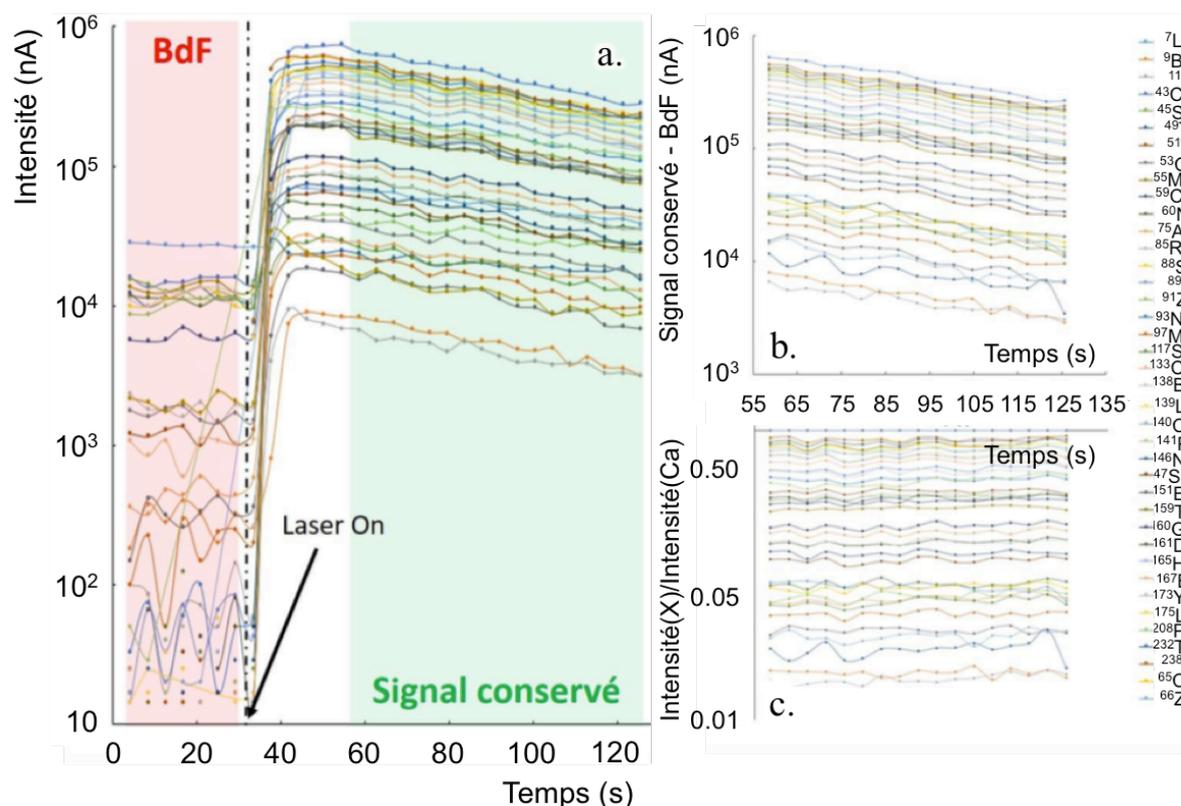


Figure 2.9 : Evolution temporelle des signaux bruts et traités du standard synthétique NIST-612 pour le programme de mesure P₁ des éléments trace au LA-ICP-MS. **a.** Signaux bruts. **b.** Partie conservée du signal dans a. soustraite du bruit de fond. **c.** Partie conservée du signal de a. soustraite du bruit de fond et normalisée au standard interne (⁴³Ca). BdF : bruit de fond. X : élément analysé.

La concentration de l'élément analysé dans l'échantillon ($C_{AN_{ECH}}$) est calculée comme le rapport entre le taux de comptage de l'élément analysé dans l'échantillon ($R_{AN_{ECH}}$) et la sensibilité normalisée (S) comme indiqué dans l'équation (1) ci-dessous :

$$C_{AN_{ECH}} = \frac{R_{AN_{ECH}}}{S} \quad (1)$$

où $C_{AN_{ECH}}$ est la concentration corrigée de l'élément analysé dans l'échantillon.

La sensibilité normalisée (S) est la sensibilité, déterminée sur un standard de calibration (CAL), corrigé du volume (masse) de l'échantillon ablaté. L'équation (2) pour calculer la sensibilité normalisée est indiquée ci-dessous :

$$S = \frac{R_{AN_{CAL}}}{C_{AN_{CAL}}} \left(\frac{R_{IS_{ECH}}}{R_{IS_{CAL}}} * \frac{C_{IS_{CAL}}}{C_{IS_{ECH}}} \right) \quad (2)$$

où $R_{AN_{CAL}}$ est le taux de comptage de l'élément analysé dans le matériel de calibration ; $C_{AN_{CAL}}$ est la concentration de l'élément analysé dans le matériel de calibration ; $R_{IS_{ECH}}$ est le taux de comptage du standard interne choisi pour calibration ; $R_{IS_{CAL}}$ est le taux de comptage du standard interne dans le matériel de calibration ; $C_{IS_{CAL}}$ est la concentration du standard interne dans le matériel de calibration ; et $C_{IS_{ECH}}$ est la concentration du standard interne dans l'échantillon.

Les analyses sont répétées entre six et huit fois par verre, en analysant le plus grand nombre d'esquilles différentes par plot. La concentration retenue est la moyenne des analyses effectuées sur le plot de verre.

Le calcul de l'erreur associée à la valeur est effectué en prenant la somme quadratique des erreurs associées à chaque étape du traitement de donnée. Cette erreur intègre ainsi : l'erreur sur l'analyse du standard externe par LA-ICPMS, l'erreur sur l'analyse du standard interne mesuré à l'EPMA (Ca), l'erreur sur la valeur vraie du standard externe (GeoREM), et l'erreur sur l'analyse de l'analyte par LA-ICPMS.

La limite de quantification est définie comme la valeur la plus basse mesurable pour un protocole donné, estimée à partir de la mesure d'un standard de composition connue. Concrètement, elle est arbitrairement définie comme l'intensité égale à 3σ du bruit de fond mesuré sur l'élément. La conversion en concentration minimale est faite en divisant la concentration certifiée par le signal nettoyé du bruit de fond. La limite de détection retenue est la moyenne des limites calculées sur l'ensemble des standards pour lesquels l'élément est correctement mesuré. L'erreur calculée prend en compte le nombre N de cycles retenus et le fait qu'une correction des blancs avec le laser en marche ne soit pas réalisée (i.e. ajout d'une erreur préventive égale à $\sqrt{2}$).

La justesse des teneurs évaluées dépend d'effets de matrice qui peuvent être de deux types : (1) les effets de matrice spectraux (ou isobariques) et (2) les effets de matrice non spectraux (ou fractionnement élémentaire) (Arevalo *et al.*, 2011; Regnery *et al.*, 2010; Anagnostou *et al.*, 2011).

Les effets de matrice spectraux (1) correspondent à un recouvrement du rapport masse-sur-charge entre l'isotope mesuré et une ou plusieurs espèces mono ou plurimoléculaires (e.g. $^{70}\text{Zn}^+$ et $^{70}\text{Ge}^+$ ou $^{54}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ et $^{70}\text{Ge}^+$). Il en résulte une surestimation de la teneur mesurée. Trois stratégies peuvent être déployées pour s'affranchir des interférences isobariques. Une première stratégie est de mesurer l'interférence puis de la corriger, soit à partir d'un standard de composition connue, soit à partir de phases dans lesquelles la teneur de l'élément d'intérêt est supposée nulle au regard de la teneur de l'élément interférent dans cette phase (e.g. Hu *et al.*, 2009; Jenner *et al.*, 2009; Jenner *et al.*, 2010). Une seconde stratégie est d'augmenter la résolution de masse de l'appareil en modifiant les paramètres d'analyse (e.g. utiliser une fente d'entrée des ions dans le spectromètre moins épaisse) avec pour inconvénient une diminution de la densité du flux, donc de la limite de détection relative à chaque élément (e.g. Arevalo *et al.*, 2011; Arevalo, 2014). Enfin, ces interférences peuvent être atténuées en utilisant des cellules de collision/réaction, localisées entre l'optique et le spectromètre dans les instruments à basse résolution modernes (e.g. Arevalo 2014, Chew *et al.*, 2014).

Les effets de matrice non spectraux (2) proviennent de l'interaction entre le laser incident et la surface du substrat analysé. Ils varient en fonction (i) des propriétés physiques du laser telles que le flux incident sur une zone définie (E , exprimé en $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$), la longueur

d'onde du laser, la cohérence spatiale et temporelle du laser et la durée du pulse mais également de l'optique utilisée (e.g. réflectivité, transmission, absorption et permittivité diélectrique) et en fonction (ii) des propriétés intrinsèques au substrat analysé (e.g. structure physique, composition chimique).

Un bon standard de calibration doit être caractérisé qualitativement pour l'ensemble des éléments recherchés et avoir une composition du même ordre de grandeur que celle de l'élément recherché dans l'échantillon analysé. Il doit également avoir une matrice similaire à l'échantillon analysé pour minimiser les effets de matrice non spectraux.

Le laser utilisé dans cette étude est un COMPexPro (e.g. Chen *et al.*, 2017; Seifert *et al.*, 2016) qui émet à la longueur d'onde de 193 nm (type Ar-F) et a une durée de pulse de l'ordre de la nanoseconde. L'ICPMS est un Thermo Finnigan XR d'un pouvoir directif maintenu à 1200 W. Le système d'optique et la position de la torche de l'ICPMS sont configurés de manière à maximiser le signal mesuré tout en minimisant la production d'oxydes ($^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th} < 0.45\%$, Jenner *et al.*, 2016) donc les effets de matrice spectraux. Les tests sont réalisés sur les spectres du ^{43}Ca et du ^{232}Th en basse résolution de masse ($M/\Delta M = 300$) pour trouver le meilleur compromis entre un signal fort et des interférences isobariques minimisées.

Mesure au LA-ICP-MS du verre volcanique et des laves vitreuses

Les éléments en trace (concentration de l'ordre du ppm) sont mesurés avec le programme de mesure P₁ (**Tableau 2.2**) pour lequel l'acquisition a été réalisée avec un temps de mesure du blanc d'environ 30 s et un temps d'ablation d'environ 100 s, un diamètre d'ablation de 90 μm et une fréquence d'ablation de 7 Hz. Il concerne la mesure des isotopes suivants : ^7Li , ^9Be , ^{11}B , ^{43}Ca , ^{45}Sc , ^{51}V , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{91}Zr , ^{93}Nb , ^{97}Mo , ^{117}Sn , ^{133}Cs , ^{138}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{159}Tb , ^{160}Gd , ^{161}Dy , ^{165}Ho , ^{167}Er , ^{173}Yb , ^{175}Lu , ^{208}Pb , ^{232}Th et ^{238}U .

Pour atteindre les limites de détection requises pour la mesure des éléments en concentration d'ultra-traces (concentration de l'ordre du ppb), le protocole de mesure P₂ a été défini. Le diamètre d'ablation est de 160 μm et la fréquence d'ablation de 10 Hz. Ces valeurs élevées permettent d'augmenter le flux de matière et donc de diminuer la limite de détection

pour chaque élément par rapport au programme P₁. Le programme P₂ concerne la mesure des isotopes suivants : ⁴³Ca, ⁷⁰Ge, ¹⁰⁷Ag, ¹⁰⁹Ag, ¹¹¹Cd, ¹¹⁵In, ¹²¹Sb, ¹²³Sb, ¹⁹⁷Au. La mesure est répliquée de 4 à 8 fois par échantillon. Pour minimiser les effets de matrice non spectraux, les isotopes ont dans la mesure du possible été sélectionnés pour l'absence ou la très faible valeur des interférences (Jochum *et al.*, 2012). Le standard synthétique NIST SRM 612 est mesuré deux fois (en début et en fin de séquence) et est utilisé comme standard de calibration. L'abondance de CaO obtenue à l'EPMA est utilisée pour la calibration interne à partir du signal obtenu sur l'isotope ⁴³Ca pour les deux protocoles de mesure.

	Support	Eléments mesurés	Standard interne	Standard externe	Diamètre (µm)	Fréquence (Hz)	Fluence (J.cm ⁻²)
P ₁	Verre	Li, Be, B, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Pb, Th, U	Ca	NIST612	90	7	5
P ₂	Verre	Ag, Cd, In, Sb, Au	Ca	NIST612	160	10	10

Tableau 2.2 : Description des deux protocoles de mesure réalisés au LA-ICPMS pour l'analyse de la teneur en éléments trace des verres magmatiques.

Les standards NIST sont des verres synthétiques dans lesquels chaque élément est concentré au même ordre de grandeur. Ils présentent l'avantage d'être bien caractérisés pour la plupart des métaux recherchés. Leur homogénéité est avérée bien que certaines zones puissent présenter des hétérogénéités significatives en Ni (Jochum *et al.*, 2011). Lors de cette étude les standards NIST612 (30 à 50 ppm) et NIST614 (≈1 ppm) ont été utilisés, le premier comme standard de calibration externe et le second comme standard de vérification. Cependant des biais de mesure peuvent être introduits si la matrice du support de mesure est différente de la matrice du support de calibration. Ainsi, deux standards naturels, BCR-2G (« Basalt Columbia River ») - un basalte continental - et BIR-1G - un basalte de la ride indienne - sont utilisés comme standards de vérification pour s'assurer de la validité de la méthode. Les valeurs vraies utilisées sont sélectionnées à partir des données de préférence de la base de données GeoReM (e.g. Jochum *et al.*, 2011). Pour le protocole P₁ le standard synthétique NIST614 et les standards naturels BIR-1G et BCR-2G sont mesurés une fois chacun (BCR-2G en début de séquence et BIR-1G et NIST614 en fin de séquence). Pour le protocole P₂ les standards NIST SRM 614 et BCR-2G sont mesurés deux fois (en début et en fin de séquence)

et BIR-1G est mesuré une fois. Ils sont utilisés comme standards de vérification à partir des valeurs préférées extraites de GeoReM.

L'ICPMS utilisé dans les laboratoires du PSO a été changé après la première année de thèse, passant du modèle Thermo Scientific Element 2 (abrégé dans ce paragraphe en E2) au modèle Thermo Scientific Element XR (abrégé en EXR). Trois verres de la zone de Fatu-Kapa ont été mesurés par le programme P₁ avec les deux modèles d'ICPMS (**Figure 2.10**, **Tableau 2.3**), et neuf échantillons par le programme P₂ (**Figure 2.10**, **Tableau 2.4**). Les échantillons mesurés en commun sont situés dans l'enveloppe prise à 10 % de la droite d'équation $y = x$ dans un diagramme « élément mesuré au E2 » versus « élément mesuré au EXR » pour les éléments mesurés par le programme P₁ ainsi que pour l'indium et l'antimoine par le programme P₂. L'avantage de ce changement instrumental est la diminution de la limite de détection associée aux métaux rares. En effet, l'argent et le cadmium (mesurés par le programme P₂) sont concentrés à des teneurs trop basses dans les laves de Fatu-Kapa pour la mesure à l'E2, et le passage à l'EXR permet d'isoler un signal du bruit de fond. Ainsi, les échantillons mesurés à l'E2 par le programme P₁ n'ont pas été mesurés à nouveau, contrairement au programme P₂ qui a été réitéré à l'EXR sur les échantillons analysés à l'E2 pour la mesure de l'argent et du cadmium. L'or n'est pas suffisamment concentré dans les verres de Fatu-Kapa pour dépasser la limite de détection proposée pour l'EXR.

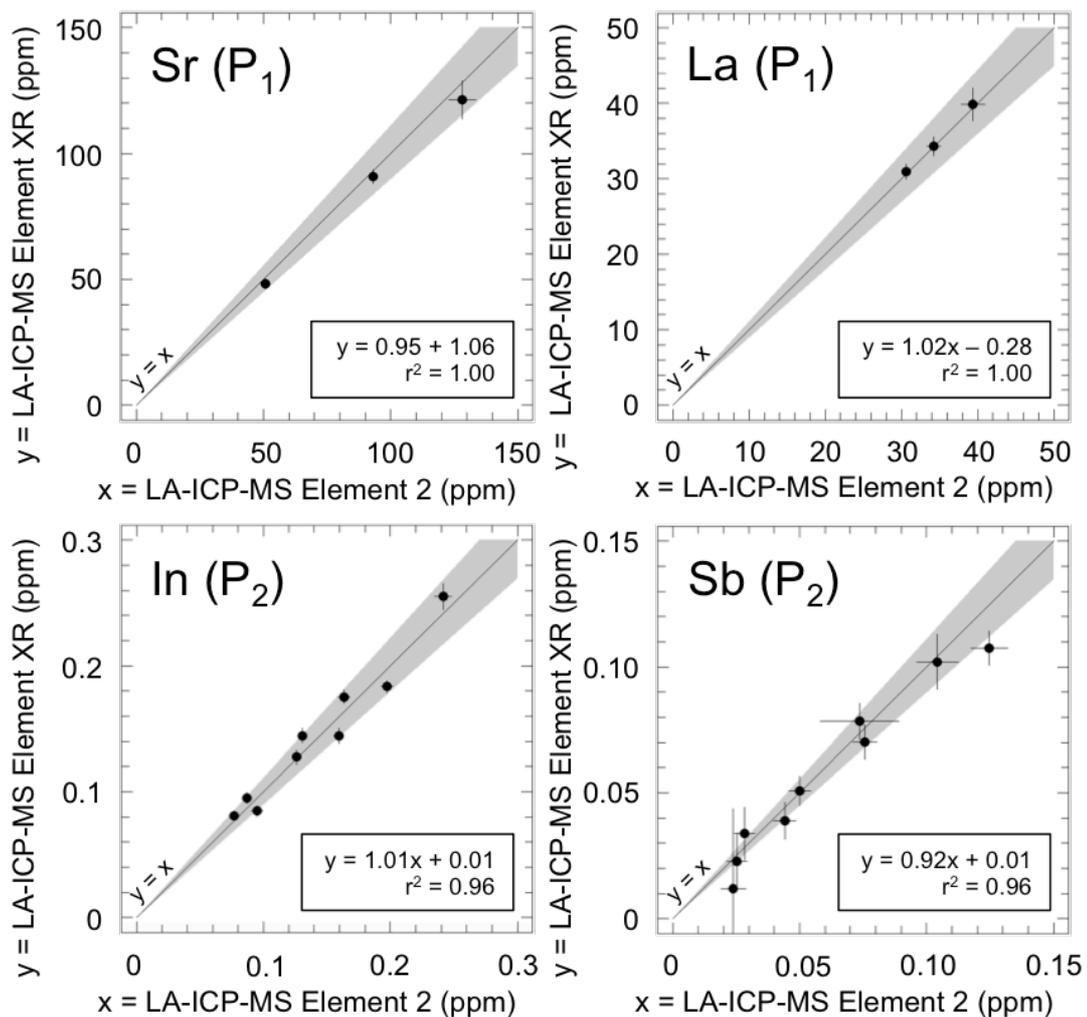


Figure 2.10 : Diagrammes des teneurs en éléments traces mesurées sur verre au LA-ICPMS Element XR en fonction des teneurs mesurées au LA-ICPMS Element 2. Les teneurs sont exprimées en ppm et les erreurs associées à la mesure sont prises à 2σ . L'équation présentée est la régression linéaire sur l'ensemble des points. L'incertitude associée à la droite $y = x$ est représentée par l'aire en gris et est prise à 10 % de sa valeur.

	FU3-DR14-02				FU3-PL03-07				FU3-DR06-01			
	E2	2 σ	EXR	2 σ	E2	2 σ	EXR	2 σ	E2	2 σ	EXR	2 σ
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
Li	27.4	0.8	27.7	1.1	19.8	0.9	20.0	1.4	15.3	0.5	14.3	0.7
Be	3.37	0.32	4.04	0.31	3.01	0.49	4.02	0.34	1.99	0.28	2.95	0.27
B	6.4	0.2	7.4	0.4	4.1	0.3	4.8	0.4	3.4	0.2	3.4	0.3
Sc	6.6	0.1	8.0	0.5	13.9	0.4	13.8	1.2	11.8	0.2	12.2	0.9
V	4.03	0.10	4.30	0.18	52.5	1.8	61.9	3.4	45.5	0.7	42.4	1.2
Cr	6.0	0.5	9.9	1.3	20.0	4.4	14.2	3.5	25.2	0.6	25.0	1.2
Mn	1162	23	1217	42	1467	51	1714	98	1154	19	1198	32
Co	2.54	0.07	2.28	0.15	11.6	0.4	12.6	0.7	9.11	0.17	8.71	0.31
Ni	1.80	0.25	3.37	0.98	< 1dq	0.56	4.90	1.42	1.01	0.18	3.38	0.72
Cu	12.4	0.4	10.3	1.0	10.1	0.6	14.5	1.6	10.0	0.3	7.8	0.8
Zn	163	4	164	6	152	6	169	10	118	2	109	4
As	1.66	0.10	1.67	0.16	1.57	0.19	1.41	0.20	1.02	0.09	1.14	0.12
Rb	61.6	1.7	62.7	2.9	51.8	2.0	55.0	3.8	38.9	0.7	36.5	1.3
Sr	50.7	1.4	48.2	2.1	128	5	121	8	93.2	1.6	90.8	2.7
Y	98.5	2.5	103.6	4.5	112.6	3.6	111.9	6.8	93.0	1.6	97.0	2.9
Zr	502	14	655	29	571	19	664	42	467	9	606	21
Nb	44.0	1.2	50.6	2.2	49.7	1.7	54.0	3.1	38.5	0.8	42.6	1.4
Mo	2.58	0.14	3.16	0.33	2.43	0.23	2.82	0.40	1.85	0.12	1.77	0.21
Sn	5.16	0.21	5.52	0.35	4.44	0.29	4.84	0.44	3.58	0.16	3.25	0.23
Cs	0.66	0.02	0.70	0.04	0.46	0.03	0.47	0.05	0.35	0.02	0.33	0.03
Ba	397	10	411	16	411	17	453	24	312	6	312	10
La	34.3	0.9	34.3	1.3	39.4	1.6	39.9	2.2	30.6	0.6	30.9	1.0
Ce	78.7	2.1	78.2	2.9	94.9	3.8	100.4	5.6	71.5	1.3	69.3	2.0
Pr	10.2	0.3	10.1	0.4	12.5	0.5	13.2	0.7	9.5	0.2	9.5	0.3
Nd	45.0	1.1	46.0	1.6	55.5	2.2	55.9	3.0	43.5	0.8	44.2	1.3
Sm	12.0	0.3	12.1	0.5	14.8	0.6	15.0	0.9	11.7	0.2	12.0	0.4
Eu	2.59	0.07	2.56	0.11	3.44	0.13	3.46	0.19	2.64	0.06	2.63	0.11
Tb	2.49	0.07	2.61	0.10	2.96	0.13	2.88	0.14	2.40	0.05	2.53	0.08
Gd	14.1	0.4	14.7	0.6	17.3	0.7	17.0	0.9	13.7	0.3	14.4	0.5
Dy	16.9	0.5	17.3	0.6	19.9	1.0	19.3	1.2	16.2	0.3	16.9	0.5
Ho	3.69	0.10	3.82	0.15	4.26	0.22	4.22	0.27	3.52	0.07	3.68	0.11
Er	11.2	0.3	11.6	0.4	12.8	0.7	12.7	0.8	10.7	0.2	10.9	0.4
Yb	11.5	0.3	11.7	0.5	13.0	0.7	13.3	0.7	10.7	0.2	10.8	0.4
Lu	1.70	0.05	1.76	0.08	1.92	0.11	1.85	0.11	1.58	0.04	1.62	0.06
Pb	4.31	0.13	4.34	0.20	2.67	0.18	3.27	0.20	2.29	0.06	2.27	0.08
Th	4.53	0.12	4.74	0.19	4.47	0.27	5.28	0.31	4.31	0.09	4.35	0.15
U	1.49	0.04	1.50	0.07	1.49	0.09	1.85	0.11	1.38	0.03	1.27	0.05

Tableau 2.3 : Mesure par le programme P₁ des éléments traces usuels dans le verre au LA-ICPMS E2 et au LA-ICPMS XR pour les échantillons FU3-DR14-02, FU3-PL03-07 et FU3-DR06-01.

	In (ppm)	2 σ (ppm)	Sb (121)	2 σ (ppm)	Sb (123)	2 σ (ppm)
FU2-DR27-05 (E2)	0.163	0.005	0.083	0.002	0.074	0.016
FU2-DR27-05 (EXR)	0.175	0.005	0.077	0.002	0.078	0.007
FU3-DR01-06 (E2)	0.131	0.004	0.043	0.001	0.044	0.004
FU3-DR01-06 (EXR)	0.145	0.006	0.034	0.001	0.039	0.007
FU3-DR03-04 (E2)	0.095	0.004	0.031	0.001	0.025	0.004
FU3-DR03-04 (EXR)	0.085	0.004	0.034	0.003	0.023	0.011
FU3-DR04-01 (E2)	0.077	0.003	0.020	0.001	0.024	0.005
FU3-DR04-01 (EXR)	0.081	0.004	0.011	0.001	0.012	0.032
FU3-DR06-01 (E2)	0.159	0.004	0.076	0.002	0.076	0.005
FU3-DR06-01 (EXR)	0.144	0.006	0.066	0.003	0.070	0.007
FU3-DR14-02 (E2)	0.197	0.005	0.127	0.003	0.125	0.007
FU3-DR14-02 (EXR)	0.183	0.005	0.117	0.003	0.107	0.007
FU3-PL03-03 (E2)	0.126	0.004	0.052	0.001	0.050	0.004
FU3-PL03-03 (EXR)	0.128	0.006	0.048	0.002	0.051	0.006
FU3-PL03-07 (E2)	0.242	0.007	0.105	0.003	0.104	0.008
FU3-PL03-07 (EXR)	0.255	0.010	0.102	0.004	0.102	0.011
FU3-PL12-07 (E2)	0.087	0.003	0.027	0.001	0.028	0.004
FU3-PL12-07 (EXR)	0.095	0.005	0.054	0.003	0.034	0.010

Tableau 2.4 : Mesure par le programme P₂ de l'indium et de l'antimoine (mesuré par les isotopes 121 et 123) dans le verre au LA-ICPMS E2 et au LA-ICPMS XR pour neuf échantillons.

Les **Figures 14, 15 et 16** ainsi que le **Tableau 2.5** présentent les teneurs mesurées, les teneurs vraies et les limites de détections déduites des standards NIST614, BIR-1G et BCR-2G respectivement. Les mesures ont été réalisées durant trois sessions d'analyse.

Le programme P₁ permet de mesurer avec justesse et précision les éléments des standards de vérification lorsque ces éléments sont à des teneurs supérieures aux limites de détection respectives estimées. Ceci concerne les REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) ainsi que Sr, Y, Ba et Pb valides pour les trois standards de vérification. Sc, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn sont valides pour les deux standards naturels (BIR-1G et BCR-2G). Cs, Th, U sont valides pour un des deux standards naturels et pour le standard synthétique, Li, Be, B, Ni, Rb, Zr, Mo pour un seul des deux standards naturels et As pour le standard synthétique uniquement. Ainsi, les effets de matrice isobariques sont négligeables pour l'ensemble des éléments analysés par le programme P₁. Aussi, les effets de matrice non spectraux induits par la différence entre matrice naturelle (support analytique, BIR-1G, BCR-2G) et matrice synthétique (NIST612, 614) sont négligeables sur la mesure hormis pour l'As où les teneurs vraies trop basses des standards naturels ne permettent pas de conclure sur la justesse de la mesure. Enfin, lorsque les teneurs vraies sont suffisamment plus élevées que les

limites de détection, les mesures présentent une reproductibilité excellente sur les trois sessions d'analyse effectuées.

L'argent est mesuré avec justesse sur le standard synthétique NIST614 avec une précision moins bonne que l'écart-type donné à 2σ sur la teneur vraie. Les valeurs mesurées sur les standards naturels sont dans l'écart-type donné à 2σ de la teneur vraie, mais cet écart-type est particulièrement élevé sur BIR-1G et BCR-2G ce qui empêche de conclure sur de possibles effets de matrice (isobariques ou non spectraux) à partir de la seule étude des standards de vérification.

Le cadmium présente une valeur estimée clairement supérieure à la teneur vraie sur NIST614, BCR-2G et BIR-1G, ce qui peut être attribué à la présence d'interférences en basse résolution avec $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, ou $^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$ (McLaren *et al.*, 1987; Beary & Paulsen, 1993).

L'indium est mesuré avec justesse sur le standard synthétique NIST614 avec une précision du même ordre de grandeur que l'écart-type donné à 2σ sur la teneur vraie. L'indium est également mesuré avec justesse et précision sur BCR-2G et BIR-1G.

L'antimoine est généralement mesuré avec justesse sur le standard synthétique NIST614 et sur les standards naturels BCR-2G et BIR-1G, avec une précision meilleure pour les standards naturels que celle donnée en valeurs vraies. Sur une session de mesure, les teneurs sont anormalement élevées par rapport aux valeurs vraies. Les mesures des échantillons associées n'ont donc pas été prises en compte.

L'or est mesuré avec justesse et précision sur le standard synthétique NIST614 et les valeurs mesurées sur les standards naturels sont dans l'écart-type donné à 2σ , bien que ce dernier soit si élevé qu'il est impossible de conclure sur la justesse de la mesure sur support naturel. La précision sur ces standards naturels est satisfaisante pour BIR-1G et trop proche de la limite de détection calculée sur BCR-2G.

La valeur de la limite de quantification retenue pour un élément est la moyenne des limites de quantification calculées sur NIST614, BCR-2G et BIR-1G à condition que la teneur vraie soit suffisamment supérieure à la limite de détection. Ces limites de détection sont comparées aux valeurs mesurées sur l'ensemble des roches de Fatu-Kapa sur la **Figure 2.19**. Les teneurs mesurées sont supérieures aux limites de quantification pour Li, Sc, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, REE, Pb, Th, U. Concernant Ni et Sn les valeurs minimales mesurées sont situées dans les erreurs associées aux limites de quantification.

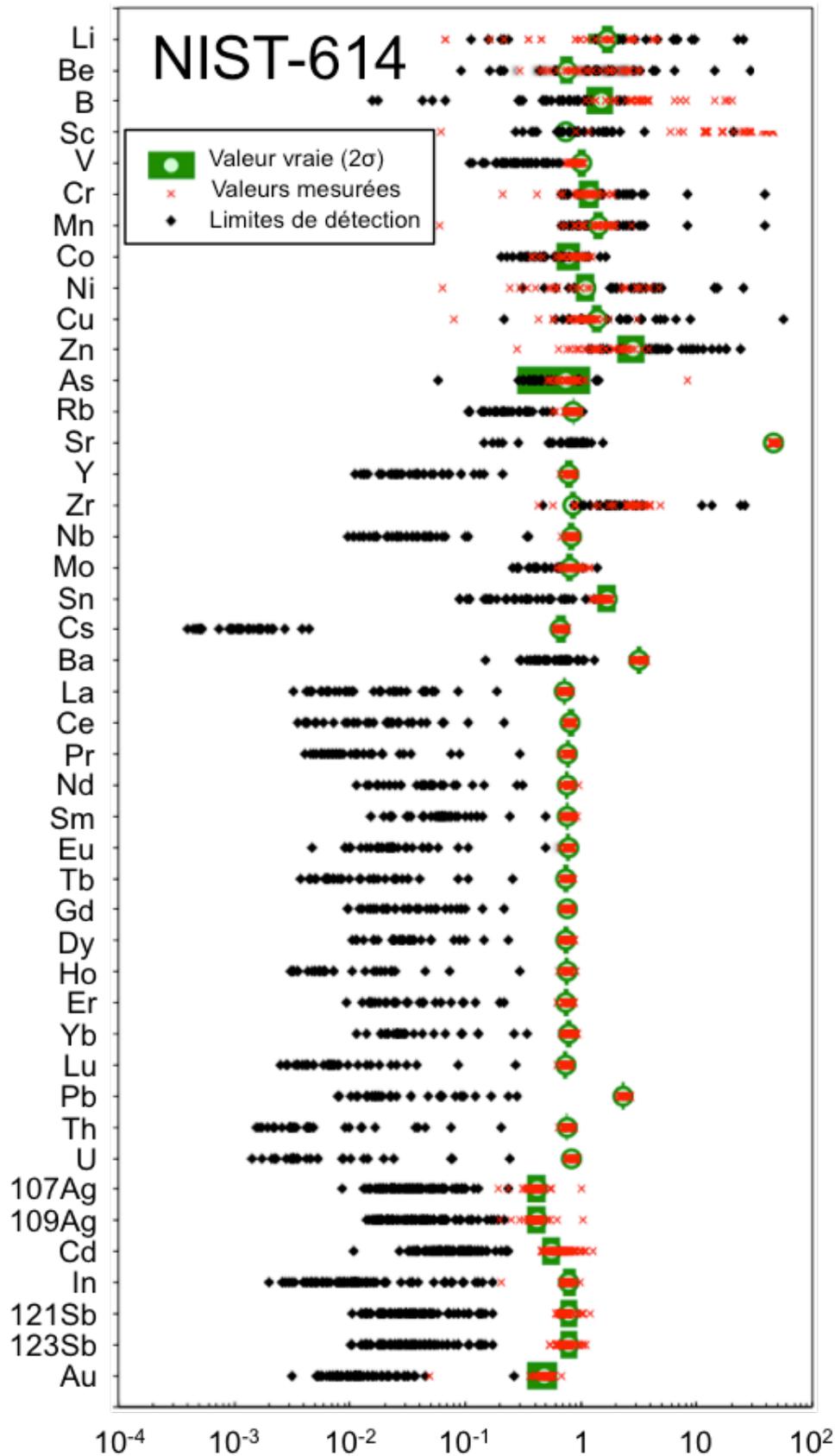


Figure 2.11 : Teneurs vraies en ppm, teneurs mesurées et limites de détection déduites pour le standard synthétique NIST614. Les teneurs vraies sont issues de la base de données GEOREM (Jochum *et al.*, 2011) et les erreurs associées à la teneur vraie sont données à 2σ .

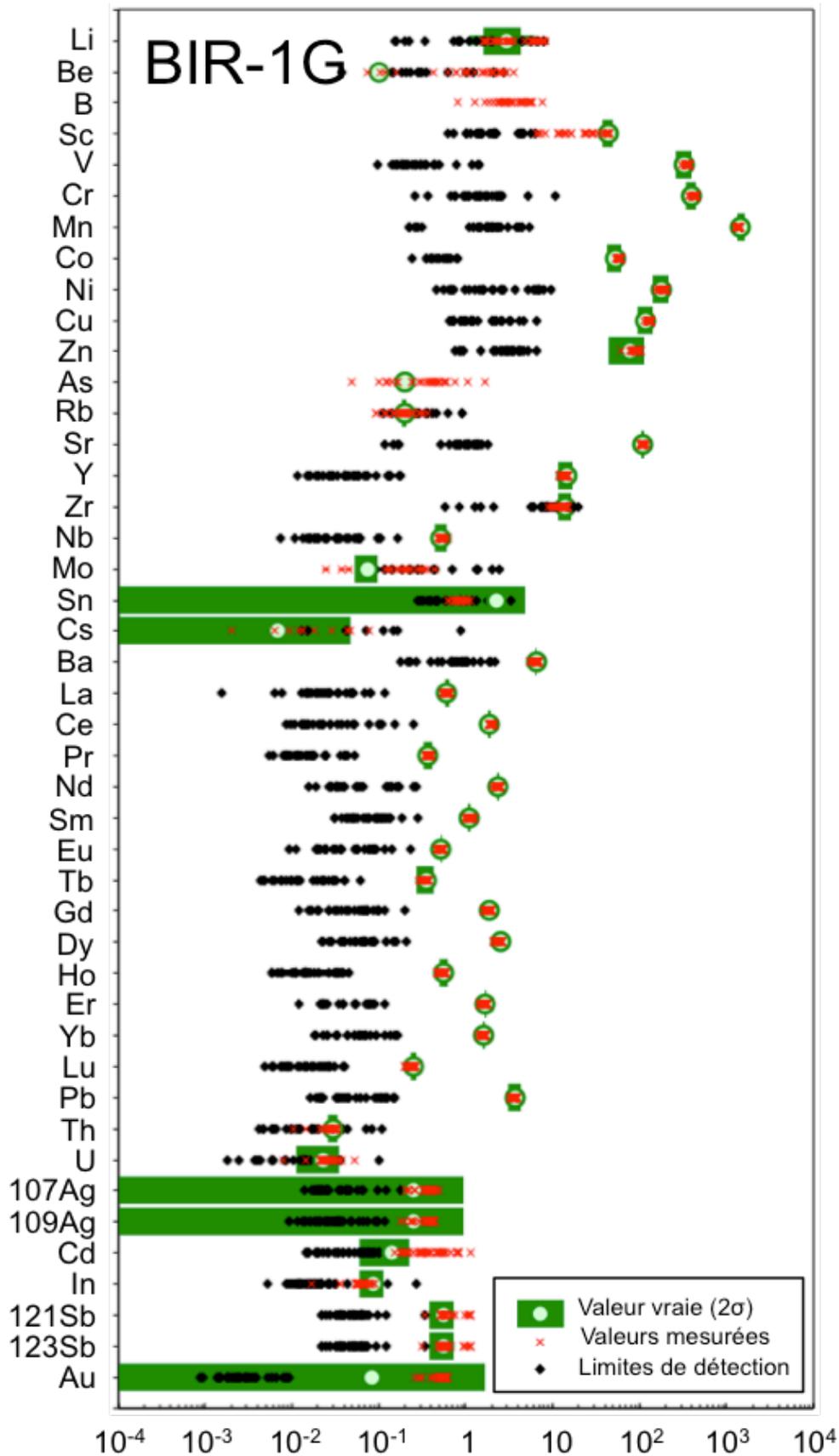


Figure 2.12 : Teneurs vraies, teneurs mesurées et limites de détection déduites pour le standard synthétique BIR-1G. Les teneurs vraies sont issues de la base de donnée GEOREM (Jochum *et al.*, 2011) et les erreurs associées à la teneur vraie sont données à 2σ .

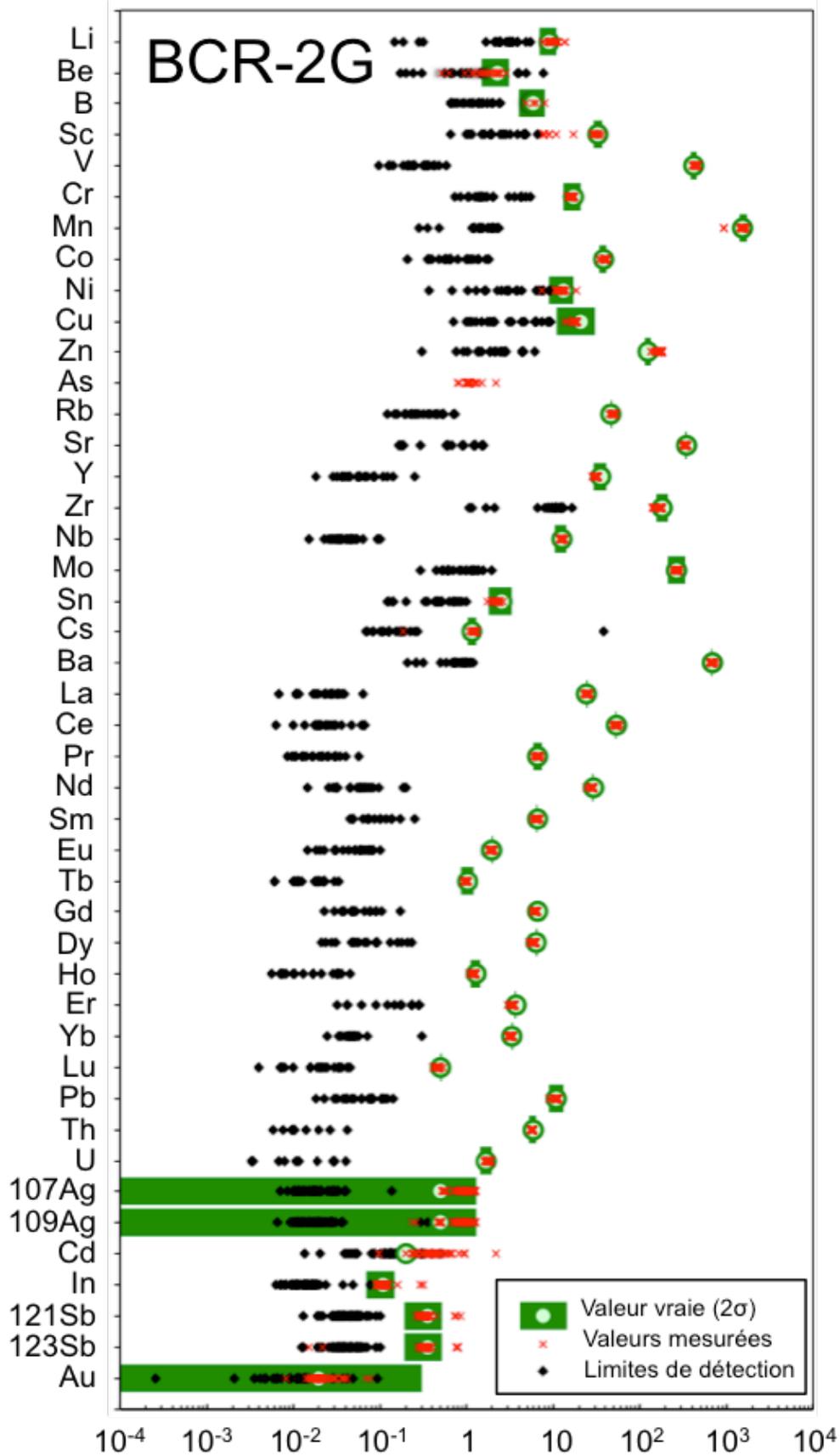


Figure 2.13 : Teneurs vraies (ppm), teneurs mesurées et limites de détection déduites pour le standard synthétique BCR-2G. Les teneurs vraies sont issues de la base de donnée GEOREM (Jochum *et al.*, 2011) et les erreurs associées à la teneur vraie sont données à 2σ .

Elément	Prog.	Limite de quantification			NIST-614 (P1: N = 10; P2: N = 79)			BCR-2G (P1: N = 10; P2: N = 48)			BIR-1G (P1: N = 10; P2: N = 39)		
		Moyenne (ppm)	2σ (ppm)	Standard utilisé pour calcul	Moyenne (ppm)	2σ (ppm)	GeoReM (ppm)	Moyenne (ppm)	2σ (ppm)	GeoReM (ppm)	Moyenne (ppm)	2σ (ppm)	GeoReM (ppm)
Li	P ₁	2.55	3.04	BCR2G	< ldq	-	1.5-1.9	9.9	2.3	7.0-11.0	< ldq	-	1.6-4.4
Be	P ₁	1.64	3.71	BCR2G	< ldq	-	0.65-0.86	2.3	1.3	1.50-3.10	< ldq	-	0.1
B	P ₁	1.31	1.12	BCR2G	< ldq	-	1.11-1.87	4.4	3.6	4.00-8.00	< ldq	-	-
Sc	P ₁	2.50	3.08	BIR1G, BCR2G	< ldq	-	0.74	21.4	23.0	29.2-37.0	24.6	26.6	37.0-49.0
V	P ₁	0.35	0.58	BIR1G, BCR2G	0.91	0.16	0.93-1.09	449	36	389-461	357	35	262-390
Cr	P ₁	2.09	3.48	BIR1G, BCR2G	< ldq	-	0.95-1.43	16.2	1.8	13-21	425	40	344-440
Mn	P ₁	1.79	2.21	BIR1G, BCR2G	< ldq	-	1.28-1.56	1490	381	1410-1690	1360	87	1309-1617
Co	P ₁	0.73	0.78	BIR1G, BCR2G	< ldq	-	0.61-0.97	39.7	3.6	34.0-42.0	58.5	4.8	42.0-62.0
Ni	P ₁	3.29	5.57	BIR1G	< ldq	-	0.90-1.30	< ldq	-	9.0-17.0	187	26	142-214
Cu	P ₁	2.73	4.73	BIR1G, BCR2G	< ldq	-	1.23-1.51	17.3	2.6	11.0-31.0	131	11	95-143
Zn	P ₁	2.82	2.92	BIR1G, BCR2G	< ldq	-	2.03-3.55	166	26	115-135	89.6	16.3	44-112
As	P ₁	0.63	0.62	NIST614	0.78	0.28	0.28-1.20	< ldq	-	-	< ldq	-	-
Rb	P ₁	0.35	0.34	BCR2G	< ldq	-	0.85-0.87	49.6	3.8	46.0-48.0	< ldq	-	0.20
Sr	P ₁	0.86	0.81	BIR1G, NIST614, BCR2G	46.1	3.2	45.6-46.0	337	22	334-350	109	7	105-113
Y	P ₁	0.06	0.10	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.79	0.10	0.73-0.85	31.1	2.7	29.0-41.0	13.8	1.9	11.5-17.1
Zr	P ₁	8.90	8.83	BCR2G	< ldq	-	0.79-0.90	164	27	154-214	< ldq	-	11.6-16.4
Nb	P ₁	0.05	0.11	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.83	0.11	0.76-0.88	12.6	1.0	10.5-14.5	0.54	0.05	0.44-0.60
Mo	P ₁	0.93	0.81	BCR2G	< ldq	-	0.74-0.86	270	23	210-330	< ldq	-	0.05-0.10
¹⁰⁷ Ag	P ₂	0.04	0.06	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.40	0.24	0.34-0.50	0.90	0.40	0 - 1.3	0.35	0.20	0 - 0.95
¹⁰⁹ Ag	P ₂	0.04	0.10	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.40	0.24	0.34-0.50	0.83	0.48	0 - 1.3	0.34	0.20	0 - 0.95
Cd	P ₂	0.08	0.09	NIST614	0.68	0.32	0.46-0.66	0.43	0.70	0.2	0.43	0.45	0.06 - 0.22
In	P ₂	0.02	0.06	NIST614, BCR2G	0.76	0.16	0.69-0.89	0.12	0.08	0.07-0.15	0.06	0.03	-
Sn	P ₁	0.42	0.56	NIST614, BCR2G	1.54	0.28	1.38-1.98	2.17	0.40	1.8-3.4	< ldq	-	0 - 4.90
¹²¹ Sb	P ₂	0,04	0,07	NIST614	0,75	0,19	0.66-0.92	0,36	0,23	0.19-0.51	0,64	0,37	0.38- 0.74
¹²³ Sb	P ₂	0,04	0,07	NIST614	0,75	0,19	0.66-0.92	0,34	0,26	0.19-0.51	0,62	0,36	0.38- 0.74
Cs	P ₁	0,69	9,90	NIST614, BCR2G	0,68	0,09	0.60-0.73	1,17	0,45	1.02-1.30	< ldq	-	0 - 0.05

Tableau 2.5 : Résultat des mesures in-situ des verres réalisées sur les standards NIST-614, BCR-2G et BIR-1G comparées aux valeurs certifiées par GeoReM et aux limites de quantification calculées à partir des standards indiqués dans le tableau (suite du tableau à la page suivante).

Elément	Prog.	Limite de quantification			NIST-614 (P1: N = 10; P2: N = 48)			BCR-2G (P1: N = 10; P2: N = 48)			BIR-1G (P1: N = 10; P2: N = 48)		
		Moyenne (ppm)	2 σ (ppm)	Standard(s) utilisé(s) pour calcul	Moyenne (ppm)	2 σ (ppm)	GeoReM (ppm)	Moyenne (ppm)	2 σ (ppm)	GeoReM (ppm)	Moyenne (ppm)	2 σ (ppm)	GeoReM (ppm)
Ba	P ₁	0.73	0.73	BIR1G, NIST614, BCR2G	3.29	0.49	3.02-3.38	687	60	669-697	6.46	0.79	6.36- 6.64
La	P ₁	0.03	0.06	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.73	0.07	0.69-0.92	24.7	1.7	24.1-25.3	0.60	0.07	0.57- 0.65
Ce	P ₁	0.03	0.08	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.80	0.07	0.76-0.86	53.9	4.8	52.3-54.3	1.96	0.16	1.81- 1.97
Pr	P ₁	0.02	0.07	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.78	0.07	0.74-0.80	6.69	0.55	5.90-7.50	0.38	0.04	0.33- 0.41
Nd	P ₁	0.07	0.13	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.78	0.10	0.72-0.78	28.1	2.2	28.3-29.5	2.38	0.26	2.31- 2.43
Sm	P ₁	0.09	0.14	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.79	0.11	0.73-0.78	6.45	0.68	6.45-6.73	1.13	0.14	1.05- 1.13
Eu	P ₁	0.05	0.05	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.78	0.08	0.74-0.80	1.95	0.16	1.93-2.01	0.52	0.06	0.52- 0.53
Tb	P ₁	0.02	0.06	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.77	0.07	0.70-0.78	0.97	0.07	0.86-1.18	0.34	0.05	0.27- 0.43
Gd	P ₁	0.06	0.08	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.78	0.09	0.72-0.81	6.22	0.50	6.57-6.85	1.82	0.26	1.81- 1.89
Dy	P ₁	0.06	0.11	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.77	0.10	0.70-0.79	5.97	0.55	6.32-6.56	2.39	0.35	2.51- 2.59
Ho	P ₁	0.02	0.07	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.77	0.09	0.72-0.78	1.20	0.12	1.11-1.43	0.54	0.08	0.50-0.62
Er	P ₁	0.07	0.15	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.77	0.10	0.71-0.77	3.40	0.36	3.62-3.78	1.62	0.23	1.66-1.74
Yb	P ₁	0.06	0.13	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.79	0.12	0.74-0.82	3.24	0.30	3.33-3.45	1.61	0.17	1.58-1.70
Lu	P ₁	0.02	0.06	BIR1G, NIST614, BCR2G	0.74	0.09	0.70-0.77	0.46	0.05	9.49-0.51	0.24	0.04	0.23-0.27
Au	P ₂	0.02	0.06	NIST614	0.49	0.14	0.34-0.62	0.02	0.03	0 - 0.300	0.52	0.19	0 - 1.66
Pb	P ₁	0.06	0.11	BIR1G, NIST614, BCR2G	2.36	0.32	2.24-2.40	10.7	1.2	9.0 - 13.0	3.61	0.33	3.1-4.3
Th	P ₁	0.02	0.06	NIST614, BCR2G	0.76	0.09	0.74-0.76	5.77	0.37	5.30- 6.50	< ldq	-	0.026-0.034
U	P ₁	0.02	0.07	NIST614, BCR2G	0.84	0.11	0.82-0.83	1.79	0.14	1.45- 1.93	< ldq	-	0.011-0.035

Tableau 2.5 : Suite

L'argent est mesuré à partir de deux isotopes : le ^{107}Ag et le ^{109}Ag . L'isotope ^{107}Ag peut être affecté par des interférences avec $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}$ et dans une moindre mesure avec $^{90}\text{Zr}^{17}\text{O}$. Jenner *et al.* (2016) ont mesuré les teneurs en argent à partir de l'isotope 107 sur différents verres magmatiques et les ont corrigé à partir de la mesure de l'isotope ^{107}Ag dans un standard de zirconium. Pour les verres de type MORB, la correction de la mesure modifie les teneurs estimées en argent mais ne modifie pas le sens de variation dans un diagramme Ag-MgO (**Figure 2.14**). Pour les verres des magmas d'arrière-arc dont les teneurs en MgO sont inférieures à 6 pds.%, l'écart entre la valeur mesurée et la valeur corrigée dépasse 10 %. Cela conduit à un comportement divergent des teneurs en argent dans le diagramme Ag-MgO de la **Figure 2.14** et donc à une interprétation erronée du comportement de cet élément dans les magmas. A Fatu-Kapa, la majorité des laves étudiées ont une teneur en MgO inférieure à 6 pds.% (Labannieh *et al.*, 2011) et la mesure de l'argent par l'isotope 107 conduit à une interférence non négligeable (Jenner *et al.*, 2016). Nous avons donc choisi de mesurer l'argent par l'isotope 109, pour lequel aucune interférence isobarique n'a, à notre connaissance, été reportée à ce jour, à part avec $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ mais cet oxyde est peu abondant. Cependant, peu d'études sont disponibles sur le sujet et nous avons voulu mesurer l'isotope 107 en plus du 109 en le corrigeant de l'interférence évoquée ci-dessus par plusieurs méthodes pour nous assurer de la justesse de la mesure.

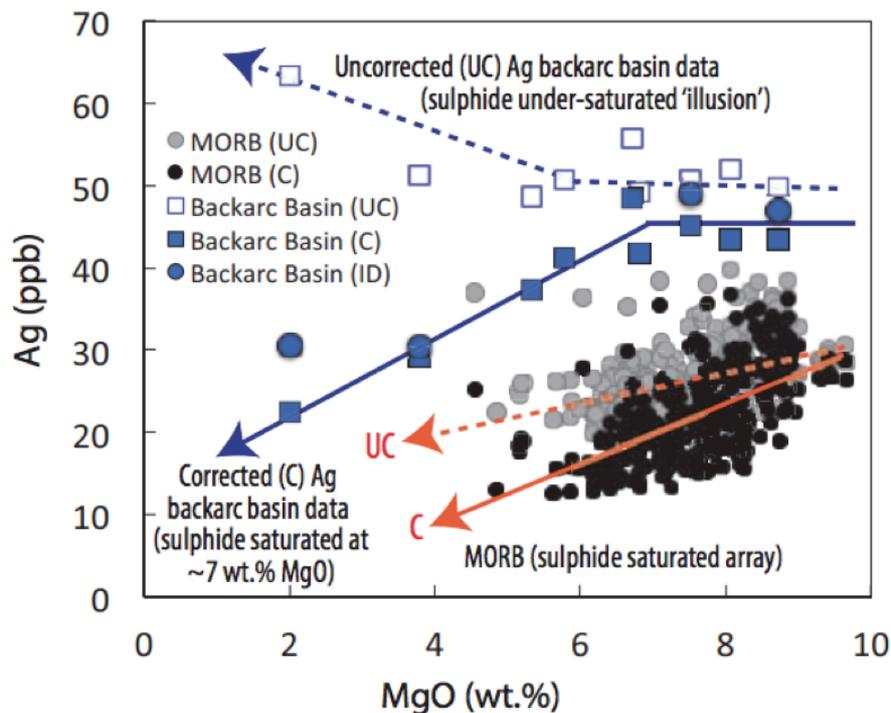


Figure 2.14 : Diagramme Ag versus MgO pour les MORB et les magmas d'arrière-arc sous influence des fluides de subduction, Jenner *et al.* (2016). La magnitude des corrections pour les MORB est

mineure et les deux interférences corrigées (C) et non corrigées (UC) peuvent être utilisées pour dire que les MORB sont saturés en soufre (i.e. Ag diminue lorsque MgO diminue). Cependant, l'absence de correction dans les échantillons d'arrière-arc surestime significativement le contenu en Ag dans les magmas à MgO inférieur à 6 pds.%. Ne pas corriger cette interférence conduit à conclure de façon erronée que les magmas sont sous-saturés en Ag. Voir le texte pour plus de détails.

Nous avons d'abord essayé de mesurer les deux isotopes de l'argent en moyenne résolution ($M/\Delta M = 4000$), contrairement aux autres éléments qui sont mesurés en basse résolution ($M/\Delta M = 300$). (**Figure 2.15**) Deux plats de pic relatifs au ^{107}Ag et au $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}$ sont identifiables en moyenne résolution ce qui confirme la présence de l'interférence en faible résolution dans ces conditions, avec laquelle un seul pic apparaît à cette masse. Il est donc possible de résoudre cette interférence en moyenne résolution. Cependant, la teneur en argent doit être suffisamment élevée pour compenser la baisse de la limite de détection induite par le changement de résolution. Or dans ce cas le signal d'argent pour l'échantillon testé (FU3-DR14-02, la dacite la plus riche en silice de Fatu-Kapa) est clairement inférieur à 3 fois l'incertitude liée au bruit de fond. Cette approche n'est donc pas adaptée à l'élimination de l'interférence sur l'isotope 107 de l'argent lors de sa mesure dans les échantillons de Fatu-Kapa, qui ne sont pas suffisamment enrichis en argent.

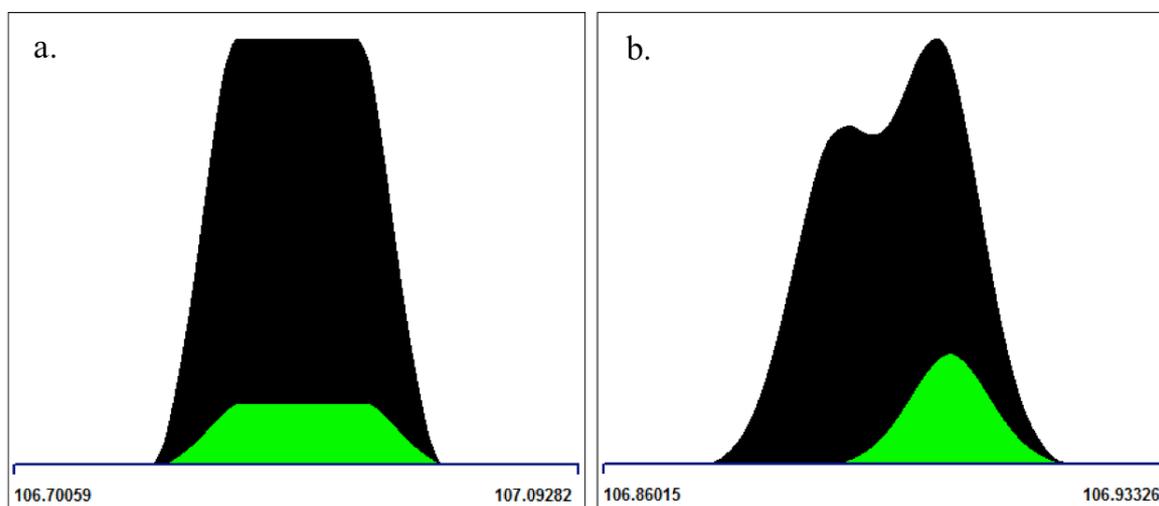


Figure 2.15 : Spectre à la masse de l'isotope 107 de l'argent en basse résolution (a. $M/\Delta M = 300$) et en moyenne résolution (b. $M/\Delta M = 4000$) au LA-ICPMS. Deux pics peuvent être identifiés en moyenne résolution, ce qui montre que l'interférence du $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}$ peut être levée avec ces paramètres. Cependant, l'argent n'est pas suffisamment concentré dans les laves pour être mesuré en moyenne résolution.

Une seconde approche a été de mesurer l'argent avec l'isotope 107 en basse résolution et de corriger le signal en mesurant l'isotope 107 de l'argent dans un zircon. La teneur en argent des zircons est théoriquement nulle, et le rapport entre le signal mesuré en ^{107}Ag et celui mesuré en ^{91}Zr dans le zircon, $(^{107}\text{Ag}/^{91}\text{Zr})_{\text{zircon}}$, permet d'estimer la part du signal mesurée en basse résolution qui est due à l'interférence. Le rapport est ensuite appliqué aux signaux mesurés sur les échantillons mesurés en *in-situ* à corriger selon l'équation (4). Dans l'équation (4), $^{107}\text{Ag}_{\text{ech}}$ et $^{91}\text{Zr}_{\text{ech}}$ sont les signaux respectifs mesurés dans l'échantillon en *in-situ*, $^{107}\text{Ag}_{\text{BdF}}$ est le signal en ^{107}Ag du bruit de fond en *in-situ*.

$$^{107}\text{Ag}_{\text{cor}} = (^{107}\text{Ag}_{\text{ech}} - ^{107}\text{Ag}_{\text{BdF}}) - ^{91}\text{Zr}_{\text{ech}} * (^{107}\text{Ag}/^{91}\text{Zr})_{\text{zircon}} \quad (4)$$

Nous avons calculé à l'aide de cette méthode que le rapport $(^{107}\text{Ag}/^{91}\text{Zr})_{\text{zircon}}$ est égal à 0.00073 avec les paramètres d'analyse choisis. Cependant, les valeurs corrigées à partir de ^{107}Ag peuvent conduire à des valeurs théoriquement négatives. Cela indique que les teneurs en argent sont trop proches de leur limite de détection, autrement dit elles présentent une trop grande incertitude pour être corrigées correctement.

Ces deux méthodes ne sont donc pas adaptées pour corriger l'interférence de $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}$ sur ^{107}Ag à cause de la trop faible teneur en argent des roches magmatiques de Fatu-Kapa. Seul l'isotope 109 permet d'estimer une teneur en argent pour ces laves. Notons que d'autres auteurs utilisent uniquement l'isotope 109 pour caractériser le comportement de l'argent dans les magmas (Jenner *et al.*, 2012b). Une solution alternative aurait pu être de mesurer un standard synthétique dont la teneur en argent est précise et donc la teneur en zirconium n'est pas négligeable, comme le standard NIST 610 par exemple (e.g. Hu *et al.*, 2009). Cependant il est à noter que les effets de matrice non spectraux sur l'argent n'auraient pas pu être pris en compte. Cela confirme qu'il manque à la communauté scientifique des standards naturels suffisamment bien caractérisés en argent, et par extension en autres métaux rares (or par exemple).

2.4.2 Analyse en roche totale des éléments traces et des PGE à l'ICPMS (GeoLab)

Vingt échantillons de roche en poudre ont été sélectionnés pour être représentatifs des laves de Fatu-Kapa et ont été envoyés au prestataire GeoLab (Ontario) pour analyse en roche totale de leur teneur en éléments traces lithophiles et chalcophiles incluant les PGE. En effet, les éléments chalcophiles n'ont pas été mesurés dans le cadre de l'étude pétrogénétique de la région Futuna avant la thèse, et la mesure des éléments traces lithophiles permet de comparer la reproductibilité des données. Les éléments traces lithophiles et les éléments chalcophiles ont été mesurés ensemble par ICPMS (méthode IMC-100 du prestataire), et les PGE ultra-traces ont été analysés séparément par la méthode d'essai pyrognostique (méthode IMP-200 du prestataire).

Eléments traces (ppm)

Les éléments lithophiles et chalcophiles présents à l'état de trace (ppm) sont mesurés, dissous puis la solution est analysée par ICPMS. Les éléments lithophiles mesurés par GeoLab sont les suivants : Li, Sc, V, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, Pb, Th, U. Les éléments chalcophiles mesurés sont les suivants : Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, In, Sb, Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru. Les résultats sont garantis avec une erreur inférieure à 10 % de la valeur mesurée.

Deux duplicata de mesure ont été réalisés (échantillons FU3-DR05-01 et FU3-PL03-03) (**Tableau 2.6**). Les éléments mesurés présentent une différence inférieure à 5 % entre les deux duplicata à l'exception, pour l'échantillon FU3-DR05-01, du Be, du Ni (différences inférieures à 10 %) et du Cd (inférieure à 15 %). Le Cd présente pour l'échantillon FU3-PL03-03 une différence entre les deux teneurs mesurées inférieure à 10 %.

Elément mesuré	Limites de quantification (ppm)	FU3-DR05-01 (ppm)		FU3-PL03-03 (ppm)	
Li	0.4	14.3	13.6	14.4	14.2
Be	0.04	2.5	2.3	2.6	2.7
Sc	1.1	14.8	14.7	14.2	14.2
V	0.8	75.9	74.9	71.2	71.5
Cr	3	40	40	42	41
Co	0.13	13.7	13.4	12.9	12.9
Ni	0.7	6.8	7.2	6.1	5.9
Cu	1.4	18.1	18.0	14.9	14.8
Zn	1.8	103	105	102	103
Rb	0.11	34.4	33.9	35.1	35.0
Sr	0.6	116	114	113	111
Y	0.05	91.0	89.7	92.4	92.3
Zr	6	457	453	475	470
Nb	0.028	33.5	32.9	34.1	34.4
Mo	0.08	1.94	1.93	2.00	2.02
Cd	0.013	0.183	0.159	0.135	0.126
In	0.0018	0.143	0.138	0.143	0.140
Sn	0.16	3.2	3.3	3.4	3.4
Sb	0.04	0.06	0.06	0.06	0.06
Cs	0.013	0.32	0.32	0.31	0.31
Ba	0.8	294	292	294	295.7
La	0.1	27.9	27.9	28.6	28.6
Ce	0.12	64.9	63.2	66.5	67.3
Pr	0.014	9.0	8.8	9.1	9.0
Nd	0.06	40.8	40.8	40.6	41.3
Sm	0.026	11.2	11.2	11.1	11.2
Eu	0.0031	2.7	2.7	2.7	2.7
Tb	0.0023	2.3	2.3	2.3	2.3
Gd	0.009	13.3	13.2	13.4	13.3
Dy	0.009	15.5	15.4	15.6	15.4
Ho	0.0025	3.3	3.2	3.3	3.3
Er	0.007	10.0	10.0	9.9	9.8
Yb	0.009	9.7	9.7	9.8	9.8
Lu	0.002	1.45	1.47	1.49	1.47
Hf	0.14	11.6	11.6	11.8	11.7
Ta	0.007	2.2	2.2	2.3	2.3
Pb	0.18	2.2	2.3	2.9	2.9
Th	0.018	3.7	3.7	3.7	3.9
U	0.011	1.2	1.2	1.2	1.2

Tableau 2.6 : Teneurs mesurées pour les deux duplicata de roche totale par le prestataire GeoLab (Ontario, Canada) pour les éléments mesurés par le prestataire (méthode IMC-100).

Éléments ultra-traces (ppb)

L'analyse des PGE (Au, Ir, Pd, Pt, Rh et Ru) sur poudre de roche totale est nécessaire car (1) ces éléments ne peuvent être mesurés dans le verre par approche *in-situ* au LA-ICPMS du fait d'une limite de détection trop basse et (2) ces éléments présentent différents degrés d'affinité avec le S et apportent donc des contraintes supplémentaires pour comprendre le comportement des métaux durant la différenciation magmatique.

Les PGE ont été pré-concentrés à partir des poudres de roches magmatiques de Fatu-Kapa par la méthode d'essai pyrognostique utilisant le sulfure de nickel comme collecteur, puis mesurées à l'ICPMS (Reddi *et al.*, 1994) par le prestataire GeoLab (méthode IMP-200 du prestataire). 20 g d'échantillons sont mélangés à du Ni et du S introduits dans le mélange. Les échantillons de poudre sont ensuite fondus à 1100°C. Lorsque le magma formé refroidit, le Ni et le S s'exsolvent en formant une bille de sulfure de taille suffisante pour pouvoir être isolée du reste du magma une fois le refroidissement terminé. L'intérêt est que les PGE, éléments chalcophiles, vont se concentrer dans cette sphère de sulfure qui est ensuite isolée, mise en solution par attaque chimique en eau régale et analysée à l'ICPMS. L'intérêt de mesurer ces éléments par dilution des roches totales par rapport à la mesure des verres magmatiques en approche ponctuelle est double : elle permet de mesurer la concentration des PGE à de plus faibles teneurs quantification et elle permet de s'affranchir des effets de matrice, importants pour ces éléments, et donc d'éviter d'introduire des corrections supplémentaires. L'entreprise GeoLab propose des erreurs prises à 10 % de la valeur mesurée sur chaque élément.

La **Figure 2.16** et le **Tableau 2.7** présentent les teneurs en PGE mesurées dans les poudres de roche totale de Fatu-Kapa. De nombreux échantillons ont des valeurs mesurées assez proches des limites de détection et dont l'incertitude excède probablement celle de 10 % donnée par le prestataire. Cependant, deux échantillons présentent des valeurs qui sont suffisamment élevées pour être considérées comme quantitatives (les deux basaltes FU3-DR03-02 et FU3-DR03-03).

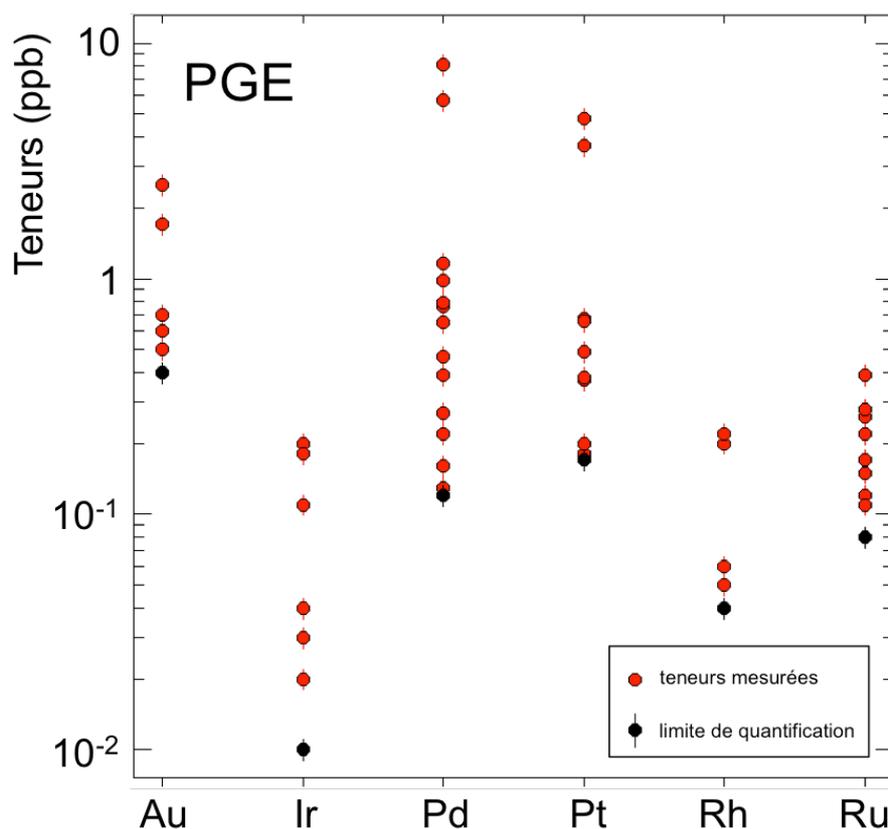


Figure 2.16 : Teneurs en PGE dans les poudres de roche totale de Fatu-Kapa mesurées par la méthode d'essai pyrognostique utilisant le sulfure de nickel, et limites de quantification associées. Les teneurs sont exprimées en ppm. Les analyses ont été réalisées par le prestataire GeoLab (Ontario). Les incertitudes sont données à 10 % de la teneur mesurée par le prestataire.

Elément analysé	limite de quantification (ppb)	minimum – maximum valeurs mesurées (ppb)
Au	0.4	0.4 - 2.5
Ir	0.01	0.01 - 0.2
Pd	0.12	0.13 - 8.09
Pt	0.17	0.18 - 4.8
Rh	0.04	0.05 - 0.22
Ru	0.08	0.08 - 0.39

Tableau 2.7 : Extremum des teneurs en PGE mesurées dans les poudres de roche totale de Fatu-Kapa par la méthode d'essai pyrognostique utilisant le sulfure de nickel, et limites de quantification associées. Les analyses ont été réalisées par le prestataire GeoLab (Ontario).

Deux échantillons ont été sélectionnés par le prestataire GeoLab pour réaliser deux duplicata : les échantillons FU3-DR05-01 et FU3-DR19-05 (**Tableau 2.8**). L'échantillon FU3-DR05-01 semble à peu près reproductible mais les valeurs mesurées sont trop proches de la limite de détection pour s'en assurer. C'est également le cas, en plus prononcé, pour l'échantillon FU3-DR19-05 dont seul l'iridium est mesurable et où la teneur mesurée sur les duplicata est égale à la limite de quantification de cet élément.

Elément	FU3-DR05-01			FU3-DR19-05		
	original	duplicata 1	duplicata 2	original	duplicata 1	duplicata 2
Au	0.4	< ldd				
Ir	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
Pd	0.22	0.19	0.19	< ldd	< ldd	< ldd
Pt	0.2	< ldd				
Rh	< ldd					
Ru	0.12	0.08	0.08	< ldd	< ldd	< ldd

Tableau 2.8 Duplicata des teneurs en PGE mesurées par essai pyrognostique sur les échantillons FU3-DR05-01 et FU3-DR19-05. ldd : limite de détection.

2.4.3 Comparaison des méthodes utilisées pour l'analyse des éléments en trace

Les compositions en éléments traces des roches magmatiques ont été déterminées (1) par mesure ponctuelle (éléments traces usuels, éléments chalcophiles et sidérophiles) sur les verres et (2) par mesure sur les roches totales au PSO (éléments traces usuels) et par le prestataire GeoLab (éléments traces usuels, éléments chalcophiles et sidérophiles). La **Figure 2.17** (éléments lithophiles) et la **Figure 2.18** (éléments chalcophiles) présentent les rapports entre les différents types d'analyses pour un échantillon et un élément donné parmi les éléments traces usuels.

Comparaison des teneurs en éléments traces lithophiles

Les éléments traces lithophiles sont mesurés avec une excellente reproductibilité entre les méthodes roches totales PSO et GeoLab (**Figure 2.17**). Ainsi, sur les quatorze échantillons mesurés en commun, les éléments Zr, Nb, Ba, Cs (à part l'échantillon FU2-DR15-02), Hf et Ta sont mesurés avec une différence relative inférieure à 10 %. Les éléments Sr, Rb, Y, les REE, Th et U sont mesurés avec une reproductibilité similaire à part pour deux échantillons (FU2-DR27-03, FU3-DR14-02), qui sont des laves évoluées avec une texture vitreuse. Ces deux échantillons montrent également pour ces mêmes éléments une différence importante entre les teneurs acquises en approche *in-situ* et celles acquises sur roche totale au PSO, mais une différence moindre (FU2-DR27-03) entre les teneurs acquises en approche *in-situ* et celles acquises sur roche totale à GeoLab, voire négligeables (FU3-DR14-02). Cela supporte le fait que les teneurs acquises au PSO pour ces deux échantillons ne sont pas justes, peut-être à cause d'une attaque moins efficace.

Concernant les analyses ponctuelles réalisées sur verre et les analyses de roche totale (hormis les analyses PSO des échantillons FU2-DR27-03 et FU3-DR14-02), sur les seize échantillons analysés en commun, le Nb, le Ba, les REE, le Th, sont mesurées à moins de 10 % de différence pour douze d'entre eux et à moins de 20 % pour l'échantillon FU2-DR15-02 pour lequel la présence de cumulats pourrait expliquer la différence observée entre les deux méthodes d'analyse, et l'échantillon FU2-DR27-05, une roche vitreuse. Les deux échantillons dont les valeurs divergent de plus de 20 % entre les deux méthodes sont les échantillons FU2-DR27-03 et FU3-PL03-03, deux roches vitreuses également. Les mêmes conclusions sont valables pour le Rb, le Sr, l'Y, le Zr, le Cs, le Pb et l'U, avec des différences entre les deux types de méthodes plus fréquemment élevées mais toujours inférieures à 20 %, hormis les échantillons cités plus haut dans ce paragraphe.

La similarité des teneurs en éléments traces lithophiles acquises en approche roche totale et en approche *in-situ* montre soit (1) que ces éléments ne sont pas piégés par des phases présentes dans la roche ou (2) que si ces éléments sont piégés dans le cumulat, ce dernier est tombé en fond de chambre.

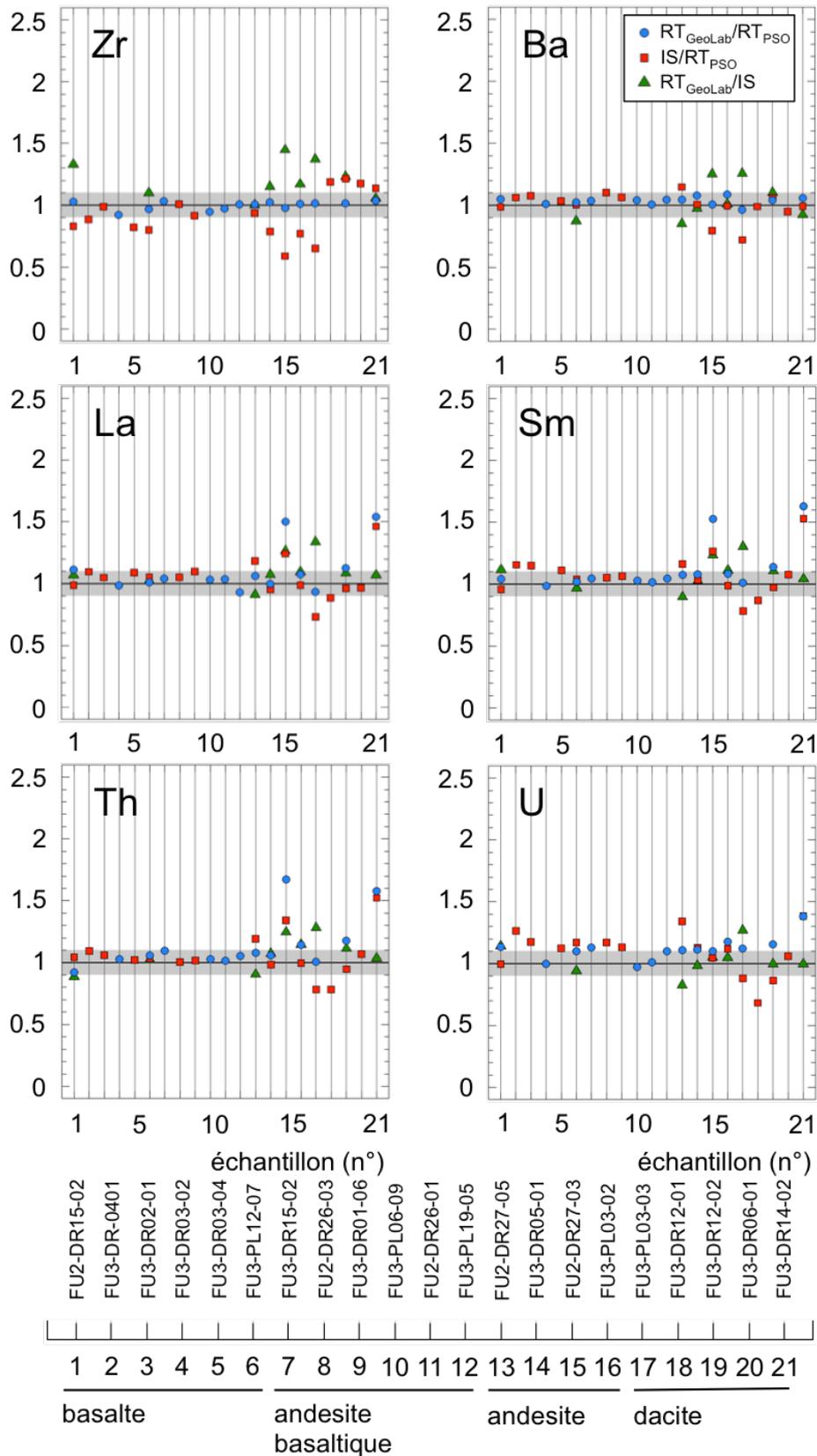


Figure 2.17 : Rapport entre les teneurs en éléments traces mesurées à partir de la méthode ponctuelle et des deux méthodes roche totale (PSO et GeoLab).

Comparaison des teneurs en éléments traces chalcophiles

Parmi les éléments fortement chalcophiles (HCE) de cette étude, seul le cuivre est mesuré en commun entre les approches roche totale (GeoLab) et l'approche *in-situ* (**Figure 2.18**). Les deux échantillons mesurés en commun (FU2-DR15-02 et FU3-PL12-07) dans les laves trachy-basaltiques ont une teneur en cuivre similaire. Cependant, les laves à texture vitreuse présentent des teneurs en cuivre mesurées en approche roche totale majoritairement supérieures à celles obtenues avec l'approche ponctuelle : quatre échantillons ont une teneur plus importante de 10 à 50 % et un échantillon a une teneur plus importante de 130 % (FU3-DR05-01). Ces différences peuvent s'expliquer par la présence de sulfures riches en cuivre qui fractionnent cet élément et sont présents dans les échantillons de roche totale, et exclus de la mesure *in-situ* du fait de la résolution spatiale de la méthode, de la possible vérification de la zone à ablater et du traitement du signal. Ce résultat n'exclut pas le fractionnement des sulfures dans les laves plus mafiques car les sulfures peuvent à ce stade d'évolution soit (1) être pauvres en cuivre ou (2) couler en fond de chambre. Dans ce second cas, il faudrait, d'après les résultats de ce paragraphe, pouvoir expliquer pourquoi les sulfures des laves vitreuses plus évoluées ne coulent pas. Ce point sera développé dans le Chapitre 6.

Le nickel est un élément à la fois sidérophile et chalcophile (Jenner *et al.*, 2017). La teneur en nickel mesurée pour un échantillon mafique (FU2-DR15-02) est plus élevée de 70 % avec l'approche roche totale (GeoLab) qu'avec l'approche ponctuelle. Cela peut s'expliquer par le caractère sidérophile du nickel qui fractionne rapidement dans les spinelles de chrome. L'autre lave trachy-basaltique mesurée en commun (FU3-PL12-07) ne présente pas de différences significatives entre les deux approches. Quatre des cinq laves vitreuses mesurées en commun présentent des teneurs en nickel plus élevées de 15 à 90 % avec l'approche roche totale qu'avec l'approche *in-situ*. Comme pour le cuivre, ces différences peuvent s'expliquer par le fractionnement de sulfures à ce stade de différenciation.

Les éléments moyennement chalcophiles (MCE - Mo, Cd, In, Sb, Sn, Pb) présentent des valeurs similaires (différence inférieure à 15 %) en approche roche totale et en approche ponctuelle pour les laves trachy-basaltiques. Les différences entre les deux méthodes pour les laves vitreuses sont moins marquées que dans le cas du cuivre et du nickel, en accord avec l'affinité moindre des MCE par rapport à ces deux éléments. Deux échantillons présentent une différence supérieure à 20 ou 30 % selon les éléments (FU3-PL03-02 et FU3-PL03-03) dont

l'un d'eux (FU3-PL03-03) présente également une différence de valeur entre les deux approches sur des éléments lithophiles comme le Ba ou le La. Il est donc peu probable que pour cet échantillon la différence de valeurs des MCE entre les deux approches soit due au fractionnement d'une phase sulfurée. Les teneurs en Cd sont surestimées en analyse *in-situ* de 30 à 350 % par rapport aux teneurs mesurées en roche totale. Ce résultat confirme l'interférence sur l'isotope 111 du cadmium identifiée sur les standards au LA-ICPMS.

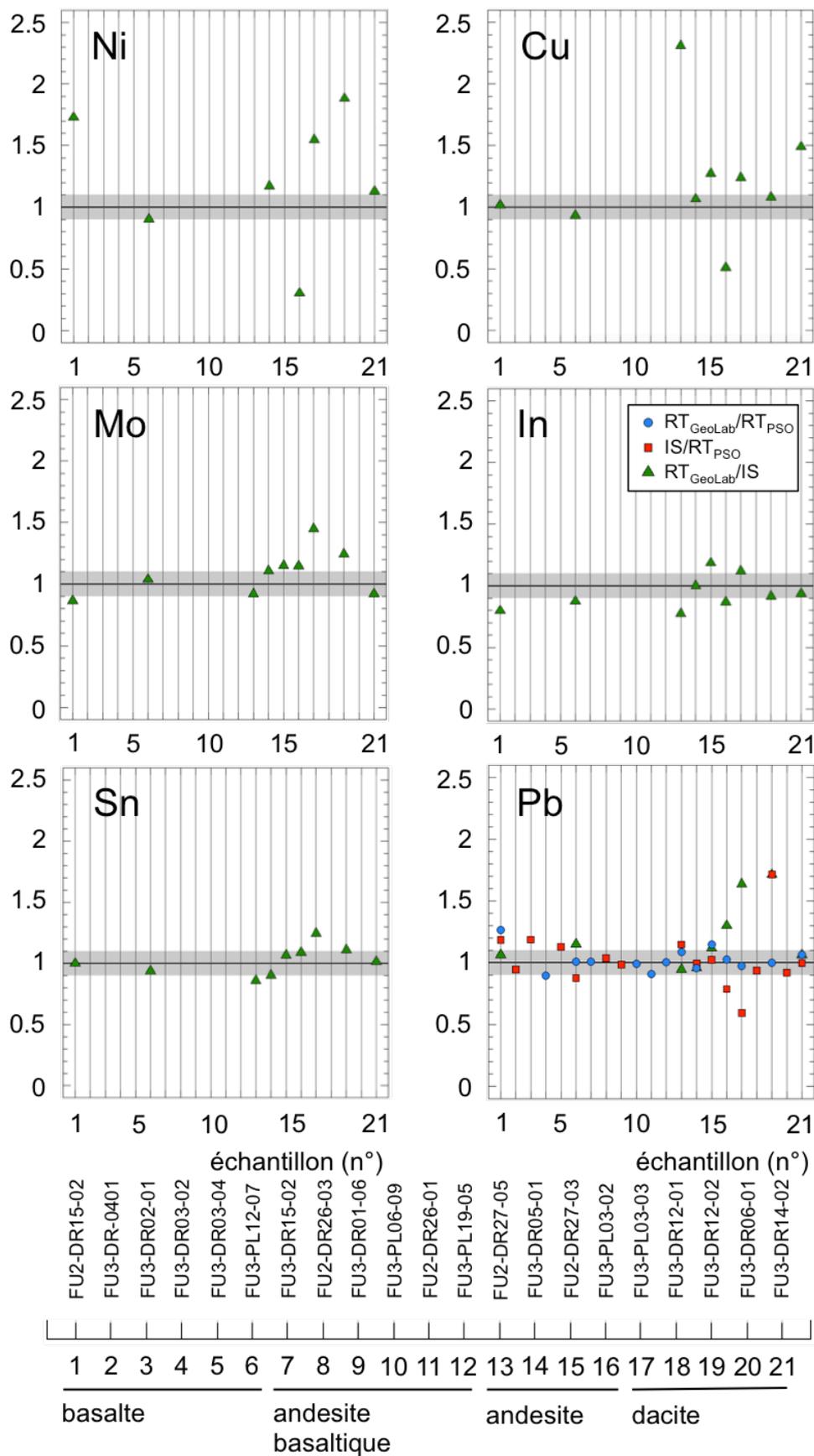


Figure 2.18 : Rapport entre les teneurs en éléments traces mesurées à partir de la méthode ponctuelle et des deux méthodes roche totale (PSO et GeoLab).

La **Figure 2.19** synthétise les valeurs retenues pour les éléments traces dans les roches magmatiques de Fatu-Kapa obtenues par approche *in-situ* sur les verres ou par approche *roche totale* sur les poudres de roche, ainsi que les limites de détection associées aux deux méthodes.

Li, Sc, V, Cr, Co, Cu, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, les REE, Pb, Th et U mesurés au LA-ICPMS présentent dans les roches de Fatu-Kapa des teneurs comprises dans un intervalle plus élevé que les limites de détection calculées pour ces éléments. Ces éléments sont, sauf dans les échantillons mentionnés dans le paragraphe précédent, en accord avec les données mesurées par chimie humide. L'intervalle de valeurs prises au LA-ICPMS par Ni, Sn recouvrent pour une petite partie les limites de détection au laser, et de manière plus franche pour As, Mo, Ag, In, Sb et l'Au n'est pas mesurable. Ce n'est pas le cas pour les données obtenues en roche totale (à l'exception d'As et Ag pour lesquels il n'y a pas de mesure), ce qui confirme l'intérêt d'avoir dupliqué pour les roches de Fatu-Kapa les analyses *in-situ* des éléments chalcophiles par des analyses *roche totale*.

2.4.4 Mesure de la teneur en éléments traces des sulfures magmatiques par analyse *in-situ*

Des auteurs démontrent qu'il est possible de mesurer les éléments en trace dans les billes de sulfure au LA-ICPMS (e.g. Patten *et al.*, 2013) en creusant au laser une tranchée qui démarre et se termine dans le verre magmatique en passant par le centre de la bille de sulfure. Le signal est traité en ne gardant que sa partie la plus concentrée en éléments chalcophiles. Cependant, la petite taille des billes de sulfure magmatiques à Fatu-Kapa, de diamètre souvent inférieur à 10 μm , complique cette mesure. S'il est dans ce cas difficile d'imaginer un traitement de la donnée qui conduit à une teneur absolue en un élément donné dans la bille, il reste possible d'estimer les rapports des éléments chalcophiles entre eux, qui pourraient ainsi être comparés aux rapports estimés dans le verre magmatique au Chapitre 5.

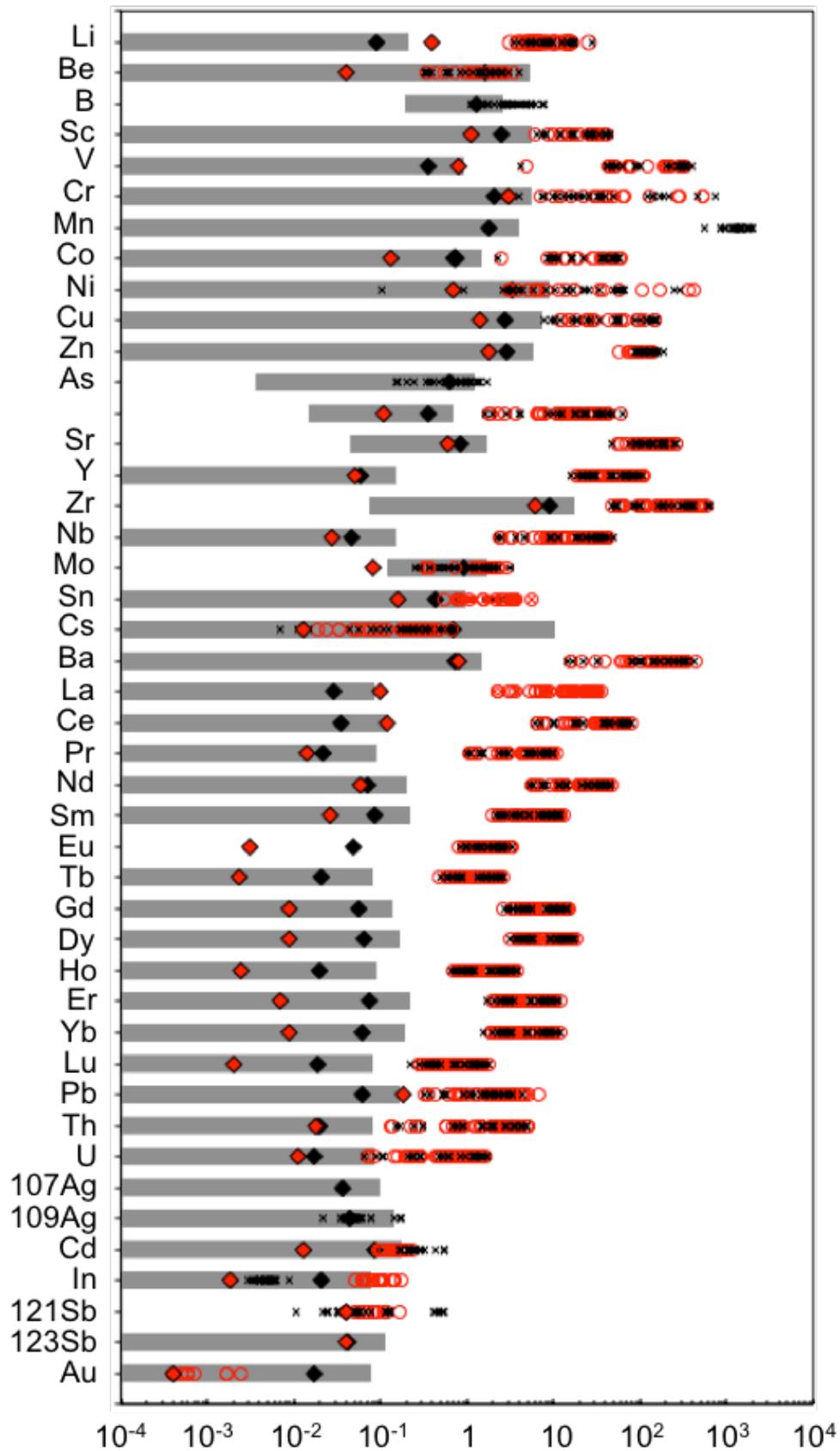


Figure 2.19 : Teneurs des éléments traces retenues pour les roches magmatiques de Fatu-Kapa en approche *in-situ* (croix noires), *roche totale* (ronds rouges) et leurs limites de détection associées (losanges noirs et rouges respectivement). La zone grisée représente les limites de quantification de la méthode ponctuelle en prenant en compte l'ensemble des sessions d'analyse.

2.5 MESURE DU RAPPORT $Fe^{3+}/\sum Fe$ DES POUDRES DE VERRE MAGMATIQUE PAR COLORIMETRIE

Afin d'obtenir *in fine* une estimation quantitative de l'état d'oxydo-réduction des magmas de Fatu-Kapa, le rapport $Fe^{3+}/\sum Fe$ a été mesuré par titrage colorimétrique inverse au laboratoire de planétologie et de géochimie de Nantes du 27 au 31 août 2018.

2.5.1 Principe

Le protocole a pour but d'estimer le rapport $Fe^{3+}/\sum Fe$ par colorimétrie sur les ions fer (II) des échantillons de roche mis en solution par attaque à l'acide fluorhydrique. Le principe général de la colorimétrie est de mesurer l'absorbance d'une espèce colorée en solution pour en déduire sa concentration à partir d'une gamme d'étalons de concentration connue. Pour la mesure d'un rapport d'espèces chimiques, en l'occurrence le rapport $Fe^{3+}/\sum Fe$, la seule mesure des absorbances suffit. Schuessler *et al.* (2008) proposent une méthode permettant de mesurer le rapport en une seule prise d'essai. Il s'agit de mesurer l'absorbance de la solution d'intérêt puis celle de cette même solution après réduction de la totalité du fer ferrique en fer ferreux. Le rapport des deux absorbances est égal au rapport $Fe^{2+}/\sum Fe$. L'avantage de réaliser le protocole en une seule prise est de s'affranchir des erreurs de pesée. Associée à une gamme d'étalons, la mesure de la concentration en fer total réalisée par chimie "humide" peut être comparée à celle obtenue à la microsonde électronique sur les mêmes échantillons, ce qui permet d'effectuer un contrôle sur la pureté du verre magmatique analysé. L'avantage de la colorimétrie sur d'autres méthodes de chimie "humide" est qu'elle permet de limiter la prise analytique à une dizaine de milligrammes de poudre lorsque d'autres méthodes, comme la titration, nécessitent une masse de 100 à 500 mg d'échantillon (Fougeroux, 2012).

La principale difficulté des méthodes chimiques pour l'analyse du rapport fer ferreux par fer total est de ne pas provoquer l'oxydation accidentelle du fer des échantillons. L'étape de leur mise en solution dure trois jours durant lesquels ils sont au contact d'air captif et d'acide qui peuvent modifier l'état d'oxydo-réduction initial des échantillons (e.g. Bézos & Humler, 2005). Pour prévenir cet effet indésirable, Wilson (1960) propose d'ajouter du vanadate en excès en même temps que l'acide fluorhydrique pour oxyder de façon contrôlée tout le fer ferreux en fer ferrique selon l'équation (6), simplifiée. Ainsi lorsque l'attaque est terminée, tout le fer est présent sous forme de fer ferrique et la quantité de fer ferreux initiale est égale à la quantité de V^{4+} dans la solution.



A pH proche de un, la réaction est totale dans le sens de l'oxydation du fer ferreux tandis qu'à pH proche de cinq la réaction est totale dans le sens inverse. Puisque dans ces conditions plus basiques l'ion vanadium (IV) devient le réactif limitant, il y a dans la solution à l'équilibre autant d'ions ferriques qu'il y en avait initialement dans la roche.

2.5.2 Déroulement du protocole analytique

Le verre magmatique est extrait des roches au marteau et au burin sous forme de fines esquilles de taille millimétrique. Un tri minutieux sous la loupe binoculaire permet d'éliminer les morceaux oxydés et ceux qui présentent des cristaux visibles. Les fragments conservés sont broyés doucement et lentement au mortier en agate de façon à minimiser l'énergie mécanique apportée au système, susceptible d'oxyder les grains. La granulométrie des poudres doit cependant rester grossière afin de minimiser la surface exposée à l'air libre. La durée du broyage est limitée à quelques minutes pour éviter toute oxydation accidentelle (French & Adams, 1972). Le broyage a eu lieu une semaine avant le début des attaques chimiques. Une masse de trois à cinq milligramme d'échantillons est prélevée et pesée à une précision d'ordre cinq.

Pour appliquer le protocole de mesure, six solutions ont été réalisées :

1. Une solution de mono-vanadate d'ammonium.
2. Une solution mère de fer à partir de laquelle sont réalisées les solutions étalon. Elle est réalisée la veille des mesures par la mise en solution de Fe(III) solide stocké dans un dessiccateur. La préparation de la solution se fait les rideaux fermés pour éviter toute spéciation du fer sous l'action du rayonnement UV naturel. Les parois internes sont nettoyées des grains restants en passant un agitateur magnétique à l'extérieur du becher.
3. Une solution de sulfate de béryllium dont l'intérêt est de neutraliser l'acide fluorhydrique utilisé lors de l'attaque.
4. Une solution d'acétate d'ammonium qui permet de tamponner la solution à un pH de 5.

5. Une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. Il s'agit d'un puissant réducteur utilisé pour convertir tout le fer ferrique en fer ferreux ($E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}) = 0.5$ et $E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_3\text{OH}^+) = -1.9$).
6. Une solution de 2.2-bipyridine. Elle forme un complexe coloré avec le fer ferreux. la trisbipyridine de fer (II).

Toutes ces solutions ont été réalisées la même semaine que la journée des mesures et ont été stockées à l'abri de la lumière et à température constante, inférieure à 20°C. La dissolution s'effectue dans des flacons en polyéthylène haute densité dans lesquels sont introduits 1 mL d'acide fluorhydrique et 1mL de la solution de mono-vanadate d'ammonium. L'attaque dure trois jours durant lesquels les échantillons sont introduits cinq minutes quotidiennement au bac à ultrason à température ambiante (<20 °C). Le jour de la mise en application du protocole, les échantillons sont introduits dans des fioles auxquelles est ajouté 1 mL de sulfate de béryllium pour neutraliser l'acide fluorhydrique. Le jour de la mesure, 1 mL d'acétate d'ammonium est ajouté pour convertir le fer ferrique réduit par le vanadate (V) en fer ferreux.

Les mesures d'absorbance sont réalisées avec un spectromètre VARIAN et le logiciel CARY. Dix mesures sont réalisées à la longueur d'onde de 700 nm où l'absorbance du complexe coloré est minimale et dix mesures sont réalisées à 525 nm où l'absorbance est maximale. L'absorbance retenue pour établir la concentration en fer ferreux est la moyenne des absorbances à 525 nm soustraite de la moyenne à 700 nm. Afin de limiter les incertitudes liées aux propriétés optiques du matériel, une seule cuve est utilisée sur l'ensemble de la journée d'analyse. A partir de la solution mère de fer à laquelle est ajoutée la bipyridine, cinq solutions filles sont conçues avec des facteurs de dilution différents. La mesure de leur absorbance permet d'établir une droite de calibration entre l'absorbance mesurée et la concentration en fer réelle. Pour un échantillon donné, trois mesures d'absorbance sont effectuées : (1) après ajout d'1 mL du réducteur (tout le fer est présent sous forme de fer ferreux), (2) après ajout d'1 mL d'eau distillée (le fer ferreux a la même teneur que dans la roche mesurée) et (3) sans dilution (théoriquement similaire à (2) si la pente de calibration entre les absorbances et les concentrations à partir des solutions filles de fer a correctement été établie).

Deux standards ont été analysés pour vérifier la justesse du protocole : (1) JB-2, un standard certifié internationalement et (2) GN02-02, un verre basaltique analysé systématiquement au LPG de Nantes. Deux blancs de chimie ont été analysés pour éliminer du signal l'absorbance des éléments passifs.

2.5.3 Limites et critiques des méthodes chimiques utilisées

Les résultats déduits des mesures de JB-2 et de GN02-02 sont présentés sur le **Tableau 2.9** et la **Figure 2.20**. Les valeurs en fer ferreux obtenues sur GN02-02 avec et sans ajout d'eau ne divergent pas et sont en accord à moins de 2 % de différence avec la valeur mesurée par Bézos & Hummler (2005), ainsi que la teneur en fer total mesurée après ajout du réducteur. Les valeurs en fer ferreux obtenues sur JB-2 divergent au maximum de 2.3 % de la valeur certifiée, ce qui est jugé acceptable, et les valeurs en fer total sont en accord à moins de 2 %. Les résultats obtenus sur ces deux standards montrent que l'oxydation des échantillons au cours de l'attaque et de la procédure analytique est négligeable et valident la justesse du protocole appliqué sur un support homogène et naturel.

	JB-2			GN02-02	
	JB-2(1) mesuré	JB-2(2) mesuré	JB-2 valeur certifiée	GN02-02 mesuré	GN02-02 supposée
FeO _{non dilué} (pds.%)	9.98	9.82		8.69	
FeO _{dilué} (pds.%)	-	9.75	9.98	8.69	8.7
FeO _{total} (pds.%)	12.71	12.61	12.8	9.63	9.6

Tableau 2.9 : Teneurs mesurées et teneurs de référence en fer ferreux et en fer total du standard certifié internationalement JB-2 et du standard naturel « maison » GN02-02. Le standard GN02-02 est une roche naturelle.

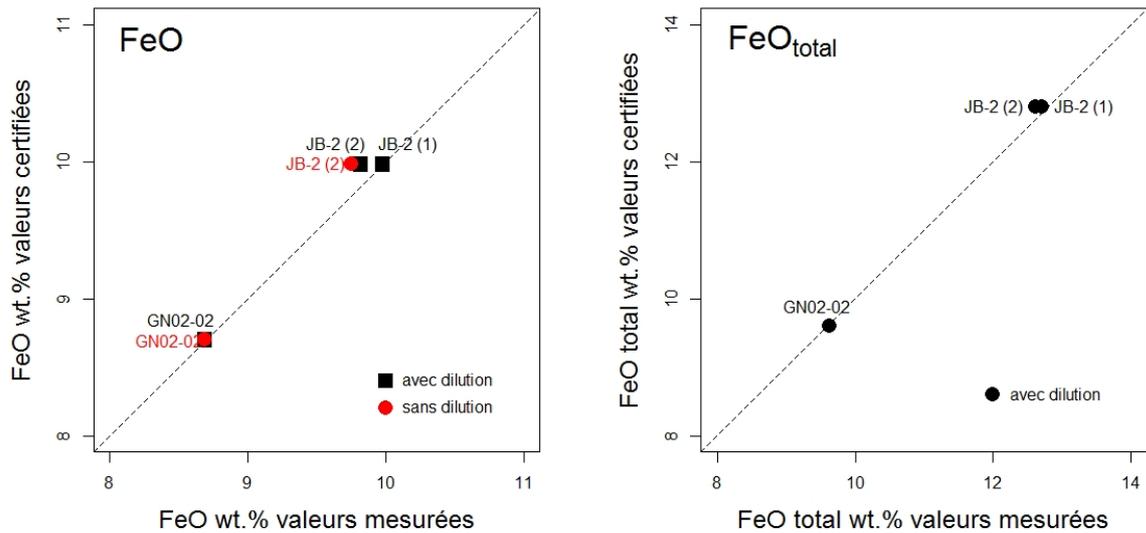


Figure 2.20 : Teneurs mesurées par colorimétrie et teneurs de référence en fer ferreux (gauche) et en fer total (droite) du standard JB-2 certifié internationalement et du standard « maison » GN02-02 qui est une roche naturelle.

Les résultats des mesures de colorimétrie sur les échantillons de Futuna sont synthétisés dans le **Tableau 2.10** et la **Figure 2.21**. La différence entre les teneurs en fer ferreux avec et sans dilution est inférieure à 2 % sur l'ensemble des échantillons, ce qui montre que la pente de calibration entre les absorbances et les concentrations à partir des solutions filles de fer a été établie correctement. La différence entre la teneur en fer total mesurée en chimie "humide" et celle mesurée *in-situ* à la sonde électronique permet de quantifier l'influence des microlithes qui n'ont pas été extraits du verre dans le signal d'absorbance. En effet, les mesures à la sonde électronique sont précédées d'une cartographie chimique et sont dupliquées au moins six fois, ce qui offre une meilleure garantie sur l'absence de cristaux susceptibles de perturber la valeur de la teneur mesurée.

	FeO _{non dilué} (%)	FeO _{dilué} (%)	FeO _{total.dilué} (%)	FeO _{total.EPMA} (%)
FU2-DR15-02	7.44	7.48	8.54	9.96
FU2-DR15-02 (dup)	7.41	7.46	8.50	-
FU2-DR15-03	9.12	9.16	9.96	9.99
FU2-DR26-03	8.45	8.49	9.61	10.07
FU2-DR27-05	6.62	6.64	8.02	7.88
FU3-DR01-06	10.20	10.20	12.05	12.57
FU3-DR01-08	10.68	10.69	12.35	12.73
FU3-DR01-09	10.58	10.59	12.26	12.82
FU3-DR01-10	10.55	10.56	12.47	12.78
FU3-DR03-04	9.57	9.59	10.98	11.10
FU3-DR03-05	7.33	7.40	8.56	8.62
FU3-DR04-01	9.23	9.25	10.33	10.49
FU3-DR06-01	5.73	5.76	7.12	6.96
FU3-DR13-05	9.29	9.34	10.61	11.10
FU3-DR14-02	5.07	5.13	5.88	6.01
FU3-DR14-02 (dup 1)	5.12	5.17	5.86	-
FU3-DR14-02 (dup 2)	5.25	5.31	5.95	-
FU3-PL12-07	9.11	9.13	10.33	10.62

Tableau 2.10 : Teneurs en fer ferreux des verres de Fatu-Kapa mesurées par absorbances à partir de la solution diluée et de la solution non diluée, teneurs en fer total mesurées par absorbance et teneurs en fer total mesurées à la microsonde électronique pour les verres de Fatu-Kapa.

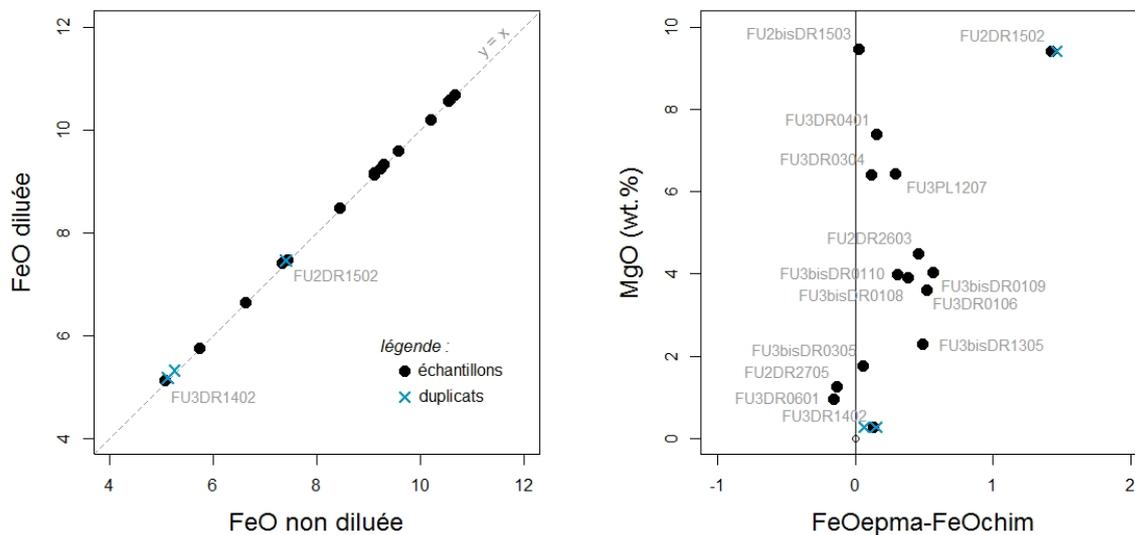


Figure 2.21 : Comparaison entre les teneurs en fer ferreux mesurées par absorbance à partir de la solution non diluée et celles obtenues à partir de la solution diluée (gauche) et évolution de la différence entre la mesure en fer total établie par colorimétrie et celle obtenue à la microsonde électronique (droite). Les deux méthodes analysent la composition du fer sur le verre des roches magmatiques.

2.6 SYNTHÈSE

Les processus analytiques réalisés sur les roches magmatiques de Fatu-Kapa sont synthétisés dans le **Tableau 2.11**. Les données présentées dans ce chapitre confirment que ces analyses sont reproductibles, justes et suffisamment précises pour proposer une étude détaillée des magmas de Fatu-Kapa. Les données acquises : observation pétrologique, XRD, composition en éléments majeurs des verres, des roches totales et des silicates, composition en éléments traces lithophiles des verres et des roches totales et les données de composition isotopique, servent à l'étude des processus magmatiques (Chapitre 3). Ces données sont suffisamment précises pour proposer une étude basée sur des modèles. Les données acquises sur les verres magmatiques et en roche totale pour les éléments chalcophiles et les PGE ainsi que le rapport entre les ions ferriques et le fer total sont exploités dans le Chapitre 4 qui propose d'étudier le comportement des métaux dans les laves de Fatu-Kapa en fonction des étapes d'évolution identifiées dans le Chapitre 3. Enfin, les données acquises sur la texture et la composition en éléments majeurs des billes de sulfure magmatique sont exploitées dans le Chapitre 5 pour confronter le modèle d'évolution des métaux établi au Chapitre 4 à l'évolution des phases dans lesquelles ils fractionnent au cours de l'évolution magmatique.

	Instrument de mesure	Support	Commentaire	N	Réalisé durant la thèse	Chapitre concerné
Minéralogie	XRD	Roche totale		- 35	non	Chapitre 3
Eléments majeurs	XRF	Roche totale		- 56	non	Chapitre 3
	EPMA	Verre		- 33	oui	Chapitre 3
	EPMA	Silicate		- 270	oui	Chapitre 3
	EPMA	Sulfure		- 144	oui	Chapitre 5
Eléments traces	LA-ICP-MS	Verre	lithophiles, chalcophiles	33	oui	Chapitre 3, Chapitre 4
	LA-ICP-MS	Sulfure	chalcophiles	-	-	-
	HR-ICP-MS (PSO)	Roche totale	lithophiles	51	non	Chapitre 3
	ICP-MS (Canada)	Roche totale	lithophiles, chalcophiles, PGE	20	oui	Chapitre 3, Chapitre 4
Rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$	Colorimétrie	Verre		- 15	oui	Chapitre 4
Isotopie	MC-ICP-MS	Verre		- 22	non	Chapitre 3

Tableau 2.11 : Tableau de synthèse des processus analytiques réalisés dans le cadre de l'étude des roches magmatiques de Fatu-Kapa. N représente le nombre d'échantillons analysés pour un protocole donné. Voir le texte pour plus d'information sur l'utilisation de ces jeux de données dans les chapitres ultérieurs.

**CHAPITRE 3 - ORIGIN AND EVOLUTION OF THE
FATU-KAPA MAGMATIC SYSTEM (NORTH-WESTERN
LAU BACK-ARC BASIN): INSIGHT ON THE GENESIS
OF HIGH-SILICA LAVAS**

Origin and evolution of the Fatu Kapa magmatic system (north-western Lau back-arc basin): insight on the genesis of high-silica lavas

Aurélien Jeanvoine^{1,2,*}, Gilles Chazot², Shasa Labanieh^{1,2}, Ewan Pelleter¹ and Yves Fouquet¹

¹Ifremer –Unité de Recherche Géosciences Marines, CS 10070 29280 Plouzané, France

²Université de Brest (UBO), UMR 6538, Géosciences Océan, Institut Universitaire Européen de la Mer (IUEM), place Copernic, 29280 Plouzané, France

* Corresponding author. E-mail: aurelien.jeanvoine@ifremer.fr

3.1 ABSTRACT

The Fatu Kapa volcanic field is located at the center of a triple junction system generated by the intersection of two volcanic axes with the Futuna fracture zone. At this place, the volcanic, tectonic, and hydrothermal activities are enhanced. Fatu Kapa is an area of ~15 x 10 km with recent diffuse volcanic activity located between the two large Kulo-Lasi and Tasi-Tulo volcanoes. This environment is part of a large (~250 x 100 km) and extremely recent volcanic domain called the South Eastern Futuna Volcanic Zone (SEFVZ). The most differentiated volcanic series of the whole Futuna region is found in the Fatu Kapa area. Based on major and trace elements data, four groups of volcanic rocks are distinguished in the Fatu Kapa area. The main group forms a well-defined sub-alkaline suite from basalts to andesitic and dacitic lavas which display enrichments in Zr, Cl and HREE. The most mafic lavas of this group are extracted from an Indian-depleted mantle mixed with an OIB component related to the Samoan upwelling. There is no evidence of subduction input. Petrological modeling shows that the mafic melts of the main group (group 1A) evolves towards trachyandesites through fractional crystallization coupled with assimilation of 10% of a Cl-rich and Th-poor melt generated by low rates ($\leq 2\%$) partial melting of a hydrothermally altered basaltic crust. Rocks of groups 1B(a) and 1B(b) were then generated by mixing of an andesitic melt from Group 1A with a melt obtained by partial melting of andesitic and hydrothermally altered wallrock in shallow magma chambers. Extremely high Cl concentrations can be explained by assimilation of interstitial K and Cl-rich brines in the

pore water of the hydrothermally altered volcanic rocks before melting of these rocks. This is in good agreement with unusual extension of the Fatu Kapa hydrothermal area. Our study confirms the importance of AFC processes to generate high-silica lavas in back-arc environments decoupled from the subduction.

3.2 INTRODUCTION

Studies of volcanic rocks from spreading ridges located in the north-western Lau back-arc basin, far from the active subduction zone, have shown that the source mantle in this region is a N-MORB-like mantle mixed with an enriched mantle associated to the nearby Samoan hotspot and preserved from strong slab fluxes (Jackson *et al.*, 2010, Jenner *et al.*, 2012b). Melts extracted from this mantle have basalts, FeTi basalts and andesites compositions (e.g. Jenner *et al.*, 2012b). These characteristics make this area an attractive candidate to test the petrogenetic model proposed by Wanless *et al.* (2010) in a context of subduction-decoupled back-arc opening.

The Fatu Kapa volcanic field is located at the center of a triple junction system generated by the intersection of two volcanic axes with the Futuna fracture zone. At this place, the volcanic, tectonic, and hydrothermal activities are enhanced. Fatu Kapa is an area of ~15 x 10 km with recent diffuse volcanic activity located between the two large Kulo-Lasi and Tasi-Tulo volcanoes. This environment is part of a large (~250 x 100 km) and extremely recent volcanic domain called the South Eastern Futuna Volcanic Zone (SEFVZ).

Across the entire volcanic area east of Futuna, volcanic activity is mainly expressed by basalts and more locally by andesites, trachytes, or dacites. The greatest diversity of lavas and the most differentiated volcanic series are found in the Fatu Kapa area. Thus, the combination of the original volcano-tectonic context, the importance of volcanic activity and the existence of an unusually vast hydrothermal area led us to focus a specific petrological and geochemical study on Fatu Kapa.

In this study we propose a petrogenetic study based on major and trace elements data and Sr-Nd-Pb-Hf isotopic ratios of magmas collected in the Fatu Kapa area. This area volcanically and hydrothermally active is located in the North-Western Lau Back-Arc Basin

(NWLBAB) area, in the South Eastern Futuna Volcanic Zone (SEFVZ). This area is not under the influence of the surrounding active (Tonga) or past (Vityaz) subduction areas and some rocks have andesitic to dacitic compositions (Labanieh *et al.*, 2011). The first goal of the study is to better describe the origin of the Fatu Kapa magmas as well as their spatial organization. The second objective is to assess the petrogenesis of these high-silica melts with a quantitative model based on their major and trace elements composition.

3.3 GEOLOGICAL SETTING

The region of the South-West Pacific is characterized by the convergence of the Australian and the Pacific plates, which results in a wide area of deformation between two active subductions of opposite dip, the Vanuatu trench to the west and the Tonga trench to the north (**Figure 3.1.a**). Between these two subduction zones, a complex network of back-arc volcanic accretion is set up in the Fijian and the Lau basins. Subductions and spreading centers opened and died in different places in the last 50 Ma, and important changes affected the Lau region in the last 12 Ma (Heyworth *et al.*, 2011). The stop of the subduction along the Vityaz trench during the late Miocene and the westward rotation of the Vanuatu subduction allowed opening of the numerous spreading centers presently seen between the Vanuatu and Tonga subduction zones (Ruellan & Lagabrielle, 2005). Two types of mantle sources have been recognized in this volcanic area, one related to the Pacific mantle, and the other one more akin to the Indian mantle (Pearce *et al.* 2007; Heyworth *et al.*, 2011). Furthermore, the Samoan hotspot track lies just north of the Vityaz Lineament and was continuously active during at least the last 5 Ma. It has been argued that hotspot mantle may have flowed towards the South in the Lau Basin, due to rollback of the subducting Pacific plate eastward and may have modified the composition of the melts formed in the northern Lau basin (Turner & Hawkesworth, 1998; Lupton *et al.*, 2009; Jenner *et al.*, 2012b; Price *et al.*, 2014).

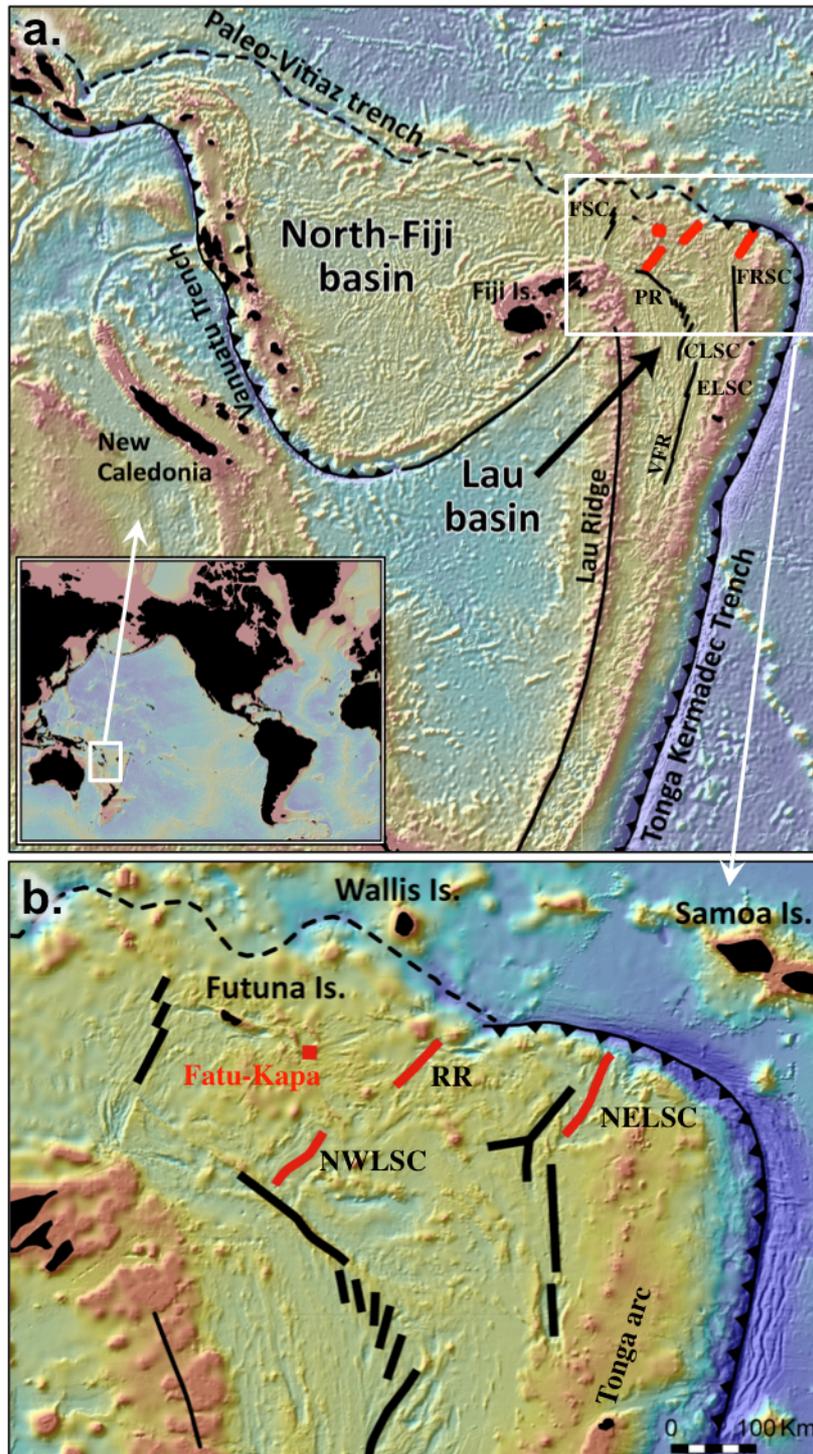


Figure 3.1: a. Global bathymetric map showing the location of the North-Fiji basin and the Lau basin in the SW Pacific. b. Detailed map of the northern part of the Lau basin showing the main geological features of the area. CLSC - Central-Lau Spreading Center; FRSC – Fonulaei Ridge Spreading Center; FSC - Futuna Spreading Center; NELSC – North-Eastern Lau Spreading Center; NWLSC – North-Western Lau Spreading Center; PR – Peggy Ridge; RR - Rochambeau Rift.

The Futuna Islands (Futuna and Alofi) are located south of the fossil Vitiaz trench, near the eastern termination of the north Fiji transform Fault system (**Figure 3.1.b**). The fastest plate velocities on Earth have been recorded at the east part of this region (18-24 cm per year at the north of the Tonga trench) (Bevis *et al.*, 1995) and testify, together with the positive topographic and geodesic anomalies, of a high heat flow in this region (Lagabrielle *et al.*, 1997). As a consequence an anomalously high number of extensional ridges and diffuse volcanism attest for a strong volcanic activity in this area (Lagabrielle *et al.*, 1997). In this tectonic buffer area the constraints are mainly accommodated by the sinistral North-Fiji *en echelon* transform system which connects the northern tip of the Tonga-Kermadec trench to the North-Fijian basin and to the central part of the Lau Basin by the leaky transform Peggy Ridge. These complex strains might also result in areas of broad and diffuse volcanism such as the South Eastern Futuna Volcanic Zone (SEFVZ). The Fatu Kapa area belong to the SEFVZ defined by Pelletier *et al.* (2001) and is the locus of extensive and intensive hydrothermal activities (Fouquet *et al.*, 2015, 2017; Konn *et al.*, 2016; Pelleter *et al.*, 2017).

North of Fatu Kapa the volcanic axis of Tasi-Tulo is expressed by a graben 80 km long and 10 km wide oriented E-NE / W-SW. Near its western end, this graben is occupied by the Tasi-Tulo volcano which constitutes the northern limit of Fatu Kapa. South of Fatu Kapa a vast volcanic area oriented N-NE / S-SW, stretched over nearly 150 km, constitutes the W border of the regional volcanic area of the North West Lau Spreading center (NWLSC). This area is made up of two main volcanic ridges, the Alofi ridge to the south, and the Kulo-Lasi ridge to the north. The Kulo-Lasi volcanic ridge ends to the north with the active Kulo-Lasi volcano (20 km in diameter) (Fouquet *et al.*, 2015). The volcanic ridge of Kulo-Lasi extends for ten kilometers north of the volcano by an older volcanic area, which constitutes the southern limit of the volcanic area of Fatu Kapa. The entire area between the volcanoes of Tasi-Tulo and Kulo-Lasi constitutes a triple junction type domain resulting from the intersection of the Kulo-Lasi ridge, the Tasi-Tulo graben, and the Futuna fracture zone. In this zone, the tectonic directions progressively pass from directions N80 (graben of Tasi-Tulo) to directions N20 (Kulo-Lasi ridge) creating a complex network of intersecting faults and grabens. The Fatu Kapa volcanic area (~100km²) has a triangular shape due to the intersection of two main tectonic directions (N45 and N80). The volcanic activity, enhanced in this zone, is expressed by many volcanoes (Kulo-Lasi and Tasi-Tulo) and by an important more diffuse area of diffuse volcanism of which the Fatu Kapa zone is a part. A consequence of the importance of volcanism and the many fault crossings in this area is the presence of an

unusually large active hydrothermal area centered on Fatu Kapa. More than a hundred (Fouquet *et al.*, 2015) of low temperature (Fe / Mn oxide, silica) and high temperature (sulfides) hydrothermal fields sites are identified on an area of 10 x 7 km, which made this area one of the largest hydrothermal district currently known in the oceans.

On an east-west transect (**Figure 3.2**), Fatu Kapa might be divided in three parts: On the east part, the volcanic domain is split by an E-W and V shaped graben, indicating a westwards propagation of 100 to 200 m deep graben. The second zone is 5 km long (west-east), 2 to 3 km wide (north-south), and entirely tectonized by E-W fault (**Figure 3.2**). The entire area has a relatively smooth bathymetry at a ~1500 m depth. The northern edge of this fissured zone is marked by a series of small volcanic cones and lava effusion forming local lava lakes of a few hundred meters extension in the depressions between the volcanic cones. The third zone, marking the western end of the Fatu Kapa volcanic area, is composed of very flat flows with no volcanic cones and no major faults. At the northern limit of the Fatu Kapa area the N40 faults control a more recent volcanic area (8 x 3 km) partly superimposed on the Fatu Kapa volcanic domain. Further East at the base of the Tasi-Tulo volcano, is a small individual volcano (3 x 2 km) at a small distance east of the Fatu Kapa volcanic domain (**Figure 3.2**). These two volcanic areas have also been sampled by dredges and are included in our study.

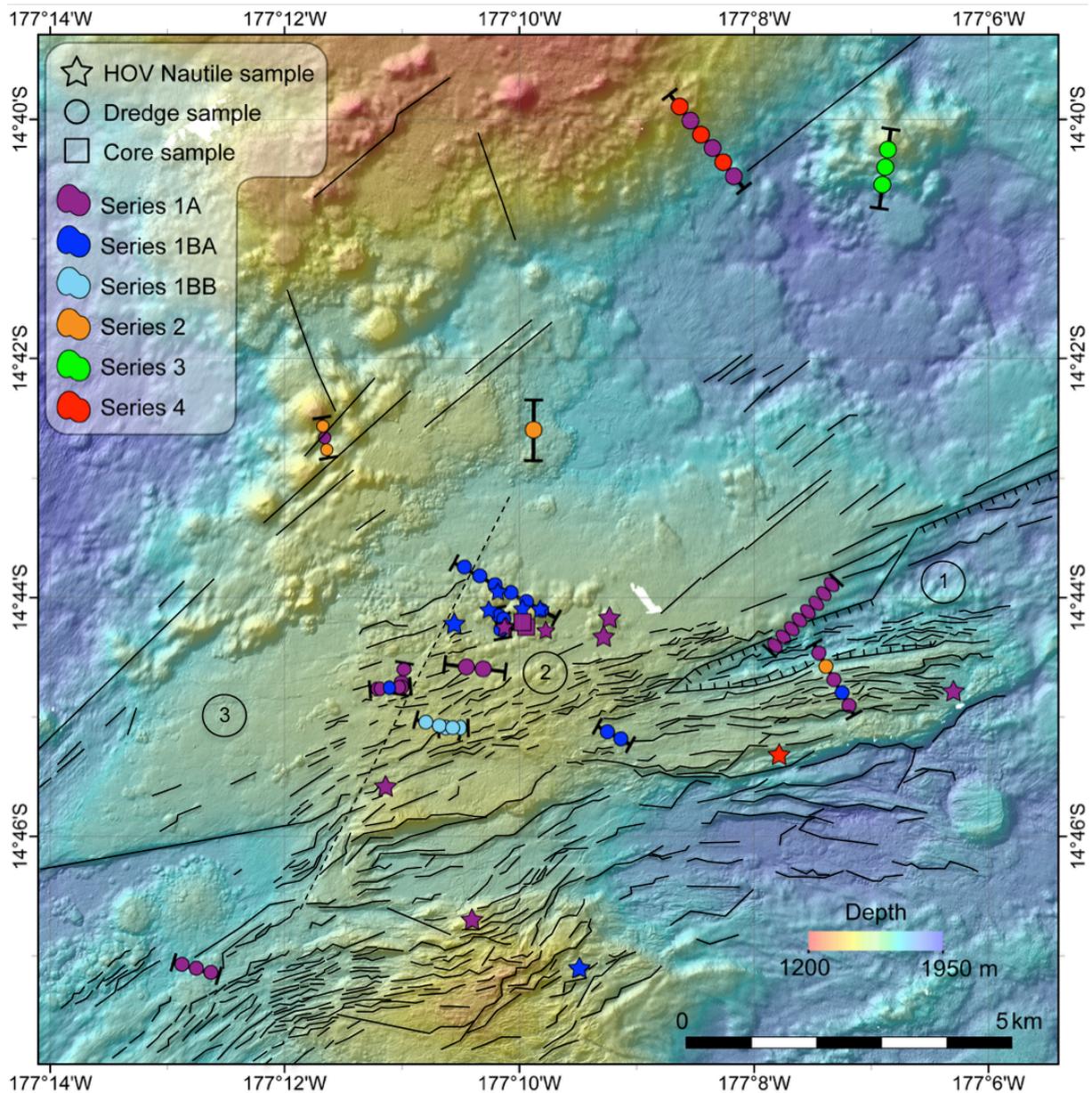


Figure 3.1: Bathymetric map of the Fatu Kapa volcanic center showing the location of samples collected during the FUTUNA2 and FUTUNA3 cruises. The area has a V shape which propagates towards the West. Fatu Kapa is divided in three parts: **1.** An opening area delimited by normal faults; **2.** A highly tectonized area which is at the transition between the magmatic and the tectonic dominant regime; **3.** An area that is still preserved of strong tectonic deformation and that closes the V shape of Fatu Kapa.

3.4 MATERIALS AND METHODS

The rocks studied here were sampled during the FUTUNA2 (2011) and FUTUNA3 (2012) cruises aboard the R/V L'Atalante. Fifteen dredges operations and eight human-occupied vehicle (HOV Nautilie) dives carried out in the Fatu Kapa area provided volcanic rocks (**Figure 3.2**). Seventy-one samples were selected for microanalysis and whole-rock geochemistry.

3.4.1 Major and minor elements of silicates and volcanic glasses

Major and minor (P, Cl) element composition of glasses and silicates was measured using an electron microprobe (Microsonde Ouest, CAMECA SX100) on C-coated polished thin sections and polished sections.

Mineral analyses were performed with operating conditions of 15 kV and 20 nA, 10 s counting time on the peak and a spot size of 1 μm .

For glass analyses, six to eight spots were performed on each glass sample with operating conditions of 15 kV and 20 nA, 10 s counting time on the peak and a defocused beam of 50 μm due to devitrification textures for the more felsic samples ($\text{MgO} > 2 \text{ wt.}\%$). Pictures were taken with BSE to avoid mineral inclusions in the analysed glass.

The $\phi(\rho Z)$ matrix correction was applied based on Pouchou & Pichoir (1988). Standards (element, emission line) are: albite (Na $k\alpha$, Si $K\alpha$), InP (P $K\alpha$), forsterite (Mg $k\alpha$), corundum (Al $k\alpha$), orthose (K $k\alpha$), wollastonite (Ca $k\alpha$), synthetic manganese titanate (Mn $k\alpha$, Ti $k\alpha$), pure iron (Fe $k\alpha$).

3.4.2 Trace elements of volcanic glasses

Trace element abundances of glass were determined by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) at the Institut Universitaire Européen de la

Mer (Pôle Spectrométrie Océan, University of Brest / Ifremer). The system is composed of a COMPexPro Excimer laser ($\lambda=193\text{nm}$) linked with an Element XR ICP-MS system.

Six to eight measurements were performed as close as possible to the EPMA spots. The analyses were carried out with a spot size of $90\ \mu\text{m}$ and an ablation rate of 7 Hz in low-resolution mode ($\text{DM}/\text{M} = 300$). Each measurement includes 30 seconds of background measurements and 100s of ablation time.

Ca, previously measured with the microprobe, is used as an internal standard to correct for the yield differences between samples and standards. NIST612 synthetic glass is used as an external standard to convert intensities into concentrations and data reduction is performed using an in-house excel spreadsheet.

The measured isotopes are ^{43}Ca , ^{45}Sc , ^{51}V , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{91}Zr , ^{93}Nb , ^{133}Cs , ^{138}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{159}Tb , ^{160}Gd , ^{161}Dy , ^{165}Ho , ^{167}Er , ^{173}Yb , ^{175}Lu , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U . To ensure minimized isobaric interferences, Th/ThO is maintained under 2 wt.%. Each series of measurement for one sample is checked for its reproducibility with measurements of the synthetic standard NIST614 and natural basalts BIR1-G and BCR2-G.

Results are within the 2σ error of the certified values for elements with signal above detection limit.

3.4.3 Whole-rock major and trace elements

Major elements were analysed at the Laboratory of Geochemical Cycles and resources (Ifremer, Brest, France) with a wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer (WD-XRF, BRUKER AXS S8 TIGER) on fusion beads. After data acquisition, measured net peak intensities corrected from inter-element effects were converted into concentrations using calibration curves generated from the analysis of geochemical standard powders, measured under identical analytical conditions.

Trace elements were determined on a high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICPMS) Element 2 following the method described in Chauvel *et al.* (2011), operated at the Pole Spectrometry Ocean (University of Brest / Ifremer). About 100mg of powder or glass chips were dissolved by a HF-HNO₃ mixture in Teflon beakers. Some of them were made from separate glass chips. Samples were diluted in 2.5% HNO₃ with trace of HF and a multispiked solution composed of Be, In, Tm and Bi was added to each sample to monitor instrumental drift. Concentrations were obtained using the international rock standard BHVO-2 to calibrate the signal and the values recommended in Chauvel *et al.* (2011). Rock standards BIR, BEN and BCR-2 were run as unknowns to validate the accuracy of the dataset. Differences between our measured concentrations and published values are less than 5% for the measured elements. Reproducibility of the data, evaluated by running total procedure duplicates and replicate analysis, is within 5% for all elements except for Cs, Pb and Ta (within 10%). Additional analyses on the same trace elements plus Sc, V, Cr, Co, Ni were conducted on 20 whole rock samples with ICPMS at GeoLabs, Ontario (Canada). The values for the common trace elements diverge for less than 10% on the duplicated samples.

3.4.4 Whole-rock isotopic compositions

Some samples were selected for Pb (14 samples), Sr (9 samples), Nd (14 samples) and Hf (16 samples) isotopic measurements. All chemical separations for isotopic measurements were carried out at Ifremer, Brest. HCl leaching (6N HCl at 120°C for 45 minutes) was performed on rock powders in order to limit Sr and Pb superficial contamination. Powders were dissolved in Teflon beakers in a HF-HBr mixture and this solution was used for all chemical separations. Pb was first isolated using the HBr-anionic resin technique described by Manhès *et al.* (1984). The non-Pb fraction recovered from this column was loaded onto a cation resin column (Biorad AG50W-X8) to separate Hf (together with Ti), Sr and the REE from major elements. The Sr fraction was pure enough to be measured without further chemical separation. Nd was isolated from the other REE using an Eichrom Ln-Spec resin with dilute HCl. The Hf-Ti fraction was loaded on an Eichrom Ln-Spec resin, Ti was first eluted with 6N HCl with traces of H₂O₂ and Hf was recovered with 2N HF. Total procedure blanks were low (< 60 pg for Pb, < 40 pg for Hf, and < 250 pg for Sr and Nd) and negligible relative to the amounts of elements in the samples.

Sr isotopic ratios were measured using a multi-collector Finnigan Triton at Brest. The NBS 987 standard was measured 19 times and an average value of 0.710254 ± 20 (2σ) was obtained in a set including other samples than those presented. Pb and Hf isotopic ratios were measured using the Neptune MC-ICP-MS in Brest.

For Pb measurements, a Tl spike was added to all samples in order to monitor mass fractionation (White et al., 2000) and the NBS 981 Pb standard was measured every two samples. Pb isotopic ratios were corrected by standard bracketing to the NBS 981 value recommended by Cliff *et al.* (1996). Reproducibility calculated on the entire period of analyses (53 runs) is 85 ppm for all Pb isotopic ratios.

Hf isotopic ratios were normalized to a value of 0.7325. The JMC475 standard was measured every two samples and isotopic ratios were corrected by standard bracketing to the value recommended by Blichert-Toft & Albarède (1997).

Nd isotopic ratios were measured using both the TIMS and the MC-ICP-MS. For MC-ICP-MS measurements of the JNdi-1 standard was measured every second samples and isotopic ratios were corrected by standard bracketing to the value recommended by Tanaka *et al.* (2000). For TIMS, the La Jolla standard was measured 17 times and an average value of 0.511863 ± 25 (2σ) was obtained.

3.5 RESULTS

3.5.1 Petrographic and mineral compositions

Lava samples from Fatu Kapa are sub-alkaline (Irvine & Baragar, 1971) and consist of basalts, basaltic andesites, basaltic trachy-andesites, andesites, trachy-andesites, dacites and trachy-dacites according to the classification of Le Bas *et al.* (1986) (**Figure 3.3**).

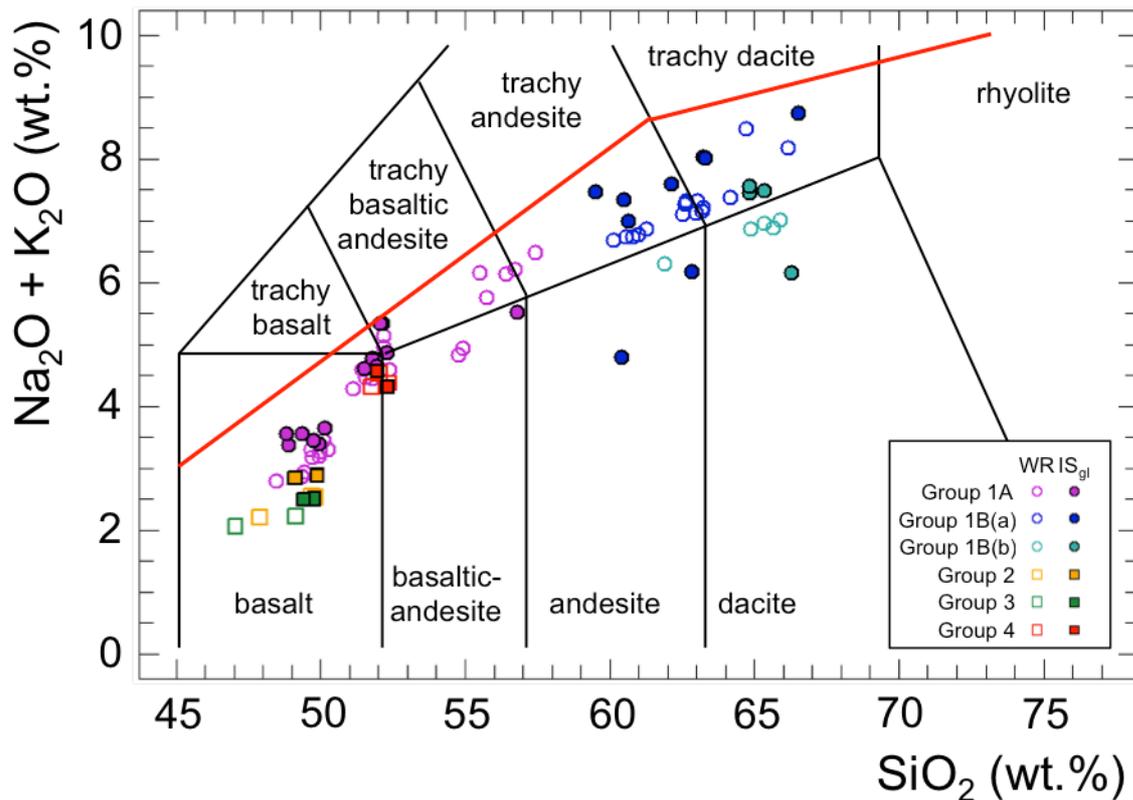


Figure 3.3: $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ vs. SiO_2 diagram (Le Bas *et al.*, 1986). The red line delimits the sub-alkaline from the alkaline domains (Irvine and Baragar, 1971). WR: Whole rock analyses. IS_{gl} : In-situ analyses on volcanic glasses.

Fatu Kapa mafic samples have a fine-grained matrix. A few samples contain large amounts of plagioclase and clinopyroxene microlites, but in all other samples, rare microlites of plagioclase, olivine and sometimes clinopyroxene are disseminated in the glass (**Figure 3.4.a**). Some rare euhedral plagioclase and partly resorbed clinopyroxene phenocrysts are present in a few samples. Nearly all the samples are vesicular, containing up to 40% vesicles from less than 1 mm to several centimetres in diameter. Some of these samples have a glassy rim.

Intermediate and felsic samples are mostly aphyric and may display glassy textures (**Figure 3.4.b**). They contain sometimes microlites of feldspar and clinopyroxene. Some vesicles are partially filled with pyrite resulting from fluid percolation. Some rare euhedral feldspar and clinopyroxene phenocrysts are present. FeTi oxides and sulphide globules are observed in the glassy matrix (**Figure 3.4.c**).

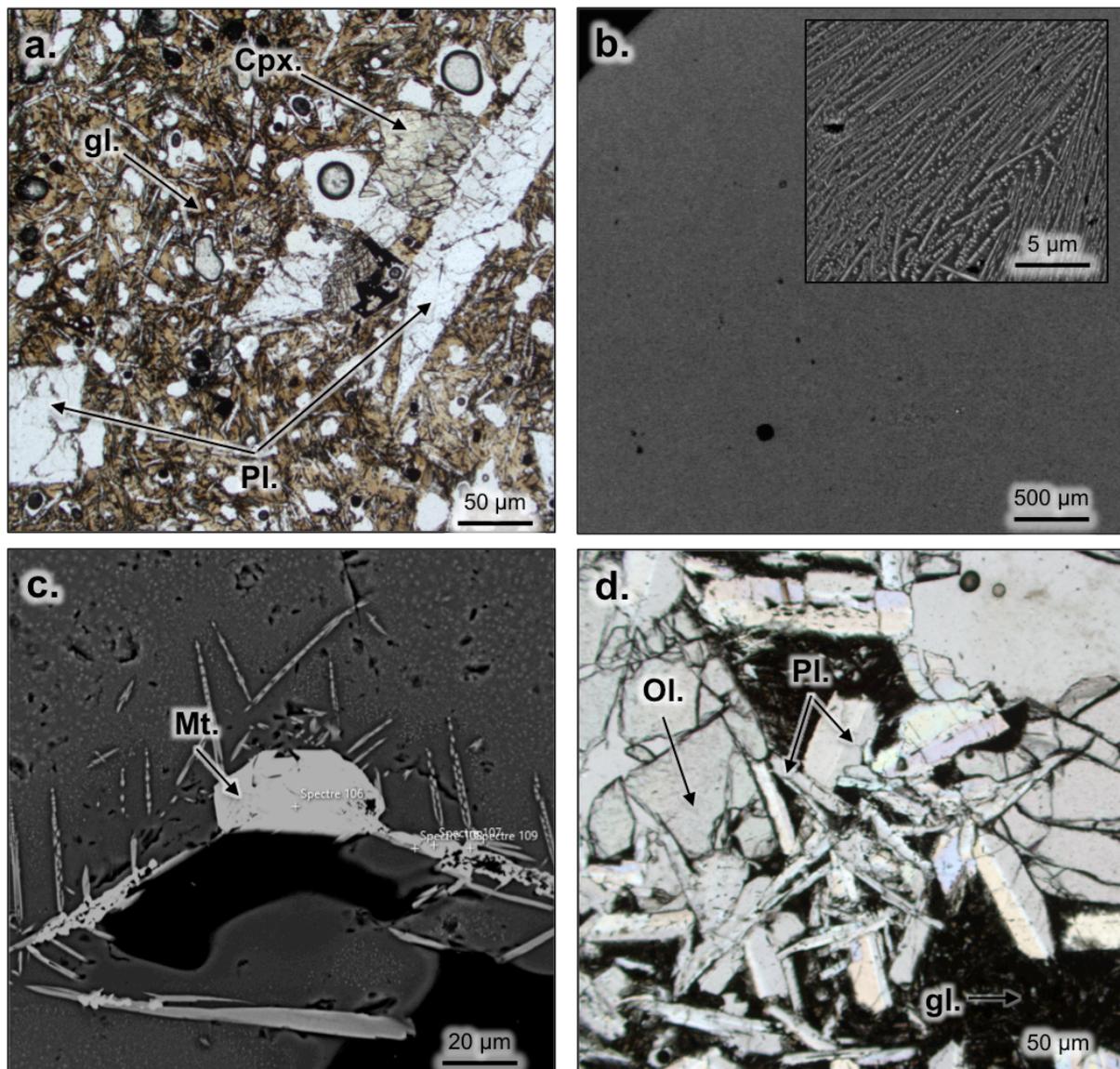


Figure 3.4: Petrographic features of the Fatu Kapa volcanic rocks. **a.** Basaltic trachy-andesite in LPNA with phenocrysts of clinopyroxene and plagioclase in a glassy groundmass with microlithic plagioclase (sample FU3-PL19-05); **b.** Scanning Electron Microscopy (SEM) of a dacite with glassy texture (sample FU3-DR10-04); **c.** Image of a magnetite crystal in a glassy dacite (sample FU2-DR27-05). **d.** Glassy basalt with glomeroporphyritic aggregated of olivine and plagioclase (sample FU3-DR03-03).

Olivine is present as microlites or micro-phenocrysts in the mafic samples. Its composition can be quite variable, ranging from Fo₆₈ to Fo₈₆. Some of the crystals with the highest Mg-content are probably small fragments of cumulate olivine. Centimetre-size mafic cumulates are present in sample FU3-DR03-03.

Clinopyroxenes are diopside in the more mafic rocks, but are mostly augite, with global composition ranging from Wo₅₁En₄₁Fs₉ to Wo₂₉En₅₀Fs₂₀ (**Figure 3.5.a**). There are no significant differences between microlites and phenocrysts.

Plagioclases are bytownite in the most mafic sample FU3-DR03-03 (up to Ab_{9.5}An_{91.5}Or₀), but are mostly labradorite and andesine in intermediate and felsic rocks, with a composition of Ab₆₃An₃₅Or_{1.6} in the most evolved sample FU3-DR10-04 (**Figure 3.5.b**). As already observed for Cpx, there are no real differences in the composition of phenocrysts and microlites.

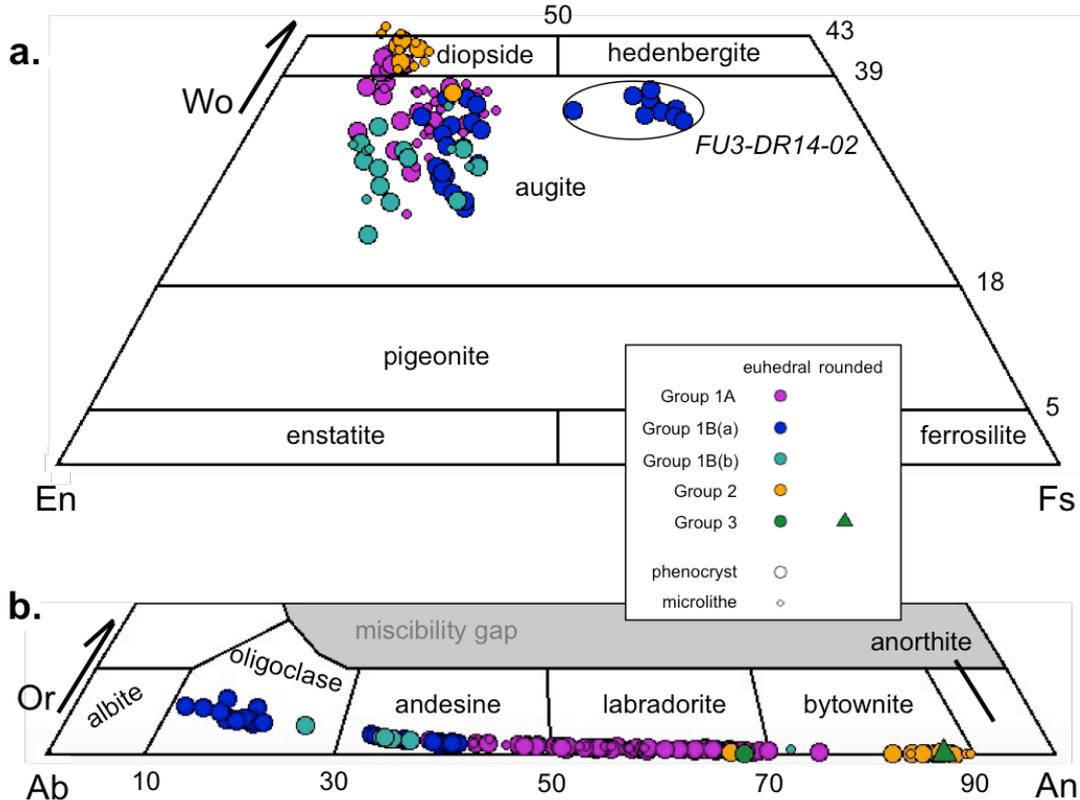


Figure 3.5: Composition in major elements of clinopyroxenes (a.) and plagioclases (b.) analyzed in the Fatu Kapa magmatic rocks. **a.** Clinopyroxene classification obtained from microprobe analyses in the different groups of samples; **b.** Plagioclase classification obtained from microprobe analyses in the different groups of samples. The rounded plagioclase is a xenocryst analysed in sample FU2-DR15-02.

3.5.2 Major and trace elements concentrations

Major elements data from whole-rock samples are globally coherent (within the errors) with that obtained directly on glass with electron microprobe (**Figure 3.6, 3.1, Table 3.2**). Some of the most mafic samples show a difference in MgO, SiO₂, TiO₂ and FeO_{tot} between the two types of values. This might be due to the presence of cumulates composed of olivine, clinopyroxene, plagioclase and oxides observed in some samples (**Figure 3.4.d**). Also, some discrepancies between whole-rock and in-situ results might be observed for FeO_{tot} below 4 wt.% MgO. They might be due to the measurement of oxides in whole rock powders which are not measured with the electronic microprobe because of a BSE pre-scan before analysis (**Figure 3.4.c**). At last, three differentiated samples show a value of Na₂O measured with electronic microprobe which is underestimated compared to the whole rock measurements. This is due to Na-loss under the conditions of measurement needed to avoid heterogeneity of the vitrous differentiated lavas at the beam scale.

Lavas from Fatu Kapa, considering in-situ data, exhibit a wide range of major element values (**Figure 3.6**). SiO₂ ranges from 48.8 to 66.5 wt.% and MgO from 9.5 to 0.3 wt.%. TiO₂ is low (<1.5 wt.%) in the more mafic samples, increases up to 2.5 wt.% in intermediate lavas, and then starts to decrease at SiO₂ = 52 wt.% (MgO = 4 wt.%), down to less than 0.5 wt.% in the felsic rocks. CaO and Al₂O₃ decrease with increasing SiO₂ contents, from more than 13 wt.% to 2 wt.% and from more than 16 wt.% down to 13 wt.% respectively. At the opposite, K₂O and Na₂O increase regularly from the mafic to the most evolved samples, from 0.1 to 2.7 wt.% and from 2.4 to 6 wt.%, respectively.

Trace element data from whole rock sample are globally coherent with that obtained by LA-ICP-MS (**Figure 3.7**). As observed for major elements, some trace elements such as Co or Ni in the most mafic samples might display differences between the in situ data on glasses and the whole rock data due to the presence of oxides and olivine in the cumulates.

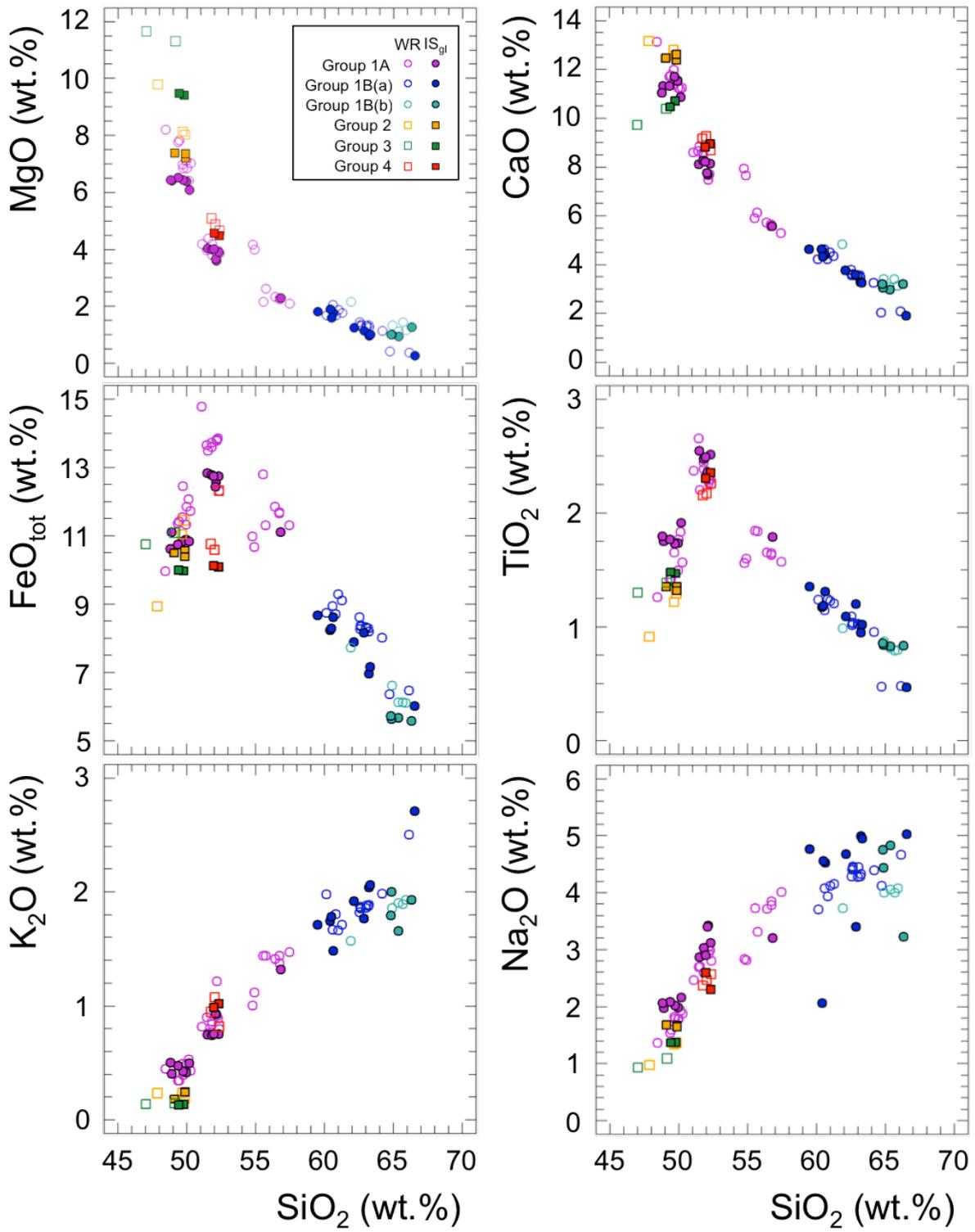


Figure 3.6: Major element variations vs. SiO_2 measured with EPMA in glasses (filled symbols) and XRF in whole-rock powders (open symbols).

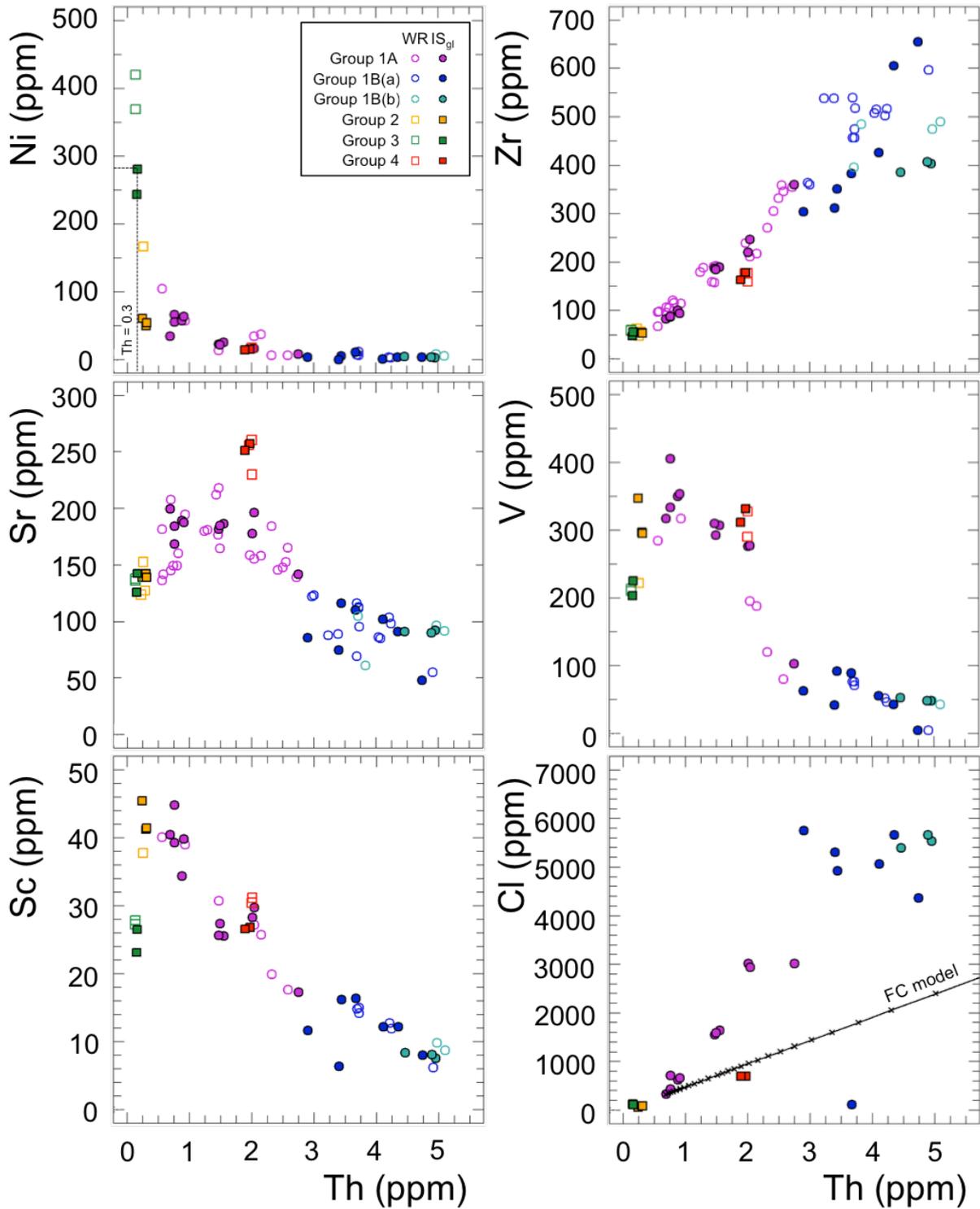


Figure 3.7: Trace element variations vs. Th measured with LA-ICPMS on glasses (filled symbols) and with ICPMS on powders (open symbols). On the Cl vs. Th diagram, the black crosses linked by the black solid line represent the evolution of Cl dominated by fractional crystallisation only. See text for more details.

Table 3.1: Major and trace elements data for in-situ analysis of the volcanic glasses of Fatu Kapa. (dup) means that the sample was selected for in-situ analysis but not for whole-rock analysis.

lat	-14.67	-14.67	-14.67	-14.67	-14.67	-14.67	-14.73	-14.73
long	-177.15	-177.15	-177.14	-177.14	-177.14	-177.14	-177.17	-177.17
serie	3	3	4	1A	4	1A	1B(a)	1B(a)
sample	FU2-DR15-02	FU2-DR15-03 (dup)	FU2-DR26-03	FU2-DR26-04 (dup)	FU2-DR26-05 (dup)	FU2-DR26-06 (dup)	FU2-DR27-03	FU2-DR27-05
<i>Major elements (in wt.%)</i>								
SiO ₂	49.8	49.4	52.3	49.9	52.0	49.7	62.8	62.1
Al ₂ O ₃	15.6	15.4	15.0	14.5	14.9	14.6	14.2	13.4
MgO	9.4	9.5	4.49	6.39	4.58	6.42	1.14	1.25
CaO	10.7	10.5	8.9	11.5	8.8	11.7	3.59	3.76
FeO _{tot}	9.96	9.99	10.1	10.9	10.1	10.8	8.17	7.88
TiO ₂	1.47	1.48	2.35	1.73	2.30	1.73	1.20	1.09
Na ₂ O	2.37	2.36	3.30	2.98	3.59	3.02	4.41	5.67
K ₂ O	0.13	0.13	1.02	0.42	0.98	0.43	1.77	1.92
Total	99.4	98.7	97.4	98.4	97.2	98.4	97.3	97.1
LOI	3.1	-	0.4	-	-	-	0.6	0.6
<i>Trace elements (in ppm)</i>								
P	784	756	1537	1045	1571	-	780	889
Cl	118	111	694	325	694	-	5303	5060
Sc	23.1	26.4	26.7	40.4	26.5	-	6.3	12.2
V	203	225	331	317	311	-	41.3	55.3
Cr	748	456	12.9	22.4	13.0	-	20.1	15.2
Mn	1117	1222	1457	1482	1359	-	926	1221
Co	50.8	56.8	38.4	50.1	36.0	-	9.09	11.4
Ni	243	280	14.6	34.6	13.9	-	0.10	0.90
Rb	1.65	1.98	24.5	8.76	22.9	-	32.6	42.1
Sr	126	142	257	200	251	-	74.8	102
Y	15.8	19.4	29.5	23.1	28.5	-	67.6	89.2
Zr	46.8	54.9	178.1	82.9	163	-	311	426
Nb	2.28	2.51	28.3	9.54	27.1	-	32.6	39.5
Cs	0.01	0.01	0.27	0.09	0.24	-	0.27	0.37
Ba	14.7	16.8	212	82.1	202	-	252	319
La	2.05	2.44	18.8	7.45	18.3	-	25.2	30.7
Ce	6.15	6.94	42.7	17.6	40.9	-	61.8	73.8
Pr	1.00	1.13	5.21	2.37	4.94	-	8.09	9.75
Nd	5.33	5.96	21.5	11.3	21.1	-	35.4	44.0
Sm	2.13	2.37	5.30	3.36	5.11	-	9.84	11.7
Eu	0.83	0.97	1.76	1.25	1.71	-	2.29	2.82
Tb	0.49	0.59	0.90	0.67	0.87	-	1.96	2.35
Gd	2.74	3.06	5.53	4.01	5.53	-	11.5	13.6
Dy	3.23	3.62	5.54	4.36	5.48	-	13.1	15.5
Ho	0.65	0.73	1.13	0.89	1.09	-	2.83	3.37
Er	1.73	2.09	3.17	2.52	3.10	-	8.26	10.1
Yb	1.56	1.98	3.11	2.44	2.81	-	8.64	10.3
Lu	0.23	0.28	0.43	0.36	0.43	-	1.21	1.48
Pb	0.33	0.38	1.89	1.23	1.86	-	2.02	2.57
Th	0.15	0.16	1.97	0.69	1.89	-	3.40	4.11
U	0.06	0.07	0.67	0.21	0.63	-	1.21	1.38

Table 3.1: Continued.

lat	-14.74	-14.74	-14.74	-14.74	-14.74	-14.71	-14.71	-14.74
long	-177.13	-177.13	-177.13	-177.13	-177.13	-177.19	-177.19	-177.12
serie	1A	1A	1A	1A	1A	2	2	1A
sample	FU3-DR01-06	FU3-DR01-07	FU3-DR01-08 (dup)	FU3-DR01-09 (dup)	FU3-DR01-10 (dup)	FU3-DR02-01	FU3-DR02-03 (dup)	FU3-DR03-04
<i>Major elements (in wt.%)</i>								
SiO ₂	52.1	52.1	52.3	51.5	51.8	49.9	49.9	48.9
Al ₂ O ₃	13.8	13.8	14.2	14.0	14.2	14.5	14.6	14.0
MgO	3.60	3.65	3.91	4.03	3.99	7.21	7.35	6.41
CaO	7.71	7.75	8.13	8.13	8.26	12.4	12.6	11.3
FeO _{tot}	12.6	12.4	12.7	12.8	12.8	10.5	10.4	11.1
TiO ₂	2.36	2.36	2.51	2.55	2.48	1.35	1.31	1.75
Na ₂ O	4.42	4.40	4.12	3.87	4.03	2.66	2.64	2.98
K ₂ O	0.93	0.93	0.75	0.75	0.74	0.24	0.24	0.41
Total	97.5	97.4	98.7	97.6	98.2	98.8	99.0	96.9
LOI	0.09	0.17	-	-	-	-0.34	-	-0.51
<i>Trace elements (in ppm)</i>								
P	1461	1415	1901	1905	-	889	934	919
Cl	3015	2942	1635	1554	-	89	86	718
Sc	28.2	29.7	25.6	25.6	-	41.2	41.4	44.8
V	276	277	307	310	-	297	295	405
Cr	16.5	17.3	38.7	34.6	-	186	216	141
Mn	1737	1701	2013	1865	-	1444	1435	1462
Co	38.3	38.1	39.2	38.4	-	51.2	50.4	54.4
Ni	16.7	16.4	25.2	22.7	-	49.0	54.1	66.4
Rb	22.6	23.2	17.9	18.7	-	4.16	3.95	9.74
Sr	177	196	187	181	-	142	139	168
Y	59.8	67.4	49.0	45.8	-	22.0	21.0	31.2
Zr	219	246.9	189.2	187.5	-	54.4	52.6	86.2
Nb	22.7	24.1	19.8	19.5	-	4.67	4.55	9.35
Cs	0.21	0.24	0.20	0.17	-	0.06	0.04	0.08
Ba	168	174	151	149	-	32.6	32.0	79.2
La	18.8	19.4	15.9	15.3	-	3.79	3.78	7.94
Ce	45.1	45.3	39.7	39.3	-	9.66	9.71	19.6
Pr	6.13	6.22	5.48	5.22	-	1.45	1.44	2.78
Nd	29.3	29.9	25.7	24.6	-	7.71	7.43	13.8
Sm	8.28	8.30	7.45	6.90	-	2.67	2.52	4.26
Eu	2.53	2.48	2.49	2.45	-	0.98	1.00	1.50
Tb	1.66	1.68	1.47	1.35	-	0.60	0.60	0.87
Gd	9.94	10.2	8.99	8.24	-	3.49	3.26	5.14
Dy	10.8	11.1	9.46	8.80	-	4.05	3.91	5.78
Ho	2.29	2.35	2.00	1.83	-	0.86	0.81	1.22
Er	6.71	6.84	5.51	5.21	-	2.48	2.37	3.52
Yb	6.37	6.44	5.14	4.92	-	2.23	2.27	3.35
Lu	0.93	0.96	0.76	0.70	-	0.32	0.32	0.49
Pb	1.76	1.65	1.66	1.66	-	0.52	0.54	0.93
Th	2.01	2.04	1.55	1.47	-	0.30	0.31	0.76
U	0.63	0.60	0.52	0.52	-	0.10	0.11	0.24

Table 3.1: Continued.

lat	-14.75	-14.75	-14.75	-14.75	-14.75	-14.79	-14.74	-14.73
long	-177.18	-177.19	-177.19	-177.19	-177.15	-177.21	-177.17	-177.17
serie	1B(b)	1B(b)	1A	1A	1B(a)	1A	1A	1B(a)
sample	FU3-DR12-02	FU3-DR13-03	FU3-DR13-04 (dup)	FU3-DR13-05 (dup)	FU3-DR14-02	FU3-DR15-03 (dup)	FU3-PL03-02	FU3-PL03-03
<i>Major elements (in wt.%)</i>								
SiO ₂	64.8	66.3	51.9	56.8	66.5	50.2	60.4	63.3
Al ₂ O ₃	13.8	14.3	14.1	14.3	13.1	14.9	13.5	13.3
MgO	1.01	1.26	4.01	2.30	0.27	6.09	1.89	0.99
CaO	3.20	3.21	8.21	5.58	1.92	10.9	4.62	3.25
FeO _{tot}	5.72	5.58	12.7	11.1	6.01	10.8	8.23	7.16
TiO ₂	0.85	0.83	2.49	1.79	0.47	1.91	1.17	1.02
Na ₂ O	5.76	4.23	3.90	4.20	6.02	3.15	3.06	5.95
K ₂ O	1.80	1.93	0.75	1.32	2.71	0.50	1.75	2.06
Total	97.0	97.7	98.2	97.4	97.0	98.4	94.6	97.0
LOI	1.11	-	-	-	2.18	-	1.11	1.18
<i>Trace elements (in ppm)</i>								
P	638	-	1868	1952	237	1102	860	794
Cl	5395	-	1583	3008	4367	619	111	5749
Sc	8.34	-	27.3	17.3	8.03	34.3	16.4	11.7
V	52.6	-	293	103	4.30	350	89.0	62.6
Cr	7.26	-	35.5	11.05	9.94	123	50.4	32.3
Mn	549	-	1803	1919	1217	1538	1300	995
Co	10.3	-	37.1	21.8	2.28	47.6	15.6	11.5
Ni	4.41	-	22.2	8.00	3.37	57.4	10.5	3.94
Rb	43.8	-	17.0	33.8	62.7	12.4	37.7	30.3
Sr	90.9	-	185	142	48.2	189.1	110.1	85.7
Y	67.4	-	47.8	84.4	104	27.6	82.1	67.3
Zr	385	-	185	360	655	101	383	304
Nb	31.0	-	18.7	32.1	50.6	11.3	35.0	28.4
Cs	0.46	-	0.16	0.33	0.70	0.24	0.34	0.24
Ba	310	-	142	248	411	107	287	220
La	25.5	-	15.2	25.1	34.3	9.03	27.7	22.4
Ce	60.1	-	36.9	60.2	78.2	22.0	66.1	52.7
Pr	7.77	-	5.04	8.32	10.06	2.97	8.76	6.93
Nd	33.3	-	24.2	40.3	46.0	14.0	39.1	31.2
Sm	8.81	-	6.81	11.3	12.1	3.96	10.7	8.6
Eu	1.97	-	2.36	3.25	2.56	1.42	2.59	2.06
Tb	1.74	-	1.36	2.34	2.61	0.78	2.15	1.72
Gd	10.1	-	8.17	13.8	14.7	4.68	12.5	9.88
Dy	11.8	-	8.90	15.0	17.3	5.16	14.5	11.3
Ho	2.54	-	1.89	3.13	3.82	1.08	3.12	2.47
Er	7.77	-	5.45	9.15	11.6	3.03	9.29	7.37
Yb	7.91	-	4.97	9.15	11.7	3.00	9.31	7.43
Lu	1.17	-	0.74	1.30	1.76	0.43	1.38	1.10
Pb	2.96	-	1.45	2.70	4.34	1.13	2.28	1.76
Th	4.46	-	1.49	2.74	4.74	0.88	3.67	2.90
U	1.54	-	0.48	0.84	1.50	0.29	1.22	0.95

Table 3.1: Continued.

lat	-14.74	-14.74	-14.71	-14.74	-14.74	-14.75	-14.75	-14.75
long	-177.12	-177.12	-177.16	-177.17	-177.17	-177.18	-177.18	-177.18
serie	1B(a)	1A	2	1B(a)	1B(a)	1B(b)	1B(b)	1B(b)
sample	FU3-DR03-05 (dup)	FU3-DR03-06 (dup)	FU3-DR04-01	FU3-DR05-01	FU3-DR06-01	FU3-DR10-04	FU3-DR12-01	FU3-DR12-02
<i>Major elements (in wt.%)</i>								
SiO ₂	60.6	49.4	49.1	59.5	63.2	65.3	64.8	64.8
Al ₂ O ₃	14.0	14.8	14.2	13.7	13.5	13.5	13.4	13.8
MgO	1.76	6.52	7.39	1.82	0.96	0.94	1.01	1.01
CaO	4.40	11.3	12.5	4.64	3.28	2.98	3.06	3.20
FeO _{tot}	8.62	10.7	10.5	8.66	6.96	5.66	5.63	5.72
TiO ₂	1.31	1.77	1.35	1.35	0.95	0.83	0.84	0.85
Na ₂ O	5.52	3.08	2.67	5.76	6.00	5.83	5.44	5.76
K ₂ O	1.48	0.47	0.18	1.71	2.04	1.66	2.00	1.80
Total	97.7	98.0	97.8	97.1	96.9	96.7	96.3	97.0
LOI	-	-	-0.64	0.50	0.67	1.92	1.51	1.11
<i>Trace elements (in ppm)</i>								
P	1185	1082	782	1027	780	570	538	638
Cl	4177	434	55	4926	5656	5537	5666	5395
Sc	-	39.3	45.4	16.2	12.2	7.58	8.04	8.34
V	-	334	346	91.8	42.4	47.9	48.2	52.6
Cr	-	140	173	25.1	25.0	4.10	7.85	7.26
Mn	-	1497	1418	1312	1198	865	866	549
Co	-	46.9	56.2	16.4	8.71	9.48	9.45	10.3
Ni	-	55.1	60.3	5.80	3.38	2.67	3.40	4.41
Rb	-	11.1	2.8	35.4	36.5	46.2	47.3	43.8
Sr	-	184	138	116	90.8	92.0	89.7	90.9
Y	-	25.4	24.4	79.2	97.0	71.8	70.7	67.4
Zr	-	88.1	54.5	351	606	404	407	385
Nb	-	9.10	3.69	34.9	42.6	34.4	33.5	31.0
Cs	-	0.11	0.01	0.33	0.33	-	0.52	0.46
Ba	-	95.8	22.6	274	312	352	337	310
La	-	7.80	3.65	26.7	30.9	28.0	27.0	25.5
Ce	-	18.5	10.2	65.7	69.3	66.6	64.4	60.1
Pr	-	2.62	1.57	8.74	9.51	8.45	8.22	7.77
Nd	-	12.0	8.24	39.7	44.2	37.0	35.9	33.3
Sm	-	3.69	2.92	10.7	12.0	9.57	9.28	8.81
Eu	-	1.31	1.15	2.66	2.63	2.04	1.99	1.97
Tb	-	0.75	0.69	2.12	2.53	1.91	1.84	1.74
Gd	-	4.39	3.83	12.1	14.4	10.8	10.5	10.1
Dy	-	4.86	4.63	13.9	16.9	12.5	12.1	11.8
Ho	-	1.03	0.97	3.00	3.68	2.69	2.64	2.54
Er	-	2.90	2.80	9.03	10.9	8.22	8.02	7.77
Yb	-	2.79	2.63	9.03	10.8	8.38	8.27	7.91
Lu	-	0.41	0.39	1.32	1.62	1.23	1.21	1.17
Pb	-	0.91	0.57	2.33	2.27	3.33	3.28	2.96
Th	-	0.76	0.25	3.44	4.35	4.95	4.89	4.46
U	-	0.25	0.09	1.17	1.27	1.71	1.70	1.54

Table 3.1: Continued.

lat	-14.75	-14.75	-14.75	-14.75	-14.79	-14.74	-14.73	-14.74	-14.74
long	-177.19	-177.19	-177.19	-177.15	-177.21	-177.17	-177.17	-177.18	-177.15
serie	1B(b)	1A	1A	1B(a)	1A	1A	1B(a)	1B(a)	1A
sample	FU3-DR13-03	FU3-DR13-04 (dup)	FU3-DR13-05 (dup)	FU3-DR14-02	FU3-DR15-03 (dup)	FU3-PL03-02	FU3-PL03-03	FU3-PL03-07	FU3-PL12-07
<i>Major elements (in wt.%)</i>									
SiO ₂	66.3	51.9	56.8	66.5	50.2	60.4	63.3	60.5	48.8
Al ₂ O ₃	14.3	14.1	14.3	13.1	14.9	13.5	13.3	13.4	14.2
MgO	1.26	4.01	2.30	0.27	6.09	1.89	0.99	1.59	6.42
CaO	3.21	8.21	5.58	1.92	10.9	4.62	3.25	4.34	11.0
FeO _{tot}	5.58	12.7	11.1	6.01	10.8	8.23	7.16	8.29	10.6
TiO ₂	0.83	2.49	1.79	0.47	1.91	1.17	1.02	1.18	1.79
Na ₂ O	4.23	3.90	4.20	6.02	3.15	3.06	5.95	5.55	3.06
K ₂ O	1.93	0.75	1.32	2.71	0.50	1.75	2.06	1.78	0.50
Total	97.7	98.2	97.4	97.0	98.4	94.6	97.0	96.6	96.5
LOI	-	-	-	2.18	-	1.11	1.18	0.80	-0.48
<i>Trace elements (in ppm)</i>									
P	-	1868	1952	237	1102	860	794	892	928
Cl	-	1583	3008	4367	619	111	5749	5109	654
Sc	-	27.3	17.3	8.03	34.3	16.4	11.7	-	39.8
V	-	293	103	4.30	350	89.0	62.6	-	354
Cr	-	35.5	11.05	9.94	123	50.4	32.3	-	142
Mn	-	1803	1919	1217	1538	1300	995	-	1351
Co	-	37.1	21.8	2.28	47.6	15.6	11.5	-	49.6
Ni	-	22.2	8.00	3.37	57.4	10.5	3.94	-	63.6
Rb	-	17.0	33.8	62.7	12.4	37.7	30.3	-	12.3
Sr	-	185	142	48.2	189.1	110.1	85.7	-	187
Y	-	47.8	84.4	104	27.6	82.1	67.3	-	29.0
Zr	-	185	360	655	101	383	304	-	94.2
Nb	-	18.7	32.1	50.6	11.3	35.0	28.4	-	11.3
Cs	-	0.16	0.33	0.70	0.24	0.34	0.24	-	0.12
Ba	-	142	248	411	107	287	220	-	99.7
La	-	15.2	25.1	34.3	9.03	27.7	22.4	-	9.35
Ce	-	36.9	60.2	78.2	22.0	66.1	52.7	-	22.5
Pr	-	5.04	8.32	10.06	2.97	8.76	6.93	-	3.05
Nd	-	24.2	40.3	46.0	14.0	39.1	31.2	-	14.5
Sm	-	6.81	11.3	12.1	3.96	10.7	8.6	-	4.17
Eu	-	2.36	3.25	2.56	1.42	2.59	2.06	-	1.46
Tb	-	1.36	2.34	2.61	0.78	2.15	1.72	-	0.84
Gd	-	8.17	13.8	14.7	4.68	12.5	9.88	-	4.89
Dy	-	8.90	15.0	17.3	5.16	14.5	11.3	-	5.38
Ho	-	1.89	3.13	3.82	1.08	3.12	2.47	-	1.14
Er	-	5.45	9.15	11.6	3.03	9.29	7.37	-	3.23
Yb	-	4.97	9.15	11.7	3.00	9.31	7.43	-	3.10
Lu	-	0.74	1.30	1.76	0.43	1.38	1.10	-	0.45
Pb	-	1.45	2.70	4.34	1.13	2.28	1.76	-	1.10
Th	-	1.49	2.74	4.74	0.88	3.67	2.90	-	0.91
U	-	0.48	0.84	1.50	0.29	1.22	0.95	-	0.29

Table 3.2: Major and trace elements data for whole-rock analysis of the magmatic rock powders of Fatu Kapa.

lat	-14.67	-14.67	-14.67	-14.67	-14.67	-14.73	-14.73	-14.73
long	-177.15	-177.15	-177.14	-177.14	-177.14	-177.17	-177.17	-177.17
serie	3	3	4	1A	4	1B(a)	1B(a)	1B(a)
sample	FU2-DR15-01	FU2-DR15-02	FU2-DR26-01	FU2-DR26-02	FU2-DR26-03	FU2-DR27-01	FU2-DR27-02	FU2-DR27-03
<i>Major elements (in wt.%)</i>								
SiO ₂	49.1	47.1	52.0	49.7	51.8	62.6	62.6	62.6
Al ₂ O ₃	15.2	14.2	15.5	14.8	15.4	13.6	13.7	13.7
MgO	11.3	11.7	4.87	6.99	5.09	1.30	1.30	1.34
CaO	10.4	9.72	9.25	12.0	9.16	3.58	3.55	3.62
FeO _{tot}	11.1	10.7	10.6	11.5	10.8	8.35	8.27	8.38
TiO ₂	1.38	1.30	2.17	1.65	2.15	1.03	1.01	1.03
K ₂ O	0.14	0.14	1.07	0.49	0.95	1.86	1.87	1.86
Na ₂ O	2.08	1.93	3.46	2.82	3.37	5.44	5.41	5.46
P ₂ O ₅	0.09	0.09	0.30	0.15	0.30	0.25	0.25	0.25
Total	100.7	96.8	99.2	100.2	98.9	98.1	97.9	98.3
LOI	-0.2	3.1	0.5	-0.1	0.4	0.6	0.6	0.6
<i>Trace elements (in ppm)</i>								
Sc	27.8	27.2	30.4	-	-	-	-	11.9
V	213	210	290	-	-	-	-	46.0
Cr	533	538	16	-	-	-	-	30
Co	56.4	59.9	35.8	-	-	-	-	9.09
Ni	369	420	17.2	-	-	-	-	0.10
Rb	1.87	1.75	18.2	6.66	19.5	34.6	29.8	37.5
Sr	138	136	260	208	256	95.4	88.7	98.3
Y	21.0	21.1	32.4	27.4	32.3	90.3	90.1	97.8
Zr	59	58	176	95.9	176	518	539	517
Nb	2.46	2.36	24.9	8.98	25.8	36.4	39.1	37.2
Cs	0.03	0.02	0.27	0.09	0.23	0.35	0.35	0.34
Ba	16.1	15.7	198	80.3	192	315	301	319
La	2.30	2.30	18.6	7.23	17.8	28.8	25.1	30.5
Ce	6.45	6.46	38.1	17.1	38.3	67.1	60.4	70.5
Pr	1.12	1.06	4.95	2.47	4.87	9.32	8.39	9.78
Nd	6.24	5.94	21.1	11.8	20.8	40.6	37.2	43.8
Sm	2.32	2.31	5.28	3.46	5.04	10.8	10.0	11.9
Eu	0.94	0.92	1.72	1.30	1.69	2.53	2.31	2.72
Tb	0.60	0.58	0.94	0.73	0.90	2.26	2.07	2.43
Gd	3.40	3.36	5.72	4.32	5.62	12.6	11.3	14.2
Dy	3.89	3.81	5.89	4.78	5.70	14.7	13.9	16.4
Ho	0.80	0.77	1.19	0.99	1.17	3.12	3.01	3.54
Er	2.18	2.17	3.35	2.84	3.32	9.99	9.01	10.6
Yb	1.93	1.87	3.10	2.61	3.02	9.46	8.98	10.5
Lu	0.28	0.28	0.46	0.38	0.44	1.38	1.33	1.56
Hf	1.79	1.74	4.16	2.50	4.17	12.3	12.4	13.0
Ta	0.18	0.18	1.69	0.60	1.62	2.24	2.27	2.48
Pb	0.32	0.35	1.65	0.73	1.82	2.04	2.02	2.27
Th	0.13	0.14	2.00	0.70	1.96	3.73	3.39	4.24
U	0.15	0.07	0.65	0.23	0.57	1.19	1.05	1.27

Table 3.2: Continued.

lat	-14.73	-14.73	-14.73	-14.74	-14.74	-14.74	-14.74	-14.74
long	-177.17	-177.17	-177.17	-177.17	-177.17	-177.13	-177.13	-177.13
serie	1B(a)	1B(a)	1B(a)	1A	1A	1A	1A	1A
sample	FU2-DR27-04	FU2-DR27-05	FU2-DR27-06	FU3-CV01-01	FU3-CV02-01	FU3-DR01-01	FU3-DR01-04	FU3-DR01-05
<i>Major elements (in wt.%)</i>								
SiO ₂	63.0	60.6	62.6	49.4	49.4	52.2	55.5	51.8
Al ₂ O ₃	13.7	14.0	13.7	15.5	15.7	14.0	13.9	14.4
MgO	1.30	2.06	1.31	7.76	7.83	3.76	2.15	4.19
CaO	3.55	4.64	3.62	11.7	11.7	7.49	5.91	8.46
FeO _{tot}	8.31	8.94	8.34	11.4	11.4	13.8	12.8	13.6
TiO ₂	1.02	1.14	1.03	1.42	1.42	2.27	1.84	2.44
K ₂ O	1.88	1.67	1.86	0.34	0.34	1.22	1.44	0.84
Na ₂ O	5.45	5.08	5.41	2.53	2.60	3.92	4.73	3.90
P ₂ O ₅	0.25	0.26	0.25	0.14	0.15	0.41	0.59	0.42
Total	98.5	98.4	98.1	100.1	100.6	99.0	98.9	100.0
LOI	0.6	0.6	0.7	-0.55	-0.24	0.97	0.83	0.11
<i>Trace elements (in ppm)</i>								
Sc	-	15.0	-	-	-	-	-	-
V	-	76.1	-	-	-	-	-	-
Cr	-	50	-	-	-	-	-	-
Co	-	11.4	-	-	-	-	-	-
Ni	-	0.90	-	-	-	-	-	-
Rb	34.0	34.8	-	6.30	6.69	-	23.8	12.6
Sr	87.7	112	-	137	142	-	146	165
Y	79.6	89.4	-	32.8	33.4	-	89.0	58.2
Zr	538	457	-	96.1	97.4	-	305	192
Nb	39.4	33.0	-	6.97	7.14	-	25.6	17.7
Cs	0.35	0.31	-	0.06	0.17	-	0.31	0.17
Ba	316	291	-	61.0	61.9	-	195	136
La	25.0	27.5	-	6.04	6.23	-	23.7	14.5
Ce	58.5	63.7	-	13.6	14.0	-	55.0	35.2
Pr	8.30	8.66	-	2.24	2.30	-	7.74	5.02
Nd	36.2	39.5	-	10.6	10.8	-	36.3	23.7
Sm	9.86	10.8	-	3.33	3.41	-	10.4	6.87
Eu	2.26	2.61	-	1.19	1.23	-	3.14	2.30
Tb	1.99	2.24	-	0.76	0.78	-	2.11	1.44
Gd	10.9	12.8	-	4.25	4.37	-	12.6	8.50
Dy	13.2	14.9	-	5.01	5.11	-	13.3	9.47
Ho	2.80	3.21	-	1.03	1.05	-	2.77	1.91
Er	8.55	9.63	-	3.02	3.12	-	8.43	5.56
Yb	8.32	9.59	-	2.91	2.96	-	7.66	5.15
Lu	1.18	1.43	-	0.42	0.42	-	1.11	0.75
Hf	12.4	11.4	-	2.44	2.52	-	7.61	5.07
Ta	2.38	2.22	-	0.46	0.48	-	1.64	1.20
Pb	2.09	2.43	-	0.71	0.78	-	2.08	1.34
Th	3.23	3.72	-	0.56	0.58	-	2.42	1.49
U	1.17	1.14	-	0.16	0.20	-	0.77	0.49

Table 3.2: Continued.

lat	-14.74	-14.74	-14.71	-14.74	-14.74	-14.74	-14.71	-14.74
long	-177.13	-177.13	-177.19	-177.12	-177.12	-177.12	-177.16	-177.17
serie	1A	1A	2	1A	2	1A	2	1B(a)
sample	FU3-DR01-06	FU3-DR01-07	FU3-DR02-01	FU3-DR03-02	FU3-DR03-03	FU3-DR03-04	FU3-DR04-01	FU3-DR05-01
<i>Major elements (in wt.%)</i>								
SiO ₂	52.2	52.3	49.7	48.5	47.9	49.7	49.8	61.0
Al ₂ O ₃	14.0	14.2	15.0	16.6	17.6	14.7	14.9	13.9
MgO	3.80	3.94	8.13	8.21	9.79	6.85	8.02	1.87
CaO	7.66	7.71	12.8	13.1	13.2	11.4	12.6	4.51
FeO _{tot}	13.8	13.8	11.0	9.96	8.92	12.5	11.4	9.28
TiO ₂	2.29	2.30	1.21	1.26	0.91	1.74	1.29	1.22
K ₂ O	0.91	0.89	0.23	0.45	0.23	0.39	0.18	1.66
Na ₂ O	4.06	3.98	2.33	2.36	1.97	2.78	2.36	5.12
P ₂ O ₅	0.39	0.40	0.10	0.14	0.08	0.16	0.10	0.28
Total	99.0	99.5	100.5	100.5	100.6	100.2	100.7	98.8
LOI	0.09	0.17	-0.34	0.13	-0.13	-0.51	-0.64	0.50
<i>Trace elements (in ppm)</i>								
Sc	-	-	-	40.1	37.7	-	-	14.8
V	-	-	-	284	222	-	-	75.9
Cr	-	-	-	271	287	-	-	25.1
Co	-	-	-	47.4	50.4	-	-	16.4
Ni	-	-	-	104.4	166.2	-	-	5.80
Rb	19.4	-	2.78	7.24	3.63	7.92	2.28	34.4
Sr	159	-	127	182	152	150	123	116
Y	67.7	-	21.5	23.2	18.3	37.1	25.6	91.0
Zr	239	-	55.1	67.0	47.0	105	61.7	457
Nb	21.3	-	4.44	5.73	3.19	8.69	3.27	33.5
Cs	0.20	-	0.03	0.05	0.05	0.08	0.02	0.32
Ba	158	-	30.2	121	39.9	76.7	21.3	294
La	17.1	-	3.62	5.30	3.00	7.28	3.33	27.9
Ce	40.8	-	8.33	12.7	7.39	15.9	8.11	64.9
Pr	5.84	-	1.36	1.91	1.18	2.56	1.37	9.00
Nd	27.7	-	6.86	9.04	5.67	12.6	7.16	40.8
Sm	7.78	-	2.32	2.78	1.94	3.84	2.53	11.2
Eu	2.42	-	0.94	1.06	0.78	1.37	1.01	2.74
Tb	1.58	-	0.59	0.62	0.47	0.85	0.64	2.32
Gd	9.43	-	3.33	3.70	2.66	4.89	3.54	13.3
Dy	10.4	-	3.99	4.13	3.22	5.53	4.34	15.5
Ho	2.20	-	0.84	0.86	0.68	1.16	0.91	3.29
Er	6.49	-	2.41	2.54	1.99	3.45	2.67	10.01
Yb	6.05	-	2.15	2.31	1.87	3.17	2.43	9.71
Lu	0.91	-	0.31	0.35	0.28	0.47	0.36	1.45
Hf	6.30	-	1.62	1.95	1.38	2.76	1.76	11.6
Ta	1.41	-	0.29	0.38	0.23	0.56	0.22	2.24
Pb	1.78	-	0.44	1.00	0.71	0.83	0.60	2.24
Th	1.97	-	0.29	0.56	0.26	0.74	0.23	3.69
U	0.56	-	0.09	0.29	0.20	0.21	0.07	1.15

Table 3.2: Continued.

lat	-14.74	-14.74	-14.74	-14.75	-14.75	-14.74	-14.74	-14.75
long	-177.17	-177.18	-177.18	-177.18	-177.18	-177.17	-177.17	-177.18
serie	1B(a)	1A	1A	1B(a)	1B(a)	1A	1A	1B(b)
sample	FU3-DR06-01	FU3-DR08-01	FU3-DR08-02	FU3-DR10-01	FU3-DR10-04	FU3-DR11-01	FU3-DR11-02	FU3-DR12-01
<i>Major elements (in wt.%)</i>								
SiO ₂	63.2	51.8	51.1	61.9	65.3	51.6	52.4	65.9
Al ₂ O ₃	13.6	14.7	14.3	14.6	13.8	14.7	14.9	13.7
MgO	1.27	3.79	4.19	2.16	1.11	4.39	3.86	1.15
CaO	3.49	8.59	8.59	4.84	3.07	8.84	8.94	3.12
FeO _{tot}	8.20	13.7	14.8	7.73	6.12	13.5	12.3	6.12
TiO ₂	1.00	2.39	2.37	0.99	0.81	2.20	2.25	0.80
K ₂ O	1.89	0.86	0.82	1.57	1.90	0.76	0.80	1.93
Na ₂ O	5.32	3.59	3.46	4.73	5.06	3.71	3.80	5.08
P ₂ O ₅	0.24	0.29	0.31	0.22	0.19	0.28	0.29	0.18
Total	98.3	99.7	99.9	98.7	97.4	99.9	99.5	98.0
LOI	0.67	0.17	0.45	1.13	1.92	0.40	0.31	1.51
<i>Trace elements (in ppm)</i>								
Sc	-	-	30.7	-	8.7	-	-	-
V	-	-	-	-	43.1	-	-	-
Cr	25.0	-	3.00	-	4.10	-	-	7.85
Co	8.71	-	37.7	-	9.48	-	-	9.45
Ni	3.38	-	13.7	-	2.67	-	-	3.40
Rb	34.9	15.5	16.5	29.7	43.3	12.4	13.6	28.1
Sr	85.2	212	218	104	91.5	180	181	61.0
Y	94.4	42.5	42.1	78.5	80.8	50.3	51.9	81.5
Zr	515	159	158	395	490	180	189	484
Nb	37.8	14.6	14.2	26.9	31.6	12.8	13.2	30.9
Cs	0.35	0.23	0.18	0.38	0.47	0.21	0.19	0.46
Ba	329	170	178	269	339	158	168	334
La	32.0	13.4	13.2	23.6	27.7	12.2	12.6	23.9
Ce	69.2	30.6	30.4	49.4	62.5	29.3	30.4	40.3
Pr	9.36	4.27	4.37	7.08	8.40	4.31	4.45	6.91
Nd	41.2	19.8	19.9	30.6	37.0	20.3	21.0	30.1
Sm	11.1	5.52	5.59	8.33	9.78	5.70	5.90	8.05
Eu	2.54	1.88	1.89	2.03	2.03	1.92	1.97	1.74
Tb	2.32	1.11	1.14	1.74	1.97	1.18	1.22	1.69
Gd	13.0	6.71	6.83	9.77	11.3	6.93	7.06	9.58
Dy	15.3	7.20	7.38	11.7	13.2	7.80	7.91	11.6
Ho	3.30	1.52	1.53	2.47	2.84	1.64	1.67	2.55
Er	9.98	4.43	4.47	7.52	8.85	4.80	4.94	7.87
Yb	9.79	4.09	4.17	7.49	8.85	4.55	4.67	7.96
Lu	1.43	0.60	0.63	1.11	1.35	0.68	0.70	1.21
Hf	12.2	4.02	4.08	9.82	12.4	4.58	4.82	11.9
Ta	2.25	0.90	0.94	1.79	2.23	0.80	0.83	2.06
Pb	2.47	1.81	2.44	4.42	3.15	3.03	3.58	3.07
Th	4.06	1.42	1.46	3.71	5.10	1.24	1.29	3.83
U	1.20	0.57	0.47	1.07	1.62	0.44	0.69	1.16

Table 3.2: Continued.

lat	-14.75	-14.75	-14.75	-14.75	-14.75	-14.75	-14.79	-14.79
long	-177.18	-177.18	-177.19	-177.19	-177.15	-177.15	-177.21	-177.21
serie	1B(b)	1B(b)	1A	1A	1B(a)	1B(a)	1A	1A
sample	FU3-DR12-02	FU3-DR12-03	FU3-DR13-01	FU3-DR13-02	FU3-DR14-01	FU3-DR14-02	FU3-DR15-01	FU3-DR15-02
<i>Major elements (in wt.%)</i>								
SiO ₂	64.9	65.7	56.4	56.7	64.7	66.1	54.9	54.8
Al ₂ O ₃	14.1	13.9	14.2	14.5	13.2	13.5	15.1	15.1
MgO	1.33	1.43	2.34	2.29	0.41	0.37	3.99	4.17
CaO	3.40	3.42	5.72	5.65	2.03	2.07	7.67	7.94
FeO _{tot}	6.62	6.12	11.9	11.7	6.36	6.48	10.7	11.0
TiO ₂	0.87	0.79	1.65	1.63	0.47	0.48	1.60	1.56
K ₂ O	1.86	1.89	1.41	1.37	3.36	2.50	1.12	1.00
Na ₂ O	5.00	5.00	4.72	4.85	5.12	5.66	3.81	3.84
P ₂ O ₅	0.20	0.17	0.48	0.49	0.08	0.08	0.29	0.28
Total	98.2	98.4	98.8	99.1	95.7	97.3	99.1	99.6
LOI	1.11	1.54	0.58	0.65	3.31	2.18	0.93	0.59
<i>Trace elements (in ppm)</i>								
Sc	9.8	-	-	17.6	-	6.2	25.7	27.2
V	48.5	-	-	80.2	-	4.8	188	196
Cr	7.26	-	-	12.0	-	40.0	63.0	66.0
Co	10.27	-	-	18.2	-	2.28	28.5	29.6
Ni	4.41	-	-	6.30	-	3.37	37.2	34.2
Rb	41.6	-	27.5	26.5	-	59.3	19.6	18.2
Sr	96.5	-	153	165	-	55.0	158	155
Y	79.7	-	89.9	85.5	-	109	50.9	51.8
Zr	475	-	358	346	-	597	217	211
Nb	30.9	-	29.2	27.4	-	43.6	17.4	16.9
Cs	0.46	-	0.34	0.30	-	0.65	0.24	0.24
Ba	342	-	252	248	-	439	173	162
La	27.7	-	27.2	24.7	-	36.1	16.5	15.8
Ce	61.8	-	59.7	57.7	-	81.5	36.8	35.9
Pr	8.44	-	8.42	8.35	-	10.9	5.12	4.84
Nd	36.6	-	39.7	39.4	-	47.9	23.4	22.8
Sm	9.75	-	11.2	11.1	-	12.9	6.51	6.41
Eu	2.12	-	3.29	3.23	-	2.74	2.04	1.95
Tb	1.97	-	2.31	2.28	-	2.67	1.36	1.34
Gd	11.4	-	13.7	13.5	-	15.1	7.83	7.93
Dy	13.4	-	15.1	15.2	-	18.4	8.93	8.84
Ho	2.84	-	3.15	3.14	-	3.90	1.89	1.87
Er	8.83	-	9.37	9.34	-	12.1	5.46	5.37
Yb	8.87	-	8.70	8.70	-	12.0	5.25	5.18
Lu	1.34	-	1.30	1.30	-	1.83	0.80	0.77
Hf	12.1	-	9.20	8.99	-	14.8	5.72	5.48
Ta	2.13	-	1.86	1.87	-	2.90	1.22	1.15
Pb	5.07	-	3.05	2.58	-	4.62	2.24	2.03
Th	4.97	-	2.55	2.58	-	4.91	2.15	2.04
U	1.53	-	0.75	0.96	-	1.49	0.79	0.76

Table 3.2: Continued.

lat	-14.74	-14.73	-14.74	-14.73	-14.74	-14.74	-14.74	-14.76
long	-177.15	-177.17	-177.17	-177.17	-177.16	-177.16	-177.18	-177.13
serie	1A	1B(a)	1B(a)	1B(a)	1B(a)	1A	1B(a)	4
sample	FU3-PL02-03	FU3-PL03-01	FU3-PL03-02	FU3-PL03-03	FU3-PL03-04	FU3-PL03-05	FU3-PL03-07	FU3-PL06-09
<i>Major elements (in wt.%)</i>								
SiO ₂	57.4	63.0	62.5	61.3	64.2	56.7	63.2	52.3
Al ₂ O ₃	14.6	13.8	13.8	13.9	13.6	14.4	13.8	14.8
MgO	2.09	1.30	1.44	1.77	1.14	2.25	1.32	4.66
CaO	5.30	3.53	3.79	4.34	3.26	5.58	3.57	8.67
FeO _{tot}	11.3	8.32	8.62	9.11	8.02	11.6	8.28	12.3
TiO ₂	1.57	1.02	1.09	1.21	0.95	1.65	1.02	2.26
K ₂ O	1.47	1.86	1.82	1.71	1.98	1.44	1.87	0.82
Na ₂ O	5.01	5.27	5.28	5.16	5.40	4.78	5.29	3.56
P ₂ O ₅	0.49	0.25	0.26	0.28	0.23	0.50	0.25	0.27
Total	99.2	98.4	98.6	98.7	98.7	99.0	98.5	99.7
LOI	0.74	0.69	1.11	1.18	0.79	0.79	0.80	0.56
<i>Trace elements (in ppm)</i>								
Sc	-	-	12.7	14.2	-	-	-	31.1
V	-	-	51.5	71.2	-	-	-	327
Cr	-	-	33.0	42.0	-	-	-	22
Co	-	-	15.6	11.5	-	-	-	36.1
Ni	-	-	10.5	3.94	-	-	-	17.1
Rb	22.0	30.8	37.4	35.1	27.4	25.9	24.1	15.4
Sr	139	86.1	104	113	69.1	148	76.1	230
Y	84.8	104	96.1	92.4	105	81.9	103	35.7
Zr	355	507	503	475	540	332	508	159
Nb	28.1	37.9	35.8	34.1	41.6	27.1	36.6	-
Cs	0.34	0.34	0.34	0.31	0.33	0.34	0.32	0.20
Ba	260	298	315	294	296	233	287	159
La	26.5	30.5	30.1	28.6	27.4	25.8	28.3	15.3
Ce	57.5	67.3	68.8	66.5	59.5	56.1	54.4	32.9
Pr	8.26	9.15	9.64	9.11	8.74	7.94	8.50	4.34
Nd	38.3	40.6	43.5	40.6	38.0	37.5	38.7	19.5
Sm	10.7	11.2	11.7	11.1	10.7	10.6	10.7	5.15
Eu	3.12	2.59	2.80	2.72	2.33	3.14	2.47	1.72
Tb	2.18	2.30	2.37	2.30	2.25	2.11	2.26	0.98
Gd	12.9	13.1	13.8	13.4	12.5	12.7	12.8	6.01
Dy	14.2	15.4	16.4	15.6	15.1	13.9	15.0	6.48
Ho	2.99	3.27	3.47	3.31	3.24	2.90	3.21	1.34
Er	8.97	10.1	10.6	9.86	10.0	8.69	9.91	3.84
Yb	8.33	9.94	10.4	9.85	10.1	8.04	9.70	3.52
Lu	1.21	1.46	1.56	1.49	1.50	1.19	1.43	0.52
Hf	8.69	12.6	12.7	11.8	13.1	8.39	12.3	4.12
Ta	1.83	2.34	2.42	2.30	2.46	1.74	2.36	1.28
Pb	-	3.47	2.97	2.89	6.81	4.24	2.66	2.04
Th	2.72	4.03	4.21	3.72	3.69	2.50	3.69	2.01
U	0.83	1.19	1.28	1.21	1.03	0.84	1.10	0.61

Table 3.2: Continued.

lat	-14.74	-14.74	-14.74	-14.75	-14.76	-14.78	-14.79	-14.79
long	-177.17	-177.17	-177.15	-177.10	-177.19	-177.17	-177.16	-177.16
serie	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1B(a)	1B(a)
sample	FU3-PL07-02	FU3-PL07-03	FU3-PL12-07	FU3-PL13-01	FU3-PL17-01	FU3-PL19-05	FU3-PL19-07	FU3-PL19-08
<i>Major elements (in wt.%)</i>								
SiO ₂	50.3	50.0	50.0	50.1	51.4	55.7	60.1	60.8
Al ₂ O ₃	15.3	15.7	15.0	14.8	14.5	14.3	14.6	14.7
MgO	7.03	7.10	6.85	6.42	3.96	2.61	1.67	1.67
CaO	11.2	11.6	11.2	11.2	8.64	6.14	4.23	4.21
FeO _{tot}	11.7	11.3	11.8	12.1	13.6	11.3	8.75	8.71
TiO ₂	1.56	1.49	1.77	1.83	2.65	1.84	1.24	1.24
K ₂ O	0.43	0.43	0.49	0.53	0.90	1.44	1.98	1.81
Na ₂ O	2.87	2.77	2.78	2.92	3.69	4.32	4.71	4.94
P ₂ O ₅	0.18	0.16	0.18	0.18	0.33	0.59	0.37	0.38
Total	100.6	100.5	100.1	100.1	99.7	98.3	97.6	98.5
LOI	-0.15	-0.06	-0.48	-0.14	0.19	1.25	1.92	1.29
<i>Trace elements (in ppm)</i>								
Sc	-	-	39.0	-	-	19.9	-	-
V	-	-	317	-	-	120	-	-
Cr	-	-	130	-	-	10	-	-
Co	-	-	44.1	-	-	18.8	-	-
Ni	-	-	57.4	-	-	6.60	-	-
Rb	6.8	7.6	10.9	11.2	16.8	25.7	28.6	27.1
Sr	150	145	194	160	177	184	123	122
Y	39.2	35.6	31.9	39.0	52.2	65.6	76.7	78.2
Zr	121	107	114	116	191	271	360	364
Nb	18.3	9.3	8.1	10.7	10.1	18.6	24.5	27.2
Cs	0.08	0.12	0.11	0.20	0.34	0.35	0.39	0.38
Ba	80.3	68.7	102	139	156	238	273	290
La	8.03	7.03	9.00	8.34	14.3	22.3	25.2	25.7
Ce	17.4	15.2	20.9	17.7	33.4	51.1	55.7	53.7
Pr	2.86	2.51	2.97	2.82	4.68	7.15	7.31	7.58
Nd	13.6	12.2	14.0	13.8	21.8	34.0	32.6	34.5
Sm	4.05	3.65	4.08	4.13	6.03	9.13	8.70	9.01
Eu	1.47	1.33	1.47	1.46	2.05	2.74	2.35	2.55
Tb	0.91	0.81	0.85	0.90	1.23	1.77	1.72	1.83
Gd	5.36	4.78	5.09	5.34	7.35	10.6	10.0	10.6
Dy	6.11	5.57	5.65	5.80	7.88	11.5	11.3	12.1
Ho	1.29	1.17	1.18	1.24	1.62	2.40	2.39	2.55
Er	3.71	3.39	3.33	3.66	4.81	6.87	7.26	7.53
Yb	3.53	3.21	3.03	3.30	4.33	6.35	6.94	7.56
Lu	0.52	0.47	0.46	0.49	0.64	0.96	1.03	1.10
Hf	3.12	2.75	3.02	2.98	4.59	6.70	8.70	9.07
Ta	0.61	0.54	0.73	0.65	1.20	1.64	1.72	1.84
Pb	2.61	0.86	1.27	1.21	1.76	2.59	3.37	3.30
Th	0.80	0.70	0.93	0.82	1.46	2.32	3.00	2.97
U	0.28	0.25	0.28	0.29	0.44	0.81	0.91	0.89

Trace element concentrations are highly variable, in agreement with the large variations in major elements (**Figure 3.7**). Compatible elements such as Cr, V and Ni decrease with MgO. Some mafic samples have high Ni contents, up to 280 ppm, a value not far from what can be expected in a magma in equilibrium with mantle peridotite. In the other rocks, in-situ Ni concentration is always lower than 60 ppm, indicating that these samples have undergone intensive olivine fractionation before eruption. At the opposite, incompatible elements such as Th, Zr, La and Y increase along the differentiation trend. Rb and Ba increase up to 63 and 440 ppm, respectively, confirming previous observations showing that no alkali feldspars were formed, even in the most felsic rocks. The Sr behaviour is more contrasted, with an increase up to 257 ppm before a strong decrease starting at Th = 2 ppm, indicating important fractionation of plagioclase.

Based on the chondrite-normalized rare earth elements (REE) patterns and the primitive mantle-normalized diagram, the Fatu Kapa samples can be divided into four different groups (**Figure 3.8.a**, **Figure 3.8.b**). The main group (Group 1) shows slight light (L) REE-enriched patterns, with a progressive enrichment in REE with magma differentiation. Eu and Sr negative anomaly increases with differentiation, while a positive Zr anomaly is present in the most differentiated samples.

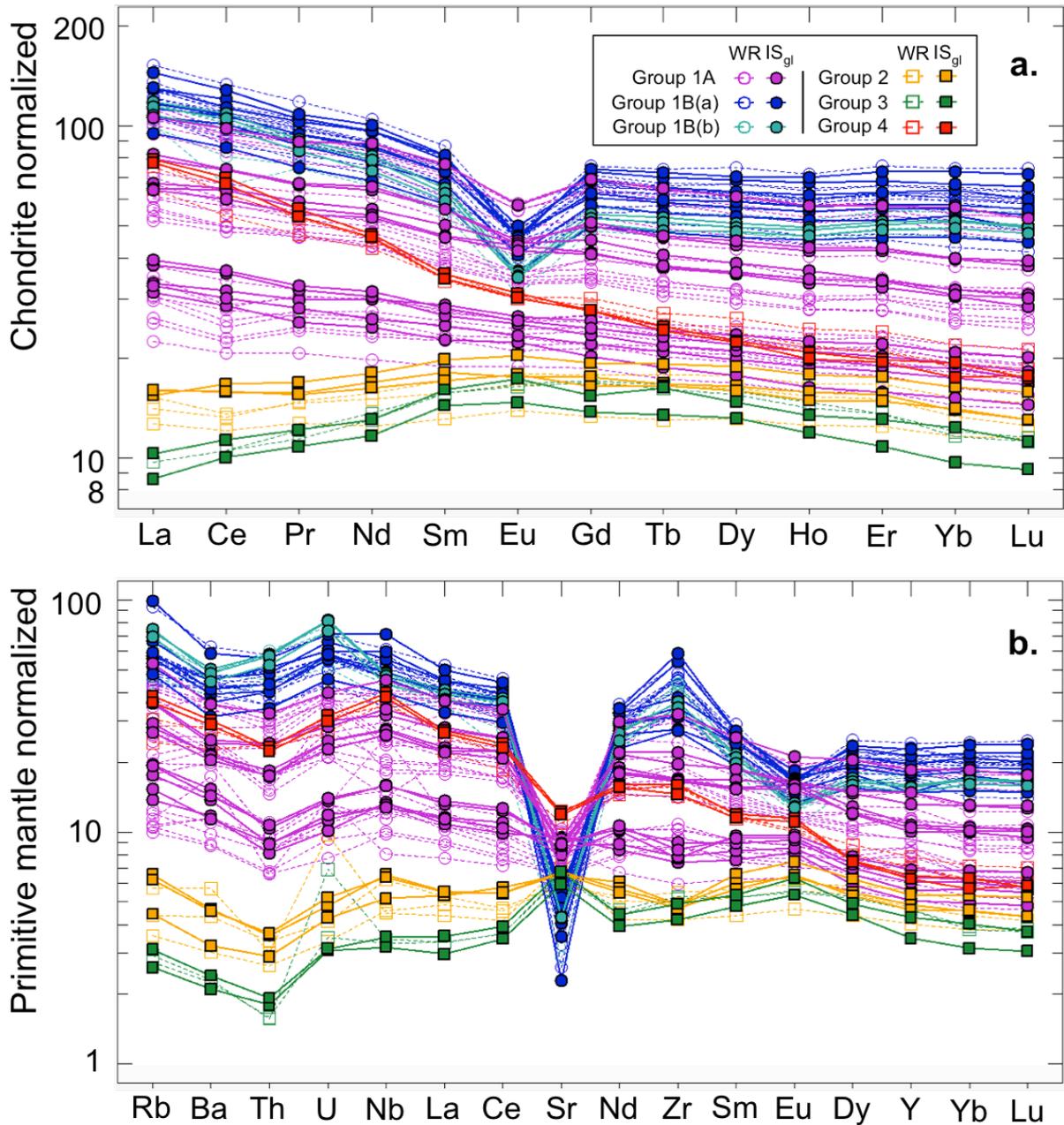


Figure 3.8: **a.** Chondrite normalized (McDonough and Sun, 1995) REE patterns of Fatu Kapa samples. **b.** Primitive mantle normalized (Sun and McDonough, 1989) multielementary patterns of Fatu Kapa samples. WR: whole rock data. IS: in-situ data. The different colors correspond to different groups of samples. Group 1 samples are slightly enriched in LREE, with a growing Zr positive anomaly towards the most differentiated samples. Group 2 samples are slightly LREE-depleted. Group 3 are LREE-depleted with a positive Sr anomaly, and Group 4 have steep patterns and are LREE-enriched.

A second group (Group 2) shows slight LREE-depletion and flat HREE patterns. Rocks from this group have a small negative Zr anomaly and are enriched in Nb.

The third group (Group 3) has convex-shape REE patterns, being depleted in both LREE and HREE with a maximum at Eu. They have also low Th concentrations, and a strong positive Sr anomaly.

Four samples (Group 4) have enriched REE patterns, with the highest La/Yb ratio. They have high Nb concentrations, a small Sr negative anomaly and relatively low HREE contents.

In more details, the Group 1 can be divided into two groups (Groups 1A and 1B). The Group 1A contains the more mafic samples, and the Group 1B the most differentiated ones, with stronger Eu and Sr negative anomalies, and a more pronounced Zr positive anomaly. This Group 1B can also be divided into two sub-groups (1B(a) and 1B(b)) and this aspect will be justified in the following discussion.

3.5.3 Sr-Nd-Pb-Hf isotopic data

Fatu Kapa lavas cover a restricted range of isotopic compositions (**Table 3.3**). For the whole Group 1 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ranges from 0.70354 to 0.70396, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ from 0.512942 to 0.513028 and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ from 18.512 to 18.695. Samples from Group 2 have the strongest Sr and Pb isotopic ratios, and high Nd and Hf isotopic composition, with $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ as high as 0.51307.

One sample from LREE-depleted Group 3 has been analysed and has isotopic compositions in the middle range of Group 1 samples. LREE-enriched samples from Group 4 have among the lowest Nd and Hf isotopic compositions, but they have the highest Pb isotopic ratios of the Fatu Kapa lavas, with $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ranging from 18.840 to 18.914 and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ranging from 38.716 to 38.785. In Pb-Pb isotopic plots, they plot along the same trend defined by other Fatu Kapa lavas. All the analysed samples plot above the mantle array defined by MORB compositions in the Sr-Nd isotopic diagram (**Figure 3.9**), and they are above the Pacific MORB trend in the Pb-Pb plots (**Figure 3.15**).

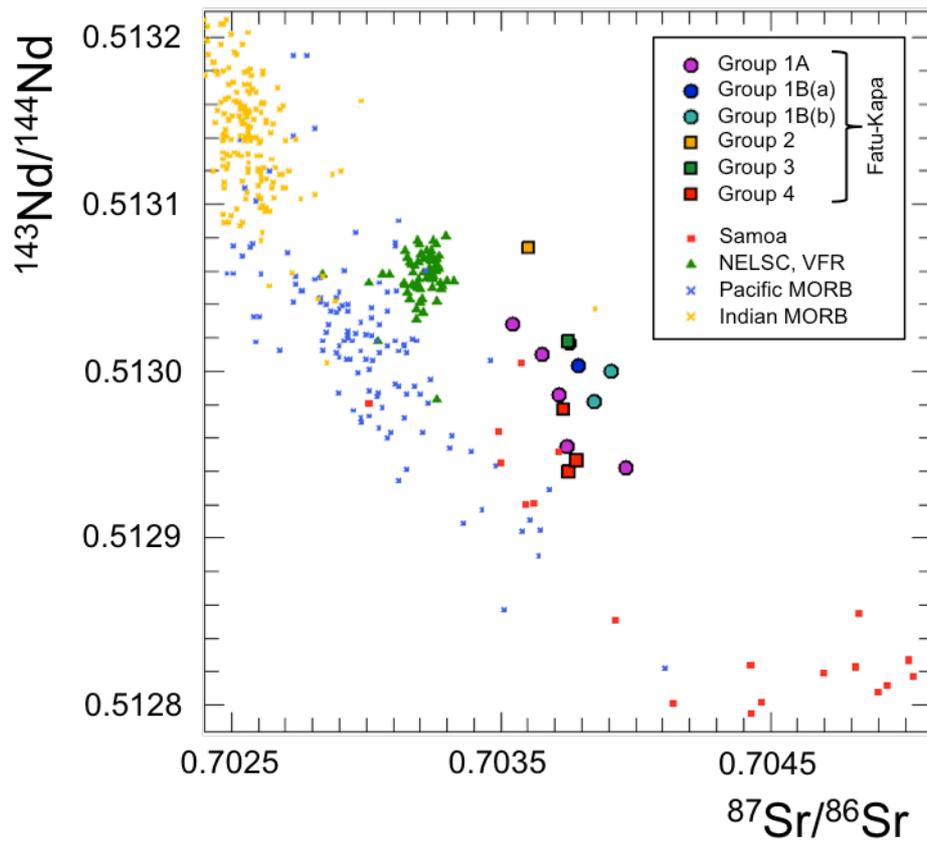


Figure 3.9: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diagram of Fatu Kapa samples compared to other regional magmatic centers or mantles (Samoa, NELSC, VFR, Pacific MORB, Indian MORB); data for NELSC and VFR are from Escrig et al. (2009); data for the Samoa are from GEOROC database; data for Indian and Pacific oceans are from Meyzen et al. (2007).

Table 3.3: Isotopic composition of the melts of Fatu Kapa.

	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$
<i>Group 1A</i>						
FU2-DR26-02	18.6211	15.5593	38.5193	0.70374	0.51295	0.28314
FU3-CV01-01	18.5118	15.5382	38.3715	0.70354	0.51303	0.28318
FU3-DR01-04	18.5994	15.5542	38.4773	-	0.51302	0.28318
FU3-DR01-06	18.6267	15.5554	38.4967	0.70365	0.51301	0.28316
FU3-DR03-04	18.5882	15.5555	38.4695	-	0.51299	0.28317
FU3-DR05-01	18.5808	15.5568	38.4640	-	0.51298	0.28316
FU3-DR06-01	18.5814	15.5556	38.4648	0.70375	0.51302	0.28317
FU3-DR08-01	18.6696	15.5824	38.5722	0.70396	0.51294	0.28312
FU3-DR11-02	18.5283	15.5630	38.4410	-	0.51298	0.28314
FU3-DR15-02	18.6946	15.5627	38.5739	0.70362	-	0.28317
FU3-PL03-05	18.5569	15.5506	38.4393	0.70372	0.51299	0.28316
FU3-PL03-07	18.5813	15.5554	38.4614	0.70379	0.51300	0.28316
FU3-PL07-02	18.5251	15.5401	38.3923	-	0.51303	0.28317
FU3-PL12-07	18.6555	15.5631	38.5354	-	-	-
<i>Group 1B(a)</i>						
FU3-DR05-01	18.5808	15.5568	38.4640	-	0.51298	0.28316
FU3-DR06-01	18.5814	15.5556	38.4648	0.70375	0.51302	0.28316
FU3-PL03-07	18.5813	15.5554	38.4614	0.70379	0.51300	0.28316
<i>Group 1B(b)</i>						
FU3-DR10-01	18.5972	15.5628	38.4990	0.70384	0.51298	0.28314
FU3-DR12-02	-	-	-	0.70391	0.51300	0.28316
<i>Group 2</i>						
FU3-DR02-01	18.4203	15.5099	38.2478	0.70360	0.51307	-
FU3-DR04-01	18.4940	15.5256	38.3160	0.70355	-	0.28323
<i>Group 3</i>						
FU2-DR15-01	18.6011	15.5396	38.4411	0.70375	0.51302	0.28313
<i>Group 4</i>						
FU2-DR26-01	18.8402	15.5729	38.7160	0.70378	0.51295	0.28311
FU2-DR26-03	18.8420	15.5746	38.7220	0.70375	0.51294	0.28310
FU3-PL06-09	18.9144	15.5808	38.7853	0.70373	0.51298	0.28314

3.5.4 Thermodynamic constraints of the Fatu Kapa melts

Temperatures and pressures of the Fatu Kapa melts were estimated using geothermobarometers applied on silicate phases in equilibrium with the melt, or on melt only. To be in equilibrium with the surrounding melt, the silicates must be homogeneous and euhedral. According to Putirka *et al.* (2008), clinopyroxene must have $K_{\text{Fe-Mg}}$ values ranging between 0.20 and 0.36 and plagioclases must have $K_{\text{Ab-An}}$ values between 0.17 and 0.39 with an estimated temperature up to 1050°C or between 0.05 and 0.15 in other cases, and olivines might plot within the 10% error margins of the Rhodes diagram. The composition of the

liquid at equilibrium with the fractionating phases was approximated using the whole-rock values or, when not available, with the in-situ data.

Calculations for basalts give temperatures of 1164–1185°C (n = 10) with the clinopyroxene-melt thermometer of Putirka *et al.* (1996) and of 1181-1184°C (n = 20) with the plagioclase-melt thermometer of Putirka (2005) (**Figure 3.10 - Temperature**). For basaltic (trachy)-andesites, calculated temperatures are 1095-1167°C (n = 20) with the clinopyroxene-melt of (Putirka *et al.*, 2003) and 1137-1167°C (n = 32) with the plagioclase-melt thermometer, while for (trachy)-andesites, calculated temperatures are 1008-1064°C (n = 16) with the clinopyroxene-melt thermometer of Putirka *et al.* (2003) and of 1084-1107°C (n = 22) for the plagioclase-melt thermometer. Finally, only one of the clinopyroxene measured in the dacites was in equilibrium with the melt and gives a temperature of 956°C (Putirka, 2003). The temperatures calculated with the clinopyroxene-melt couple are in strong agreement with those estimated with the melt-only and P-independant thermometer of Helz & Thornber (1987) improved by Putirka (2008) for all the samples except for the one measured in dacites which is 35-40°C lower. Compared to the same melt-only thermometer, temperatures obtained with the plagioclase-melt couple are in strong agreement with those calculated with the clinopyroxene-melt couple in mafic samples but are 40-50°C higher in the most evolved lavas. While some olivines are in equilibrium with the liquid, all of the geothermometers using the olivine-melt couple give constantly overestimated temperatures.

Pressures of equilibrium between phenocrysts and basaltic melts range from 6.6 to 8.5 kbar with the clinopyroxene-barometer of Putirka (1996), values higher than those obtained with the plagioclase-barometer (4.5-4.9 kbar) (**Figure 3.10 - Pressure**). According to the author, the plagioclase barometer is not very reliable (Putirka, 2008). Anyway, both of them fail to give coherent and precise results from (trachy)-basaltic andesite to dacites. This highlights that measurement of pressures in sub-surface tholeiitic lavas using barometry of crystallizing phases still remains problematic.

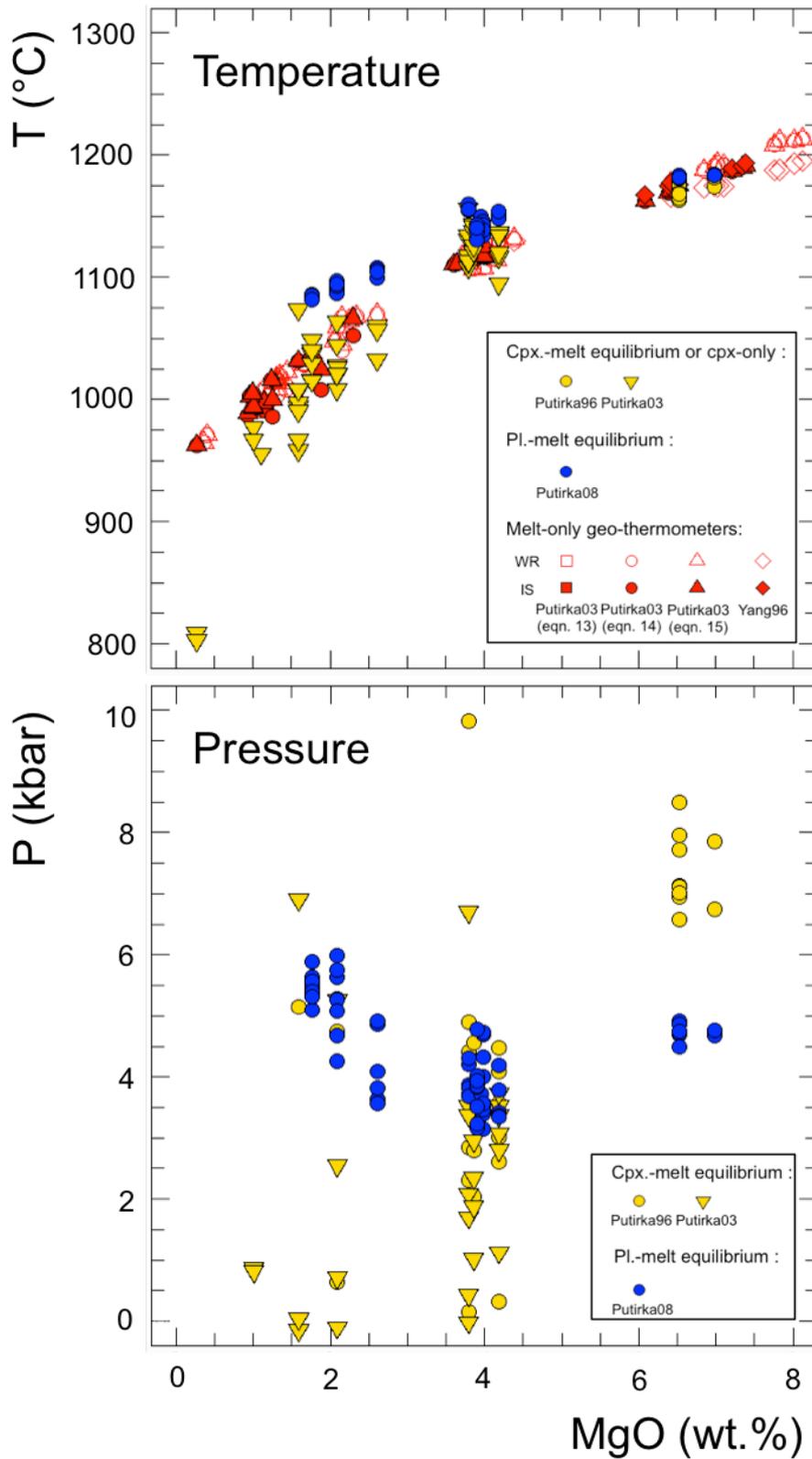


Figure 3.10: Evolution in temperature and pressure with MgO for the Group 1 volcanic rocks of Fatu Kapa using different geo-thermobarometers.

Plagioclase-liquid equilibrium is more useful as a strongly T-dependant hygrometer than it is for thermometry and barometry, using the equation H of Putirka *et al.* (2005) corrected by Putirka *et al.* (2008). In our samples, this equation gives negative values for samples down to 4 wt.% MgO (**Figure 3.11**), indicating H₂O values under the detection limit calibrated for these samples. For rocks with less than 4 wt.% MgO, there is an increasing of H₂O content up to 1 wt.% for Group 1A samples, and up to 3-4 wt.% for Group 1B(a) and 2 wt.% for Group 1B(b). Putirka *et al.* (2008) give an error for of ± 1.1 wt.% H₂O for hydrous samples and recovers a mean H₂O content of 0.04 ± 1.0 wt.% for anhydrous samples.

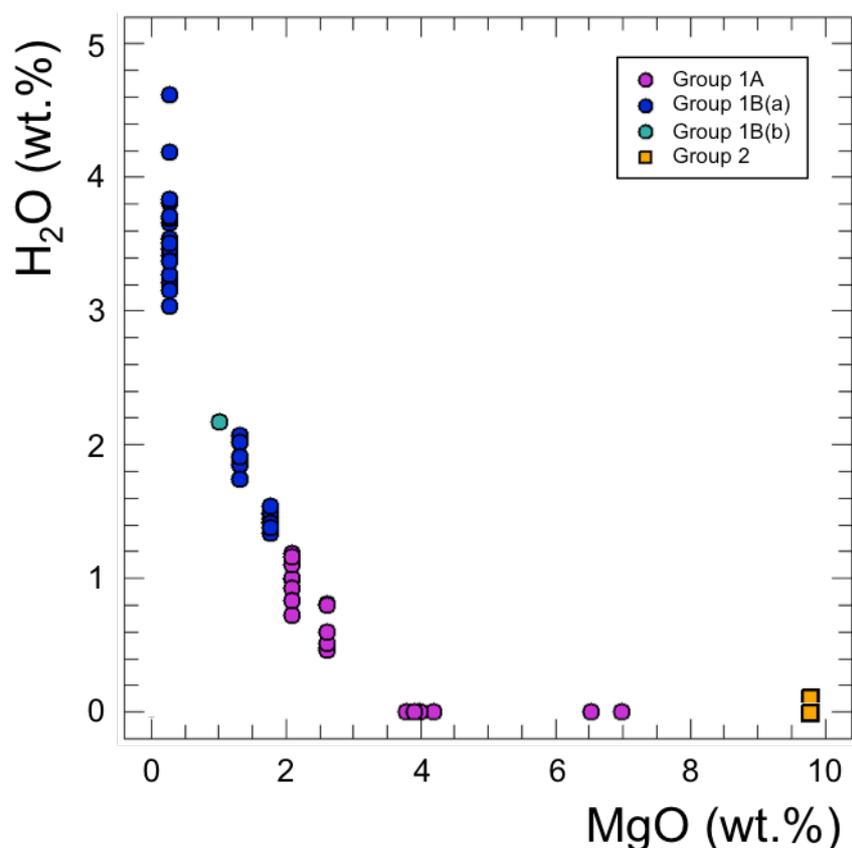


Figure 3.11: Evolution of H₂O estimated after the plagioclase-melt hygrometer (Putirka *et al.*, 2005b) vs MgO content of whole-rocks.

3.6 DISCUSSION

3.6.1 Source characteristics of the Fatu Kapa magmas

Deciphering the message coming from the mantle with the Fatu Kapa lavas can be approached at two different scales: (1) a local scale to understand whether the Fatu Kapa magmas are all formed from a single and homogeneous mantle source or if several mantle sources are involved beneath this small volcanic area and (2) a global scale to assess the nature of the source mantle and in particular the potential influence of the regional trenches and the nearby Samoa mantle plume. In this purpose, we will consider only the samples with high MgO which are those of Group 1A as well as those of Group 2, 3 and 4. Samples from Group 1B are more differentiated and present increasing Zr and U anomalies as well as increasing ^{87}Sr and thus are not suitable for a mantle source study.

Local aspects

The Fatu Kapa is a recent diffuse volcanic zone partly dissected by a small graben propagating westwards. It is therefore important to understand if the four groups of samples defined on their trace element composition and isotopic ratio are the expression of a single mantle source melting at different places, at different time and with different melting regimes, or if several and different portions of the mantle participate to the magmatism.

Few rocks contain more than 8 wt.% MgO. Among them, two samples from the Group 3 contain more than 230 ppm Ni and are close to primary melt compositions (**Figure 3.7**). On the Ni-Th diagram, Group 1 and 4 define a single trend while the Group 2 and 3 lies clearly on a different trend, indicating a possible different mantle source. In any case, extrapolating the two trends towards high Ni values, compatible with primary melt compositions (around 300-350 ppm) indicates that the primary magmas, at least for the Group 1, 2 and 3, contain very low amount of Th, lower than 0.4 ppm and were formed from a mantle source depleted in incompatible elements.

This is confirmed by the shape of the REE patterns for the Groups 2 and 3, depleted in LREE, but also for the Group 1, with samples slightly enriched in LREE. All these samples have nearly flat HREE patterns and formed at shallow depth, in the spinel facies of the upper

mantle. At the opposite, mafic rocks from Group 4 are enriched in incompatible elements, with steep REE patterns. They have the highest La/Sm ratios among all the samples but also slightly steeper HREE patterns, indicating a possible participation of a garnet-bearing mantle source, thus a different and deeper source. Samples from this group come mostly from the North part of the studied area and belong probably to the northern volcanic unit of Tasi-Tulo.

Rocks from Group 1A are widespread in all the volcanic zone of Fatu Kapa, and also North and South of the zone. They represent a regional facies. Associated to the Group 1B, they form a single horizontal trend in the La/Yb vs. La diagram (**Figure 3.12**), compatible with an evolution through crystal fractionation process. Some dispersion appears in the La/Yb ratio of the most mafic samples and can be attributed to variations in the partial melting degree of the mantle source.

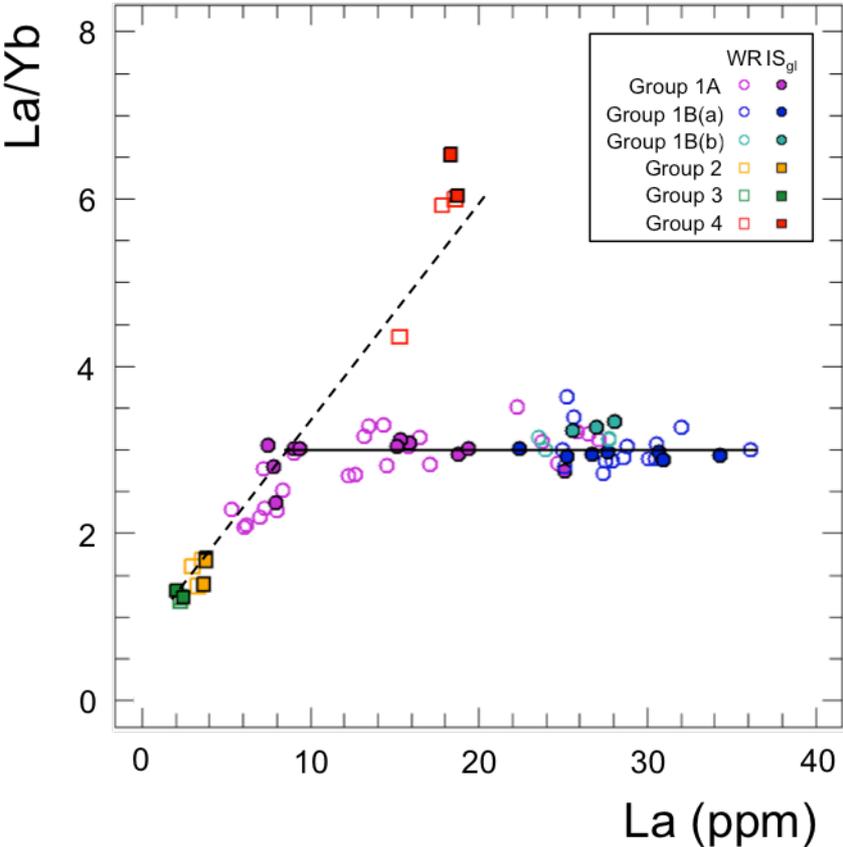


Figure 3.12: La/Yb ratio vs La in ppm for the Fatu Kapa volcanic rocks. Black lines are not calculated correlations but just illustrate the crystal fractionation evolution in the Group 1 for the horizontal one and the variation in partial melting degree for the tilted one. Filled symbols are in-situ analyses and open symbols are whole rock data.

Rocks from Group 2 and 3 are localized only in the northern part of the volcanic area of Fatu Kapa and, as for Group 4, probably represent different volcanic units linked to the northern Tasi-Tulo volcano. Samples from Group 2 and 3 are all mafic, and their position in the La/Yb vs. La diagram is compatible with the partial melting of a source which is similar in trace elements as Group 1, but with higher melting degree. Their La content and La/Yb ratio are similar to MORB values, as expected from the shape of their REE patterns. The high Sr anomaly of samples from Group 3 may be related to the incorporation of pieces of a gabbroic host-rock as revealed by the presence on a thin section of a rounded plagioclase of almost-anorthitic composition. At the opposite, samples from Group 4 have high La/Yb values, implying probably different melting regime, but also a different mantle source.

Isotopes can help deciphering if the variations in trace element content are due to different melting regimes of a single source, or to partial melting of mantle sources of different composition. The sample FU2-DR15-01 from Group 3 has Sr, Nd, Pb and Hf composition very similar to Group 1 samples and can be derived from the same mantle source but with a different mantle regime. However, sample FU3-DR02-01 from Group 2 has the highest $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios of all the analysed samples, and clearly represents a magma coming from a different and more depleted mantle source. As seen from the trace element compositions, samples from Group 4 are very different to the other groups. They have among the lowest Nd and Hf isotopic ratios, but the highest Pb isotopic ratios, very different from what is observed in all other rocks from the Fatu Kapa area. This confirms that these samples formed from a different mantle source at greater depth beneath the area.

Compared to MORB (Jenner & O'Neill, 2012), the mafic rocks from Group 1 have higher La/Yb and lower Zr/Nb ratios, while Group 2 and 3 samples possess values well in the range of mid-ocean ridge basalts. Isotopic values confirm that Group 2 samples are the closest to MORB compositions, while Group 1 and 3 rocks are significantly different, with higher Sr and to a lesser extent Pb isotopic ratios. Group 2 samples have been collected at the border of the Fatu Kapa area on a specific volcanic edifice (**Figure 3.2**) and indicate that a MORB-like source is present in the area. However, most of the Fatu Kapa volcanic zone is represented by the Group 1 samples, which come from a significantly different mantle source, less depleted and isotopically different (**Figure 3.8**, **Figure 3.9**). Group 4 samples make the observations even more complex as they obviously come from a different source, enriched in incompatible elements, and with high Pb isotopic composition.

Global aspects

Fatu Kapa is located in the North-western part of the Lau Basin, close to the Vitiiaz Lineament but far from the present-day Tonga trench. In the southeastern part of the Lau Basin, magmatic activity is mostly present along a single group of spreading centers, with the Valu Fa Ridge (VFR) to the South, prolonged northward by the East Lau Spreading Centre (ELSC) and the Central Lau Spreading Centre (CLSC) (**Figure 3.1**). Further North, the situation is more complex, the extension is accommodated by several volcanic zones, mostly the North East Lau Spreading Centre (NELSC) to the East and the Fonualei Rift and Spreading Center (FRSC) to the East, and the North West Lau Spreading Centre (NWLSC) and the Rochambeau Rift (RR) to the West (Lupton et al., 2012a). The Fatu Kapa volcanic zone is located more than 100 km west of the Rochambeau Rift at a greater distance from the Tonga Trench, and approximately 70km north of NWSLC.

Many studies have shown that lavas erupted along the Vitiiaz lineament have chemical composition resulting from the mixing of MORB-type and Samoan plume derived melts. In a recent study of trace elements in magmatic rocks, Jenner *et al.* (2012) showed that several spreading centers in the northern part of the Lau Basin, namely the CLCS, NWLSC and the RR do not carry any subduction signature, indicating that they are too far from the Tonga Trench. Closer to the trench, the NELSC and ELSC have chemical compositions compatible with the addition of trace elements from the dehydrating slab. This distinction is important because partial melting in a subduction environment is thought to take place in more oxidizing conditions than any other part of the mantle, with important implications on the behaviour of some elements such as chalcophiles and siderophiles element during partial melting and differentiation processes (e.g. : Jenner *et al.*, 2012).

Furthermore, Jenner *et al.* (2012) showed that the magmas emplaced far from the Tonga Trench, even if they are not modified by the subduction, have chemical composition different from normal MORB. They argue that these compositions result from the mixing between a MORB-type mantle melting at high pressure and the Samoan plume mantle with ocean island basalt (OIB) characteristics.

Fatu Kapa is located further away from the Tonga Trench than the NWLSC and the RR, and close to the Vitiiaz Lineament, in a position ideally suitable to assess the influence of

both the Tonga subduction and the Samoa mantle plume. Our results show that the Fatu Kapa samples do not bear a typical subduction signature such as strong enrichment in U or Nb-Ta negative anomalies. In the plot of Th/Yb versus Nb/Yb (**Figure 3.13**). Group 2 and 3 samples plot in the MORB array, with no evidence of a subduction component in their mantle source. They lie just below the NWLSC and the RR analysed by Jenner et al. (2012) and far below the NELSC and the VFR, which have high Th/Yb ratios due to Th enrichment of their mantle source above the subduction zone.

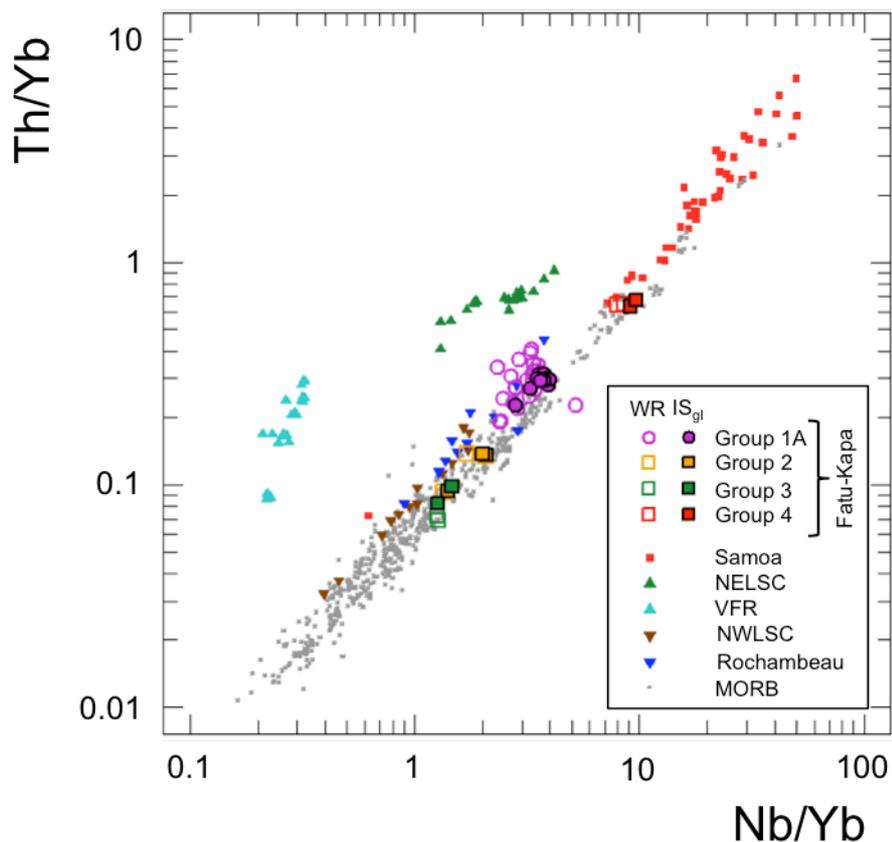


Figure 3.13: Th/Yb vs Nb/Yb diagram for the Fatu Kapa, other Northern Lau basin and MORB rocks. NELSC are from Park et al. (2015); VFR are from Jenner et al. (2015); NWLSC and Rochambeau Rift are from Jenner et al. (2012b); MORB are from Jenner et al. (2012a); Samoa are from the GEOROC database.

Group 1 samples are also slightly above the MORB array, but displaced towards higher values of Th/Yb and Nb/Yb (**Figure 3.13**). The Group 4 is also in the MORB array but with higher values of the trace elements ratios, very close to the Samoa plume basalts field. Compared to the NWLSC and the RR, which have trace element compositions showing a discrete subduction influence, our Group 1 samples seem to be formed in a source moderately modified by a Samoa plume component, while the few Group 4 samples clearly show a strong influence of the Samoa mantle plume source in their trace element composition.

Enrichment in Large Ion Lithophile Elements (LILE) as well as in LREE is a characteristic of the mantle source above subductions zones. Accordingly, NELSC (Park *et al.*, 2015) and VFR (Jenner *et al.*, 2015) samples have high Ba/Nb ratios, and sometimes higher La/Sm ratio than MORB (**Figure 3.14**). NWLSC and RR (Jenner *et al.*, 2012) are also enriched in Ba for La/Sm ratio similar to MORB. As previously observed, samples from Group 2 and 3 plot in the MORB field and show no subduction influence at all. Samples from Group 4 have Ba/Nb ratio slightly higher than MORB, but are enriched in LREE, with high La/Sm ratio, and plot in the Samoa basalt field. Group 1 samples are again in intermediate position, with Ba/Nb ratio just above MORB values, and La/Sm ratio higher than the basalts from other spreading centers nearby, in the direction of the Samoa basalts.

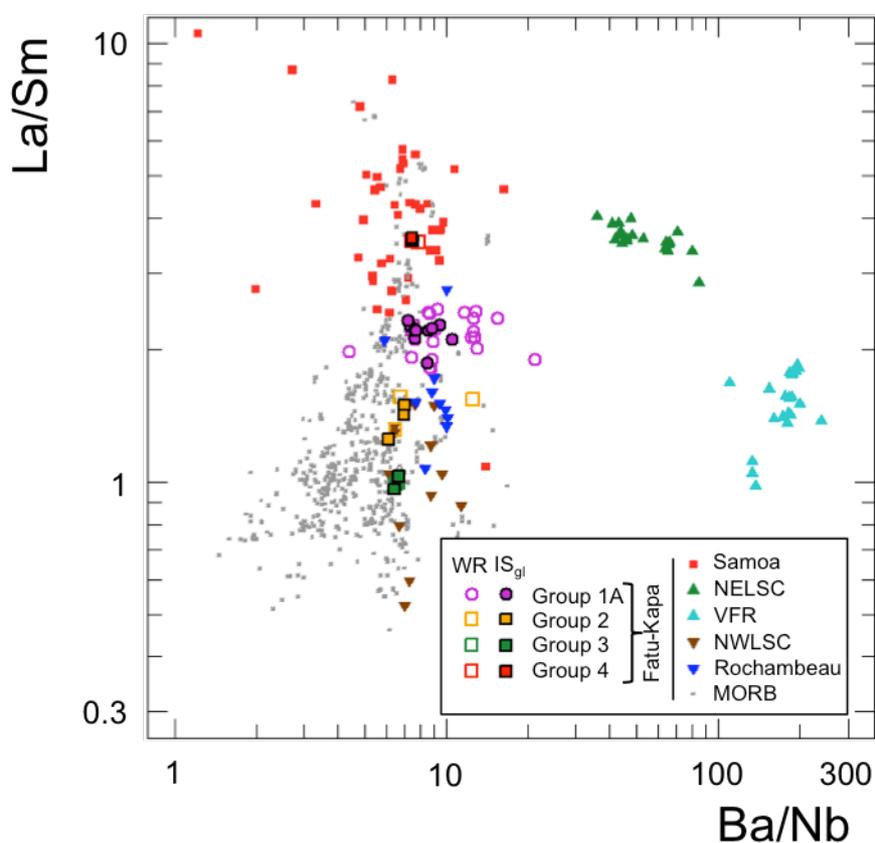


Figure 3.14: La/Sm vs Ba/Nb diagram showing the differences between the Fatu Kapa rocks and the data from other spreading centers and Samoa mantle plume. NELSC are from Park *et al.* (2015); VFR are from Jenner *et al.* (2015); NWLSC and Rochambeau Rift are from Jenner *et al.* (2012b); MORB are from Jenner *et al.*, (2012a); Samoa data are from the GEOROC database.

From a trace element perspective there is a clear disappearance of the Tonga subduction influence towards the West. Trace elements compositions are close to MORB in the Group 2 and 3 volcanic rocks, but a clear modification of the mantle source of Group 1 and 4 samples by a component more akin to the Samoa mantle plume source is observed. Available isotopic data on Fatu Kapa samples are useful to track the influence of different mantle components in their source. FU3-DR02-01 sample from Group 2 have Hf and Nd isotopic compositions similar to MORB, but with higher Sr isotopic ratio, maybe due to some seawater interaction, and confirm that the ambient mantle in the area has a MORB-source composition. Group 1, 3 and 4 samples plot above the mantle array in a Sr-Nd isotope plot, and are displaced toward high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. The mantle source of the Lau basin back-arc basalts (VFR, NELSC) has been modified by a subduction component, and the resulting magmas have isotopic compositions different from MORB, with higher Sr and lower Nd isotopic compositions (Escrig *et al.*, 2009). Group 1 samples from Fatu Kapa show even more different compositions, with higher Sr and Pb and lower Nd isotopic ratios compared to the Lau back-arc basalts (**Figure 3.9**, **Figure 3.15**). As for the trace elements, the Fatu Kapa data are displaced toward the Samoa basalts, characterized by low Nd and high Sr and Pb isotopic ratios.

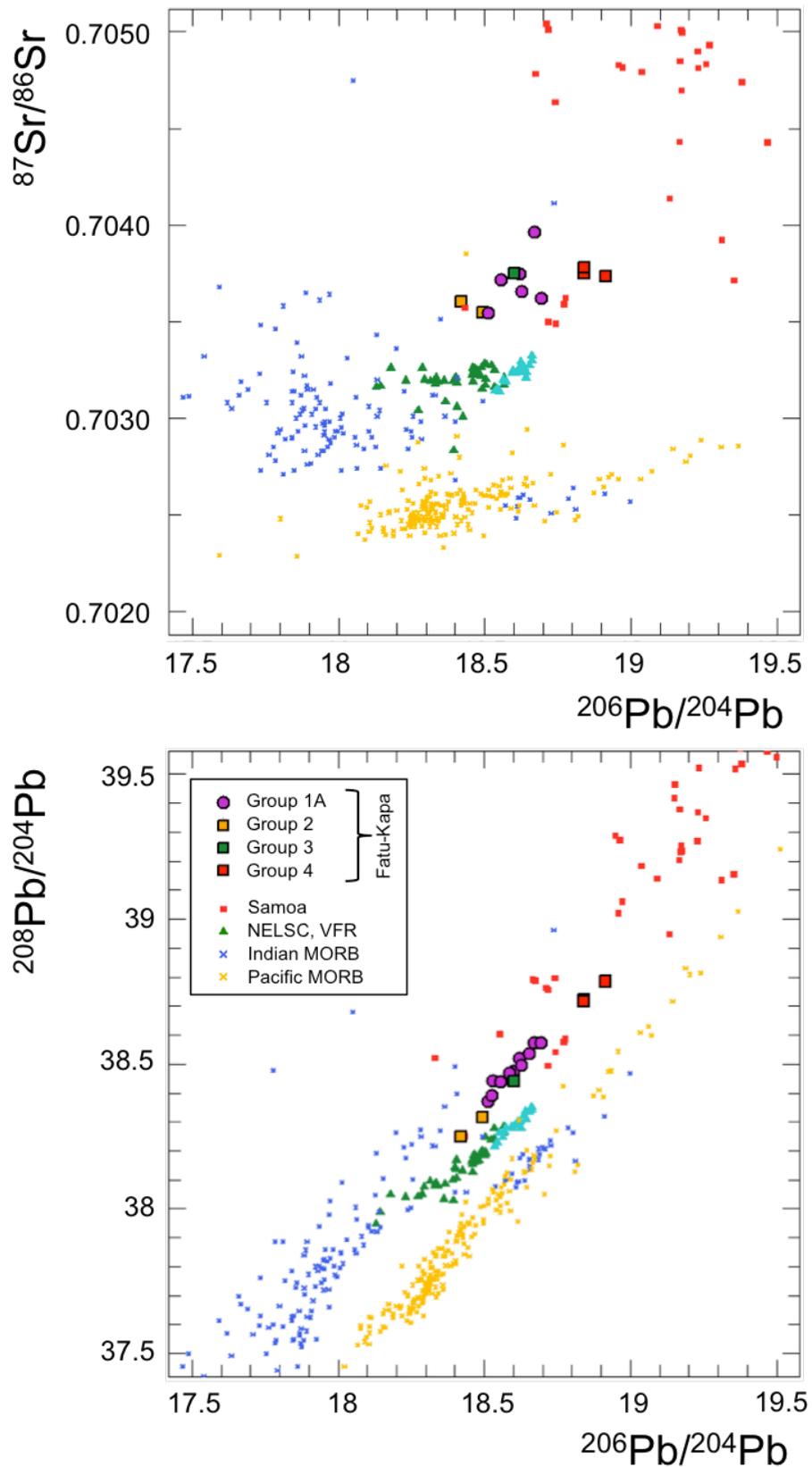


Figure 3.15: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram. The two diagrams show that most of the Fqtu-Kapa lavas plot on a mixing trend between the Indian MORB and the Samoa lavas. Data for NELSC and VFR are from Escrig et al. (2009); data for the Samoa are from the GEOROC database; data for Indian and Pacific are from Meyzen et al. (2007).

3.6.2 Evolution of magma in group 1

Only the magmas of Group 1 have a large range of SiO₂, MgO and incompatible trace element compositions. They are used to reconstruct the evolution of the magma. Magmas from Group 2, 3 and 4 are not primary magmas but they show restricted values in both major and trace elements. They were probably stored in small magma chambers where they underwent limited crystal fractionation.

The general evolution of major and trace elements of Group 1 plotted versus SiO₂ or Th (**Figure 3.6**, **Figure 3.7**) is in agreement with petrographic observations and can be interpreted as a differentiation trend produced by fractional crystallization process. Strong decrease in CaO, Sc and Ni with increasing SiO₂ and Th indicates early fractionation of clinopyroxene and olivine. Al₂O₃ gently decreases all along the trend, suggesting a continuous crystallisation of plagioclase. Trace elements confirm these observations, as Sc and Sr, compatible in clinopyroxène and plagioclase, respectively, decrease all along the trend.

FeO_{tot}, TiO₂ and V are incompatible in magmas containing up to 52 wt.% SiO₂ and 4 wt.% MgO and become compatible in more evolved magmas, due to important fractionation of Ti-rich iron oxydes at 4 wt.% MgO. K₂O, Ba and Na₂O behave incompatibly all along the differentiation trend, consistent with the absence of alkali feldspar in the felsic rocks.

However, when combine with Th, trace elements allow defining two different groups of samples in the Group 1, with different slopes in the diagrams of the **Figure 3.7**. One group (Group 1A) contain samples up to 2.8 ppm Th and less than 58 wt.% SiO₂, and form a well-defined differentiation trend. A second group (Group 1B) contains samples with more than 2.8 ppm Th and SiO₂ contents between 59 and 66.5 wt.% with different slopes in the diagrams and a larger dispersion of the data.

REE and extended trace element patterns for Group 1 samples are roughly parallel (**Figure 3.8.a**). All the samples have similar La/Yb ratio, from 2 to 3.3 in Group 1A and from 2.7 to 3.6 in Group 1B. However, samples from Group 1B have higher La/Sm (La/Sm from 2.50 to 2.84) and lower Gd/Yb ratios (Gd/Yb from 1.20 to 1.45) than samples from Group 1A

(La/Sm from 1.86 to 2.34 and Gd/Yb from 1.42 to 1.97), showing that differences in trace element contents exist between the two groups.

Furthermore, a positive Zr anomaly occurs in the most differentiated rocks. It is absent from the group 2, 3 and 4, and not visible in the mafic rocks from Group 1 (**Figure 3.8.b**). The occurrence of this positive anomaly is associated with a subtle decrease in the slope of HREE patterns and with the occurrence of a negative Eu anomaly.

Modelling of Group 1A

To check for the role of fractional crystallisation in the magmas of Group 1A, we performed reverse modelling on major elements with the R-extension GCD-kit (Janoušek *et al.*, 2006). The R-extension estimates the degree of fractionation (Fc) and the mode (m) of the fractionating cumulat from a sample used as a starting melt to a more evolved sample, using the composition of fractionating phases analyzed by electron microprobe. The calculation is based on the linear relationship $C_0^\alpha = (1 - Fc) * C_L^\alpha + Fc * C_S^\alpha$ which governs the behavior of major elements in a melt evolving by fractional crystallisation, with C_0^α and C_L^α the concentrations of the melt for a given element α in the initial and the final magma respectively, Fc (%) the amount of solid which crystallises from the initial liquid and C_S^α is the composition of the cumulat as a mixing of the different fractionating minerals such that $C_S^\alpha = \sum_{i=1}^n (m_i * C_i^\alpha)$, where the silicate i contributes to $m_i * 100$ (%) to the composition of the cumulat. There is no unique solution in a system constrained by eight major elements in three to five fractionating phases and so the code returns the values of Fc and m with the least square best-fit solution of the system. These output values (Fc and m_i) are then used to calculate the theoretical composition of the final melt using the measured values of the initial melt (together with Fc) as well as the composition of the cumulate.

The statistical robustness of the model is tested in three ways: First, the values of the measured (whole-rock or *in-situ* data) and calculated final liquid are compared. Secondly, these results are systematically checked with $n = 10^6$ sets of random Fc and mineral mode generated following the Monte Carlo method between the same initial and final liquid, where the modelled best-fit solution must return the smallest R-squared value between the measured major elements and the calculated ones for the final liquid. Thirdly, forward modeling of trace

element compositions is performed with the Rayleigh fractionation equation $C_1/C_0 = Fc^{(D_{\text{bulk}}^{-1})}$ using the same initial and final melts, and the Fc and the mode generated by the reverse modelling of major elements. The bulk partition coefficient D_{bulk} is the sum of the product between the partition coefficient of a given phase (Kd, **3.4**) and the estimated mode for this phase, for all the fractionating phases considered in the model. The partition coefficients of the individual phases are taken from Escrig et al. (2009) without any modification, knowing that there is a high variability of the Kd proposed by the database GeoREM for some trace elements.

Group 1A lavas are divided in three sub-groups, which we attempt to model in two steps (**Figure 3.16**). Only electron microprobe and LA-ICPMS data were used in our model since we consider that analyses done on glasses provide the best estimate of the melt composition. The composition of the crystallizing silicate was chosen from measured phenocrysts that succeed the equilibrium tests described in the results. Due to high variations of iron and titanium contents in FeTi oxides (electron microprobe data not shown), pure iron and titanium oxide phases were used in the modelling.

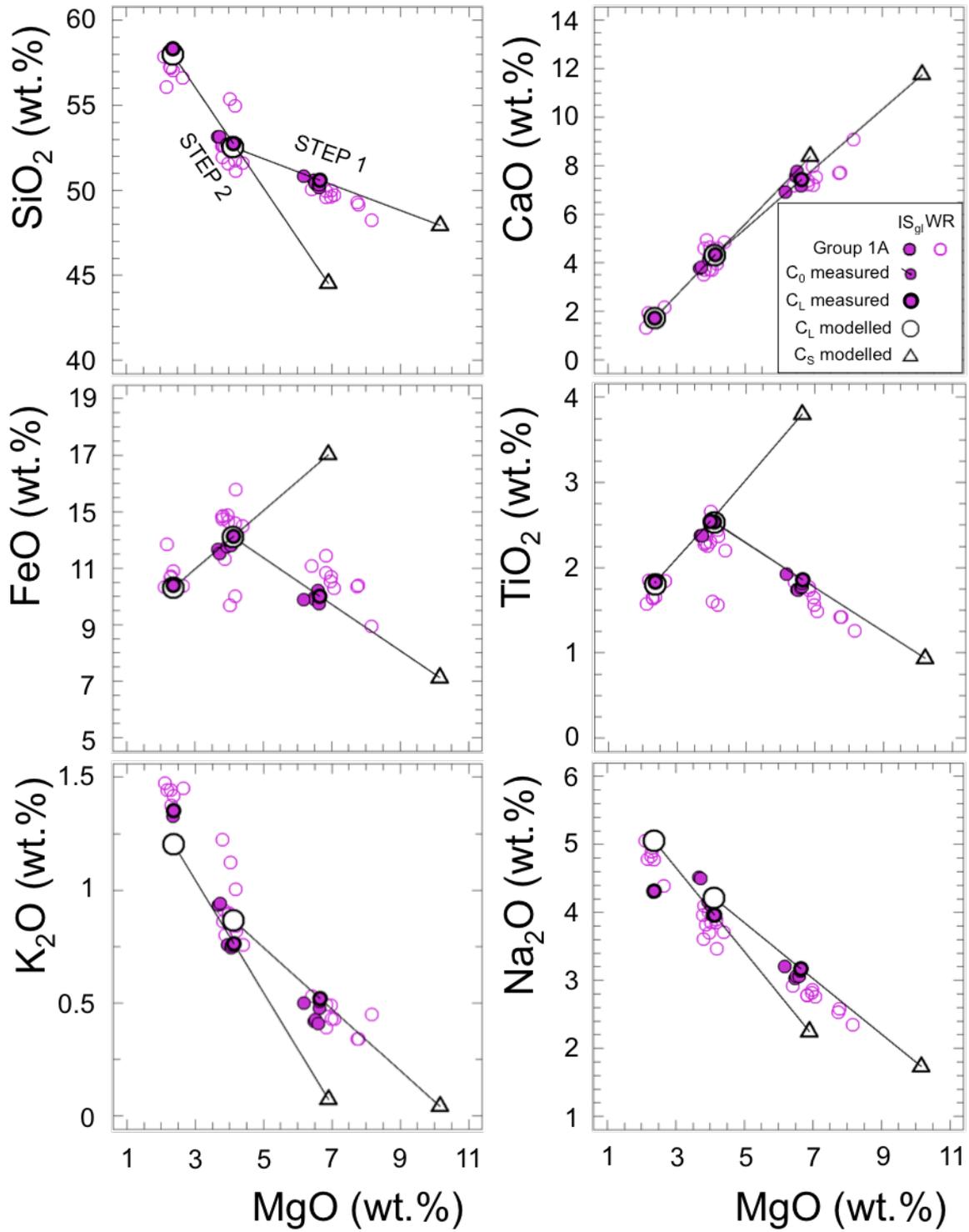


Figure 3.16: Modeling of fractional crystallisation in two steps for some major elements of the Group 1A, using reverse modelling. Open symbols are the melt and cumulate composition calculated for a best fit of the data. The straight black lines join the initial and final measured composition for a given step with the composition of the cumulate.

Table 3.4: Partition coefficients used for modelisation of fractional crystallisation, partial melting and AFC processes. References are from Ersoy *et al.*, 2010 and references therein except for elements marked with * which are from Wanless *et al.* (2010).

	Olivine	Plagioclase	Clinopyroxene	Magnetite
Rb	0.00010	0.10000	0.00140	0.03400*
Sr	0.00001	2.00000	0.10200	0.00027*
Y	0.00300	0.03000	0.53000	0.00450*
Zr	0.00100	0.04800	0.11000	0.29000*
Nb	0.00017*	0.03300*	0.00500*	2.00000*
Ba	0.00010	0.30000	0.00110	0.00034*
La	0.00005	0.27000	0.04700	0.00003*
Ce	0.00050	0.20000	0.08300	0.00005*
Pr	0.00080	0.17000	0.15000	0.01000*
Nd	0.00300	0.14000	0.19000	0.00066*
Sm	0.00200	0.11000	0.35000	0.00059*
Eu	0.00160	0.73000	0.23000	0.00090*
Tb	0.00100	0.06000	0.51000	0.11000*
Gd	0.00150	0.06600	0.24000	0.30000*
Dy	0.00140	0.05500	0.52000	0.01000*
Ho	0.00310	0.04800	0.56000	0.00790*
Er	0.00870	0.04100	0.38700	0.01000*
Yb	0.01000	0.03100	0.39000	0.17000*
Lu	0.02400	0.02500	0.49000	0.08400*
Th	0.01000*	0.19000*	0.01000*	0.00055*
U	0.00500*	0.34000*	0.00750*	0.00820*

Crystallization of plagioclase and clinopyroxene together with minor olivine and Ti-poor magnetite reproduce well the major and trace element composition of the first step (**Figure 3.16, Figure 3.17.a, Table 3.5**), given the high variability of K_d for elements such as Eu. Exception concerns the slight negative Zr anomaly that is not observed in the natural composition. Decrease of olivine fractionation and stronger crystallization of a Ti-rich magnetite are able to reproduce the composition in SiO_2 , CaO, FeO and TiO_2 of the second part of the trend for Group 1A (step 2), and to a lesser extent the most incompatible REE from Rb to Nd (**Figure 3.17.a**). However, the model of evolution through fractional crystallization underestimates the values of K_2O , HREE and Y and overestimates values of Na_2O compared to the measured compositions. It is also unable to generate the Nb and Zr positive anomalies. Low calculated Na_2O concentrations is most likely due to Na-loss during EPMA analysis since whole-rock Na_2O contents are in good agreement with our model. However, discrepancies between measured and calculated HREE, Y, Nb and Zr contents highlight that fractional crystallization is not the only process involved in magmatic evolution from the more mafic samples to the most differentiated ones in the Group 1A. Our model also fails to

reproduce the highest chlorine concentrations (3100 ppm) recorded in Group 1A rocks. Cl behaves as a very incompatible element in magmatic processes, and K_d between clinopyroxene, plagioclase, olivine and silicate melt are always lower than 0.015 (Dalou *et al.*, 2014; Bénard *et al.*, 2017). Fractional crystallization model starting with 90 ppm Cl in a melt, as observed in the more mafic Fatu Kapa samples, and Cpx-Pl-Ol crystallization, assuming a perfectly incompatible behaviour of Cl ($K_d = 0.001$) is unable to reach content higher than 1500 ppm in the most differentiated magmas of Group 1A (**Figure 3.7**).

Table 3.5: Results of least-square modeling of fractional crystallisation for the melts of Fatu Kapa.

<i>Step 1</i>	Parent FU3-PL12- 07	Daughter FU3-DR01- 08 (dup)	Calculation	Difference	SSE	Cumulat	Fc (%)
SiO ₂	50.6	52.8	52.5		0.22	0.13	47.9
Al ₂ O ₃	14.7	14.3	14.2		0.07		15.4
FeO _{tot}	11.0	13.1	13.1		0.03		8.1
MgO	6.7	4.1	4.1		0.01		10.2
CaO	11.4	8.3	8.3		0.02		15.8
K ₂ O	0.5	0.8	0.9		-0.10		0.0
Na ₂ O	3.2	4.0	4.2		-0.25		1.7
TiO ₂	1.9	2.6	2.6		0.00		0.8
	m_{Olivine}	$m_{\text{Plagioclase}}$	$m_{\text{Clinopyroxene}}$	$\frac{m_{\text{TiO}_2, \text{pure}^+}}{m_{\text{FeO}_{\text{tot}}, \text{pure}}}$	Sum	$\frac{m_{\text{TiO}_2, \text{pure}}}{m_{\text{FeO}_{\text{tot}}, \text{pure}}}$	
mode (%)	7.4	41.6	48.3		2.7	100.0	0.005
<i>Step 2</i>	Parent FU3-DR01- 08 (dup)	Daughter FU3-DR13- 05 (dup)	Calculation	Difference	SSE	Cumulat	Fc (%)
SiO ₂	52.8	58.3	58.0		0.32	0.71	44.5
Al ₂ O ₃	14.3	14.7	14.5		0.17		14.0
FeO _{tot}	13.1	11.4	11.3		0.10		16.0
MgO	4.1	2.4	2.4		-0.01		6.9
CaO	8.3	5.7	5.7		0.00		12.4
K ₂ O	0.8	1.4	1.2		0.15		0.1
Na ₂ O	4.0	4.3	5.1		-0.74		2.2
TiO ₂	2.6	1.8	1.8		0.02		3.9
	m_{Olivine}	$m_{\text{Plagioclase}}$	$m_{\text{Clinopyroxene}}$	$\frac{m_{\text{TiO}_2, \text{pure}^+}}{m_{\text{FeO}_{\text{tot}}, \text{pure}}}$	Sum	$\frac{m_{\text{TiO}_2, \text{pure}}}{m_{\text{FeO}_{\text{tot}}, \text{pure}}}$	
mode (%)	5.2	43.8	38.8		12.3	100.0	0.344

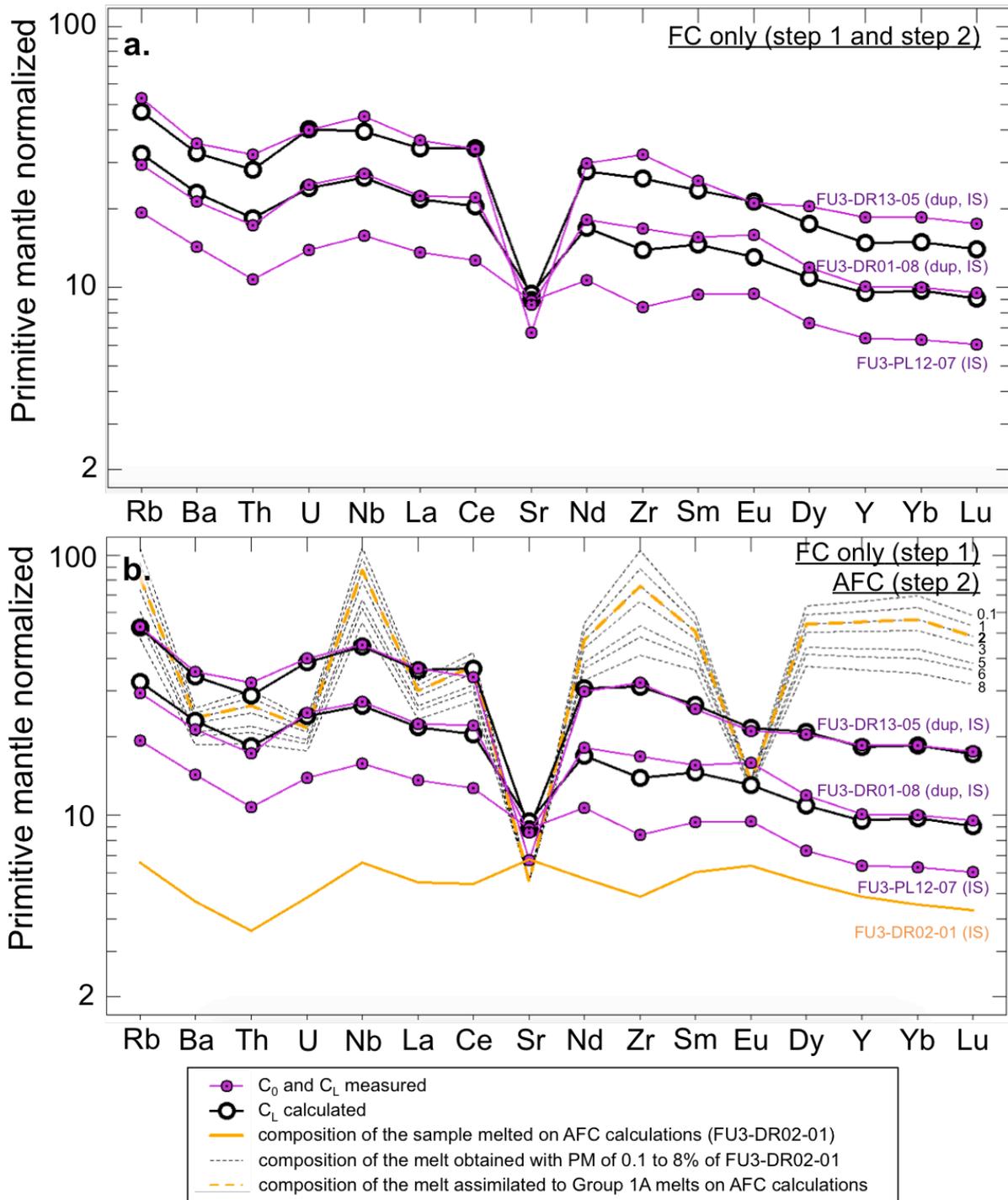


Figure 3.17: **a.** Forward modeling of fractional crystallisation in two steps for trace elements of the samples from Group 1A, using the degree of fractionation and the cumulate mode calculated by reverse modelling from major elements (Figure 3.16, Table 3.5). Calculated compositions do not fit well the more differentiated sample. **b.** Same forward modelling as for (a) for the first step and AFC process for step 2. Dotted lines represent the trace element composition of a melt produced by partial melting of a mafic rock from Group 1A (FU2-DR03-03) for different melting degrees. The orange dotted line represents the composition obtained for 2% melting of this mafic rock and is the composition used in AFC model. The results of the AFC modelling for the second step perfectly match the observed composition of the intermediate sample FU3-DR13-05. AFC: assimilation and fractional crystallisation; PM: partial melting; IS: in-situ data; WR: whole rock data.

Assimilation and Fractional Crystallization (AFC) process has already been considered to explain the formation of high-silica magmas in oceanic environments such as OSC (Wanless *et al.*, 2010). In their study, Wanless *et al.* (2010) were able to quantify the assimilation of an anatectic melt formed from hydrothermally altered oceanic crust leading to the formation of dacitic rocks along mid-oceanic ridges. They also enhanced the importance of hydrothermal alteration of the oceanic crust in producing altered rocks enriched in some trace elements, such as Cl, and with lower melting temperatures due to higher water content (Michael & Schilling, 1989; Michael & Cornell, 1998; Kent *et al.*, 2002; le Roux *et al.*, 2006; Wanless *et al.*, 2011).

In addition, the generation of silicic magmas on fast mid-ocean ridges is located at the tip of propagating rifts where isolated magma chambers allow for extended fractional crystallization and assimilation of the surrounding wallrocks. These high-silica lavas have been identified in other settings, among which, back-arcs without subduction input (Kent *et al.*, 2002; Sinton *et al.*, 2003; Jenner *et al.*, 2012b) and although contamination have been proposed in the petrogenesis of these rocks, this still needs to be assessed qualitatively.

Mid-ocean ridge (MOR) lavas are dominated by basalt lithologies. The presence of rare but non negligible batches of silica-rich melts, such as andesites, dacites and plagiogranites, led to controversies about their petrogenesis. These differentiated lavas are found in fast (Embley *et al.*, 1988; Perfit *et al.*, 1999; Wanless *et al.*, 2010; Cotsonika *et al.*, 2005) and slow (Sigurdsson *et al.*, 1977a; Pedersen & Malpas, 1984; Dick *et al.*, 2000; Koepke *et al.*, 2004; Wilson *et al.*, 2006; Brophy, 2009) spreading centers or in mature back-arc basins (Kent *et al.*, 2002; Sinton *et al.*, 2003). These wide range of settings have in common partially to fully isolated magma chambers without magmatic replenishment. Fractional crystallization and the generation of high-silica melts is particularly favored in these isolated magma chambers (the « cold edge effect ») (Kay *et al.*, 1970; Anderson *et al.*, 1975; Byerly *et al.*, 1976; Byerly *et al.*, 1980; Christie & Sinton, 1981; Clague *et al.*, 1981; Delaney *et al.*, 1981; Liias *et al.*, 1981; Fisk *et al.*, 1982). Several authors proposed that this process can be coupled with partial melting and assimilation of the surrounding volcanic rocks (O'Hara *et al.*, 1977; Michael & Schilling, 1989; Michael & Cornell, 1998). However, this last hypothesis has been largely ignored as an important process, mainly because major elements and a great part of trace elements of these lavas matches well with fractional crystallization process alone.

High-silica lavas are common in settings different from MOR such as OIB: Iceland (Carmichael, 1964; Walker, 1966; O’Nions & Grönvold, 1973; H. Sigurdsson & Sparks, 1981; Óskarsson *et al.*, 1982; Marsh *et al.*, 1991; Nicholson *et al.*, 1991; Sigmarsson *et al.*, 1991a; Furman *et al.*, 1992; Jónasson *et al.*, 1992; Gunnarsson *et al.*, 1998; Martin & Sigmarsson, 2007; Bindeman *et al.*, 2012), Galapagos (McBirney & Williams, 1969; McBirney *et al.*, 1993; Geist *et al.*, 1994), Azores (Mungall & Martin, 1995), Easter island (Baker *et al.*, 1974; Sinton & Sinoto, 1997), Pitcairn (Woodhead & McCulloch, 1989; Sinton & Sinoto, 1997) and hawaii (Kent *et al.*, 1999; Van Der Zander *et al.*, 2010)); IAV and BABB (Lambert & Wyllie 1972; Sinton *et al.*, 2003; Sun *et al.*, 2007); Mature back-arcs (Kent *et al.*, 2002; Jenner *et al.*, 2012b), or in continental intraplate volcanic rocks (Jung *et al.*, 2011; Gao *et al.*, 2015). Compared to typical MORB, these OIB, IAV and BABB lavas are often characterized by positive U and Zr anomalies, high HREE concentrations. They also have an increase of Cl contents and of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios as differentiation proceeds. This is commonly ascribed to fractional crystallization coupled with assimilation of the partially melted oceanic crust (Lambert & Wyllie 1972; dePaolo, 1981; Marsh *et al.*, 1991). This process explains the compositional diversity of high-silica magmas because there are much more variables involved in their petrogenesis than for fractional crystallization alone. This includes the chemical and modal composition of the melting wall-rock, the amount of melting and the amount of assimilation.

Evidences for assimilation processes in MOR settings is provided by direct studies of ophiolites such as Oman or Troodos (Coogan, 2003a; Gillis *et al.*, 2008; France *et al.*, 2013, 2014), tectonic exposures such as the Hess and the Pito deep (Gillis *et al.*, 2008) and drilling holes such as IODP Hole 1256 of an oceanic crust generated on the EPR (Koepke *et al.*, 2011; Erdmann *et al.*, 2015). These studies show that partial melting of either the hydrothermally altered sheeted dyke root (France *et al.*, 2013; Erdmann *et al.*, 2015) or the gabbroic rocks of the lower oceanic crust (Lissenberg & MacLeod, 2016) is common in fast spreading ridges. These magmas are then assimilated by mafic melt mush/lens. Beard & Lofgren (1991) have experimentally shown that dacitic melts might be produced by low degrees of dehydration partial melting of altered basalt, similar in composition to hydrothermalized dikes of the upper oceanic crust. Temperatures of the melt in the magma chamber as low as 850-950°C have been suggested to start this process for a melting rate of <10% of the wall-rock (Beard & Lofgren, 1991; Koepke *et al.*, 2004; Kvassnes & Grove, 2008).

The chemical characteristics of high-silica melts which are attributed to assimilation of a seawater component are also met in ridge settings and were thus attributed to the same AFC (Assimilation and Fractional Crystallisation) processes. Indeed, elements sensitive to seawater interaction, such as Cl, are enriched in high-silica MOR melts compared to elements of similar incompatibility (e.g. : K, Nb, Ti). This is explained by pre-eruptive assimilation of a seawater component (Michael & Schilling, 1989; Michael & Cornell, 1998, le Roux *et al.*, 2006). On the basis of this Cl- enrichment, processes of contamination have been identified in many MOR settings (Perfit *et al.*, 1999; Coogan *et al.*, 2003; le Roux *et al.*, 2006; Wanless *et al.*, 2010) and also in mature back-arc basins (Kent *et al.*, 2002, Sinton *et al.*, 2003). Studies of other seawater-sensitive proxies such as the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotopic ratio (Wanless *et al.*, 2011; Freund *et al.*, 2013; Pope *et al.*, 2013) or the halogens (Webster *et al.*, 2018), point toward the same process. However, there is still a lack of consensus regarding the nature of the contaminant, possibly (1) an hydrothermally altered basaltic crust, (2) seawater, (3) saline brines (le Roux *et al.*, 2006; Kendrick *et al.*, 2013) or (4) low-degree partial melts of altered ocean crust (Wanless *et al.*, 2011).

Wanless *et al.* (2010) proposed an Energy Constrained AFC (EC-AFC) model of petrogenesis for OSCs dacites on fast spreading ridges. They demonstrated that fractional crystallization has to be coupled with partial melting and assimilation of 5 to 20 % of a seawater-altered oceanic crust to match the chemical characteristics of the dacites, especially for Zr and the HREE. They pointed the importance of both small volcanic chambers and episodic magma supply to increase the efficiency of AFC processes. Indeed, magmas are more likely to undergo extreme crystallization processes during period of lower magma supply (see Wanless *et al.* (2012) for kinetic constraints on this process) which generates enough heat of latent crystallization to melt the hydrothermally altered wall-rock. The petrogenetic model proposed by Wanless *et al.* (2010) accounts for the genesis of high-silica lavas in OSCs. This model may also be considered for the genesis of silicic lavas in decoupled back-arc settings (Kent *et al.*, 2002; Sinton *et al.*, 2003).

From these observations, we performed AFC calculation following the equation of dePaolo *et al.* (1981) for the second step of Group 1A, starting from sample FU3-DR01-08 with crystallization of titanomagnetite (to account for the decrease in Ti and Fe content), clinopyroxene and plagioclase in the proportions generated by the reverse model of fractional crystallization, and assimilation of a melt generated by 2% partial melting of a mafic rock

from Group 2 (FU3-DR02-01) with a ratio of assimilant over fractionating minerals of 0.1. The composition in trace elements of the partial melt is calculated using the batch melting equation $C_1 = C_0/[D_{\text{bulk}}(1-Fc)+Fc]$ and the partition coefficients used for fractional crystallization (**Table 3.4**).

These small amounts of partial melting and assimilation are able to match the trace element composition of the most evolved sample from Group 1A, FU3-DR13-05, in particular the positive Zr anomaly and the higher Cl and HREE content of the volcanic rocks (**Figure 3.17.b**). This supports that AFC is a realistic process to explain the chemical compositions of the andesites generated from FeTi basalts, in agreement with their high Cl contents. Because the negative Zr anomaly of the most mafic basalts disappears in the FeTi basalts, a smaller part of assimilation could be needed to generate the FeTi basalts although it is difficult to assess qualitatively at these low concentrations in incompatible elements.

The results show that the AFC model matches very well the trace element composition of the most evolved sample from Group 1A (FU3-DR13-05), in particular the positive Zr anomaly and the higher HREE content of the volcanic rocks (**Figure 3.17.b**). This supports that AFC is a realistic process to explain the chemical compositions of the most differentiated samples of Group 1A. The AFC process is also able to reproduce the high Cl content of Group 1A samples.

Modelling of Group 1B

The rocks from the Group 1B contains high Cl, always higher than 3000 ppm and up to 5749 ppm (**Figure 3.7**). According to observations made on Group 1A samples, the very high Cl values observed in Group 1B cannot be related only to fractional crystallization, but must be associated to another process, such as assimilation of country rocks.

There is a clear shift in many geochemical parameters at the transition between Group 1A and Group 1B, such as the change in the slope of the HREE patterns or the occurrence of a strong Zr positive anomaly. The transition corresponds also to a shift in silica composition with a gap between 57 and 60 wt.% SiO₂ (**Figure 3.6**). There is, at this stage, a clear change in the magma evolution beneath the Fatu Kapa area, corresponding to a change in the

chemical trends for some major elements such as MgO, K₂O and Na₂O, and a more scattering of all geochemical parameters for the samples beyond this point.

We performed AFC modelling following the equation of dePaolo et al. (1981) to assess the possibility to form magmas with the chemical composition of the Group 1B rocks, choosing samples from Group 1A as different starting magmas. Many parameters are involved in such modelling and we tested many combinations to reproduce the rocks from Group 1B. No set of parameters was able to account for the Group 1B samples, especially for the most incompatible elements (e.g. Rb, Ba, LREE) for which models always produce higher concentrations than expected.

Binary plots of incompatible trace elements such as La vs. Th (**Figure 3.18**) depict a more complex situation. Samples from Group 1A form a linear trend ($R^2 = 0.95$) passing through zero, with a constant Th/La ratio of 0.10. Samples from Group 1B are separated into two different groups. Group 1B(a) plot along a well defined linear trend ($R^2 = 0.94$) with higher Th/La ratio of 0.13, while a second group, Group 1B(b) form a third linear correlation ($R^2 = 0.97$) with even higher Th/La ratio (= 0.17). The linear correlation for Group 1A is consistent with an evolution dominated by crystal fractionation. The two linear trends defined by Group 1B(a) and 1B(b) do not pass through the origin of the diagram and cannot be explained by fractional crystallization. Straight lines in such diagrams are indicative of mixing between two components, one that can be represented by a magma with the composition of one of the Group 1A samples, and the second one by a magma with high Th and La content, with a different composition for the two Groups 1B(a) and 1B(b). To obtain the composition of this end-member we modelled the partial melting of different rocks with chemical composition identical to some samples from Group 1A, for different melting degrees. Modal melting by less than 20% of a rock with composition similar to FU3-DR15-02 (Group 1A), using the Kd of Escrig et al. (2009) gives liquids with high Th and moderate La contents. Mixing between this melt and a differentiating magma from Group 1A with the composition of a basaltic andesite (FU3-DR01-07) is able to reproduce the chemical composition of the samples from Group 1B(b) (**Figure 3.18**, bottom-right). Calculations show that the range of composition of samples from Group 1B(b) requires between 20 and 32% of contaminating magma to be mixed with a magma with the composition of FU3-DR01-07 (Group 1A) before eruption on the seafloor. Partial melting of a more felsic rock from Group 1A, similar to FU3-PL19-05 using the Kd of Escrig et al. (2009) gives silicate liquids with

high Th and La content. Mixing between a magma formed by more than 20% partial melting of this rock with a differentiating magma with the composition of Group 1A sample FU3-DR08-01 can produce the whole range of rocks observed in Group 1B(a), with involvement of 20 to 47% of contaminating magma. Of course, these values should be taken with care because many parameters enter in the game of the modelling, such as the mineralogical and chemical composition of the source rock used for melting (e.g. fresh or altered rock), the melting process (e.g.: modal versus non-modal) as well as the partition coefficients used for the different trace elements. Anyway, the results presented above show that partial melting of country rocks around a magma chamber can produce magmatic liquids enriched in incompatible trace elements. Mixing in various proportions of these liquids with the magma in the chamber produced hybridized magmas of different compositions forming the two linear arrays in the La-Th plot. Whether crystal fractionation occurred during mixing is difficult to assess. AFC process would produce a slightly curved range of compositions in the binary diagrams, while the data of the two Groups 1B samples defines straight lines. If crystal fractionation occurred, it was not the dominant process compared to the mixing one.

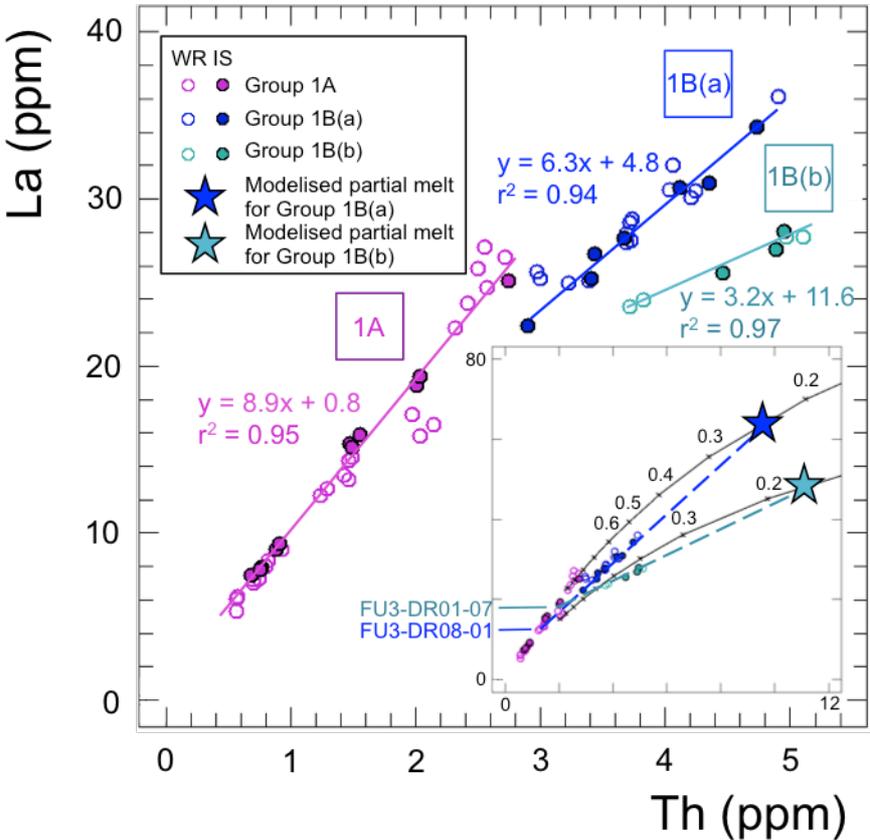


Figure 3.18: La vs Th diagram showing the samples of Group 1. Samples from Group 1A form a linear trend passing through the origin of the diagram. Groups 1B(a) and 1B(b) form two different well-defined correlations. In the inset, the curves represent the composition of a melt formed by

partial melting of a country rock with the composition of a rock from the Group 1A (see text for more explanation). Numbers on the curves are the melting degree of the country rock. Deep and light blue lines represent mixing trends between an evolving magma in the chamber with the composition of FU3-DR08-01 and FU2-DR01-07, respectively and a melt produced by the melting of the country rocks.

3.6.3 Petrogenesis of Group 1

From observations and modelling, genesis of rocks from Group 1 can be described as follows: A mafic magma coming from the mantle is stored in a large magma chamber deep in the crust (most primitive rocks of Group 1A). AFC process occurs while the magma is regularly tapped and erupts at the surface, producing slightly contaminated intermediate magmas. Models show that contamination by a melt produced by 2% partial melting of a basalt from Group 2 changes the HREE content and increases the Cl content of the magma and, combined with crystallization, produces intermediate rocks, up to 57 wt.% SiO₂, forming the series 1A.

Batches of the 1A magma can escape and be stored in shallower magma chambers where it interacts with, and melts the country rocks. This process occurred at least at two different places, as melting of two different rocks is necessary in the models. Mixing in various proportions between the intermediate magmas and the felsic product of the partial melting of the country rocks produces the different rocks forming Groups 1B(a) and 1B(b). Samples from Group 1B(b) are localized in a small area of the Fatu Kapa volcanic zone, and reflects the presence of a small magma chamber which accounts for the restricted range of composition of the erupting magmas of this group. At the opposite, rocks from Group 1B(a) are more spatially dispersed and the range of chemical composition is larger, attesting of a larger magma chamber, or several smaller reservoirs at the same level in the crust. Different magma chambers, at different depths in the crust, are consistent with chemical composition variations of the clinopyroxene phenocrysts. In a Al₂O₃ versus SiO₂ diagram (**Figure 3.19**), clinopyroxenes from Group 1A form a well defined series from mafic to more evolved crystals, while clinopyroxenes from Group 1B(a) and 1B(b) form two groups with different compositions, with lower and higher Al₂O₃ content, respectively, reflecting different conditions of crystallization.

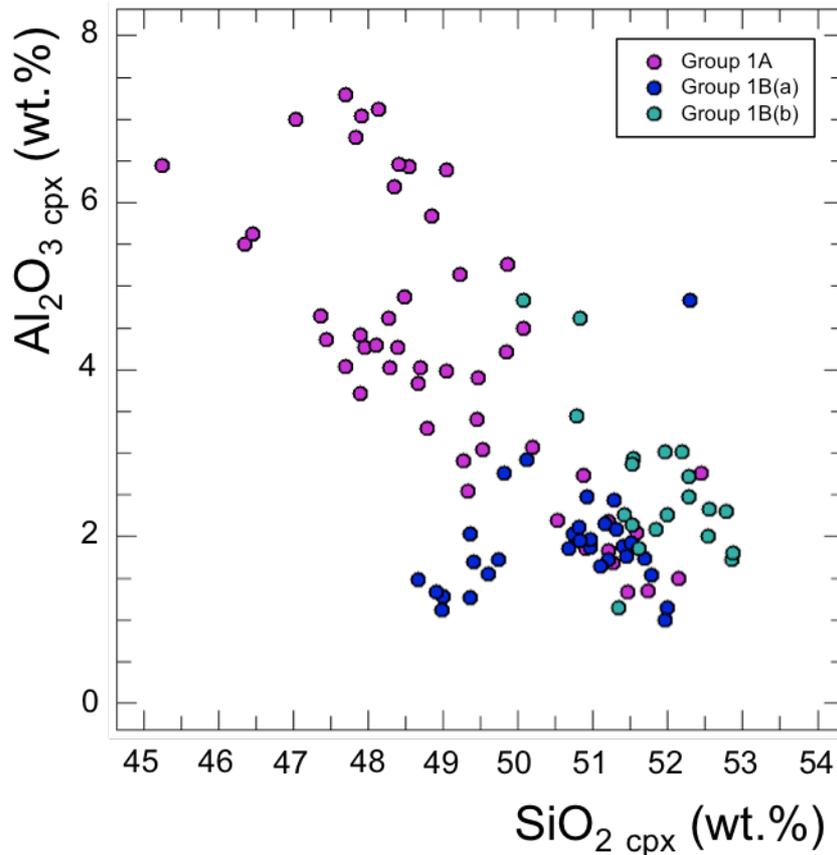


Figure 3.19: Al_2O_3 vs SiO_2 in clinopyroxenes (wt.%). Al_2O_3 is variable which might be attributed to different pressures, thus depths, of crystallization in different magma chambers.

Cl and K contents bring more complexity to this model. In Group 1A, these two elements are strongly correlated with Th, consistent with an evolution through crystal fractionation with some assimilation. However, there is a sudden increase in Cl (**Figure 3.7**) and K content in Group 1B rocks, before an increase in Th at constant Cl and K. These observations suggest that when it arrives in shallow magma chambers, magma 1A first interacted with Cl and K-rich fluids to acquire high Cl and K content. These fluids have been frequently described as a main component interacting with magmas at sea floor spreading centers. They are most probably high-salinity brines, which can be present as pockets in wall rock around the magma chamber (Michael and Schilling, 1989). Several processes have been proposed for the formation of such brines. They can be formed by dissolution of Cl-bearing minerals phases, or during boiling and phase separation from sea-water, or at a larger scale from differential incorporation of OH over Cl in hydrous minerals during alteration of mafic magmatic rocks and concentration of Cl in the remaining fluid (Seyfried, 1987; Bischoff and Rosenbauer, 1989; Palmer, 1992; Coumou *et al.*, 2009; Kendrick *et al.*, 2013). However the production of a brine during phase separation is the most common process accepted to explain high salinity fluids in hydrothermal systems. In addition, these brines may be trapped in the

lower part of the convective cells in the reaction zone close to the magma chamber. Whatever the mechanism is, these brines are always enriched in K, Cl and Na and can easily interact with magmas.

The two samples used as a starting compositions in the mixing models presented above contain 0.9 and 1.0 wt.% K_2O . According to the strong correlation between K_2O and Cl in Group 1A samples, this corresponds to Cl content below 2500 ppm. The Group 1B rocks contain around 2 wt.% K_2O and more than 5000 ppm Cl. This indicates that upon arrival in shallow magma chamber, the concentration of K_2O and Cl are doubled in the magma before any mixing process. This evolution can only be accounted for by assimilation of a K_2O - and Cl-rich brine stored in the wall rock. Furthermore, melting of the wall rock and mixing with the produced melts enriched the magma in Th while Cl and K contents are still dominated by the first interaction with fluids, leading to constant Cl/K ratio during mixing with the assimilated melt.

The constant $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio with increasing Th content (**Figure 3.20**) confirms that the wall rocks around magma chambers containing Group 1A and Group 1B magmas have interacted with sea-water before being involved in AFC (Group 1A) or mixing (Group 1B) processes. The isotopic ratio increases along the AFC process for the Group 1A, while the Group 1B samples are formed by mixing with a component with elevated Sr isotopic ratio.

This last conclusion is in good agreement with observations made on the sea floor that Fatu Kapa is the locus of intense hydrothermal circulation and associated pervasive fluid-rock interactions.

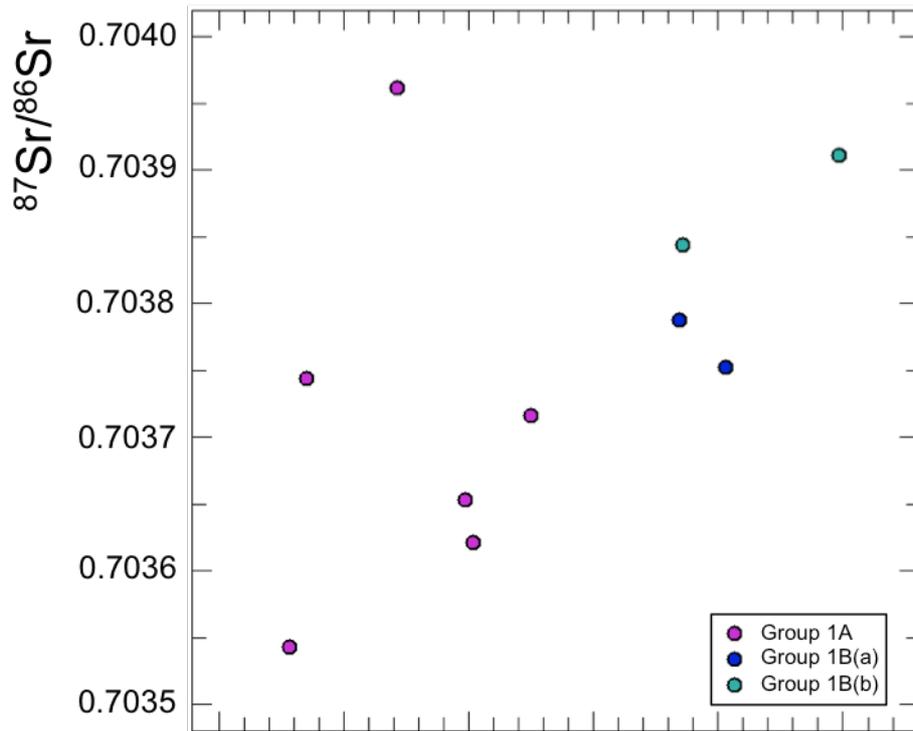


Figure 3.20: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Th (WR values) diagram. The Sr isotopic ratio is well correlated with Th consistent with interactions between an evolving magma and hydrothermally altered country rocks.

3.7 CONCLUSION

Four groups of magmas have been defined in the Fatu Kapa area based on their major and trace element compositions as well as their isotopic ratios. These melts are mainly localized for (i) Group 1 in the magmato-tectonized area of Fatu Kapa *sensu-stricto*; (ii) Group 2 in a small volcanic complex localized and built on the NW limit of the Fatu Kapa Area; (iii) Group 3 in a small (3x2km) volcanic edifice localized at the north-northeastern limit of Fatu Kapa; (iv) Group 4 mainly at the SE base of the large (9x6km) Tasi Tulo volcano, localized in the south-western termination of a regional graben oriented NE-SE.

Magmas at the origin of rocks from Group 1, Group 2 and Group 3 formed at shallow depths in the spinel facies of the upper mantle. Basalts from Group 1 were extracted from a mantle source which display a clear Indian MORB signature, but is also influenced by an enriched source attributed to the Samoan plume. Basalts from Group 3 derive from the same mantle source as rocks from Group 1, but were generated by higher degrees of partial melting. Basalts from Group 2 were generated from a different source, and display a typical N-MORB signature. Andesites from Group 4 show a strong influence of the Samoan mantle plume and were generated at greater depths than the other groups.

Rocks from Group 1 form a well-defined sub-alkaline suite from basalts *stricto sensu* to dacites. Two subgroups have been defined following geochemical and textural differences: (i) Group 1A which is composed of typical microlithic mafic and intermediate rocks with Th values lower than 2.8 ppm. Rocks from this group are subdivided in two subgroups, Group 1B(a) and Group 1B(b), which define two different straight lines in a plot of Th vs. La. Group 1A represents the dominant facies of Fatu Kapa volcanic zone. Rocks from Group 1B are localized in the most hydrothermalized and hydrothermally active parts of Fatu Kapa.

We propose the following model to explain the petrogenesis of melts from Group 1 (Figure 3.21):

- The most primitive basaltic melts from Group 1A evolves by fractional crystallization of a cumulate made of plagioclase, clinopyroxene, olivine and to a much lesser extent magnetite.
- FeTi basalts of Group 1A evolves towards more differentiated andesites of the same group by fractionation of a cumulate made of up to 13 wt.% FeTi magnetite, coupled with the assimilation of 10% of a melt obtained after 2% partial melting of a moderately altered basalt.
- Glassy rocks of Groups 1B(a) and 1B(b) were generated by mixing of an andesitic melt from Group 1A with a melt obtained by partial melting of andesitic altered wallrock in shallow magma chambers. Before mixing, the magmas interacted with K- and Cl-rich brines, probably present as pockets in the hydrothermal reaction zone above the magma chambers.

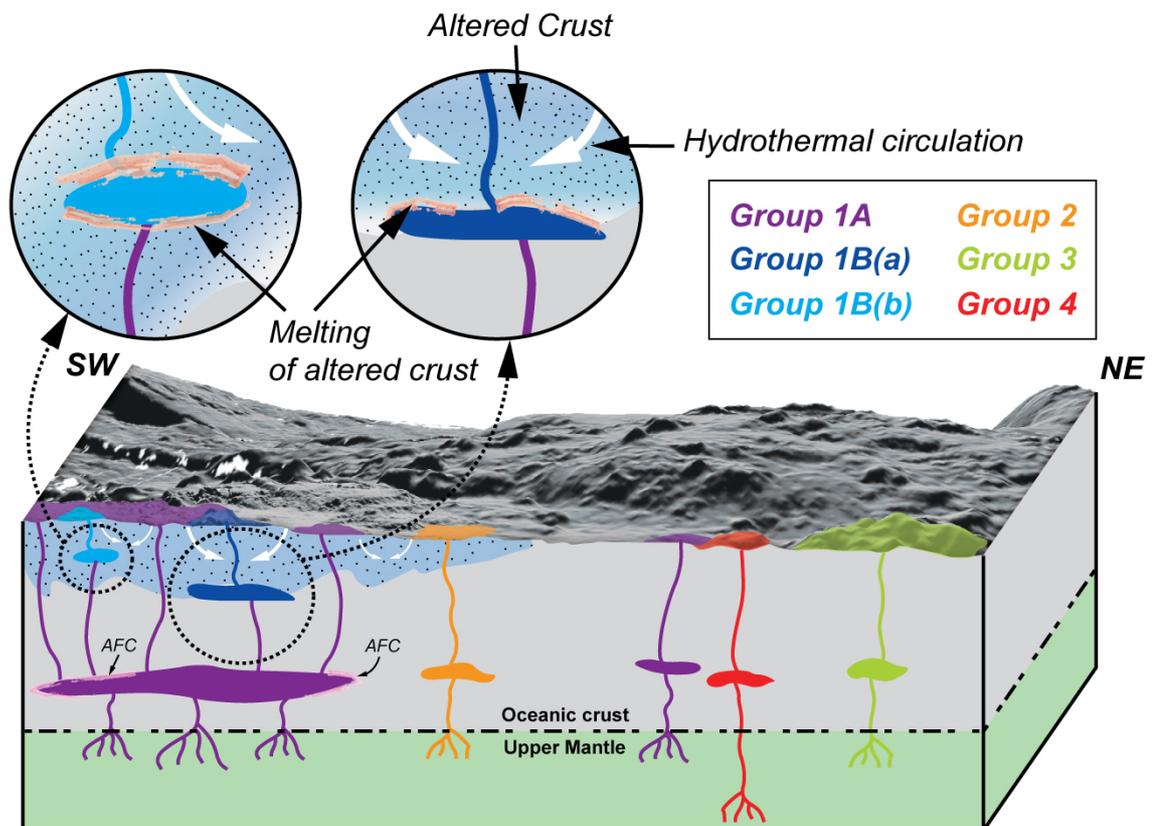


Figure 3.11: Schematic cross-section representing the depths of magma generation and of the magmatic chambers of the Groups studied in this paper, relative to the Moho. The blue area represents the alteration of the wall-rock by hydrothermal circulation, which is melted and mixed with magmas of Group FK1A to form magmas of Groups FK1B.

3.8 ACKNOWLEDGEMENTS

Part of this work was supported by Eramet and Technip. We thank Captains J.-R. Gléhen and R. Pichard, officers, crew and co-scientific staff of the oceanographic R/V *L'Atalante* for their professionalism and enthusiasm during the cruises FUTUNA2 and FUTUNA3. We thank J.-P. Oldra for his help in sample preparation, A.-S. Alix for bathymetric map editing, J. Langlade, M-L. Rouget and B. Guéguen for their assistance in chemical data acquisition, and J. Etoubleau for XRF analysis. Discussions with C. Guivel and A. Bezos were gratefully appreciated and improved the quality of the manuscript.

3.9 REFERENCES

- Anderson, R.N., Clague, D.A., Klitgord, K.D., Marshall, M., & Nishimori, R.K. (1975). Magnetic and petrologic variations along the Galapagos spreading center and their relation to the Galapagos melting anomaly. *Geol. Soc. Am. Bull.* **86**, 683.
- Baker, P. E., Buckley, F., & Holland, J. G. (1974). Petrology and geochemistry of Easter Island. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **44**, 85-100.
- Beard, J. S., & Lofgren, G. E. (1991). Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstones and amphibolites at 1, 3, and 6. 9 kb. *Journal of Petrology* **32**, 365-401.
- Bénard, A., Koga, K. T., Shimizu, N., Kendrick, M. A., Ionov, D. A., Nebel, O., & Arculus, R. J. (2017). Chlorine and fluorine partition coefficients and abundances in sub-arc mantle xenoliths (Kamchatka, Russia): implications for melt generation and volatile recycling processes in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **199**, 324-350.
- Bevis, M., Taylor, F. W., Schutz, B. E., Recy, J., Isacks, B. L., Helu, S., ... & Calmantli, S. (1995). Geodetic observations of very rapid convergence and back-arc extension at the Tonga arc. *Nature* **374**, 249.
- Bindeman, I., Gurenko, A., Carley, T., Miller, C., Martin, E. & Sigmarsson, O. (2012). Silicic magma petrogenesis in Iceland by remelting of hydrothermally altered crust based on oxygen isotope diversity and disequilibria between zircon and magma with implications for MORB. *Terra Nova* **24**, 227-232.
- Bischoff J. L. and Rosenbauer R. J. (1989). Salinity variations in submarine hydrothermal systems by layered double-diffusive convection. *J. Geol.* **97**, 613–623.

- Blichert-Toft, J., & Albarède, F. (1997). The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system. *Earth and Planetary Science Letters* **148**, 243-258.
- Brophy, J. G. (2009). La–SiO₂ and Yb–SiO₂ systematics in mid-ocean ridge magmas: implications for the origin of oceanic plagiogranite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **158**, 99.
- Byefly, G.R., W.G. Melson, and P.R. Vogt (1976). Rhyodacites, andesites, ferro-basalts and ocean tholeiites from the Galapagos spreading center. *Earth Planet. Sci. Lett.* **30**, 215-221.
- Byerly, G. (1980). The nature of differentiation trends in some volcanic rocks from the Galapagos spreading center. *J. Geophys Res.* **85**, 3797-3810.
- Carmichael, I. S. E. (1964). The petrology of Thingmuli, a Tertiary volcano in eastern Iceland. *Journal of Petrology* **5**, 435-460.
- Chauvel, C., Bureau, S., & Poggi, C. (2011). Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* **35**, 125-143.
- Christie, D. M., & J. M. Sinton (1981). Evolution of abyssal lavas along propagating segments of the Galapagos spreading center. *Earth Planet. Sci. Lett.* **56**, 321-335.
- Clague, D.A., F.A. Frey, G. Thompson, & S. Rindge (1981). Minor and trace element geochemistry of volcanic rocks dredged from the Galapagos spreading center: Role of crystal fractionation and mantle heterogeneity. *J. Geophys. Res.* **86**, 9469-9482.
- Cliff, R., Hanser, A., & Hofmann, A. W. (1996). Evaluation of a ²⁰²Pb-²⁰⁵Pb Double Spike for High-Precision Lead Isotope Analysis. *Earth processes: reading the isotopic code* **95**, 429.
- Coogan, L. A. (2003). Contaminating the lower crust in the Oman ophiolite. *Geology* **31**, 1065-1068.
- Cotsonika, L. A., Perfit, M. R., Stakes, D., & Ridley, W. I. (2005). The occurrence and origin of andesites and dacites from the southern Juan de Fuca Ridge. *AGU Spring Meeting Abstracts*.
- Coumou D., Driesner T., Weis P. and Heinrich C. A. (2009) Phase separation, brine formation, and salinity variation at Black Smoker hydrothermal systems. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **114**.
- Dalou, C., Koga, K. T., Le Voyer, M., & Shimizu, N. (2014). Contrasting partition behavior of F and Cl during hydrous mantle melting: implications for Cl/F signature in arc magmas. *Progress in Earth and Planetary Science* **1**, 26.
- Delaney, J. R., Johnson, H. P., & Karsten, J. L. (1981). The Juan de Fuca ridge —hot spot— propagating rift system: New tectonic, geochemical, and magnetic data. *Journal of*

Geophysical Research: Solid Earth **86**, 11747-11750.

Dick, H. J., Natland, J. H., Alt, J. C., Bach, W., Bideau, D., Gee, J. S., ... & Ildefonse, B. (2000). A long in situ section of the lower ocean crust: results of ODP Leg 176 drilling at the Southwest Indian Ridge. *Earth and planetary science letters* **179**, 31-51.

Embley, R. W., Jonasson, I. R., Perfit, M. R., Franklin, J. M., Tivey, M. A., Malahoff, A., ... & Francis, T. J. (1988). Submersible investigation of an extinct hydrothermal system on the Galapagos Ridge; sulfide mounds, stockwork zone, and differentiated lavas. *The Canadian Mineralogist* **26**, 517-539.

Erdmann, M., Fischer, L. A., France, L., Zhang, C., Godard, M., & Koepke, J. (2015). Anatexis at the roof of an oceanic magma chamber at IODP Site 1256 (equatorial Pacific): an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **169**, 39.

Escrig, S., Bézou, A., Goldstein, S. L., Langmuir, C. H., & Michael, P. J. (2009). Mantle source variations beneath the Eastern Lau Spreading Center and the nature of subduction components in the Lau basin–Tonga arc system. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **10**.

Fisk, M.R., Bence, A.E., & Schilling, J.-G. (1982). Major element chemistry of Galapagos Rift Zone magmas and their phenocrysts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **61**, 171.

Fouquet, Y., Alix, A. S., Birot, D., Chéron, S., Charlou, J. L., & Donval, J. P. (2015). Discovery of extensive hydrothermal fields in the Wallis and Futuna back-arc environment (SW Pacific). Marine Mineral Resources in a Sustainable World. *13th SGA Biennial Meeting 2015, Proceedings* **3**, 1223-1226.

Fouquet, Y., Pelleter, E., Konn, C., Chazot, G., Dupré, S., Alix, A. S., ... & Charlou, J. L. (2018). Volcanic and hydrothermal processes in submarine calderas: The Kulo Lasi example (SW Pacific). *Ore Geology Reviews* **99**, 314-343.

France, L., Ildefonse, B., & Koepke, J. (2013). Hydrous magmatism triggered by assimilation of hydrothermally altered rocks in fossil oceanic crust (northern Oman ophiolite). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **14**, 2598-2614.

Freund, S., Beier, C., Krumm, S., & Haase, K. M. (2013). Oxygen isotope evidence for the formation of andesitic–dacitic magmas from the fast-spreading Pacific–Antarctic Rise by assimilation–fractional crystallisation. *Chemical Geology* **347**, 271-283.

Furman, T., Frey, F. A., & Meyer, P. S. (1992). Petrogenesis of evolved basalts and rhyolites at Austurhorn, southeastern Iceland: the role of fractional crystallization. *Journal of Petrology* **33**, 1405-1445.

Gao, J. F., Zhou, M. F., Robinson, P. T., Wang, C. Y., Zhao, J. H., & Malpas, J. (2015). Magma mixing recorded by Sr isotopes of plagioclase from dacites of the Quaternary

- Tengchong volcanic field, SE Tibetan Plateau. *Journal of Asian Earth Sciences* **98**, 1-17.
- Geist, D., Howard, K. A., Jellinek, A. M., & Rayder, S. (1994). The volcanic history of Volcán Alcedo, Galápagos Archipelago: A case study of rhyolitic oceanic volcanism. *Bulletin of Volcanology* **56**, 243-260.
- Gillis, K. M. (2008). The roof of an axial magma chamber: A hornfelsic heat exchanger. *Geology* **36**, 299-302.
- Gunnarsson, B., Marsh, B. D., & Taylor Jr, H. P. (1998). Generation of Icelandic rhyolites: silicic lavas from the Torfajökull central volcano. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **83**, 1-45.
- Helz, R. T., & Thornber, C. R. (1987). Geothermometry of Kilauea Iki lava lake, Hawaii. *Bulletin of volcanology* **49**, 651-668.
- Heyworth, Z., Knesel, K. M., Turner, S. P., & Arculus, R. J. (2011). Pb-isotopic evidence for rapid trench-parallel mantle flow beneath Vanuatu. *Journal of the Geological Society* **168**, 265-271.
- Irvine, T. N. J., & Baragar, W. R. A. (1971). A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian journal of earth sciences* **8**, 523-548.
- Jackson, M. G., S. R. Hart, J. G. Konter, A. A. P. Koppers, H. Staudigel, M. D. Kurz, J. Blusztajn, and J. M. Sinton (2010). Samoan hot spot track on a “hot spot highway”: Implications for mantle plumes and a deep Samoan mantle source. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **11**.
- Janoušek, V., Farrow, C. M., & Erban, V. (2006). Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). *Journal of Petrology* **47**, 1255-1259.
- Jenner, F. E., & O'Neill, H. S. C. (2012a). Analysis of 60 elements in 616 ocean floor basaltic glasses. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **13**.
- Jenner, F. E., Arculus, R. J., Mavrogenes, J. A., Dyriw, N. J., Nebel, O., & Hauri, E. H. (2012b). Chalcophile element systematics in volcanic glasses from the northwestern Lau Basin. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **13**.
- Jenner, F. E., Hauri, E. H., Bullock, E. S., König, S., Arculus, R. J., Mavrogenes, J. A., ... & Goddard, C. (2015). The competing effects of sulfide saturation versus degassing on the behavior of the chalcophile elements during the differentiation of hydrous melts. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **16**, 1490-1507.
- Jónasson, K., Holm, P. M., & Pedersen, A. K. (1992). Petrogenesis of silicic rocks from the Króksfjörður central volcano, NW Iceland. *Journal of Petrology* **33**, 1345-1369.

- Jung, S., Pfänder, J. A., Brauns, M., & Maas, R. (2011). Crustal contamination and mantle source characteristics in continental intra-plate volcanic rocks: Pb, Hf and Os isotopes from central European volcanic province basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 2664-2683.
- Kay, R. N., Hubbard, N. J., & Gast, P. W., (1970). Chemical characteristics and origin of oceanic ridge volcanic rocks. *Jour. Geophys. Research* **75**, 1585-1613.
- Kendrick, M. A., Arculus, R., Burnard, P., & Honda, M. (2013). Quantifying brine assimilation by submarine magmas: Examples from the Galápagos Spreading Centre and Lau Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **123**, 150-165.
- Kent, A.J.R., Norman, M.D., Hutcheon, I.D., Stolper, E.M. (1999). Assimilation of seawater-derived components in an oceanic volcano: evidence from matrix glasses and glass inclusions from Loihi seamount, Hawaii. *Chemical Geology* **156**, 299–319.
- Kent, A.J.R., Peate, D. W., Newman, S., Stolper, E. M., & Pearce, J. A. (2002). Chlorine in submarine glasses from the Lau Basin: seawater contamination and constraints on the composition of slab-derived fluids. *Earth and Planetary Science Letters* **202**, 361-377.
- Koepke, J., Feig, S. T., Snow, J., & Freise, M. (2004). Petrogenesis of oceanic plagiogranites by partial melting of gabbros: an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **146**, 414-432.
- Koepke, J., France, L., Müller, T., Faure, F., Goetze, N., ... & Ildefonse, B. (2011). Gabbros from IODP Site 1256, equatorial Pacific: Insight into axial magma chamber processes at fast spreading ocean ridges. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **12**.
- Konn, C., Fourré, E., Jean-Baptiste, P., Donval, J. P., Guyader, V., Birot, D., ... & Pelleter, E. (2016). Extensive hydrothermal activity revealed by multi-tracer survey in the Wallis and Futuna region (SW Pacific). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **116**, 127-144.
- Kvassnes, A. J., & Grove, T. L. (2008). How partial melts of mafic lower crust affect ascending magmas at oceanic ridges. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **156**, 49-71.
- Labanieh, S., Chazot, G., Etoubleau, J., Fouquet, Y., Dosso, L., & Hemond, C. (2011). Origin of the seamounts near Futuna Island, SW Pacific. *Mineral. Mag.* **75**, 1261.
- Lagabrielle, Y., Goslin, J., Martin, H., Thiroit, J. L., & Auzende, J. M. (1997). Multiple active spreading centres in the hot North Fiji Basin (Southwest Pacific): a possible model for Archaean seafloor dynamics?. *Earth and Planetary Science Letters* **149**, 1-13.
- Lambert, I. B., & Wyllie, P. J. (1972). Melting of gabbro (quartz eclogite) with excess water to 35 kilobars, with geological applications. *The Journal of Geology* **80**, 693-708.

- Le Bas, M. L., Maitre, R. L., Streckeisen, A., Zanettin, B., & IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks (1986). A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of petrology* **27**, 745-750.
- Leistel, J. M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G. R., ... & Sáez, R. (1997). The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Review and preface to the Thematic Issue. Mineralium Deposita* **33**, 2-30.
- Llias, R.A., Rhodes, J.M., Delaney J.R., & Johnson, H.P. (1981). Trace element variation along the Juan de Fuca Ridge. *Trans. Am. Geophys. Union* **62**, 1067.
- Lissenberg, C. J., & MacLeod, C. J. (2016). A reactive porous flow control on mid-ocean ridge magmatic evolution. *Journal of Petrology* **57**, 2195-2220.
- Lupton, J. E., Arculus, R. J., Greene, R. R., Evans, L. J., & Goddard, C. I. (2009). Helium isotope variations in seafloor basalts from the Northwest Lau Backarc Basin: Mapping the influence of the Samoan hotspot. *Geophysical Research Letters* **36**.
- Manhes, G., Allegre, C. J., & Provost, A. (1984). U-Th-Pb systematics of the eucrite “Juvinas”: precise age determination and evidence for exotic lead. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2247-2264.
- Marsh, B. D., Gunnarsson, B., Congdon, R., & Carmody, R. (1991). Hawaiian basalt and Icelandic rhyolite: indicators of differentiation and partial melting. *Geologische Rundschau* **80**, 481-510.
- Martin, E., & Sigmarsson, O. (2007). Crustal thermal state and origin of silicic magma in Iceland: the case of Torfajökull, Ljósufjöll and Snæfellsjökull volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **153**, 593-605.
- McBirney, A. R., & Williams, H. (1969). *Geology and petrology of the Galapagos Islands* **108**. Geological Society of America.
- McBirney, A. R. (1993). Differentiated rocks of the Galapagos hotspot. *Geological Society, London, Special Publications* **76**, 61-69.
- McDonough, W. F., & Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical geology*, **120**, 223-253.
- Meyzen, C. M., Blichert-Toft, J., Ludden, J. N., Humler, E., Mével, C., & Albarède, F. (2007). Isotopic portrayal of the Earth’s upper mantle flow field. *Nature* **447**, 1069.
- Michael, P. J., & Cornell, W. C. (1998). Influence of spreading rate and magma supply on crystallization and assimilation beneath mid-ocean ridges: Evidence from chlorine and major element chemistry of mid-ocean ridge basalts. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **103**, 18325-18356.

- Michael, P. J., & Schilling, J. G. (1989). Chlorine in mid-ocean ridge magmas: evidence for assimilation of seawater-influenced components. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 3131-3143.
- Mungall, J. E., & Martin, R. F. (1995). Petrogenesis of basalt-comendite and basalt-pantellerite suites, Terceira, Azores, and some implications for the origin of ocean-island rhyolites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **119**, 43-55.
- Nicholson, H., Condomines, M., Fitton, J. G., Fallick, A. E., Grönvold, K., & Rogers, G. (1991). Geochemical and isotopic evidence for crustal assimilation beneath Krafla, Iceland. *Journal of Petrology* **32**, 1005-1020.
- O'Hara, M. J. (1977). Geochemical evolution during fractional crystallization of a periodically refilled magma chamber. *Nature* **266**, 503-507.
- O'Nions, R. K., & Grönvold, K. (1973). Petrogenetic relationships of acid and basic rocks in Iceland: Sr-isotopes and rare-earth elements in late and postglacial volcanics. *Earth and Planetary Science Letters* **19**, 397-409.
- Oskarsson, N., Sigvaldason, G. E., & Steinthorsson, S. (1982). A dynamic model of rift zone petrogenesis and the regional petrology of Iceland. *Journal of Petrology* **23**, 28-74.
- Palmer, M. R. (1992). Controls over the chloride concentration of submarine hydrothermal vent fluids: evidence from Sr/Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. *Earth Planet. Sci. Lett.* **109**, 37-46.
- dePaolo, D. J. (1981). Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth and planetary science letters* **53**, 189-202.
- Park, J. W., Campbell, I. H., Kim, J., & Moon, J. W. (2015). The role of late sulfide saturation in the formation of a Cu- and Au-rich magma: Insights from the platinum group element geochemistry of Niuatahi–Motutahi lavas, Tonga Rear Arc. *Journal of Petrology* **56**, 59-81.
- Pearce, J. A., Kempton, P. D., & Gill, J. B. (2007). Hf–Nd evidence for the origin and distribution of mantle domains in the SW Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* **260**, 98-114.
- Pedersen, R. B., & Malpas, J. (1984). The origin of oceanic plagiogranites from the Karmøy ophiolite, western Norway. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **88**, 36-52.
- Pelleter, E., Fouquet, Y., Etoubleau, J., Cheron, S., Labanieh, S., Josso, P., Bollinger, C. & Langlade, J. (2017). Ni-Cu-Co-rich hydrothermal manganese mineralization in the Wallis and Futuna back-arc environment (SW Pacific). *Ore Geology Reviews* **87**, 126-146.
- Pelletier, B., Lagabriele, Y., Benoit, M., Cabioch, G., Calmant, S., Garel, E., & Guivel, C. (2001). Newly identified segments of the Pacific–Australia plate boundary along the North Fiji transform zone. *Earth and Planetary Science Letters* **193**, 347-358.

- Perfit, M. R., Ridley, W. I., & Jonasson, I. R. (1999). Geologic, petrologic and geochemical relationships between magmatism and massive sulfide mineralization along the eastern Galapagos Spreading Center. *Reviews in economic geology* **8**, 75-100.
- Pope, E. C., Bird, D. K., & Arnórsson, S. (2013). Evolution of low-¹⁸O Icelandic crust. *Earth and Planetary Science Letters* **374**, 47-59.
- Pouchou, J. L., & Pichoir, F. (1988). A simplified version of the “PAP” model for matrix corrections in EPMA. *Microbeam analysis*, 315-318.
- Price, A. A., Jackson, M. G., Blichert-Toft, J., Hall, P. S., Sinton, J. M., Kurz, M. D., & Blusztajn, J. (2014). Evidence for a broadly distributed Samoan-plume signature in the northern Lau and North Fiji Basins. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **15**, 986-1008.
- Putirka, K., Johnson, M., Kinzler, R., Longhi, J., & Walker, D. (1996). Thermobarometry of mafic igneous rocks based on clinopyroxene-liquid equilibria, 0–30 kbar. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **123**, 92-108.
- Putirka, K. D. (2005). Igneous thermometers and barometers based on plagioclase-liquid equilibria: Tests of some existing models and new calibrations. *American Mineralogist* **90**, 336-346.
- Putirka, K. D. (2008). Thermometers and barometers for volcanic systems. *Reviews in mineralogy and geochemistry* **69**, 61-120.
- Putirka, K. D., Mikaelian, H., Ryerson, F., & Shaw, H. (2003). New clinopyroxene-liquid thermobarometers for mafic, evolved, and volatile-bearing lava compositions, with applications to lavas from Tibet and the Snake River Plain, Idaho. *American Mineralogist* **88**, 1542-1554.
- Relvas, J. M., Barriga, F. J., Ferreira, A., Noiva, P. C., Pacheco, N., & Barriga, G. (2006). Hydrothermal alteration and mineralization in the Neves-Corvo volcanic-hosted massive sulfide deposit, Portugal. I. Geology, mineralogy, and geochemistry. *Economic Geology* **10**, 753-790.
- le Roux, P. J., Shirey, S. B., Hauri, E. H., Perfit, M. R., & Bender, J. F. (2006). The effects of variable sources, processes and contaminants on the composition of northern EPR MORB (8–10 N and 12–14 N): Evidence from volatiles (H₂O, CO₂, S) and halogens (F, Cl). *Earth and Planetary Science Letters* **251**, 209-231.
- Ruellan, E., & Lagabrielle, Y. (2005). Subductions et ouvertures océaniques dans le Sud-Ouest Pacifique. *Géomorphologie: relief, processus, environnement* **11**, 121-142.
- Seyfried, W.E. (1987). Experimental and theoretical constraints on hydrothermal alteration processes at Midocean ridges. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **15**, 317-335.

- Sigmarsson, O., Condomines, M., Grönvold, K., & Thordarson, T. (1991a). Extreme magma homogeneity in the 1783–84 Lakagigar eruption: Origin of a large volume of evolved basalt in Iceland. *Geophysical Research Letters* **18**, 2229-2232.
- Sigurdsson, H. (1977a). Generation of Icelandic rhyolites by melting of plagiogranites in the oceanic layer. *Nature* **269**, 25.
- Sigurdsson, H., & Sparks, R. S. J. (1981). Petrology of rhyolitic and mixed magma ejecta from the 1875 eruption of Askja, Iceland. *Journal of Petrology* **22**, 41-84.
- Sinton, J. M., Ford, L. L., Chappell, B., & McCulloch, M. T. (2003). Magma genesis and mantle heterogeneity in the Manus back-arc basin, Papua New Guinea. *Journal of Petrology* **44**, 159-195.
- Sinton, J. M., & Sinoto, Y. H. (1997). A geochemical database for Polynesian adze studies. *Prehistoric long-distance interaction in Oceania: an interdisciplinary approach* **21**, 194-204.
- Sun, S. S., & McDonough, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications* **42**, 313-345.
- Sun, W. D., Binns, R. A., Fan, A. C., Kamenetsky, V. S., Wysoczanski, R., Wei, G. J., Hu, Y.H. & Arculus, R. J. (2007). Chlorine in submarine volcanic glasses from the eastern Manus basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1542-1552.
- Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., ... & Dragusano, C. (2000). JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chemical Geology* **168**, 279-281.
- Turner, S., & Hawkesworth, C. (1998). Using geochemistry to map mantle flow beneath the Lau Basin. *Geology* **26**, 1019-1022.
- Van Der Zander, I., Sinton, J. M., & Mahoney, J. J. (2010). Late shield-stage silicic magmatism at Wai 'anae Volcano: Evidence for hydrous crustal melting in Hawaiian volcanoes. *Journal of Petrology* **51**, 671-701.
- Walker, G. P. (1966). Acid volcanic rocks in Iceland. *Bulletin Volcanologique* **29**, 375-402.
- Wanless, V. D., Perfit, M. R., Ridley, W. I., & Klein, E. (2010). Dacite petrogenesis on mid-ocean ridges: evidence for oceanic crustal melting and assimilation. *Journal of Petrology* **51**, 2377-2410.
- Wanless, V. D., Perfit, M. R., Ridley, W. I., Wallace, P. J., Grimes, C. B., & Klein, E. M. (2011). Volatile abundances and oxygen isotopes in basaltic to dacitic lavas on mid-ocean ridges: The role of assimilation at spreading centers. *Chemical Geology* **287**, 54-65.

- Wanless, V. D., Perfit, M. R., Klein, E. M., White, S., & Ridley, W. I. (2012). Reconciling geochemical and geophysical observations of magma supply and melt distribution at the 9 N overlapping spreading center, East Pacific Rise. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **13**.
- Webster, J. D., Baker, D. R., & Aiuppa, A. (2018). Halogens in mafic and intermediate-silica content magmas. *Springer, Cham. The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes*, 307-430.
- White, W. M., Albarède, F., & Télouk, P. (2000). High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology* **167**, 257-270.
- Wilson, D. S., Teagle, D. A., Alt, J. C., Banerjee, N. R., Umino, S., Miyashita, S., Carlut, J. & Shipboard Scientific Party (2006). Drilling to gabbro in intact ocean crust. *Science* **312**, 1016-1020.
- Woodhead, J. D., & McCulloch, M. T. (1989). Ancient seafloor signals in Pitcairn Island lavas and evidence for large amplitude, small length-scale mantle heterogeneities. *Earth and Planetary Science Letters* **94**, 257-273.

**CHAPITRE 4: COMPORTEMENT DES ELEMENTS
CHALCOPHILES ET SIDEROPHILES DANS LES
MAGMAS DE FATU KAPA**

4.1 INTRODUCTION

L'étude pétro-géochimique réalisée dans le chapitre précédent a permis de distinguer quatre groupes magmatiques à Fatu Kapa et d'apporter des contraintes sur les processus à l'origine de la formation et de l'évolution des laves du groupe 1.

Le manteau source des laves du groupe 1 est un mélange entre un manteau de type MORB Indien et un manteau de type Samoa. Les laves les plus mafiques ne présentent pas d'évidence géochimique en faveur d'une contamination par les fluides issus de la subduction, bien que la zone soit géodynamiquement en contexte d'arrière-arc. Ces caractéristiques permettent de rapprocher les magmas de Fatu Kapa d'autres magmas du nord-ouest du bassin de Lau, tel que le *North-West Lau Spreading Center* (NWLSC) pour lequel un enrichissement primitif des laves en éléments chalcophiles (Cu, Au, Ag) a été identifié (Jenner *et al.*, 2012b). Le premier objectif de ce Chapitre est d'estimer le contenu initial en éléments chalcophiles et sidérophiles des magmas de Fatu Kapa.

Les laves du groupe 1A évoluent par cristallisation fractionnée jusqu'à la cristallisation massive de magnétiite (4 pds.% MgO). A partir de 4 pds.% de MgO, le processus de cristallisation fractionnée est couplé à l'assimilation de 10 % d'une lave produite par fusion partielle de 2 % de l'encaissant hydrothermalement altéré. Les laves du groupe 1B(a et b) évoluent par mélange entre des laves plus évoluées du groupe 1A (trachy-andésites basaltiques ou trachy-andésites) et des laves générées par fusion partielle de 20 à 30 % de l'encaissant, également altéré. Le second objectif de ce Chapitre est de comprendre la conséquence de ces processus sur le comportement des éléments chalcophiles et sidérophiles.

Les minéralisations sulfurées associées aux magmas d'arc et d'arrière-arc peuvent être enrichies en métaux rares (or, argent) ou rester stériles. De nombreuses études conduites ces quinze dernières années se sont intéressées au rôle joué par la source magmatique des métaux pour comprendre l'origine de cette diversité. La plupart de ces études ont en commun qu'elles attribuent, directement (e.g. Mungall, 2002; Tan *et al.*, 2012) ou indirectement (e.g. Candela & Holland, 1986; Hedenquist & Lowenstern, 1994; Jenner *et al.*, 2010; Richard, 2003; Richard *et al.*, 2015; Wilkinson, 2013), l'enrichissement en métaux rares à la présence de fluides de subduction dans les magmas primitifs. Les magmas de Fatu Kapa ne subissent pas l'influence des fluides de subduction (Labanieh *et al.*, 2011; Figure 3.8.b, Chapitre 3) mais

sont pourtant associés à des minéralisations sulfurées enrichies en métaux rares (or, argent), ce qui n'est pas en accord avec les théories proposées ci-dessus en contexte d'arc. Le troisième objectif de ce Chapitre est d'identifier la ou les étape(s) durant la(es)quelle(s) les magmas de Fatu Kapa seraient susceptibles de fournir des métaux rares aux minéralisations sulfurées associées.

Avant de contraindre le comportement des éléments chalcophiles, et pour étayer le fait que le contexte géodynamique de Fatu Kapa ne soit pas *a priori* propice à l'enrichissement en métaux rares des minéralisations, il faut contraindre le degré d'oxydation des laves. Celui-ci est en effet très différent entre les contextes géodynamiques et il joue un rôle majeur sur la saturation en sulfures et en oxydes, phases connues pour fractionner les éléments chalcophiles et sidérophiles. Le degré d'oxydation peut être estimé à partir du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$. Ce rapport a été mesuré directement par colorimétrie.

Le contenu en éléments chalcophiles des magmas est estimé par leur teneur mesurée dans les verres magmatiques au LA-ICPMS. Le contenu en soufre est mesuré sur les mêmes verres à la microsonde électronique.

4.2 RESULTATS

4.2.1 Le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ dans les laves de Fatu Kapa

Le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des magmas permet d'estimer l'évolution de leur fO_2 durant les processus pétrogénétiques, la grandeur qui quantifie leur état d'oxydo-réduction. Le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des laves de Fatu Kapa a été estimé par mesure directe sur les verres magmatiques. Cette méthode de titration par colorimétrie a été décrite dans le Chapitre 2 (section 2.5). Elle a été réalisée sur 14 verres magmatiques représentatifs des différents groupes (**Figure 4.1.a, Tableau 4.1**).

Les laves les plus mafiques du groupe 1A et celles des groupes 2, 3 et 4 présentent des valeurs basses pour les rapports mesurés par colorimétrie, entre 0.08 et 0.13. Pour les laves du groupe 1A, de 7 à 4 pds.% MgO le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ augmente jusqu'à un rapport de 0.15 environ (augmentation de 0.03). Après cristallisation massive de magnétite à des valeurs inférieures à 4 pds.% MgO, le rapport diminue avec l'évolution des laves jusqu'à une valeur de 0.12. Les laves du groupe 1B(a) présentent des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ plus élevés, compris entre 0.13 et 0.19. Aucune lave du groupe 1B(b) n'a été mesurée avec ce protocole.

	MgO pds.%	$Fe^{3+}/\Sigma FeO$	T_{calcul} (K)	$logfO_2$	ΔFMQ	S_{total} ppm	S^{6+}/S^{2-}	SCSS ppm
groupe 1A								
FU3-DR03-04	6.41	0.127	1453	-9.3	-0.99	732	0.26	584
FU3-PL12-07	6.42	0.116	1453	-9.5	-1.22	702	0.18	594
FU3-DR01-06	3.60	0.154	1393	-9.5	-0.43	731	0.35	557
FU3-DR-01-08	3.91	0.135	1393	-9.8	-0.72	1015	0.21	851
FU3-DR01-09	4.03	0.137	1393	-9.7	-0.66	1025	0.22	854
FU3-DR01-10	3.99	0.154	1393	-9.4	-0.37	-	0.36	-
FU3-DR13-05	2.30	0.120	1313	-11.1	-0.97	595	0.07	560
groupe 1B(a)								
FU2-DR27-05	1.25	0.173	1273	-11.0	-0.28	349	0.22	301
FU3-DR06-01	0.96	0.192	1263	-10.9	-0.03	322	0.31	270
FU3-DR03-05	1.76	0.136	1283	-11.4	-0.86	297	0.09	276
groupe 2								
FU3-DR-04-01	7.39	0.105	1453	-9.8	-1.50	690	0.12	615
groupe 3								
FU2-DR15-03	9.5	0.081	1473	-10.0	-1.89	487	0.05	462
FU2-DR15-02	9.4	0.124	1473	-9.0	-0.86	533	0.27	422
groupe 4								
FU2-DR26-03	4.49	0.117	1403	-10.0	-1.08	584	0.13	519

Tableau 4.1 : Mesure dans les verres magmatiques du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{FeO}$ obtenu directement par colorimétrie, résultat du calcul de la $f\text{O}_2$ par rapport au tampon FMQ et résultat du calcul de la SCSS des magmas de Fatu Kapa (Jugo *et al.*, 2009).

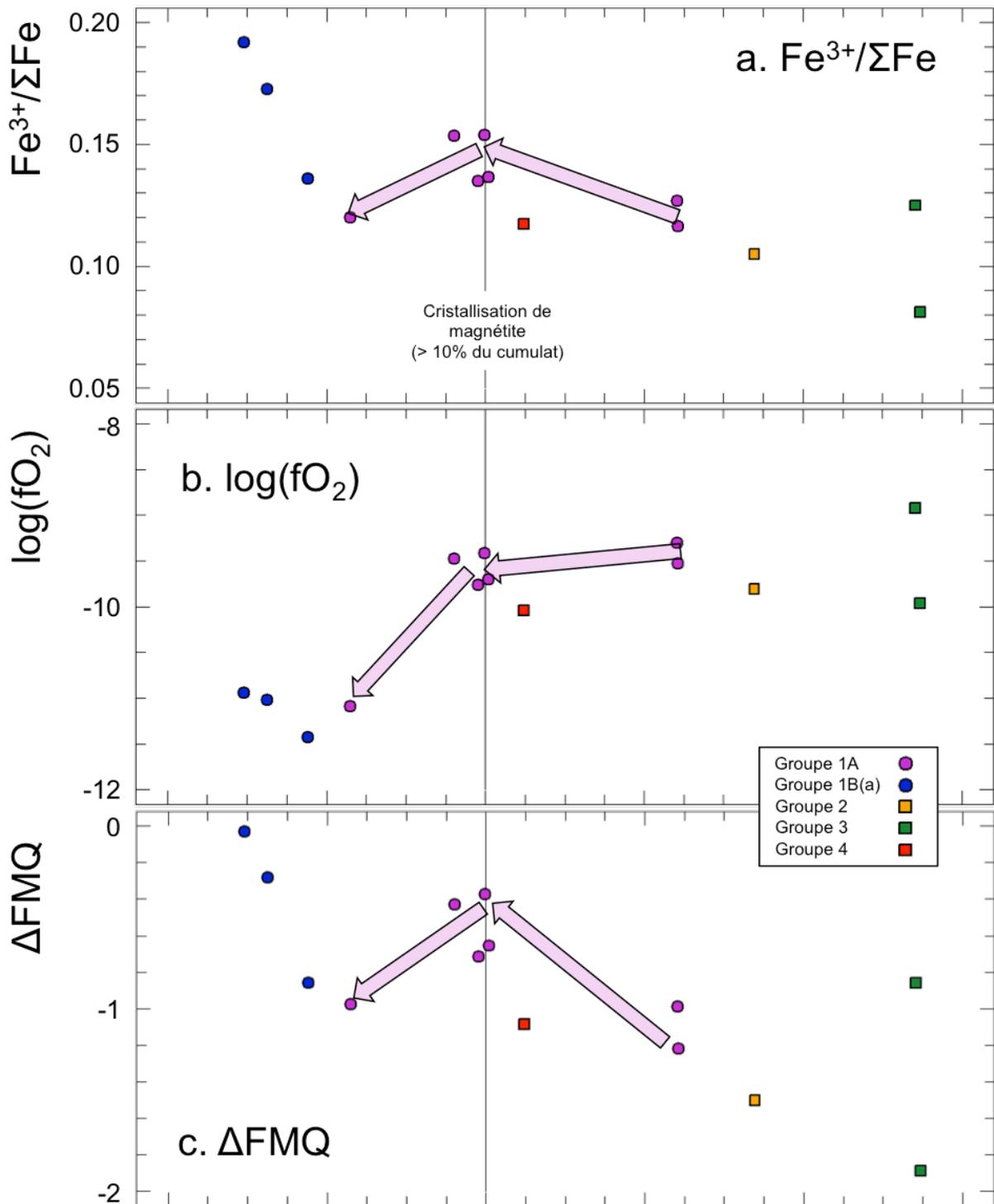


Figure 4.1 : Evolution du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des verres de Fatu Kapa (a.), $\log(f\text{O}_2)$ des verres calculé par l'équation proposée par Kress et Carmichael (1991) (b.), et comparé au tampon Fayalite-Magnetite-Quartz (FMQ) (c.). Les flèches en violet représentent l'évolution de ces grandeurs pour les magmas du groupe 1A avant et après la cristallisation massive de magnétite.

4.2.2 Composition en éléments chalcophiles de laves de Fatu Kapa

Composition en soufre des laves

La teneur en S des roches les plus mafiques du groupe 1A et celle des roches des groupes 2 et 3 sont moins élevées que les teneurs en S mesurées dans les MORB (**Figure 4.2, Tableau 4.2**). Les laves du groupe 1A ont ainsi des teneurs en S comprises entre 600 et 800 ppm pour les trois échantillons les plus mafiques et égales à 1000 ppm environ pour deux échantillons un peu plus évolués. Les teneurs en S des laves du groupe 2 sont comprises entre 600 et 700 ppm et celle des laves du groupe 3 sont proches de 500 ppm.

La teneur en S dans les laves du groupe 1A augmente lorsque MgO diminue avant la cristallisation massive de magnétite (4 pds.% MgO) et atteint des teneurs égales à 1050 ppm environ dans les trachy-andésites. Elle diminue après cristallisation massive de magnétite jusqu'à une teneur de 600 ppm.

Les échantillons du groupe 1B(a) présentent des teneurs basses en S, comprises entre 300 et 500 ppm à part pour l'échantillon FU3-DR14-02 dont la teneur est proche de 80 ppm. Les échantillons du groupe 1B(b) présentent des teneurs en S beaucoup plus basses que celles du groupe 1B(a). Elles sont proches de 80 ppm.

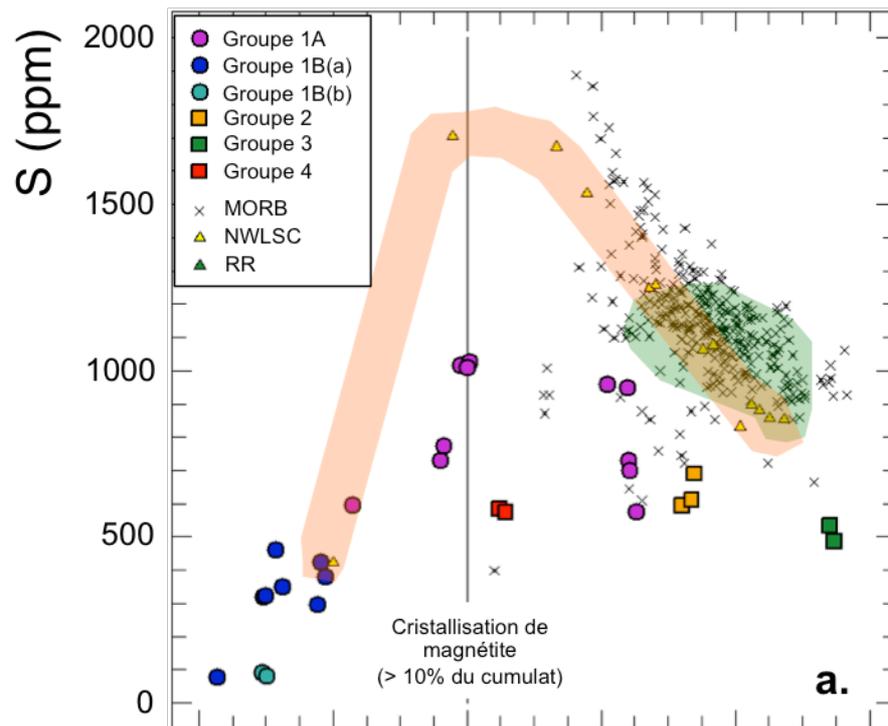


Figure 4.2 : Evolution de la teneur en soufre des laves de Fatu Kapa comparée à celle des MORB (Jenner *et al.*, 2012a) et des laves du NWLSC (Jenner *et al.*, 2012b) en fonction de la teneur en MgO des laves.

Composition en éléments fortement chalcophiles - HCE (Cu, Au, Pd, Pt) des laves

Les teneurs en cuivre mesurées par le prestataire GeoLab sur les poudres de roche magmatique sont en accord avec les teneurs mesurées *in-situ* (**Figure 4.3**, **Tableau 4.2**, **Tableau 4.3**). Les PGE (e.g. Au, Pd, Pt) n'ont été mesurées que sur les échantillons de roche totale. Dans la suite du paragraphe, les valeurs données pour les teneurs en cuivre sont celles mesurées *in-situ* et les valeurs données pour les teneurs des PGE sont celles mesurées sur les poudres de roche.

Les laves les plus mafiques du groupe 1A ainsi que les laves du groupe 2 sont enrichies en HCE comparé aux MORB pour une teneur identique en MgO (**Figure 4.3**, **Figure 4.5**, **Tableau 4.2**, **Tableau 4.3**). Ainsi, les concentrations en Cu sont comprises entre 119 et 143 ppm pour les laves mafiques du groupe 1A et entre 148 et 154 ppm pour le groupe 2. La concentration mesurée en Au sur un échantillon mafique du groupe 1A est égale à 1.7 ppb et sur un échantillon du groupe 2 est égale à 2.5 ppb. La concentration mesurée en Pd sur un échantillon mafique du groupe 1A est égale à 5.7 ppb et sur un échantillon du groupe 2 est

égale à 2.5 ppb. La teneur en Pt mesurée sur un échantillon mafique du groupe 1A, égale à 3.7 ppb et est égale à 4.8 ppb pour un échantillon du groupe 2.

Les laves du groupe 3 ont des teneurs en HCE qui ne sont pas enrichies par rapport aux MORB. Les concentrations en Cu sont ainsi égales à 89 et 100 ppm pour les deux échantillons mesurés. L'or n'est pas mesuré avec succès dans ce groupe et les concentrations en Pd sont égales à 0.98 et 1.16 ppm. La concentration mesurée en Pt sur un échantillon est égale à 0.68 ppb.

Les teneurs en Cu, Au, Pd et Pt des laves du groupe 1A diminuent des basaltes aux trachy-basaltes andésitiques où la magnétite cristallise massivement (MgO = 4 pds.%) (**Figure 4.3, Figure 4.6**). La teneur en Cu diminue ainsi de 70-80 ppm environ. La teneur en Au diminue d'au moins 1.1 ppb (limite de détection de 0.6 ppb pour cet élément); la teneur en Pd diminue d'au moins 5 ppb (limite de détection de 0.4 ppb pour cet élément); la teneur en Pt diminue d'au moins 3 ppb. Des trachy-basaltes andésitiques aux trachy-andésites, la teneur en Cu diminue de 20-30 ppm, plus doucement qu'avant la cristallisation massive de magnétite.

Les échantillons des groupes 1B(a) aux teneurs en Th les plus élevées et ceux du groupe 1B(b) présentent des teneurs en Cu comprises entre 20 et 25 ppm, bien moins élevées que les laves du groupe 1A les plus mafiques (**Figure 4.3, Figure 4.7**). La teneur en Cu des laves du groupe 1B(a) diminue de façon linéaire de 24 à 8 ppm lorsque MgO diminue. L'échantillon à la teneur la plus basse en MgO, FU3-DR14-02, ne s'inscrit pas dans la tendance définie pour ce groupe. Les échantillons des groupes 1B(a) et 1B(b) présentent des teneurs trop basses en Au, Pd et Pt pour être estimées avec les protocoles de mesure proposés dans le Chapitre 2.

Composition en éléments moyennement chalcophiles - MCE (As, Mo, Sn, In, Sb, Pb) des laves

Les teneurs mesurées en Mo, In et en Sn dans les poudres de roche magmatique sont en accord avec les teneurs mesurées dans les verres magmatiques (**Figure 4.4**, **Tableau 4.2**, **Tableau 4.3**). L'As n'a pu être obtenu que lors des analyses LA-ICPMS. Les teneurs en Sb et en Pb mesurées en *in-situ* sont moins dispersées que celles mesurées sur roche totale. Dans la suite du paragraphe, les valeurs données pour les MCE sont celles mesurées en *in-situ* par LA-ICPMS.

Les laves les plus mafiques du groupe 1A présentent des teneurs en In, Mo, Sn, Zn et Mn qui sont du même ordre que celles des MORB (**Figure 4.4**, **Figure 4.5**). Par exemple les teneurs en In sont comprises entre 82 et 92 ppb; les teneurs en Mo sont comprises entre 0.48 et 0.63 ppm; les teneurs en Sn sont comprises entre 0.94 et 1.06 ppm (**Figure 4.4**). Cependant, les teneurs des laves du groupe 1A en Pb, Sb et As sont plus élevées que celles des MORB (**Figure 4.4**, **Figure 4.5**). Les laves des groupes 2 et 3 présentent des teneurs en MCE (In, Pb, Mo, Sn, Sb, As, Zn, Mn) similaires à celles des MORB.

Les teneurs en MCE des laves du groupe 1A augmentent lorsque la teneur en MgO diminue, pour des teneurs en MgO supérieures à 4 pds.% (avant la cristallisation massive de magnétite) (**Figure 4.4**, **Figure 4.6**). Des basaltes aux trachy-andésites, les teneurs en As augmentent d'environ 0.3 ppm, les teneurs en Mo augmentent d'environ 0.6 ppm, les teneurs en Sn augmentent d'environ 0.8 ppm, les teneurs en In augmentent d'environ 40 ppb, les teneurs en Sb augmentent d'environ 10 ppb les teneurs en Pb augmentent d'environ 0.6 ppm. Après cristallisation massive de magnétite, les teneurs mesurées en As, Mo, Sn, Sb et Pb augmentent des trachy-andésites aux trachy-dacites plus efficacement que des basaltes aux trachy-andésites, avec pour l'As une augmentation d'environ 0.4 ppm, pour le Mo une augmentation d'environ 0.9 ppm, pour le Sn une augmentation d'environ 2.1 ppm, pour le Sb une augmentation d'environ 20 ppb et pour le Pb une augmentation d'environ 1 ppm. L'In augmente de 30 ppb environ pour les valeurs mesurées sur les verres mais de 50 ppb pour les données mesurées sur roches totales.

Les laves du groupe 1B(a) présentent des teneurs en MCE qui augmentent vers le pôle de mélange riche en Th (respectivement pauvre en MgO) (**Figure 4.4**, **Figure 4.7**). De 2 à 0.3

pds.% MgO la teneur en As évolue de 1.0 à 1.6 ppm, la teneur en Mo évolue de 1.7 à 3.2 ppm, la teneur en Sn évolue de 3.3 à 5.5 ppm, la teneur en Sb évolue de 48 à 117 ppb, la teneur en In évolue de 130 à 180 ppb et la teneur en Pb évolue de 1.76 à 4.34 ppm. Les échantillons du groupe 1B(b) présentent des teneurs en As, Mo, Sn, Sb et Pb proches des valeurs mesurées dans le groupe 1B(a) à MgO similaire, avec des teneurs en As comprises entre 1.3 et 1.5 ppm, des teneurs en Mo comprises entre 1.9 et 2.3 ppm, des teneurs en Sn comprises entre 3.2 et 3.6 ppm, des teneurs en Sb comprises entre 112 et 131 ppb et des teneurs en Pb comprises entre 3.0 et 3.3 ppm. Les teneurs en In sont comprises entre 110 et 130 ppb, ce qui est moins élevé que pour le groupe 1B(a) à MgO similaire.

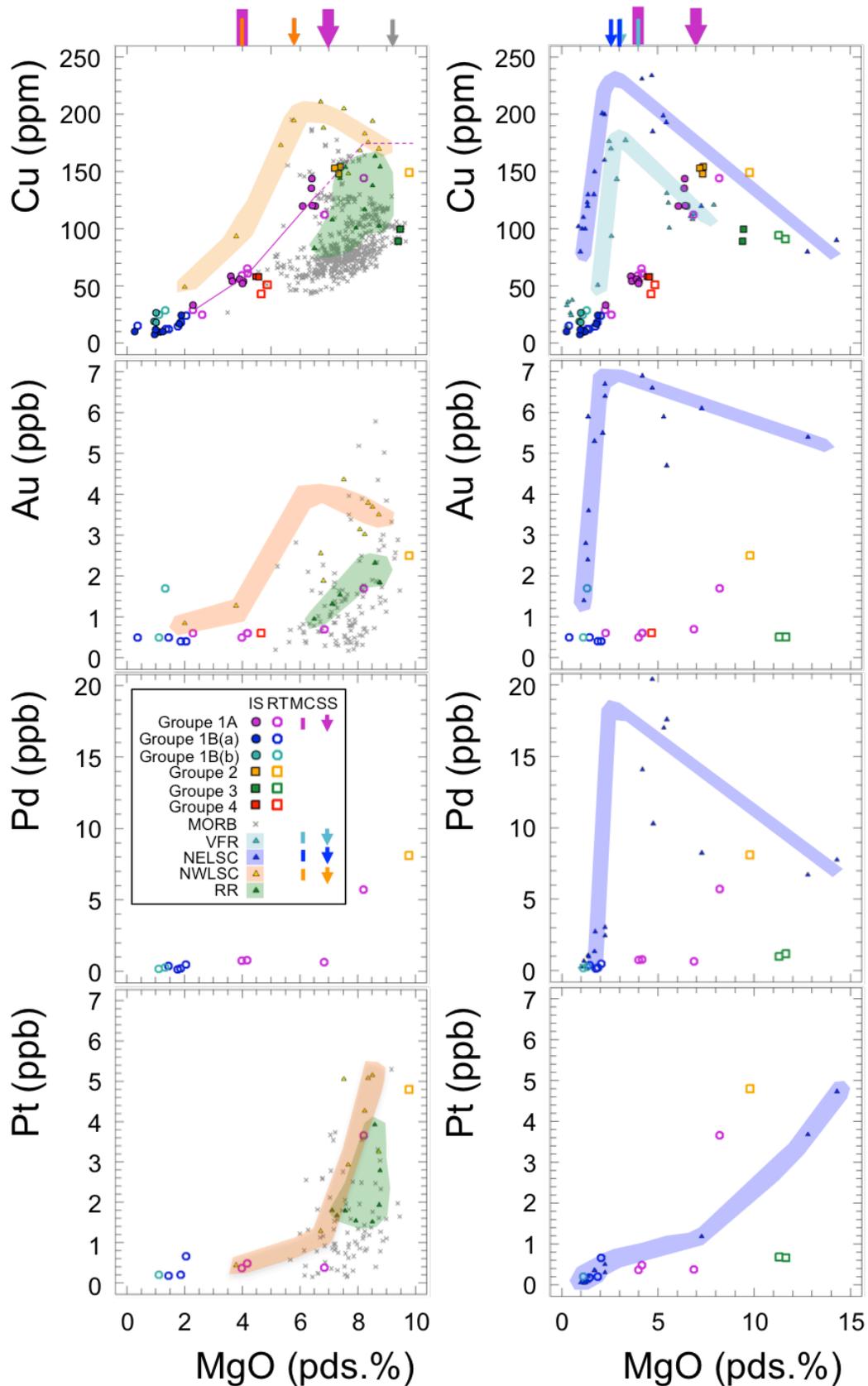


Figure 4.3 : Teneurs en HCE (Cu, Au, Pd et Pt) mesurées dans les laves de Fatu Kapa par analyse ponctuelle ou par analyse roche totale. IS : approche ponctuelle (in-situ); RT : approche roche totale; MC : teneur en MgO où la magnétite cristallise massivement ("magnetite crisis"); SS : teneur en MgO où la saturation en soufre est atteinte dans les laves. VFR : Valu Fa Ridge; NELSC : North-East Lau Spreading Center; NWLSC : North-West Lau Spreading Center; RR : Rochambeau Rift.

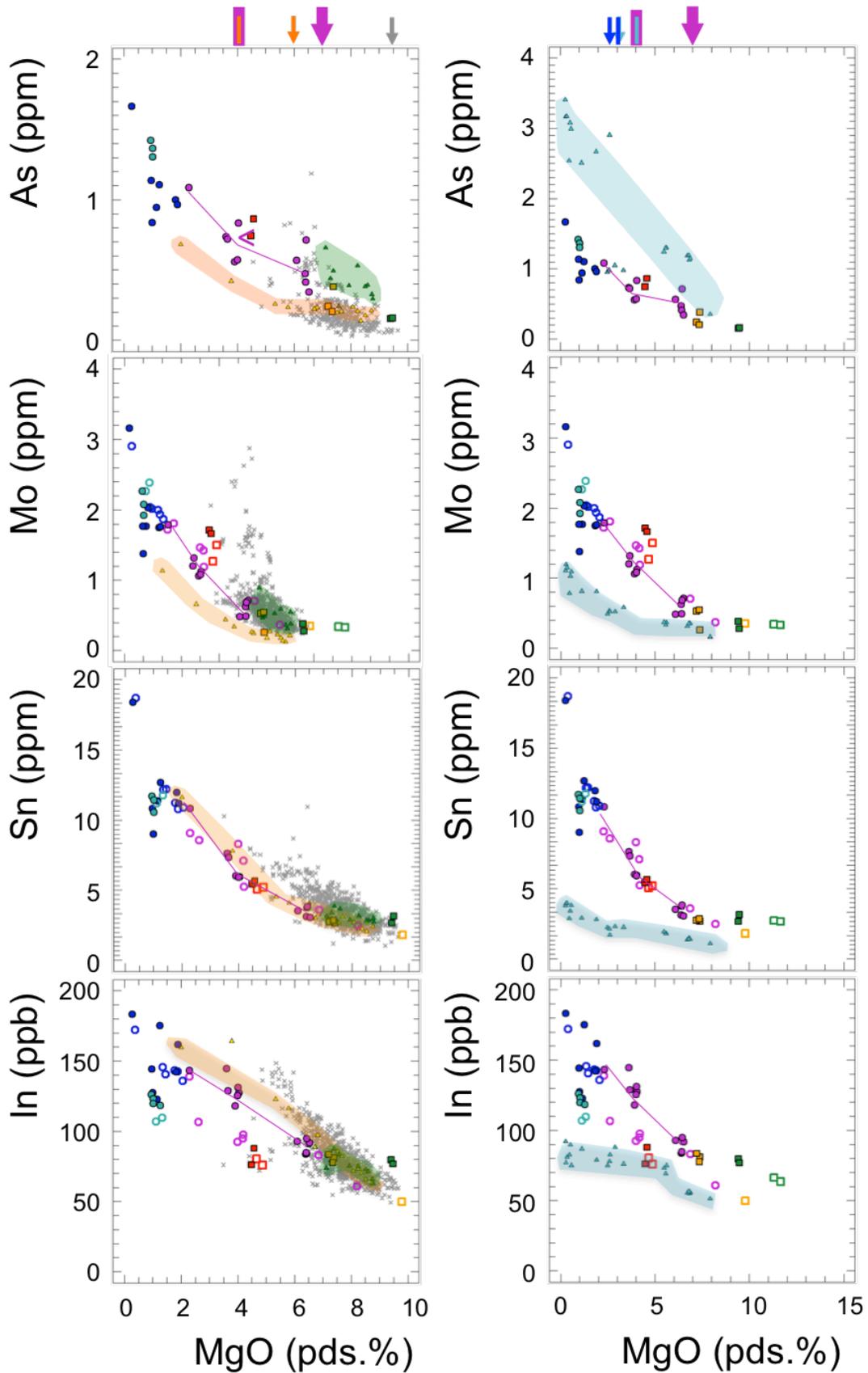


Figure 4.4 : Teneurs en MCE (As, Mo, Sn, In, Sb, Pb) mesurées dans les laves de Fatu Kapa par analyse ponctuelle ou par analyse roche totale. La légende et les références bibliographiques sont les mêmes que celles de la Figure 4.3. Les MCE ne sont pas mesurées par Park *et al.* (2015) dans son étude du NELSC.

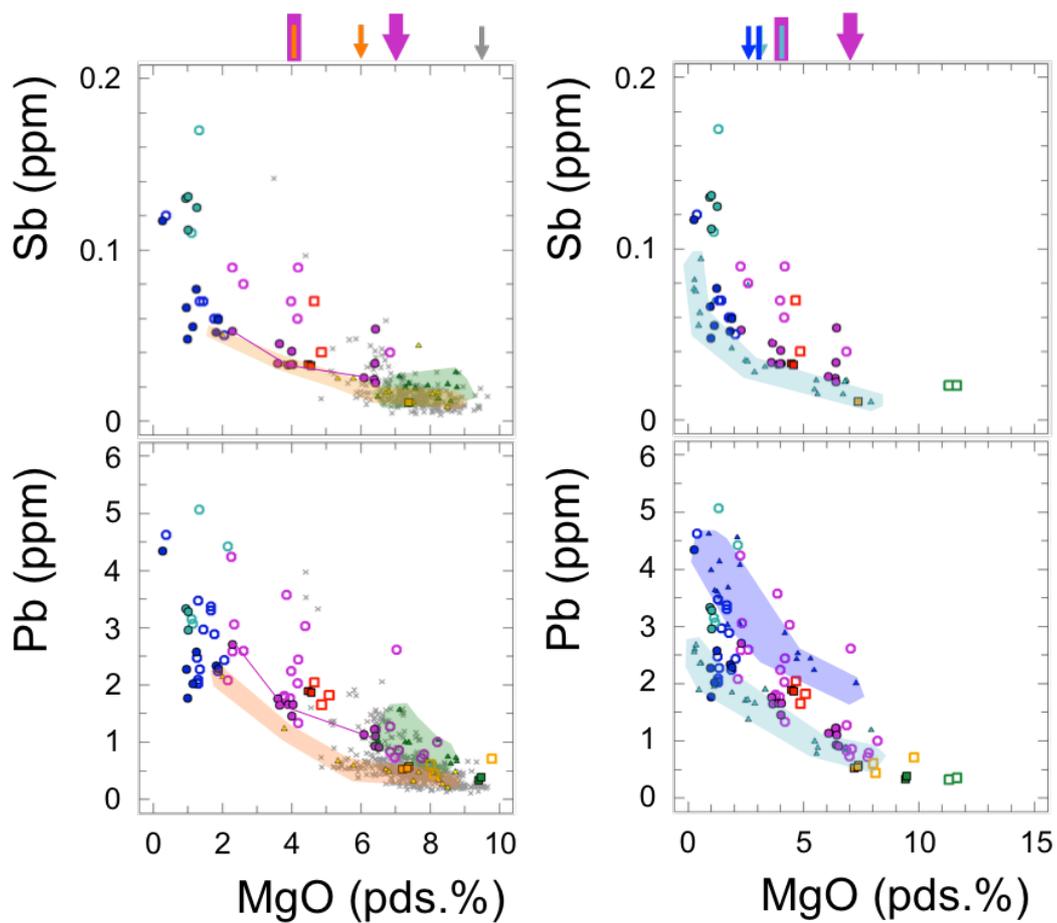


Figure 4.4 : Suite.

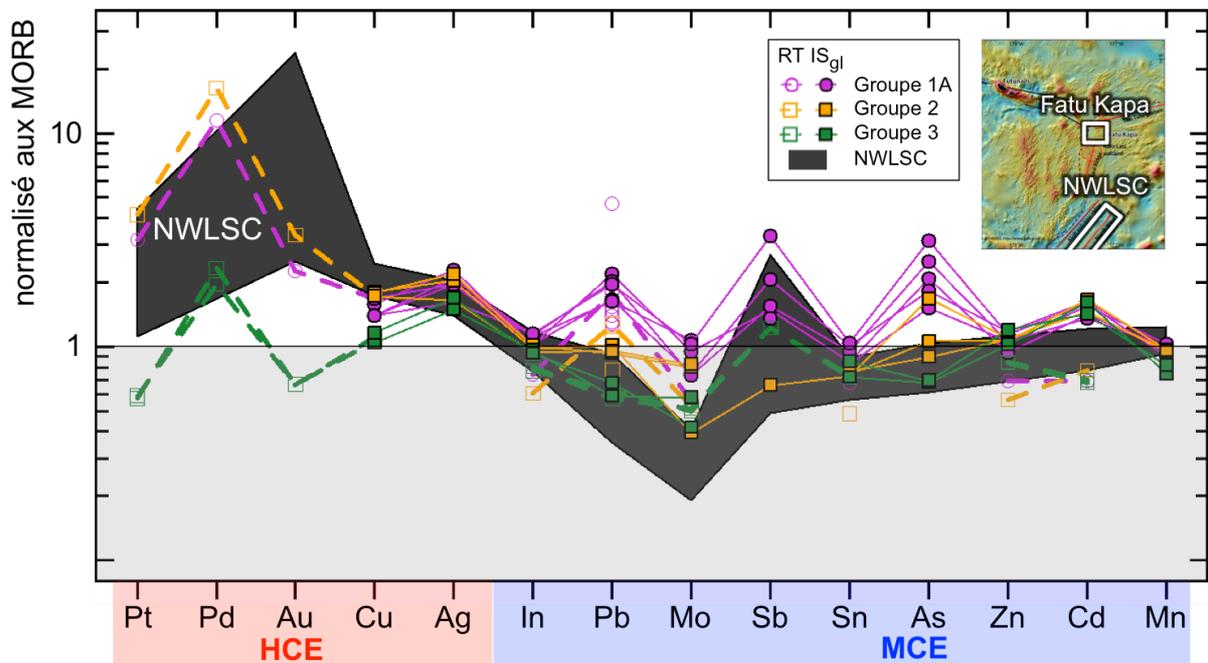


Figure 4.5 : Diagramme des éléments chalcophiles normalisés aux teneurs moyennes des MORB (Jenner et al., 2012a) pour les laves les plus mafiques du groupe 1A, les laves des groupes 2 et 3 et les laves les plus mafiques du NWLSC (Jenner et al., 2012b). Les éléments sont classés selon un coefficient de partage $D_{\text{sulfure-magma silicaté}}$ décroissant de gauche à droite, qui est calculé par Jenner et al. (2017).

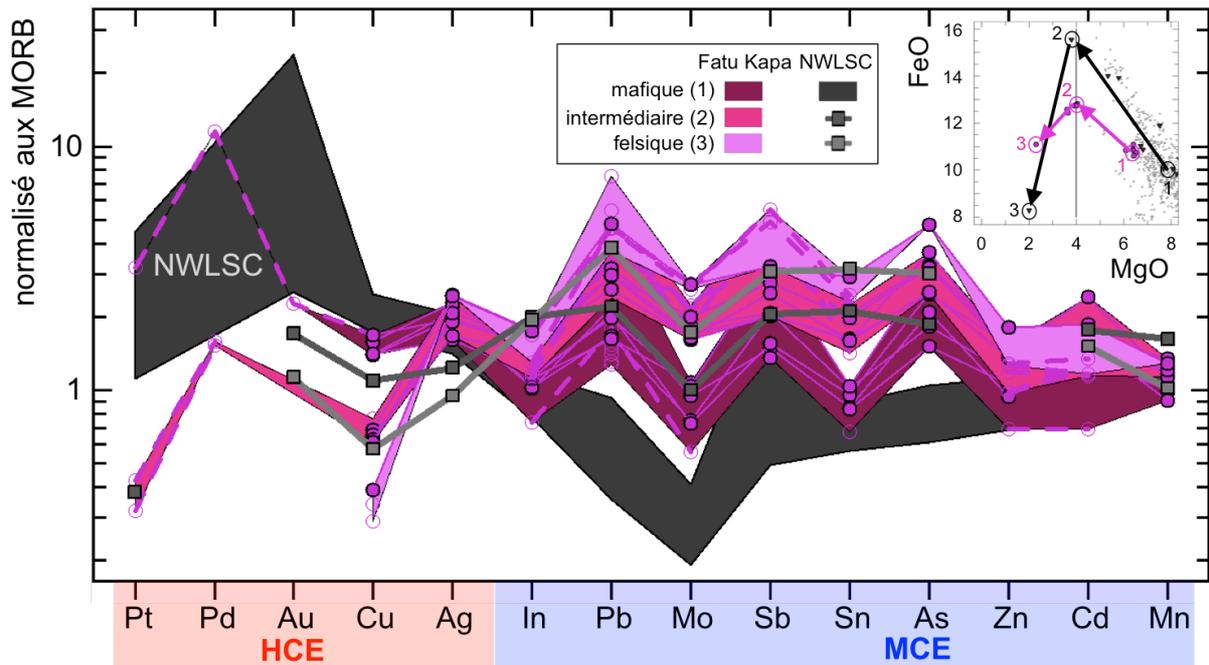


Figure 4.6 : Diagramme des éléments chalcophiles normalisés aux teneurs moyennes des MORB (Jenner et al., 2012a) pour les laves du groupe 1A et pour les laves du NWLSC (Jenner et al., 2012b). La position des échantillons présentés est indiquée dans le diagramme FeO vs. MgO par la numérotation correspondante.

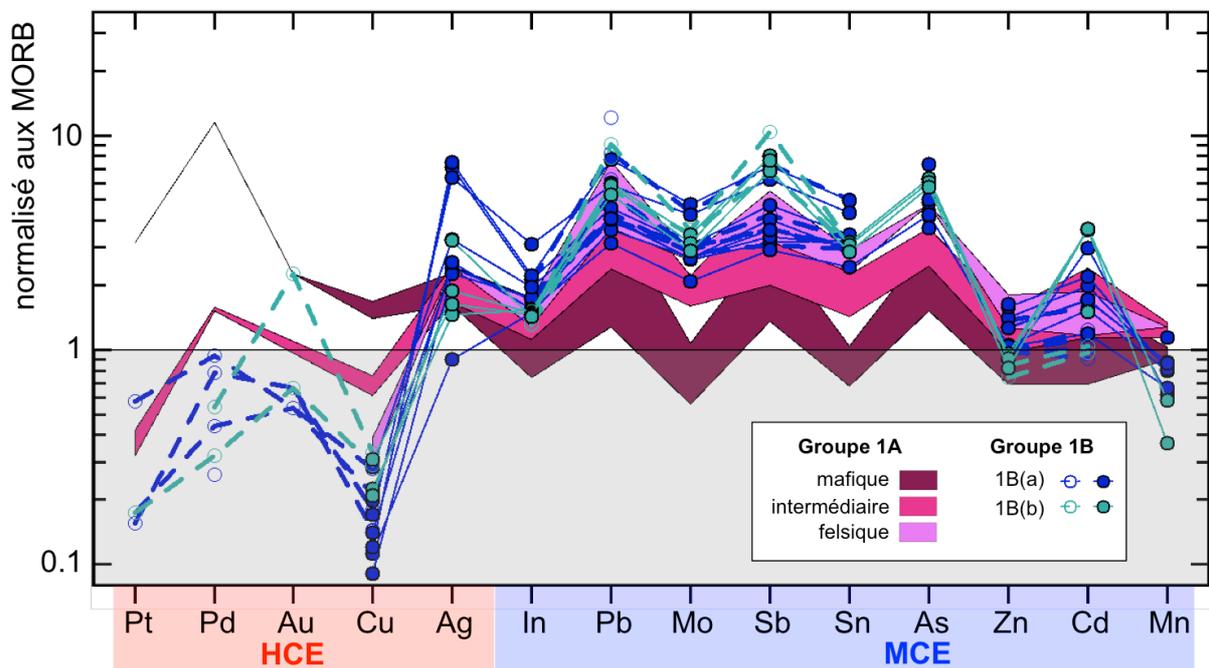


Figure 4.7 : Diagramme des éléments chalcophiles normalisés aux teneurs moyennes des MORB (Jenner et al., 2012a) pour les laves des groupes 1B(a) et 1B(b). Les laves du groupe 1A sont indiquées à titre de comparaison (voir Figure 4.6).

	MgO ps.%	Th ppm	S ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Mo ppm	Ag ppm	In ppm	Sn ppm	Sb ppm	Pb ppm
groupe 1A												
FU2-DR26-04	6.39	0.69	950	135	97.5	0.47	0.63	0.054	0.084	0.94	0.024	1.23
FU2-DR26-06	6.42	-	-	-	-	-	-	0.050	0.084	-	0.022	-
FU3-DR03-04	6.41	0.76	732	144	122	0.41	0.50	0.047	0.085	1.13	0.034	0.93
FU3-DR03-06	6.52	0.76	576	120	110	0.34	0.71	0.047	0.092	0.92	-	0.91
FU3-DR15-03	6.09	0.88	958	120	109	0.57	0.48	0.049	0.093	1.06	0.025	1.13
FU3-PL12-07	6.42	0.91	702	120	119	0.72	0.68	0.039	0.095	1.15	0.054	1.10
FU3-DR01-06	3.60	2.01	731	58.4	158	0.74	1.21	0.058	0.145	2.29	0.034	1.76
FU3-DR01-07	3.65	2.04	774	54.3	150	0.72	1.32	0.046	0.129	2.20	0.045	1.65
FU3-DR01-08	3.91	1.55	1015	55.9	159	0.56	1.06	0.039	0.118	1.81	0.033	1.66
FU3-DR01-09	4.03	1.47	1025	53.9	148	0.84	1.12	0.045	0.128	1.79	0.033	1.66
FU3-DR01-10	3.99	-	-	-	-	-	-	0.053	0.125	-	0.033	-
FU3-DR13-04	4.01	1.49	1011	52.1	141	0.57	1.08	0.049	0.131	1.77	0.041	1.45
FU3-DR13-05	2.30	2.74	595	33.3	187	1.09	1.79	0.058	0.143	3.25	0.053	2.70
groupe 1B(a)												
FU3-DR05-01	1.82	3.44	423	17.0	132	1.00	1.75	0.057	0.142	3.59	0.052	2.33
FU2-DR27-03	1.14	3.40	460	9.6	92.3	0.95	1.77	0.021	0.123	3.41	0.055	2.02
FU2-DR27-05	1.25	4.11	349	10.3	146	1.11	2.03	0.169	0.175	3.81	0.077	2.57
FU3-DR06-01	0.96	4.35	322	7.8	109	1.14	1.77	0.054	0.144	3.25	0.066	2.27
FU3-DR14-02	0.27	4.74	77	10.3	164	1.67	3.16	0.177	0.183	5.52	0.117	4.34
FU3-PL03-02	1.89	3.67	379	24.4	132	0.97	1.76	0.078	0.162	3.36	0.059	2.28
FU3-PL03-03	0.99	2.90	322	12.0	107	0.84	1.38	0.061	0.128	2.70	0.048	1.76
FU3-PL03-07	1.59		398	10.1	152	1.57	2.43	0.150	0.255	4.44	0.102	2.67
groupe 1B(b)												
FU3-DR10-04	0.94	4.95	91.8	19.1	99.4	1.42	2.27	0.035	0.126	3.51	0.130	3.33
FU3-DR12-01	1.01	4.89	80.4	18.0	94.8	1.36	2.08	0.045	0.123	3.43	0.131	3.28
FU3-DR12-02	1.01	4.46	80.1	26.4	85.7	1.31	1.92	0.039	0.120	3.17	0.112	2.96
FU3-DR13-03	1.26	-	-	-	-	-	-	0.077	0.118	-	0.125	-
groupe 2												
FU3-DR04-01	7.39	0.25	690	154	113	0.38	0.26	0.048	0.081	0.81	0.011	0.57
FU3-DR02-01	7.21	0.30	595	153	110	0.24	0.53	0.052	0.083	0.83	-	0.52
FU3-DR02-03	7.35	0.31	610	148	112	0.20	0.55	0.039	0.078	0.85	-	0.54
groupe 3												
FU2-DR15-02	9.42	0.15	533	89.1	106	0.15	0.38	0.035	0.079	0.80	-	0.33
FU2-DR15-03	9.47	0.16	487	100	124	0.16	0.28	0.040	0.077	0.95	-	0.38
groupe 4												
FU2-DR26-03	4.49	1.97	584	58.1	118	0.74	1.71	0.041	0.076	1.63	0.033	1.89
FU2-DR26-05	4.58	1.89	574	58.0	111	0.86	1.66	0.052	0.088	1.70	0.032	1.86

Tableau 4.2 : Composition en éléments chalcophiles mesurée dans les verres magmatiques de Fatu Kapa au LA-ICPMS. Les teneurs en MgO et en Th présentées dans le Chapitre 3 sont rappelées à titre indicatif.

	MgO pds. %	Th ppm	Cu ppm	Zn ppm	Mo ppm	Cd ppm	In ppm	Sn ppm	Sb ppm
groupe 1A									
FU3-DR03-02	8,21	0,56	144	71.7	0.37	0.102	0.061	0.75	-
FU3-PL12-07	6,85	0,93	112	85.3	0.71	0.096	0.083	1.08	0.04
FU3-DR08-02	4,19	1,46	60.9	123	1.19	0.169	0.098	1.58	0.09
FU3-DR15-01	3,99	2,15	59.4	101	1.47	0.179	0.093	2.49	0.07
FU3-DR15-02	4,17	2,04	65.1	102	1.43	0.187	0.095	2.13	0.06
FU3-DR13-02	2,29	2,58	29.0	134	1.72	0.199	0.139	2.73	0.09
FU3-PL19-05	2,61	2,32	24.7	130	1.81	0.171	0.107	2.57	0.08
groupe 1B(a)									
FU3-DR05-01	1,87	3,69	18.1	103	1.94	0.183	0.143	3.24	0.06
FU2-DR27-03	1,34	4,24	12.2	100	2.04	0.176	0.146	3.65	0.07
FU2-DR27-05	2,06	3,72	23.9	99.2	1.87	0.150	0.136	3.27	0.05
FU3-DR14-02	0,37	4,91	15.4	142	2.91	0.233	0.172	5.61	0.12
FU3-PL03-02	1,44	4,21	12.4	103	2.02	0.167	0.141	3.66	0.07
FU3-PL03-03	1,77	3,72	14.9	102	2.00	0.135	0.143	3.37	0.06
groupe 1B(b)									
FU3-DR10-04	1,11	5,10	24.9	76.8	2.27	0.143	0.107	3.36	0.11
FU3-DR12-02	1,33	4,97	28.5	87.7	2.39	0.153	0.110	3.53	0.17
groupe 2									
FU3-DR03-03	9,79	0,26	149	58.3	0.35	0.114	0.050	0.54	-
groupe 3									
FU2-DR15-01	11,31	0,13	94.3	87.7	0.34	0.103	0.066	0.82	-
FU2-DR15-02	11,66	0,14	90.9	87.1	0.33	0.100	0.064	0.80	-
groupe 4									
FU2-DR26-01	4,87	2,00	50.9	84.4	1.50	0.138	0.076	1.56	0.04
FU3-PL06-09	4,66	2,01	42.9	102	1.27	0.165	0.080	1.52	0.07

Tableau 4.3 : Composition en éléments chalcophiles mesurée dans les poudres de roche magmatique de Fatu Kapa par le prestataire GeoLab (Ontario).

	MgO pds.%	Th ppm	Pb ppm	Au ppb	Ir ppm	Pd ppm	Pt ppm	Rh ppm	Ru ppm
groupe 1A									
FU3-DR03-02	8.21	0.56	1.00	1.7	0.20	5.71	3.66	0.20	0.26
FU3-PL12-07	6.85	0.93	1.27	0.7	0.03	0.65	0.38	-	-
FU3-DR08-02	4.19	1.46	2.44	0.6	0.01	-	-	-	-
FU3-DR15-01	3.99	2.15	2.24	0.5	0.03	0.76	0.37	-	0.08
FU3-DR15-02	4.17	2.04	2.03	0.6	0.03	0.79	0.49	-	-
FU3-DR13-02	2.29	2.58	2.58	0.6	0.01	-	-	-	-
FU3-PL19-05	2.61	2.32	2.59	-	0.02	-	-	-	-
groupe 1B(a)									
FU3-DR05-01	1.87	3.69	2.24	0.4	0.03	0.22	0.20	-	0.12
FU2-DR27-03	1.34	4.24	2.27	-	0.04	-	-	-	0.17
FU2-DR27-05	2.06	3.72	2.43	0.4	0.04	0.47	0.66	-	0.11
FU3-DR14-02	0.37	4.91	4.62	0.5	0.01	-	-	-	-
FU3-PL03-02	1.44	4.21	2.97	0.5	0.04	0.39	0.18	-	0.15
FU3-PL03-03	1.77	3.72	2.89	-	0.03	0.13	-	-	0.15
groupe 1B(b)									
FU3-DR10-04	1.11	5.10	3.15	0.5	0.01	0.16	0.20	-	-
FU3-DR12-02	1.33	4.97	5.07	1.7	0.02	0.27	-	-	-
groupe 2									
FU3-DR03-03	9.79	0.26	0.71	2.5	0.18	8.09	4.80	0.22	0.28
groupe 3									
FU2-DR15-01	11.31	0.13	0.32	0.5	0.11	0.98	0.68	0.05	0.22
FU2-DR15-02	11.66	0.14	0.35	0.5	0.20	1.16	0.66	0.06	0.39
groupe 4									
FU2-DR26-01	4.87	2.00	1.65	-	0.01	-	-	-	-
FU3-PL06-09	4.66	2.01	2.04	0.6	0.01	-	-	-	-

Tableau 4.3 : suite.

Comportement de l'argent

Les teneurs en argent des échantillons les plus mafiques du groupe 1A et du groupe 2 sont plus élevées que celles mesurées dans les MORB (**Figure 4.5, Figure 4.8**), avec des teneurs comprises entre 45 et 60 ppb. Les teneurs en Ag des échantillons du groupe 3 s'inscrivent dans les valeurs hautes mesurées dans les MORB, avec des teneurs proches de 40 ppm.

Les teneurs en Ag des échantillons du groupe 1A diminuent très légèrement lorsque MgO diminue avant la cristallisation de magnétite, atteignant des teneurs comprises entre 40 et 55 ppb (**Figure 4.6, Figure 4.8**). Après cristallisation de magnétite leur teneur augmente très légèrement jusqu'à 60 ppb.

Les teneurs en argent des échantillons du groupe 1B(a) sont hétérogènes et comprises entre 20 et 80 ppb, hormis trois échantillons dont les teneurs sont très élevées, égales à 150, 170 et 180 ppb environ (FU3-PL03-07, FU2-DR27-05 et FU3-DR14-02) (**Figure 4.7, Figure 4.8**). Les teneurs en argent des échantillons du groupe 1B(b) sont comprises entre 30 et 40 ppb pour cinq des quatre échantillons mesurés, le cinquième présentant une teneur égale 80 ppb.

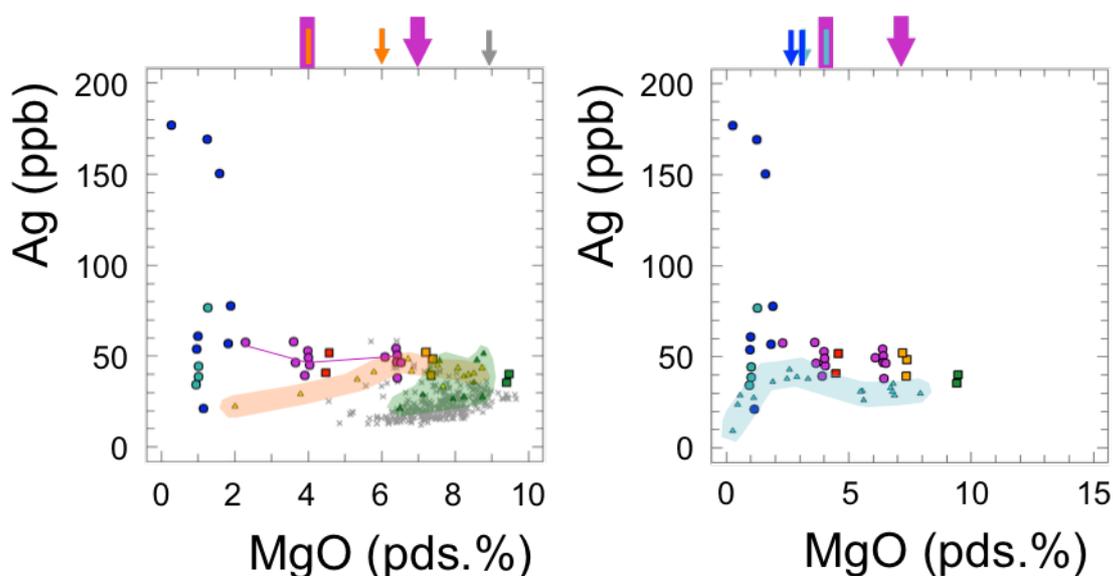


Figure 4.8 : Teneurs en Ag mesurées dans les laves de Fatu Kapa par analyse ponctuelle sur les verres ou par analyse en roche totale. La légende et les références bibliographiques sont les mêmes que celles de la Figure 4.3.

Synthèse

Les résultats déduits de la mesure des éléments chalcophiles (S, HCE, MCE, Ag) sont synthétisés dans le **tableau 4.4**.

Les laves des groupes 1A et 2 sont initialement enrichies en HCE par rapport aux MORB tandis que les laves du groupe 3 présentent des teneurs en HCE proches de celles des MORB. Les teneurs initiales en MCE des laves des groupes 1, 2 et 3 sont similaires à celles des MORB, à part les teneurs en Pb, Sb et As des laves du groupe 1A qui sont plus élevées que celles des MORB.

Les teneurs en éléments fortement chalcophiles ou HCE (e.g. Cu, Au) diminuent dès les termes les plus mafiques du groupe 1A avec la différenciation magmatique. Le comportement du cuivre est modifié lors de la cristallisation massive de magnétite. Les teneurs en éléments moyennement chalcophiles ou MCE (e.g. In, Sb) du groupe 1A augmentent avec la différenciation magmatique. Leur comportement est modifié lors de la cristallisation massive de magnétite.

L'argent présente un comportement ambivalent dans les laves du groupe 1A : il est très légèrement compatible avant cristallisation de magnétite et incompatible après. Il est également hétérogène dans les laves du groupe 1B.

	groupe	Composition des laves les plus primitives	Evolution des teneurs dans les laves avant la cristallisation de magnétite (groupe 1A)	Evolution des teneurs dans les laves après la cristallisation de magnétite (groupe 1A)	Comportement durant la fusion partielle et le mélange de magmas (groupe 1B)
S	1A	< MORB	augmente (d'environ 700 à 1050 ppm)	diminue (d'environ 700 à 1050 ppm)	-
	1B(a)	-	-	-	diminue (de 450 à 80 ppm)
	1B(b)	-	-	-	≈ 1B(a) (80 ppm)
	2	< MORB	-	-	-
	3	< MORB	-	-	-
HCE (Cu-Au-Pd-Pt)	1A	> MORB	Cu diminue; Au-Pd-Pt diminuent fortement	Cu diminue moins fortement qu'avant magnétite	-
	1B(a)	-	-	-	Cu diminue (d'environ 25 à 4 ppm)
	1B(b)	-	-	-	Cu ≈ 1B(a) (25 ppm)
	2	> MORB	-	-	-
	3	≈ MORB	-	-	-
MCE (As, Mo, Sn, In, Sb, Pb)	1A	≈ MORB (Mo, In, In) > MORB (As, Sb, Pb)	MCE augmentent	As-Mo-Sn-Sb-Pb augmentent fortement, In augmente	-
	1B(a)	-	-	-	augmentent
	1B(b)	-	-	-	As, Mo, Sn, Sb, Pb dans les valeurs de FK 1B(a), In moins élevé
	2	≈ MORB	-	-	-
	3	≈ MORB	-	-	-
Ag	1A	> MORB	diminue très légèrement (45-60 à 40-55 ppb)	augmente légèrement (40-55 à 60 ppb)	-
	1B(a)	-	-	-	dispersé; trois valeurs élevées de 150 à 180 ppb
	1B(b)	-	-	-	Ag ≈ 1B(a) (20-80 ppb)
	2	> MORB	-	-	-
	3	≈ MORB (valeurs hautes)	-	-	-

Tableau 4.4 : Synthèse des résultats obtenus sur les échantillons des laves de Fatu Kapa pour leur teneur en S, en HCE, en MCE et en Ag. Les variations de teneur sont données par rapport à une teneur de MgO décroissante.

4.3 DISCUSSION

4.3.1 Evaluation et évolution de la fO_2 dans les magmas de Fatu Kapa

L'équilibre d'oxydo-réduction d'un magma à $P = 1$ atm est donné par l'équation 1 déterminée empiriquement (Sack *et al.*, 1980; Kilinc *et al.*, 1983; Kress & Carmichael, 1989) et dont les coefficients a , b , c , et d_i sont des constantes calibrées expérimentalement (**Tableau 4.5**). X_i représente la fraction molaire dans le magma de l'élément majeur i considéré. Les températures sélectionnées sont prises au plus proche de la tendance de celles calculées par le thermomètre liquide-liquide (Chapitre 3, Figure 3.10). Les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ utilisés sont ceux estimés directement par colorimétrie sur les verres. Les valeurs de $\log(fO_2)$ calculées sont présentées dans le **Tableau 4.1** et la **Figure 4.1.b**.

$$\ln(fO_2) = \frac{1}{a} * \left[\ln \left(\frac{X_{Fe_2O_3}}{X_{FeO}} \right) - \frac{b}{T} - c - \Sigma X_i d_i \right] \quad (1)$$

En pratique, la fugacité en oxygène est notée par ses variations par rapport à un tampon de composition connue. Ces tampons sont un assemblage de minéraux ou de composants qui contraignent la fugacité d'oxygène en fonction de la température et de la pression. L'un des tampons les plus fréquemment utilisés tant pour l'étude d'échantillons naturels que dans la géochimie expérimentale est le tampon fayalite-magnetite-quartz (FMQ) (Chou, 1978; Myers & Eugster, 1983; Eugster & Wones, 1962; Sun *et al.*, 2015). Ce tampon ne présente pas une dépendance significative à la pression (Sun *et al.*, 2015). Les conversions sont appliquées à 3000 bars pour chaque échantillon et à la température de l'échantillon déterminée par le thermomètre liquide-liquide.

Les laves les plus mafiques de Fatu Kapa présentent des écarts par rapport à la valeur du tampon FMQ (ΔFMQ) compris entre -2 et 0 (**Tableau 4.1**, **Figure 4.1.c**), ce qui est proche quoique légèrement inférieur aux valeurs de ΔFMQ proposées pour les MORB de -0.41 ± 0.43 (Bézos & Humler, 2005). Le manteau source des laves primitives de Fatu Kapa est donc réduit par comparaison aux magmas de type BABB, dont les valeurs de ΔFMQ sont comprises entre 0 et 0.5 (Kelley & Cottrell, 2009) et par rapport aux laves d'IAV dont les valeurs de ΔFMQ sont comprises entre 0 et 3 (Kelley & Cottrell, 2009; Kelley & Cottrell, 2012; Laubier *et al.*, 2014). Ces résultats sont en accord avec l'absence de traceurs indiquant

une contribution de fluides issus du panneau plongeant (voir Chapitre 3 section 3.6.1), qui sont à l'origine du caractère oxydé des magmas de type IAV et BABB.

De 6.5 à 4 pds.% MgO, la ΔFMQ des magmas du groupe 1A augmente de 0.4 unité log lorsque la teneur en MgO diminue (**Figure 4.1.c**). Après la cristallisation massive de magnétite, la ΔFMQ diminue de 0.2 à 0.3 unité de log. Cette variation est due au fractionnement préférentiel du fer ferrique par rapport au fer ferreux dans la magnétite.

Les laves du groupe 1B(a) sont plus oxydées que celles du groupe 1B(b), avec des valeurs de ΔFMQ comprises entre -1 et 0. Ce résultat est en accord avec l'apport de fluide au mélange magmatique par la fusion de l'encaissant hydrothermalement altéré discuté dans le Chapitre 3 (section 3.6.1).

a	0.196
b	11492
c	-6.675
dAl ₂ O ₃	-2.243
dFeO _{tot}	-1.828
dCaO	3.201
dNa ₂ O	5.854
dK ₂ O	6.215

Tableau 4.5 : Paramètres expérimentaux déterminés par Kress & Carmichael (1991) pour le calcul de la $f\text{O}_2$ dans les magmas à partir du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{FeO}$, de la température et des fractions molaires de chaque élément majeur (équation (1)).

4.3.2 Caractère saturé en soufre des laves de Fatu Kapa

Evaluation de la teneur des magmas en soufre lors de la saturation en soufre (SCSS)

La SCSS est la teneur de S_{total} d'un magma lorsqu'il atteint la saturation en soufre. Elle est calculée à partir de l'équation (2) proposée par Jugo *et al.* (2009) en fonction de la teneur en ions sulfures S^{2-} et de la fraction molaire en ions sulfates S^{6+} du magma.

$$\text{SCSS} = [S^{2-}]/(1 - X(S^{6+})) \quad (2)$$

La fraction molaire des ions sulfates est calculée à partir de l'équation (3) (Jugo *et al.*, 2009) en fonction de la ΔFMQ . Les coefficients ont été déterminés expérimentalement par Jugo *et al.* (2005b) tels que $A = 0.86$, $B = 2.89$ et $C = 2.23$.

$$X(\text{S}^{6+}) = \frac{A}{1 + \exp(B - C * \Delta\text{FMQ})} \quad (3)$$

Dans un système où le soufre est dissout seulement sous sa forme S^{2+} et S^{6+} le coefficient A devrait être égal à 1. La valeur de 0.86 obtenue par Jugo *et al.* (2005b) a été interprétée comme étant due à la présence d'ions sulfites (S^{4+}) dans le magma, comme suggéré par Metrich *et al.* (2002). Cependant, des études systématiques par la méthode de spectroscopie de structure près du front d'absorption des rayons X (XANES) ont montré que la présence d'ions sulfites est due à un artefact causé par l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon (Wilke *et al.*, 2008). En considérant que S est présent dans les magmas silicatés uniquement comme combinaison des espèces S^{2-} et S^{6+} ($A = 1$), les équations (2) et (3) peuvent être combinées pour calculer la SCSS en fonction de la $f\text{O}_2$ uniquement selon l'équation (4) ci-dessous :

$$\text{SCSS} = [\text{S}^{2-}](1 + \exp(C * \Delta\text{FMQ} - B)) \quad (4)$$

Afin de contraindre la valeur de $[\text{S}^{2-}]$, le rapport $\text{S}^{6+}/\text{S}^{2-}$ est estimé à partir du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2-}$ (obtenu à partir du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ et de ΣFe déterminé par analyse à la microsonde) et de la température du magma selon l'équation (5), déterminée expérimentalement (Nash *et al.*, 2019) (**Figure 4.9.a**).

$$\log\left(\frac{\text{S}^{6+}}{\text{S}^{2-}}\right) = 8\log\left(\frac{\text{S}^{6+}}{\text{S}^{2-}}\right) + \frac{8.7436 * 10^6}{T^2} - \frac{27703}{T} + 20.273 \quad (5)$$

Les SCSS calculées pour les laves de Fatu Kapa sont présentées dans le **Tableau 4.1** et la **Figure 4.2.b**. Les teneurs en soufre mesurées sont supérieures aux SCSS calculées, ce qui montre que ces laves sont saturées en soufre des termes les plus mafiques aux plus différenciés. Ce résultat s'explique par le caractère plus réduit des laves qui implique la prédominance des ions sulfures peu solubles sur les ions sulfates. La saturation en soufre est précoce (i.e. avant cristallisation massive de magnétite), ce qui différencie ces magmas de ceux d'arc/arrière-arc connecté à la subduction et les rapproche des magmas voisins du North-

West Lau Spreading Center (NWLSC) et Rochambeau Rift (RR) (Jenner et al., 2010, 2012b, 2015).

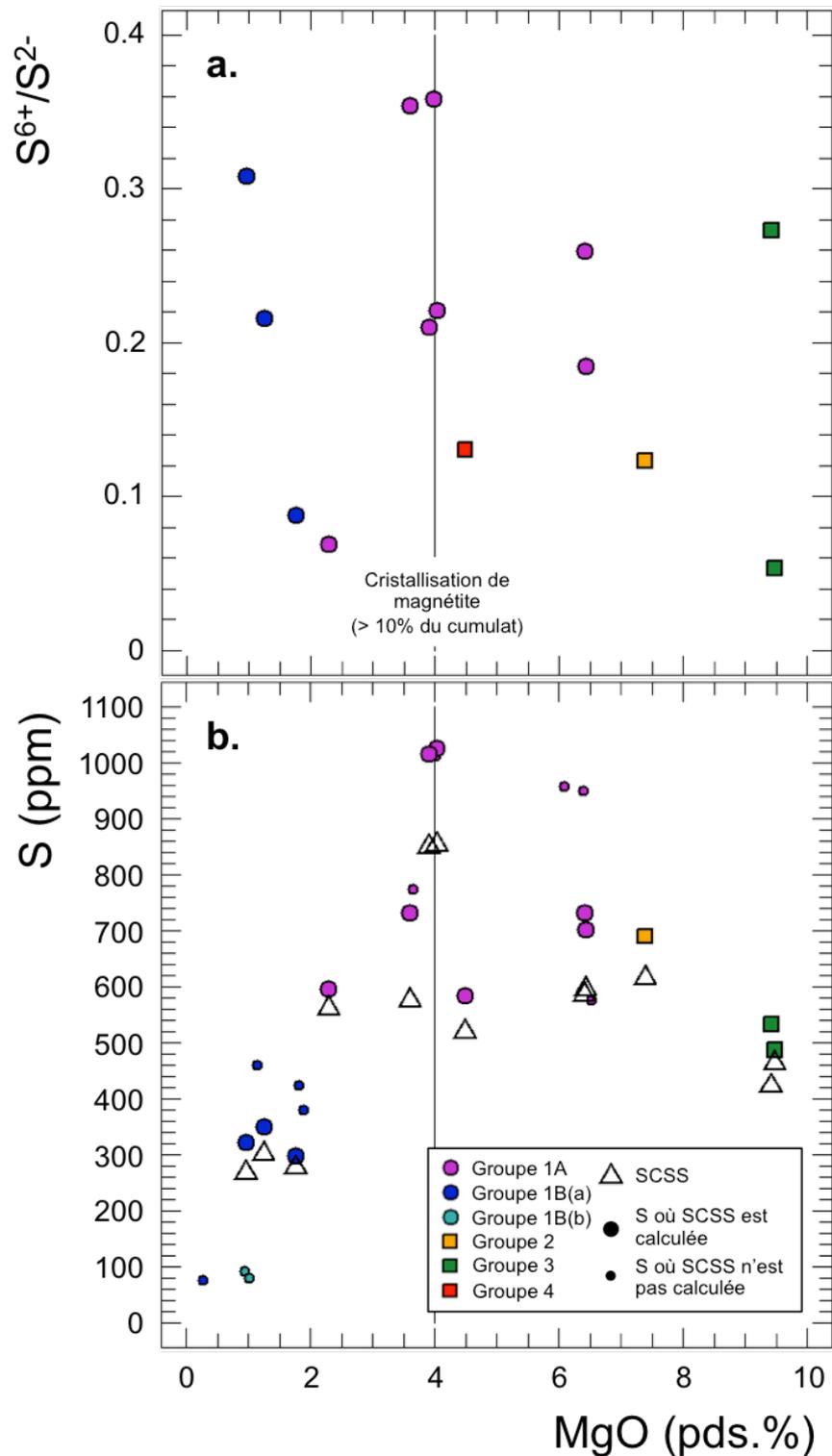


Figure 4.9 : Evolution du rapport S^{6+}/S^{2-} des magmas de Fatu Kapa établi à partir de l'équation de Nash et al. (2019) (a.) et évolution de la teneur en soufre et de la SCSS des verres correspondants (b.) en fonction de la teneur en MgO. Les teneurs en S des laves de Fatu Kapa sont supérieures à la SCSS calculée, ce qui montre que les magmas de Fatu Kapa sont sous-saturés en soufre.

4.3.3 Composition initiale en soufre et en éléments chalcophiles des magmas de Fatu Kapa

La composition initiale en soufre et en éléments chalcophiles des magmas peut être approchée par les laves les plus primitives (> 8 pds.% MgO ; e.g. Langmuir *et al.*, 1992). A Fatu Kapa, seuls quatre échantillons présentent des teneurs en MgO supérieures ou égales à 8 pds.% MgO. Deux de ces échantillons appartiennent au groupe 3 (FU2-DR15-01 et FU2-DR15-02) alors qu'il n'existe qu'un seul échantillon pour chaque groupe 1 et 2 (en roche totale). En raison de ce faible nombre d'échantillon à une teneur supérieure à 8 pds.% MgO, les laves dont les teneurs en MgO sont comprises entre 6 et 8 pds.% MgO sont intégrées à cette section. Même si ces dernières ne peuvent être considérées comme primitives, elles peuvent nous apporter des contraintes permettant d'évaluer au mieux la teneur initiale des magmas produits dans la zone de Fatu Kapa.

Origine de la teneur initiale élevée en Cu, Au et Ag des laves des groupes 1A et 2

Les magmas les plus primitifs du groupe 1 et ceux des groupes 2 et 3 présentent des teneurs en soufre clairement inférieures à celles mesurées dans les MORB (**Figure 4.2**).

La présence d'une colonne d'eau d'environ 1700 m de profondeur et l'absence d'évidence de dégazage du soufre pour les laves plus évoluées situées moins en profondeur, suggèrent que cette faible teneur initiale ne peut pas s'expliquer par un dégazage précoce des magmas. On pourrait imaginer que la fusion partielle d'un encaissant dont le soufre aurait déjà été extrait, conduirait à des teneurs inférieures aux MORB. Cependant, les MORB sont enrichis. Cela ne peut pas non plus s'expliquer par l'influence du point chaud des Samoa car le NWLSC serait également affecté.

Les magmas des groupes 1 et 2 présentent des teneurs en Cu et Au plus élevées que celles des MORB (**Figure 4.3**), mais significativement plus faibles que celles des magmas du NWLSC. Les teneurs en Ag sont plus élevées que celles des MORB mais sont du même ordre de grandeur que celles mesurées à NWLSC. Toutefois, les teneurs en Cu, Au et Ag sont équivalentes à celles enregistrées pour les magmas de Rochambau Rift (RR), situé à l'est de Fatu Kapa. Ces résultats confirment que l'enrichissement en cuivre, or et argent soit une

caractéristique des magmas générés dans l'extrémité nord-ouest du bassin de Lau (Jenner *et al.*, 2012b).

Deux types de processus permettent d'envisager un enrichissement des magmas primitifs de Fatu Kapa par rapport aux MORB : (1) le manteau source des laves est anormalement enrichi en Cu, Au et Ag ou (2) les magmas sont générés à des taux de fusion partielle différents.

Les manteaux sources desquels sont produits les différents groupes magmatiques de Fatu Kapa sont déconnectés du panneau plongeant (voir Chapitre 3 section 3.6.1 et section 4.2.1 de ce Chapitre). Il est donc peu probable que les fortes teneurs initiales mesurées en HCE et en Ag proviennent de fluides issus de la subduction. En plus, le contenu en Cu et en Ag de magmas primitifs du bassin de Manus est proche ou inférieur à celui des MORB (Jenner *et al.*, 2010), alors que les teneurs en éléments traces montrent clairement l'influence des fluides de subduction dans la composition du manteau source de la région, ce qui est en faveur d'une mobilité minimale du Cu, de l'Au et de l'Ag lors des processus de subduction. Les magmas des groupes 1 et 3 sont extraits d'un manteau qui subit l'influence du point chaud des Samoa (voir Chapitre 3 section 3.6.1), ce qui a également été déduit de l'étude d'autres magmas de la partie nord-ouest du bassin de Lau (Lupton & Craig, 1975; Volpe *et al.*, 1988; Poreda & Craig, 1992; Turner & Hawkesworth, 1998; Falloon *et al.*, 2007; Regelous *et al.*, 2008; Lupton *et al.*, 2009; Tian *et al.*, 2011; Hahm *et al.*, 2012; Lupton *et al.*, 2012a). Jenner & O'Neill (2012a) ont montré que la plupart des laves de point chaud ont des teneurs en Cu plus élevées que celles des MORB à une teneur en MgO similaire. Cependant, les magmas des Samoa présentent des teneurs en Cu comparables à celles des MORB (Workman *et al.*, 2004; Jackson *et al.*, 2010) et ne permettent donc pas d'expliquer les enrichissements observés dans les laves de Fatu Kapa (cette étude) et dans celles d'autres magmas du nord-ouest du bassin de Lau (Jenner *et al.*, 2012b). L'hypothèse (1) d'un enrichissement anormal en Cu, Au et en Ag du manteau source des laves de Fatu Kapa (par les fluides de subduction ou par contamination par le manteau des Samoa) est donc réfutable.

D'après leur teneur en éléments traces lithophiles ainsi que leurs rapports isotopiques, il a été démontré que les laves du groupe 1 et celles du groupe 3 sont extraites d'un manteau de composition similaire, à des taux de fusion partielle plus élevés pour le groupe 3 que pour le groupe 1 (voir Chapitre 3 section 3.6.1). Ce processus permet d'expliquer la différence en

éléments chalcophiles observée entre les deux groupes. En plus de leur forte teneur initiale en Cu, Au et Ag, les magmas du groupe 1 présentent des rapports Cu/S supérieurs à ceux des MORB. Avec un appauvrissement progressif du manteau source, le rapport Cu/S est supposé augmenter du fait d'une compatibilité plus élevée dans les sulfures du Cu par rapport au S (Hamlyn *et al.*, 1986; Peach *et al.*, 1990; Jenner *et al.*, 2010; Jenner *et al.*, 2012b).

Origine de la teneur initiale élevée en As, Sb et Pb des laves du groupe 1A

Les laves les plus mafiques du groupe 1A présentent un enrichissement en Pb, en As et en Sb par rapport aux groupes 2 et 3, aux MORB et aux échantillons du NWLSC, à des teneurs proches de celles mesurées dans les laves du Rochambeau Rift (RR) (**Figure 4.4**), ce dernier fossé situé plus à l'est n'étant pas non plus couplé à la subduction.

Pour expliquer cet enrichissement initial dans les magmas du RR, un premier processus avancé par Jenner *et al.* (2012b) est l'influence du point chaud des Samoa qui contamine également le manteau source de cette zone bien qu'il n'y ait de l'aveu de ces auteurs pas suffisamment de données disponibles sur les MCE pour conclure sur ce point. Les auteurs notent cependant qu'il n'y a pas de corrélation de magnitude entre les anomalies de Pb, d'As (et de Tl, non mesuré dans notre étude) avec des traceurs chimiques du point chaud dans la partie septentrionale du bassin de Lau, tels que le rapport Gd/Yb, la teneur en V, en TiO₂ des laves, ce qui suppose que les teneurs initiales élevées en MCE ne sont pas dues à la présence du point chaud qui intervient également dans la composition du manteau source du groupe 1A.

Une autre hypothèse pour expliquer ces teneurs anormales en éléments faiblement chalcophiles est un apport par des fluides de subduction. En effet, d'autres magmas où l'influence des fluides de subduction est claire présentent des enrichissements en Pb, As, Sb et Tl (Noll *et al.*, 1996; Jenner *et al.*, 2010; Jenner *et al.*, 2015). Cependant ni les magmas de Fatu Kapa ni ceux de RR ne présentent d'évidence pour une influence des fluides de subduction dans la composition du manteau source des magmas (Jenner *et al.*, 2012b). En revanche, ces magmas présentent une anomalie négative en Y par rapport à l'Ho et à l'Er sur un diagramme multi-élémentaire étendu (Sun & McDonough, 1989) qui n'est pas observée dans les magmas du NWLSC ou du bassin de Manus (Jenner *et al.*, 2012b). Y et Ho ont un comportement extrêmement similaire et sont difficiles à fractionner l'un de l'autre durant les

processus volcaniques (e.g. Blundy & Wood, 2003; Pack *et al.*, 2007). Ils peuvent cependant être fractionnés lors des processus d'altération hydrothermale à des températures comprises entre 100 et 400°C, du fait d'une différence de configuration électronique entre ces deux éléments (Bau, 1996). En notant que le socle de RR représente peut-être une portion du paléo-arc de Vitiaz, Jenner *et al.* (2012b) proposent que la teneur initiale élevée en As, Pb (et Tl) ainsi que le fractionnement entre Ho et Y dans ces laves peut s'expliquer par une assimilation variable de segments altérés hydrothermalement de ce socle. La zone de Fatu Kapa est également située à proximité du paléo-arc de Vitiaz et un processus similaire, c'est-à-dire l'influence légère d'une paleo-subduction, permet d'expliquer l'anomalie en As, Pb et Sb des laves primitives du groupe 1A de Fatu Kapa par rapport aux MORB.

4.3.4 Evolution de la composition en soufre et en métaux dans les magmas du groupe 1A

Evolution avant cristallisation de magnétite

A de faibles fugacités en oxygène, la solubilité du soufre dans les magmas est d'abord contrôlée par la proportion de FeO_{total} dans les magmas, comme l'indique l'équation (6) déterminée expérimentalement par O'Neill & Mavrogenes (2002).

$$C_S(\text{ppm}) = 0.0003(100 - C_{\text{FeOtotal}}) * \exp(0.21 * C_{\text{FeOtotal}}) \quad (6)$$

La teneur en soufre des magmas de Fatu Kapa suit celle du fer : la teneur augmente avant le fractionnement massif de titano-magnétite et diminue après (**Figure 4.2**). Ce résultat est en accord avec le comportement proposé par O'Neill & Mavrogenes (2002). L'excédent net de soufre par rapport à la teneur en FeO_{tot} est éliminé par la précipitation des sulfures.

De nombreux auteurs soulignent que les HCE sont de meilleurs traceurs de la saturation en S que le S lui-même (Jenner *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2015; Keith *et al.*, 2018). Dans les magmas du groupe 1A dont l'évolution est dominée par les processus de cristallisation fractionnée, les HCE (e.g. Cu, Au, Pd, Pt) sont compatibles dès les termes les plus mafiques, à partir de 6.5 pds.% MgO (**Figure 4.3**), ce qui témoigne de l'extraction d'une phase sulfurée dans laquelle ces éléments sont fractionnés, en accord avec la valeur de SCSS

estimée précédemment. Les MCE (e.g. In, Pb, Mo, Sb, Sn, As, Zn, Cd, Mn) présentent au contraire un comportement incompatible, témoignant du fait qu'ils sont peu ou pas fractionnés vers la phase sulfurée (**Figure 4.4**).

Avant cristallisation de magnétite, les rapports Cu/S et Ag/S des laves de Fatu Kapa diminuent lorsque la teneur en MgO diminue et le rapport Ag/Cu augmente (**figure 4.10**). La phase sulfurée qui fractionne piège les éléments chalcophiles de telle sorte que $D(\text{Cu}) > D(\text{Ag}) > D(\text{S})$, où D est le coefficient de partage de l'élément entre le liquide sulfuré et le liquide silicaté.

Les magmas mafiques du NWLSC, pour des teneurs comprises entre 8 et 6 pds.% MgO environ, sont sous-saturés en S (**Figure 4.3**, flèche 1 de la **Figure 4.11**). Afin de générer ces magmas initialement sous-saturés en S, anormaux en contexte réduit, Jenner *et al.* (2012b) proposent un processus qui implique que la SCSS d'un magma de composition et température constante est fonction inversement proportionnelle de la pression (Mavrogenes & O'Neill, 1999). Durant sa remontée adiabatique, un magma généré à forte pression et saturé en S peut ainsi devenir sous-saturé en S à faible pression. Il est impossible de déterminer avec certitude si des magmas plus mafiques du groupe 1A étaient sous-saturés en S, comme au NWLSC. Notons cependant que les teneurs en Cu et en Au mesurées dans les magmas de Fatu Kapa sont inférieures à celles mesurées au NWLSC à une teneur en MgO similaire, ce qui conforte l'idée d'un début de saturation à Fatu Kapa plus précoce qu'au NWLSC.

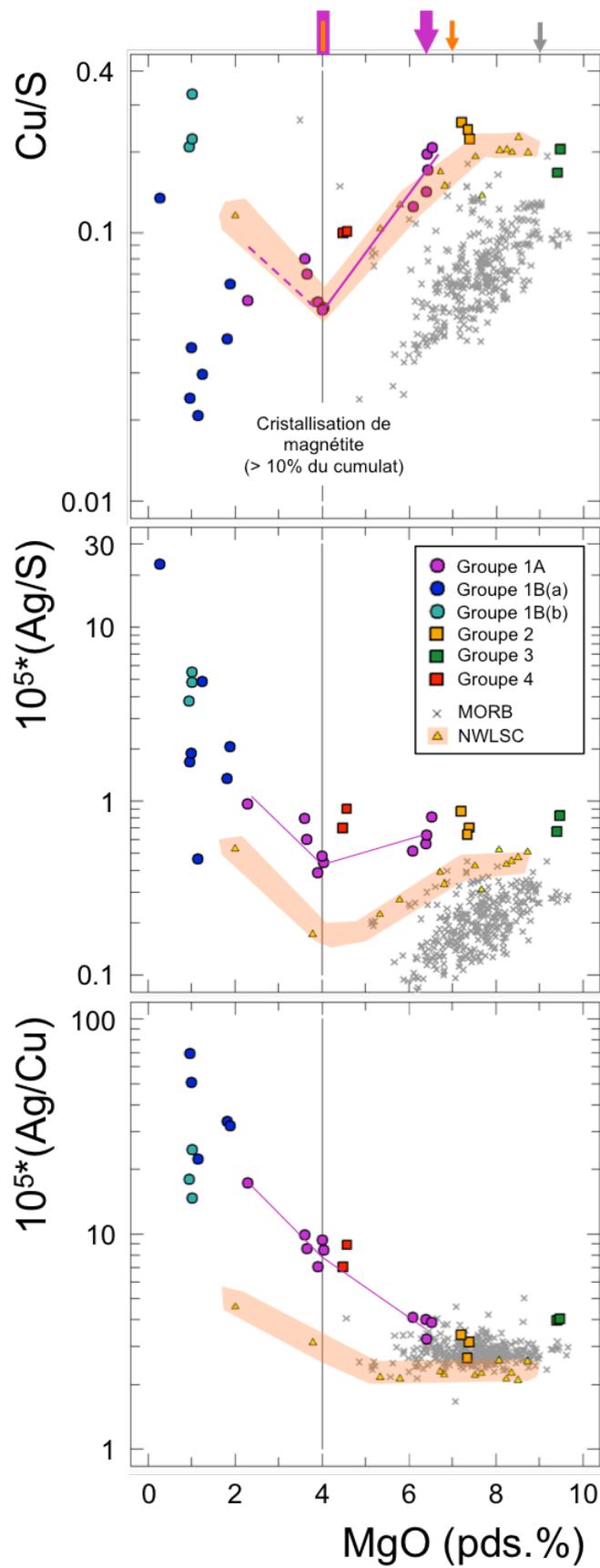


Figure 4.10 : Evolution des rapports Cu/S, Ag/S et Ag/Cu des laves de Fatu Kapa, des MORB et du NWLSC en fonction de leur teneur en MgO. Pour la légende des flèches et des barres, se référer à la Figure 4.3.

Evolution après cristallisation de magnétite

Une seule lave a pu être mesurée en *in-situ* dans les trachy-andésites du groupe 1A et deux en roche totale (i.e. pas de mesure du soufre) clairement après cristallisation de la titanomagnétite. La cristallisation de magnétite semble marquer un changement dans le comportement des éléments chalcophiles dans les magmas du groupe 1A : les teneurs en Cu diminuent plus doucement qu'avant la cristallisation de magnétite et l'Ag augmente légèrement. Le rapport Ag/S augmente et le rapport Ag/Cu augmente un peu plus fortement qu'avant la cristallisation de titanomagnétite (**Figure 4.10**). Le rapport Cu/S semble augmenter après cristallisation massive de titanomagnétite bien que le seul point mesuré dans les trachy-andésites du groupe 1A semble sous-estimé. Ces résultats permettent d'établir qu'après la cristallisation de magnétite, la phase sulfurée est modifiée avec pour conséquence $D(S) > D(Cu) > D(Ag)$.

A partir du moment où les magmas du NWLSC sont saturés en soufre ($MgO < 6$ pds.%), ils évoluent dans le champ des MORB dans un diagramme $S = f(FeO_{tot})$ (flèche 2 de la **Figure 4.11**), indiquant une SCSS de l'ordre de celle des MORB. Après la cristallisation de magnétite, les trois échantillons disponibles sont alignés selon un angle qui diverge de la tendance des MORB (flèche 3 de la **Figure 4.11**), indiquant une diminution de la SCSS dans ces laves par rapport aux MORB. A Fatu Kapa, les laves du groupe 1A sont trop dispersées sur un diagramme S-FeO pour identifier un angle entre la tendance avant cristallisation de magnétite et celle après cristallisation. Cependant, il n'y a pas de raison apparente pour que la diminution plus marquée de la fO_2 (**Figure 4.1**) après cristallisation de magnétite ne provoque pas non plus d'effet sur la SCSS, ce qui induirait un changement de nature la phase sulfurée exsolvée.

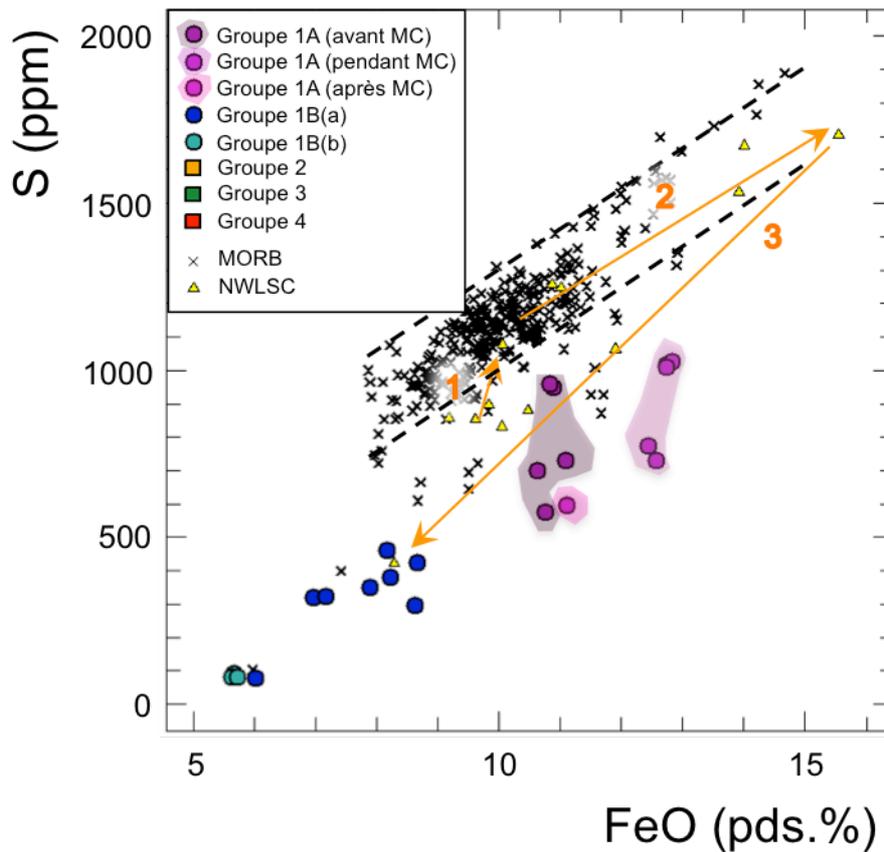


Figure 4.11 : Evolution de la teneur en soufre des laves de Fatu Kapa, des MORB (Jenner *et al.*, 2012a) et des laves du NWLSC (Jenner *et al.*, 2012b) en fonction de la teneur en FeO total. Les flèches oranges relient les échantillons du NWLSC selon leur teneur décroissante en MgO: la première flèche relie les échantillons sous-saturés en soufre, la seconde les échantillons saturés en soufre jusqu'à la cristallisation de magnétite, et la troisième flèche relie les échantillons après cristallisation de magnétite. Du fait d'une plus grande dispersion des points, il n'est pas possible d'établir aussi clairement l'évolution du soufre pour les laves du groupe 1A de Fatu Kapa qu'au NWLSC.

Hypothèses concernant la nature de la phase sulfurée

D'après ce qui a été montré dans les deux paragraphes précédents, la cristallisation massive de magnétite à 4 pds.% MgO pour les laves du groupe 1A est associée à une modification de la nature de la phase sulfurée qui fractionne.

Avant la cristallisation massive de magnétite, cette phase sulfurée présente une affinité avec les éléments chalcophiles présents dans le magma telle que $D(\text{Cu}) > D(\text{Ag}) > D(\text{S})$ (**Figure 4.12**), ce qui suggère une phase sulfurée riche en cuivre. Quelle est la nature de cette phase ? L'analyse des teneurs en éléments chalcophiles dans les sulfures a montré que les rapports Ag/Cu mesurés dans la chalcopyrite sont considérablement inférieurs à ceux mesurés dans la pyrrhotite, pour laquelle ce rapport est constant (Barnes *et al.*, 2008), ce qui fait de la

chalcopyrite un bon candidat. Cependant, certains auteurs ont montré à partir d'études expérimentales que dans le système Cu-Fe-S, les solutions solides intermédiaires de chalcopyrite ne sont pas stables au-dessus de 960°C, tandis que la bornite (formule idéale Cu_5FeS_4) est stable à des températures supérieures à 1100°C (Kullerud *et al.*, 1969; Ebel & Naldrett, 1997). Il n'est pas possible de trancher clairement sur la nature de cette phase sulfurée, probablement riche en cuivre au vu des informations disponibles dans ce Chapitre. Notons cependant qu'elle est différente de celle qui fractionne dans les MORB (Jenner *et al.*, 2012a) ainsi que de celle qui fractionne dans les magmas du NWLSC (Jenner *et al.*, 2012b) après saturation en soufre et avant saturation de la magnétite (**Figure 4.12**). Pour ces magmas (MORB et NWLSC), les auteurs ont montré que $D(\text{Cu}) = D(\text{Ag}) > D(\text{S})$, ce qui suppose qu'il s'agit de pyrrhotite qui a bien été identifiée dans les laves de type MORB (e.g. Patten *et al.*, 2012).

Après la cristallisation massive de magnétite, cette phase sulfurée présente une affinité pour les éléments chalcophiles présents dans le magma telle que $D(\text{S}) > D(\text{Cu}) > D(\text{Ag})$ (**Figure 4.12**). Ce comportement est identique à celui des magmas du NWLSC après cristallisation de magnétite. Quelle est la nature de cette phase ? Jenner *et al.* (2012b), en ne se basant que sur l'augmentation du rapport Cu/Ag et sur les études citées précédemment, propose que cette phase soit de la bornite. Ici aussi, il est difficile d'attribuer une nature exacte à la phase sulfurée à partir du seul comportement des éléments chalcophiles dans les laves. Notons que les auteurs n'évoquent pas le fait que $D(\text{S}) > D(\text{Cu})$, un argument qui semble en défaveur de la bornite puisqu'il s'agit d'une des espèces de sulfures qui séquestrent le plus le cuivre par rapport au soufre.

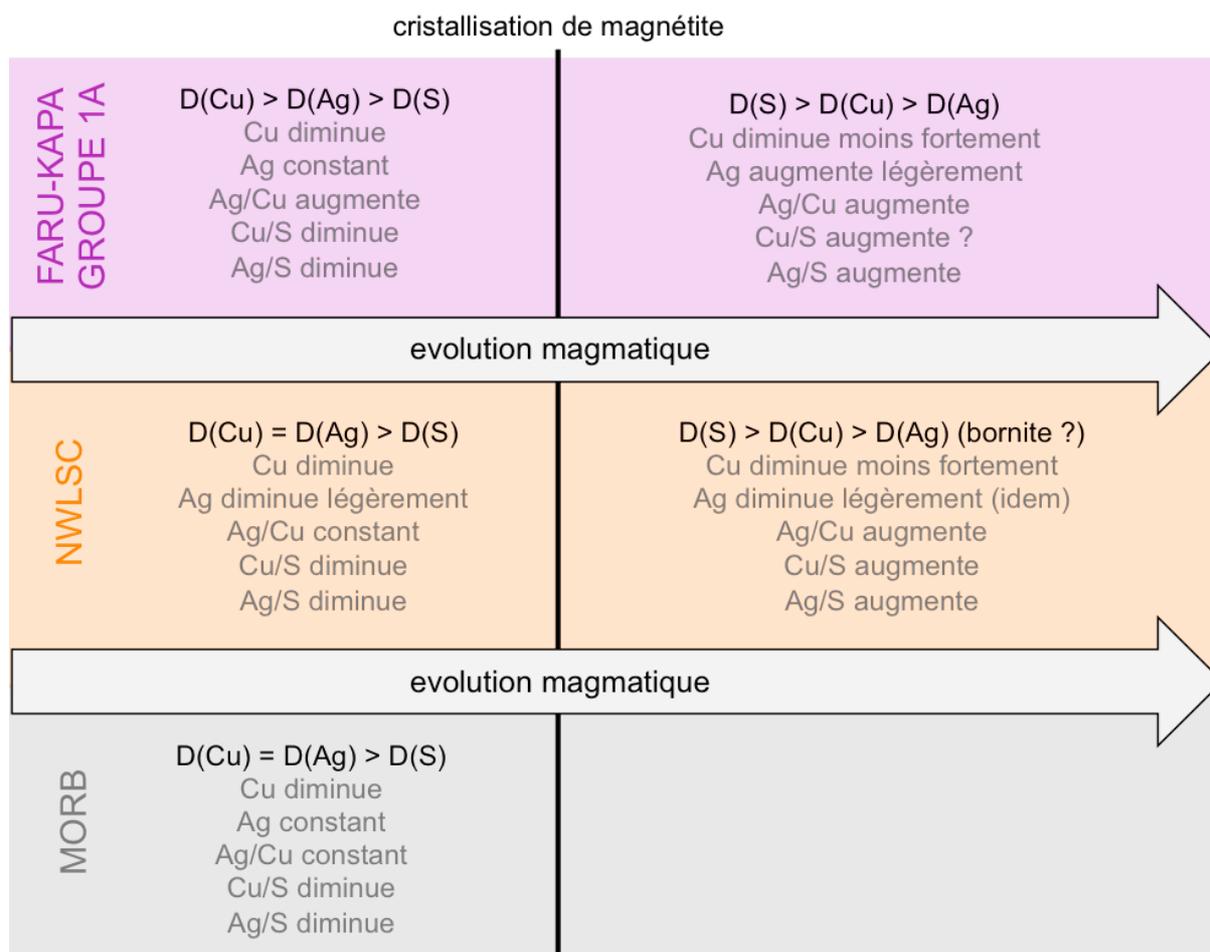


Figure 4.12 : Affinité relative pour la phase sulfurée du cuivre, de l'argent et du soufre présents dans les magmas du groupe 1A de Fatu Kapa (violet) et ceux du NWLSC (orange), avant et après cristallisation de magnétite, et comportement des mêmes éléments dans les MORB (gris). Le comportement relatif des éléments est indiqué en noir et les arguments qui le démontrent sont indiqués en gris foncé.

4.3.5 Influence des processus de fusion partielle et de mélange sur le comportement des éléments chalcophiles dans les laves du groupe 1B

D'après ce qui a été montré dans le Chapitre 3 à partir de leur composition en éléments majeurs et en éléments traces lithophiles, les magmas du groupe 1B(a) sont issus d'un mélange entre un magma trachy-andésitique du groupe 1A (FU3-DR08-01) et 20 à 47 % d'un magma obtenu par fusion partielle à plus de 20 % d'un encaissant dont la composition est égale à celle d'un magma trachy-basaltico-andésitique du groupe 1A (FU3-PL19-05). Les magmas du groupe 1B(b) sont générés par un mélange entre un magma trachy-basaltico-andésitique du groupe 1A (FU3-DR01-07) et 20 à 32 % d'un magma obtenu par fusion partielle à moins de 20 % d'un encaissant dont la composition est égale à celle d'un magma trachy-basaltico-andésitique du groupe 1A (FU3-DR15-02) (voir Chapitre 3, section 3.6.2).

La **Figure 4.13** présente l'évolution des teneurs en HCE (Cu) et en MCE (Mo, As, Sn, Sb et Pb) du groupe 1 en fonction du Th. Les demi-droites tracées pour les groupes 1B(a) et 1B(b) ont pour origine l'échantillon du groupe 1A défini comme pôle de mélange dans le Chapitre 3 (FU3-DR08-01 ou FU3-DR01-07) et sont tracées de façon qualitative pour être alignées au mieux avec les teneurs mesurées en *in-situ* dans les magmas des groupes 1B(a) et 1B(b). A l'exception de l'échantillon FU3-DR14-02, les teneurs en MCE des laves du groupe 1B sont bien alignées le long de ces droites. C'est également le cas du cuivre pour le groupe 1B(b), mais les valeurs en cuivre du groupe 1B(a) sont un peu plus dispersées autour de la droite tracée. Le pôle pur des magmas formés par fusion partielle présente pour les deux groupes 1B(a) et 1B(b) une teneur en HCE (Cu) plus faible et une teneur en MCE (Mo, As, Sn, Sb, Pb) plus élevée que les magmas du pôle pur situé dans le groupe 1A.

Les teneurs en soufre sont plus élevées dans le groupe 1B(a) (300-500 ppm, à part l'échantillon FU3-DR14-02) que dans le groupe 1B(b) (80 ppm). Comme indiqué au Chapitre précédent, et bien qu'il ne soit pas possible d'en être quantitativement certain, les laves du groupe 1B(b) sont peut-être plus superficielles que celles du groupe 1B(a). Le soufre contenu dans les magmas du groupe 1B(b) sont donc plus susceptibles d'être dégazés, ce qui permet d'expliquer les différences de teneurs en soufre observées entre les deux groupes. Les laves du groupe 1B(b) présentent des rapports Cu/S supérieurs d'un facteur 10 environ à ceux du groupe 1B(a). Comme la teneur en cuivre est basse et varie peu entre les deux groupes, leur différence de rapport Cu/S est due à leur différence de teneur en soufre. Nous pouvons supposer que cette différence du rapport Cu/S entre les deux groupes peut avoir une influence sur la composition des sulfures magmatiques de telle sorte qu'ils soient plus riches en cuivre pour les magmas du groupe 1B(b) par rapport à ceux du groupe 1B(a).

Les teneurs en Ag mesurées dans les laves du groupe 1B(a) sont plus dispersées que pour les autres éléments chalcophiles et ne sont pas alignés pas sur une droite. Trois échantillons présentent des teneurs particulièrement élevées, comprises entre 150 et 180 ppb. Ce comportement rappelle celui du Cl (voir Figure 3.7 du Chapitre 3, section 3.5.2). Ce comportement a été attribué à de l'altération hydrothermale subie par l'encaissant avant qu'il ne fonde et ne se mélange avec les magmas du groupe 1A. Ce processus peut également expliquer les enrichissements élevés en Ag de certains magmas et la dispersion de cet élément dans les magmas du groupe 1B(a).

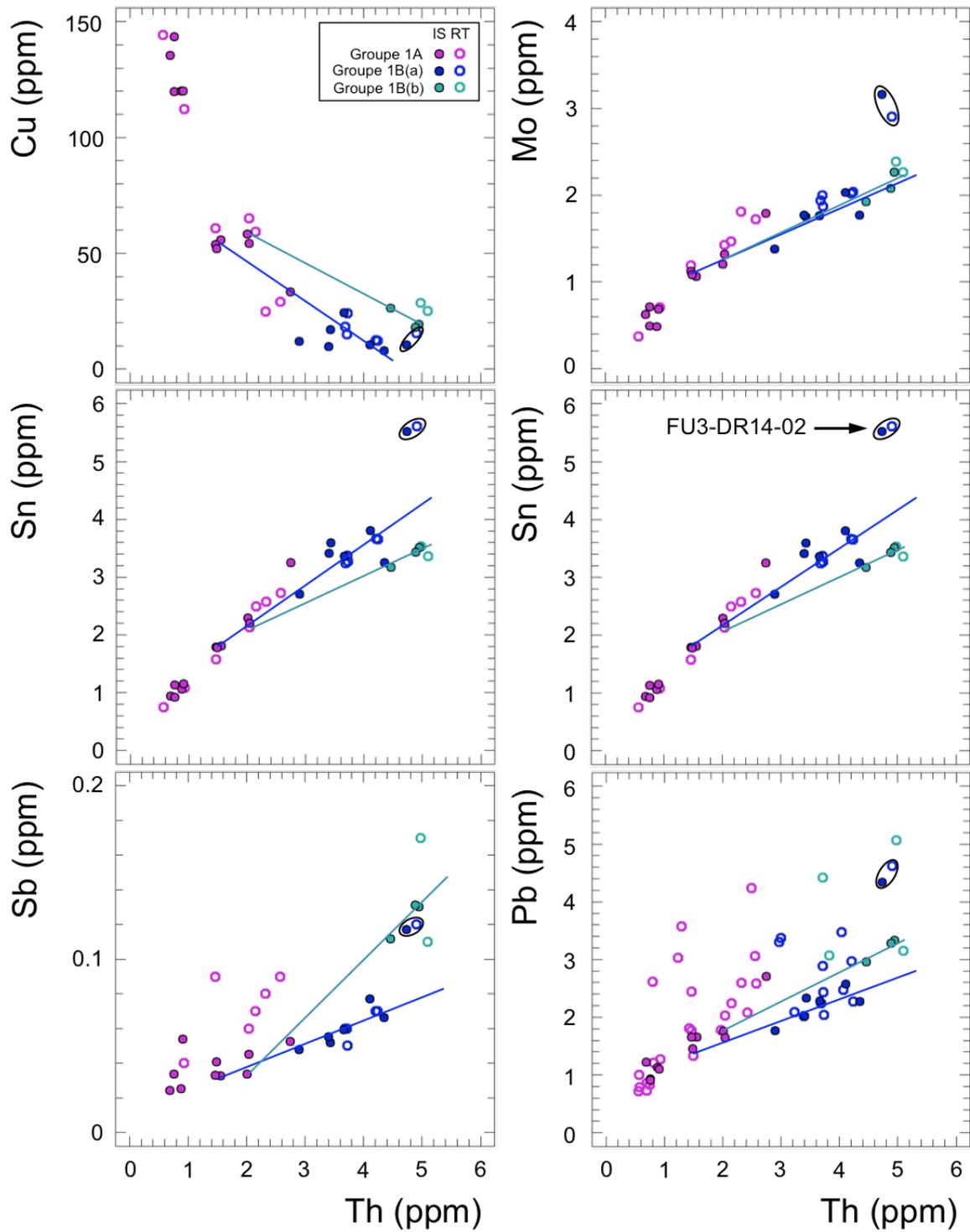


Figure 4.13 : Evolution du Cu, du Mo, du Sn et de l'Ag en fonction de la teneur en Th des magmas du groupe 1A. Les lignes représentent les droites de mélange qui relient le mieux les points des laves des groupes 1B(a) (bleu foncé) et 1B(b) (bleu clair) aux laves du groupe 1A qui sont les pôles du mélange, comme déterminé dans le Chapitre 3, section 3.6.2.

4.3.6 Potentiel métallogénique des laves de Fatu Kapa

Les magmas hydratés de type IAV ou BABB peuvent être associés à des minéralisations hydrothermales enrichies en Cu, Au et Ag, mais cet enrichissement n'est pas systématique (Seedorff *et al.*, 2005; Sillitoe, 2010). Dans ces systèmes hydratés, les métaux sont principalement transmis aux minéralisations par le biais de fluides magmatiques. Ces fluides sont supposés enrichis en éléments chalcophiles lorsque le magma dont ils sont extraits est lui-même enrichi en éléments chalcophiles. La controverse de ces quinze dernières années autour du rôle de la source magmatique dans l'enrichissement des minéralisations associées s'est ainsi cristallisé autour de la manière d'enrichir un magma en HCE au moment de l'exsolution des fluides magmatiques. Certains auteurs ont proposé que des magmas hydratés initialement enrichis en éléments chalcophiles pouvaient générer des magmas enrichis au moment de l'exsolution d'éléments volatils (e.g. Mungall, 2002; Tan *et al.*, 2012) tandis que d'autres ont au contraire proposé que l'enrichissement en éléments chalcophiles pouvait s'acquérir par différenciation magmatique, du fait des conditions plus oxydées dues à la présence de fluides issus de la subduction dans les magmas initiaux (Candela & Holland, 1986; Hedenquist & Lowenstern, 1994; Richard, 2003; Jenner *et al.*, 2010; Wilkinson, 2013; Richard *et al.*, 2015). Des deux extrémités de la controverse, les auteurs supposent implicitement qu'un magma pauvre en éléments chalcophile lors de l'exsolution des éléments volatils génère des fluides appauvris en éléments chalcophiles. Ainsi selon cette grille de lecture, pour qu'un magma soit fertile en métaux rares pour les minéralisations associées, la condition est que le moment d'exsolution des éléments volatils précède le moment de saturation en soufre (**Figure 4.14**). Alternativement, on peut supposer que les cumulats formés par les sulfures magmatiques qui coulent en base de chambre puissent être remobilisés (e.g. Fontboté *et al.*, 2017), mais ce n'est pas le processus dominant en contexte hydraté (Seedorff *et al.*, 2005; Sillitoe, 2010).

Les magmas de type MORB ou les magmas situés en contexte géodynamique d'arrière-arc qui ne subissent pas l'influence des fluides de subduction sont associés à des gisements de type "seafloor massive sulfide" - SMS qui ne sont généralement pas enrichis en éléments chalcophiles (Cu, Au, Ag). Dans un système de type SMS, la source des métaux est avant tout le lessivage de la croûte océanique.

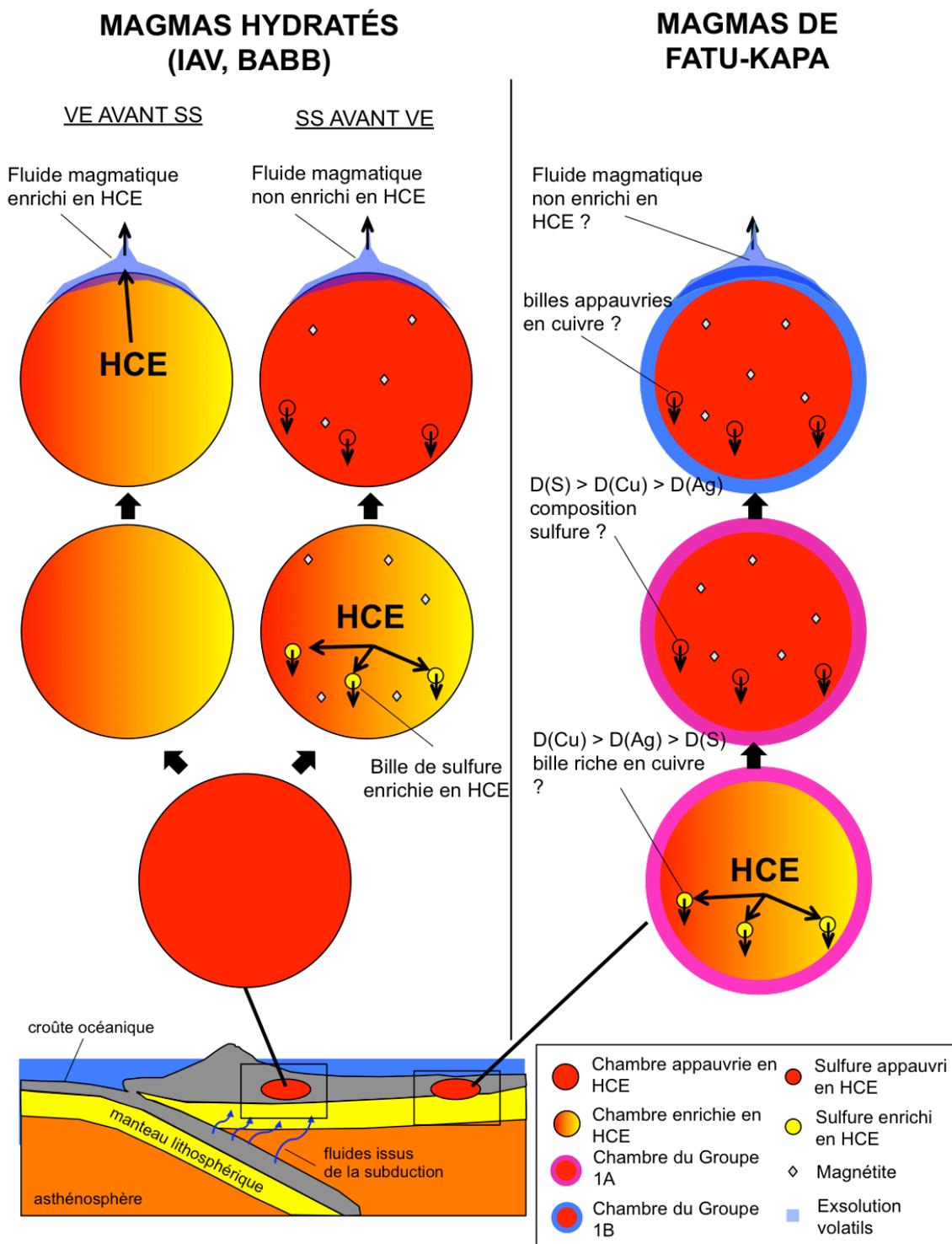


Figure 4.14 : Schéma bilan de l'évolution comparée d'une chambre magmatique typique d'IAV ou de BABB (gauche) et des chambres magmatiques du groupe 1 de Fatu Kapa (droite). Les magmas de type IAV ne sont pas initialement enrichis en éléments chalcophiles par rapport aux MORB mais s'enrichissent en cours de différenciation à cause des conditions oxydées. Lorsqu'ils sont suffisamment enrichis, deux cas de figure sont envisageables d'après le modèle métallogénique actuel (e.g. Fontboté *et al.*, 2017) : (1) l'exsolution de volatiles du magma a lieu avant sa saturation en soufre, il reste suffisamment d'HCE disponibles dans le magma pour que ces éléments soient transférés quantitativement vers le fluide hydrothermal, et donc in fine vers les minéralisations; (2) l'exsolution de volatiles du magma a lieu après sa saturation en soufre et dans ce cas les HCE qui ont majoritairement fractionné vers les sulfures qui coulent en fond de chambre sortent du système métallogénique, et le fluide magmatique est appauvri en HCE.

Les magmas de Fatu Kapa présentent trois différences majeures par rapport aux MORB. D'abord, la teneur initiale en Cu et Au des magmas de Fatu Kapa est beaucoup plus élevée que celle des MORB. En supposant pour ces deux métaux des teneurs initiales proches de celles des magmas du NWLSC (voir partie 2.5 de ce Chapitre), les magmas de Fatu Kapa présentent un enrichissement en Cu supérieur à celui des MORB d'un facteur 2 environ. Seconde différence, la nature de la phase sulfurée pourrait être différente de celle des MORB. En effet, pour ces derniers, l'absence de fractionnement entre le Cu et l'Ag ainsi que les observations pétrologiques conduisent de nombreux auteurs à proposer que la phase sulfurée est de composition pyrrhotitique, certains auteurs allant jusqu'à conclure à partir de ce résultat que la phase sulfurée est à l'état liquide (Jenner *et al.*, 2010; Jenner *et al.*, 2012a). Seule une étude détaillée de ces phases sulfurées permet de trancher avec certitude sur la nature de cette phase. C'est l'objet du Chapitre 5. Enfin, les magmas du groupe 1A sont différenciés jusqu'aux trachy-dacites, alors que dans la majorité des cas les MORB ont une composition mafique due à la réalimentation continue des chambres magmatiques, exception faite des dacites situées à la terminaison des dorsales (Wanless *et al.*, 2010).

A Fatu Kapa, la saturation en S est précoce et le caractère initialement anhydre des magmas (Chapitre 3) suppose que l'exsolution des éléments volatiles est tardive. Ainsi, en appliquant le modèle métallogénique valable pour les minéralisations sulfurées d'arc et d'arrière-arc (gisements de type porphyre/épithermaux), aucune des trois différences par rapport aux MORB énoncées ci-dessus ne permet de supposer que les magmas de Fatu Kapa sont fertiles pour les minéralisations sulfurées associées. Pourtant, les minéralisations sulfurées du secteur de Fatu Kapa présentent des enrichissements en Cu, Au et Ag équivalents à ceux observés pour les minéralisations du bassin de Manus (bassin sous influence d'une subduction) (Fouquet *et al.*, *in prep.*).

La seule possibilité qu'il nous reste à ce stade de raisonnement pour déclarer que les magmas sont fertiles est d'imaginer que les sulfures, d'une manière ou d'une autre, sont connectés aux fluides hydrothermaux de sub-surface. Par exemple, Mungall *et al.* (2015) démontrent expérimentalement que les sulfures et les bulles constituées des éléments volatiles (i.e. fluide magmatique) peuvent s'assembler et former un ensemble moins dense que le magma. Il en résulte une flottation de l'ensemble {sulfure ; bulle} qui peut amener les sulfures plus proches de la surface, où ils peuvent être mobilisés par les fluides hydrothermaux, mais ce phénomène n'a à notre connaissance pas été observé pour des sulfures dans un magma

d'origine naturelle. Cependant, même si ce phénomène était observé dans les magmas de Fatu Kapa, ces sulfures devraient être enrichis en HCE pour expliquer l'enrichissement des minéralisations en ces éléments par rapport aux MORB. En effet, si les sulfures riches en H₂O du groupe 1B (jusqu'à plus de 4 pds.% pour les laves les plus évoluées) sont susceptibles de subir une exsolution des éléments volatiles, les teneurs en cuivre des laves sont très faibles (<30 ppm). D'autres paramètres qui influencent la teneur en HCE des sulfures, autres qu'uniquement la teneur des HCE dans les magmas, doivent donc être imaginés. Par exemple, le rapport entre les éléments chalcophiles dans le magma (e.g. le rapport Cu/S différent d'un facteur 10 entre les magmas des groupes 1B(a) et 1B(b)) peut peut-être jouer un rôle important. Le manque de connaissance sur le sujet est dû au manque d'études pétrographiques de ces billes, et de leur évolution. Nous proposons de réaliser ce type d'étude dans le Chapitre 5 afin de vérifier les hypothèses proposées ici.

Une alternative à ce qui vient d'être énoncé est que les processus secondaires jouent un rôle plus important que les processus magmatiques primaires dans l'enrichissement en Cu, Au et Ag des minéralisations (e.g. Bodnar *et al.*, 2014).

4.4 SYNTHÈSE

L'étude de la composition en éléments chalcophiles des laves de Fatu Kapa permet de conclure des points suivants :

- Les magmas de Fatu Kapa ont des valeurs initiales de fO_2 proches de $-4 \Delta FMQ$, ce qui témoigne d'un état d'oxydo-réduction du manteau source plus proche de celui des MORB que de celui des IAV ou des BABB, en accord avec l'absence de fluides issus de la subduction dans le manteau source. En conséquence, les ions sulfures prédominent sur les ions sulfates, induisant la saturation en soufre précoce (dès 6.5 pds.% MgO au moins) des magmas du groupe 1A. La fO_2 des magmas du groupe 1A reste à peu près constante jusqu'à la cristallisation massive de magnétite à 4 pds.% MgO où la fO_2 diminue jusqu'à $-5 \Delta FMQ$ dans les trachy-andésites.
- Pour les magmas du groupe 1A, les teneurs en éléments fortement chalcophiles (Cu, Au, Pd, Ag) diminuent dès 6.5 pds.% MgO, témoignant du fractionnement de ces éléments dans la phase sulfurée tandis que les éléments modérément chalcophiles (As, Mo, In, Sn, Sb, Pb) présentent un comportement incompatible. La phase sulfurée fractionne le Cu de l'Ag dans les magmas de Fatu Kapa avant la cristallisation de magnétite. Elle est donc différente de la phase sulfurée des MORB pour lesquels le rapport Cu/Ag mesuré dans les verres est constant et différente de celle du NWLSC avant cristallisation de magnétite.
- Les teneurs en éléments chalcophiles (Cu, As, Mo, In, Sn, Sb, Pb) des magmas du groupe 1B(a) sont alignées dans un diagramme teneur de l'élément chalcophile en fonction de la teneur en Th, ce qui confirme l'origine par mélange proposée pour ces magmas dans le Chapitre 3. L'Ag a un comportement différent des autres éléments chalcophiles puisque les teneurs en Ag du groupe 1B(a) ne sont pas alignées. Certaines valeurs sont particulièrement élevées, jusqu'à 180 ppm, et témoignent de l'altération hydrothermale subie par l'encaissant.
- Les magmas du groupe 1A et du groupe 2 présentent une teneur initiale en Cu, Au et Ag supérieure à celle des MORB, ce qui est également observé dans d'autres magmas du nord-ouest du bassin de Lau (NWLSC, fossé de Rochambeau). Cet enrichissement

peut s'expliquer par des processus de fusion partielle prenant place à des profondeurs plus importantes que celles des MORB (*i.e.* à des taux de fusion partielle moins élevés). Les magmas du groupe 1A présentent une teneur initiale en As, Sb et Pb supérieure à celle des MORB. Ces anomalies peuvent être attribuées à l'assimilation de portions hydrothermalement altérées du paléo-arc de Vitiaz, en accord avec un rapport initial de Ho/Y des laves différent de 1. Les magmas du fossé de Rochambeau, qui présentent des caractéristiques similaires pour ces éléments, sont également situés à proximité du paléo-arc de Vitiaz.

- Les magmas de Fatu Kapa sont associés à des dépôts minéralisés enrichis en métaux rares, ce qui entre en contradiction avec le modèle métallogénique en vigueur pour les magmas des bassins d'arrière-arc. En effet, la saturation tardive en soufre de certains magmas de type BABB et IAV permet (1) de multiplier d'un facteur 2 environ la teneur en éléments fortement chalcophiles par rapport à leur teneur initiale et (2) de laisser suffisamment de métaux disponibles pour la phase fluide. A Fatu Kapa, les magmas initiaux ont des teneurs en Cu, Au et Ag supérieures à celles des MORB d'un facteur 2 également et la saturation en éléments volatils est moins probable que pour des laves hydratées d'IAV ou de BABB. Pour expliquer l'enrichissement en métaux rares observé dans les minéralisations de Fatu Kapa, il faut donc trouver un processus qui permette aux sulfures magmatiques de ne pas être éliminés du système métallogénique, ce qui est l'objet du Chapitre 5.

**CHAPITRE 5 - ETUDE DE LA TEXTURE ET
DE LA COMPOSITION DES SULFURES
MAGMATIQUES**

5.1 INTRODUCTION

Les billes de sulfure magmatique qui incorporent les éléments chalcophiles, plus denses que le magma, coulent en fond de chambre. Cela a conduit une grande partie de la communauté scientifique à supposer qu'une saturation précoce en soufre génère des magmas très appauvris en métaux fortement chalcophiles et donc relativement stériles pour les minéralisations hydrothermales en subsurface et sur le plancher océanique (Jenner *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2015; Fontboté *et al.*, 2016) ("modèle 2" du paragraphe 1.4.2). D'autres auteurs proposent des modèles alternatifs qui présentent une vision plus complexe qu'une simple concurrence entre phase vapeur (fluide magmatique) et phase sulfurée pour le fractionnement des métaux (e.g. Sun *et al.*, 2004; Sun *et al.*, 2015; Mungall *et al.*, 2015) ("modèles alternatifs" du paragraphe 1.4.2). Cette controverse autour de la nature et du comportement de la phase sulfurée vient pour partie du manque d'études pétrologiques de ces sulfures magmatiques dans un contexte différent de celui des MORB des dorsales océaniques (e.g. Mathez, 1976; Patten *et al.*, 2012). A Fatu-Kapa, la saturation en soufre est précoce dans les magmas (Chapitre 4) mais les minéralisations sulfurées sont pourtant enrichies en zinc, cuivre et en certains métaux rares (e.g. Au et Ag) (Chapitre 1), ce qui entre en contradiction avec le modèle 2. La description et l'analyse des phases sulfurées magmatiques proposées dans ce Chapitre 5 visent à lever ce paradoxe.

Le groupe 1 a été identifié parmi les laves de Fatu-Kapa sur des critères géochimiques (Chapitre 3) et subdivisé en groupe 1A (évolution sous cristallisation fractionnée et assimilation/cristallisation fractionnée) et groupe 1B (évolution par mélange). Les roches les moins évoluées (groupe 1A) ne présentent pas de différence significative entre les teneurs en éléments chalcophiles mesurées par méthode roche totale et celles mesurées par méthode *in-situ* (Chapitre 2). Ceci est en accord avec le processus d'accumulation en fond de chambre des sulfures magmatiques, qui ne sont pas présents dans la poudre de roche totale mesurée (Chapitre 4). Ainsi, les processus pétrochimiques dans les magmas du groupe 1A ne semblent *a priori* pas différents du modèle métallogénique n°2, et donc peu favorables à l'enrichissement des minéralisations en métaux rares (i.e. saturation précoce en métaux). Cependant, l'étude de ces sulfures reste intéressante car peu d'analyses existent sur les différences entre ces sulfures de MORB d'arrière-arc mature et ceux des MORB de dorsales. Par exemple, Jenner *et al.* (2012b) proposent pour les magmas du centre d'accrétion d'arrière-arc mature NWLSC que la phase sulfurée extraite après cristallisation de magnétite est solide,

par opposition à la nature liquide avant. Cette interprétation n'est basée que sur les teneurs des laves en éléments lithophiles et chalcophiles, ce qui montre le manque actuel d'études des sulfures magmatiques de laves de ces contextes d'arrière-arc mature.

Les roches les plus évoluées du groupe 1 (groupe 1B), de texture vitreuse, présentent des différences significatives entre les teneurs en éléments chalcophiles mesurées par méthode roche totale et celles mesurées par méthode *in-situ* (Chapitre 2). Cela implique que des phases sulfurées, riches en éléments fortement chalcophiles, ont été mesurées de façon non négligeable dans les poudres de roche totale, alors qu'elles ne sont bien sûr pas mesurées par analyse *in-situ* sur les verres. Comme les laves sont extraites de la partie supérieure des chambres magmatiques, ce résultat semble aller *a priori* à l'encontre d'un processus de concentration des billes en fond de chambre. Ce résultat basé sur des critères géochimiques demande à être confirmé par l'étude *in-situ* de cette phase sulfurée.

Afin d'analyser ultérieurement les éléments en trace dans les sulfures au LA-ICPMS, les lames sont plus épaisses (100 μm) que celles utilisées pour l'analyse des silicates (30 μm). Cette épaisseur permet également de faire apparaître le volume en trois dimensions des vacuoles lorsque le plan de coupe passe loin du centre de la sphère qu'ils forment. Onze échantillons ont été analysés, dans lesquels deux-cent-soixante-douze sulfures ont été identifiés, parmi lesquels cent-soixante-sept ont été analysés à la microsonde électronique.

5.2 RESULTATS

5.2.1 Texture et composition des phases sulfurées d'un cumulat dans le groupe 2

Seize sulfures ont été identifiés dans un cumulat de 3 x 2 cm identifié dans une lave du groupe 2 (échantillon FU3-DR03-03).

Le cumulat est composé de plagioclases et d'olivines plurimillimétriques, de sulfures et d'oxydes. Les sulfures ont une forme en majorité anguleuse (**Figures 5.1a**). Cependant, le contour des sulfures peut être à certains endroits plus arrondi (**Figure 5.1b**). Cela témoigne de leur cristallisation à partir d'un liquide sulfuré. Cette phase sulfurée liquide épouse en effet les contours des silicates qui composent l'enclave, ce qui explique que la forme anguleuse domine sur la forme arrondie. La taille des sulfures est variable selon l'espace disponible entre les silicates, de quelques dizaines à plusieurs centaines de micromètres.

De manière générale, ces sulfures sont relativement altérés. En effet, de nombreux sulfures ont une porosité élevée. Les pores ne sont pas parfaitement sphériques et certains sont connectés (e.g. **Figure 5.1.a** par rapport à **Figure 5.1.b** et **Figure 5.1.c**).

Les sulfures présentent des intercroissances de phases riches en fer et de phases riches en cuivre, qui correspondent respectivement aux MSS ("monosulfide solid solution") et aux ISS ("intermediate solid solution"). Ces phases précipitent à partir du liquide sulfuré après refroidissement. Les MSS ont une composition qui tend vers celle de la pyrrhotite (**Figure 5.2**). Les ISS ont des teneurs en cuivre comprises entre 18.7 et 33.4 pds.% et forment un mélange continu entre un pôle chalcopyrite et un pôle cubanite.

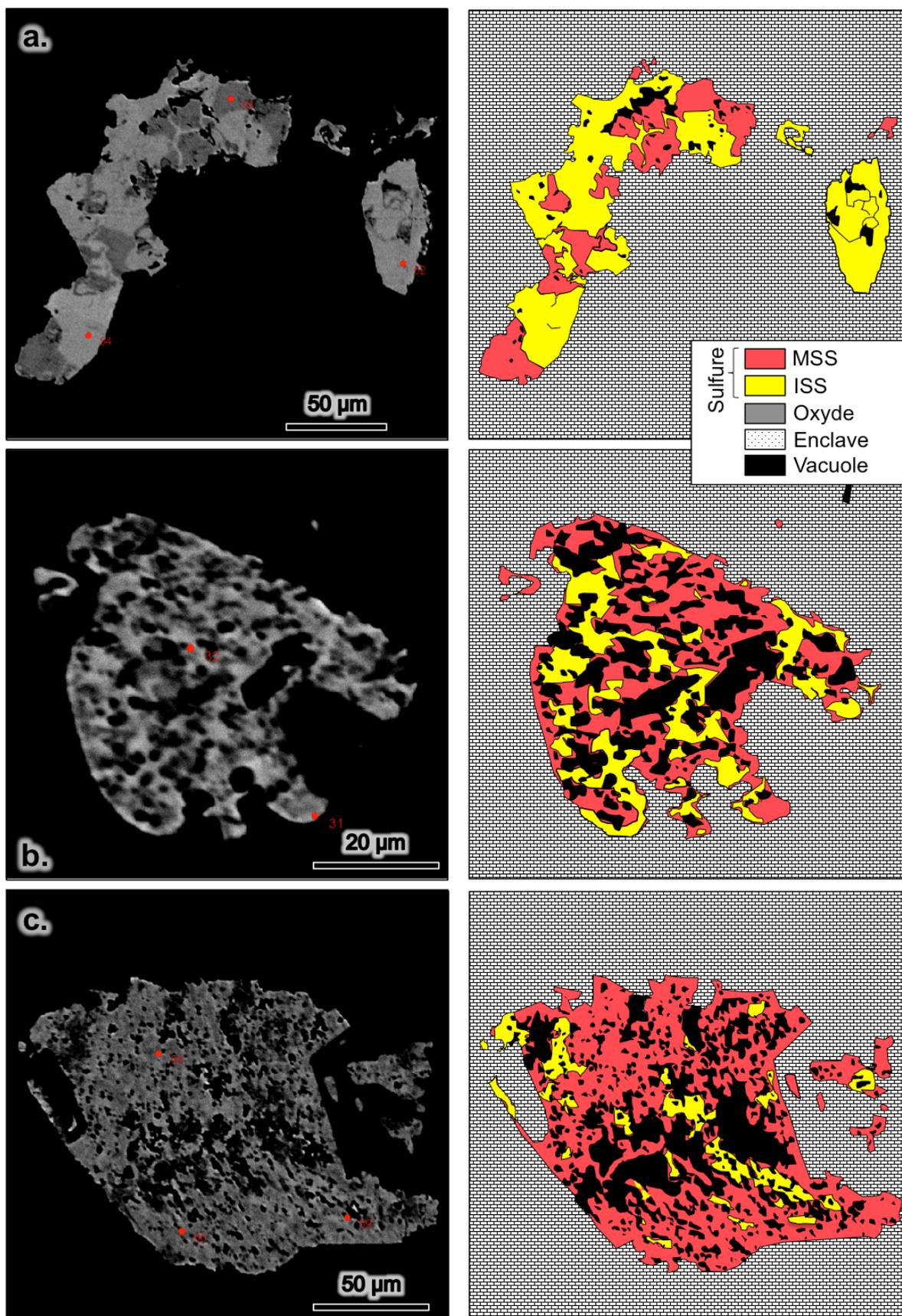


Figure 5.1 : Microphotographies (à gauche) réalisées à la microsonde électronique de sulfures situés dans un cumulat de minéraux silicatés d'une lave du groupe 2 (échantillon FU3-DR03-03), et schémas interprétatifs correspondants (à droite). Les compositions des différentes phases sont analysées au MEB, et les plus représentatives d'entre-elles sont analysées à la microsonde.

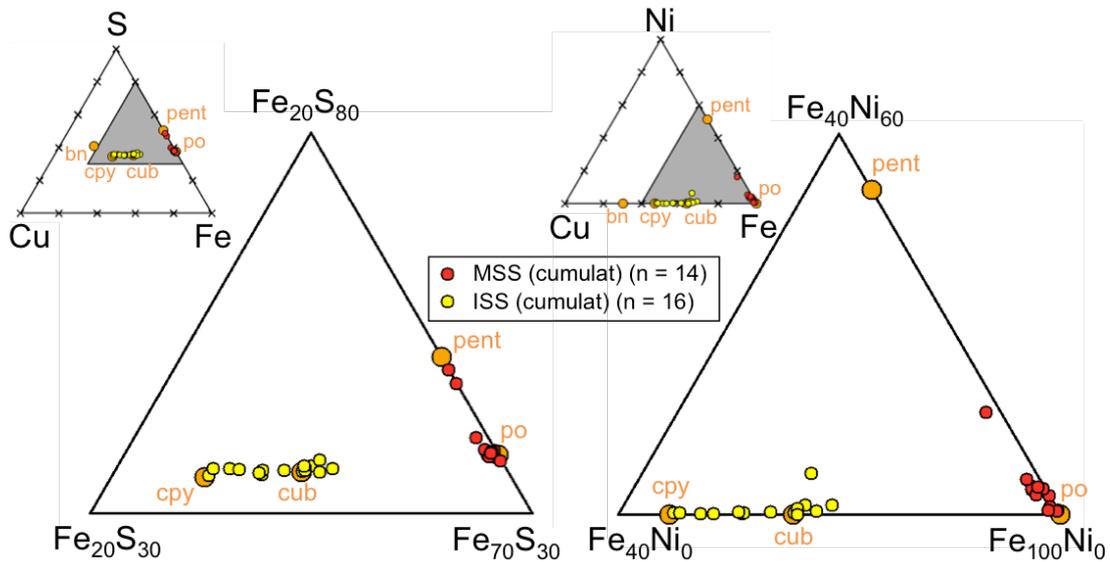


Figure 5.2 : Composition des sulfures identifiés dans le cumulat de minéraux silicatés d'une lave du groupe 2 (échantillon FU3-DR03-03) dans des diagrammes Fe-S-Cu et Fe-Ni-Cu où les teneurs sont exprimées en fraction massique. Les points oranges correspondent à la composition stœchiométrique du sulfure indiqué. po : pyrrhotite ($\text{Fe}_{0.9}\text{S}$) ; pent : pentlandite ($[\text{Fe},\text{Ni}]_9\text{S}_8$) ; cub : cubanite (CuFe_2S_3) ; cpy : chalcopyrite (CuFeS_2) ; bn : bornite (Cu_5FeS_4).

5.2.2 Texture et composition des phases sulfurées du groupe 1A

Avant la cristallisation massive de magnétite

Cinq sulfures ont été identifiés dans une lave mafique du groupe 1A (échantillon FU3-DR03-06; teneur en MgO égale à 6.5 pds.% et teneur en SiO_2 égale à 49.4 pds.% à la microsonde électronique). Cette lave correspond à un magma dans lequel la magnétite n'a pas encore cristallisé massivement.

Tous les sulfures sont situés dans le liquide silicaté. Un de ces sulfures a une forme ellipsoïdale (**Figure 5.3.a**) qui témoigne de la nature liquide de la phase sulfurée avant sa cristallisation. Il s'enroule sur lui-même à partir d'un oxyde de fer de dimension inférieure à 10 μm . Ce sulfure est de texture massive et présente des linéaments perpendiculaires à la longueur qui témoignent de leur étirement. Il présente également des linéaments parallèles à la longueur qui peuvent s'expliquer par la dilatation du sulfure durant sa cristallisation lors de son refroidissement. Quatre sulfures sont sous forme d'imprégnation dans le liquide silicaté, de texture massive (**Figure 5.3.b**, **Figure 5.3.c**). Elles ont une taille qui varie de quelques micromètres jusqu'à une vingtaine de micromètres de dimension. Ces imprégnations

remplissent partiellement (**Figure 5.3.c**) ou entièrement (**Figure 5.3.b**) les porosités existantes.

La bille de sulfure étirée a une composition de pyrrhotite (**Figure 5.3.a, Figure 5.4**). Les imprégnations sont majoritairement des MSS (pyrrhotite) mais des ISS peuvent apparaître dans les extrémités (**Figure 5.3.b, Figure 5.3.c, Figure 5.4**). Un seul ISS a été mesuré à la microsonde électronique et sa composition (teneur en cuivre de 15.5 pds.%) le rapproche de la cubanite sans l'atteindre. Cependant plusieurs mesures obtenues au MEB, bien que non qualitatives, donnent pour cette phase une teneur en cuivre égale à 20 pds.%. Cela suggère qu'il s'agit bien de cubanite et que la phase mesurée à la microsonde est mélangée avec une phase de type MSS.

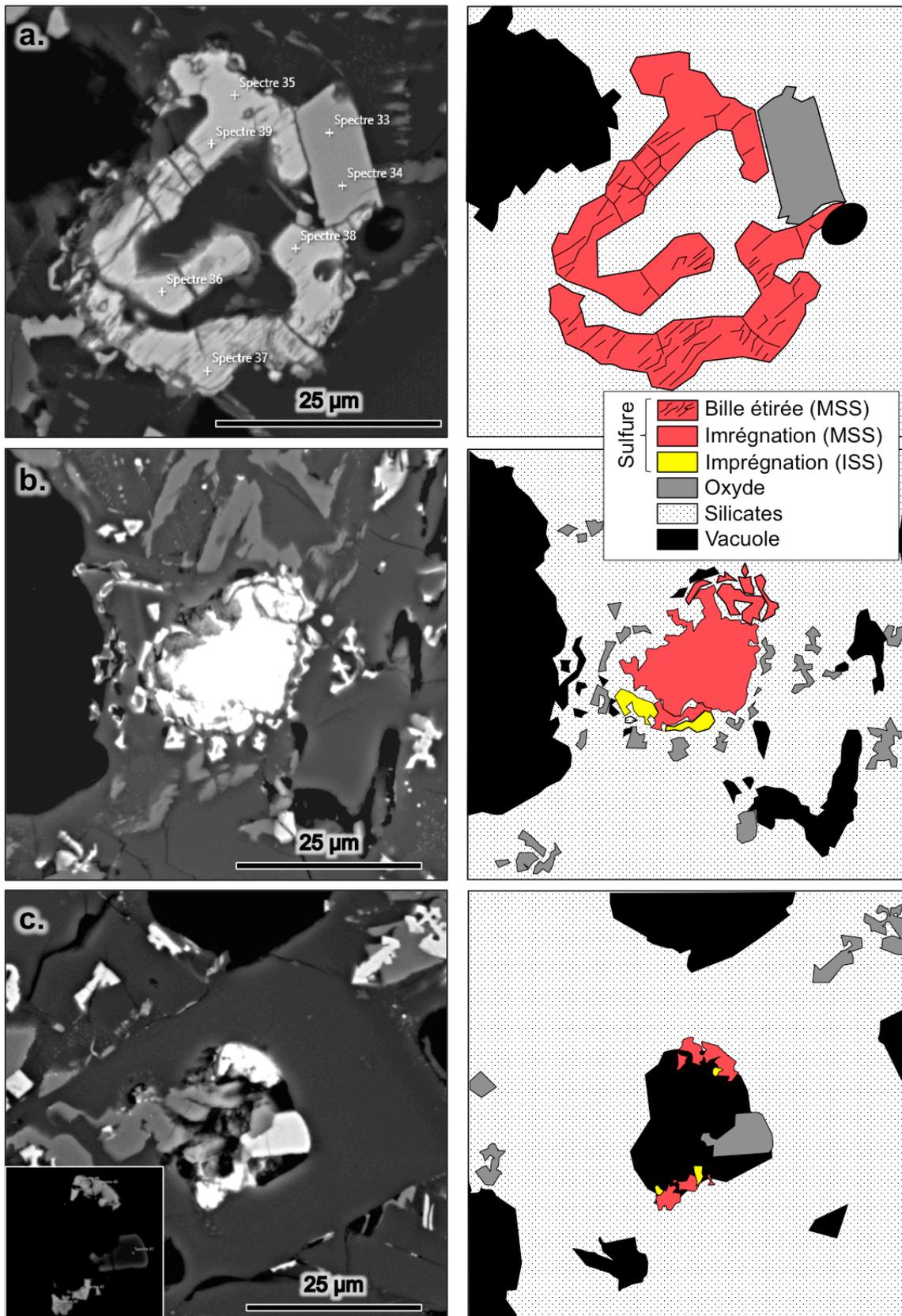


Figure 5.3 : Microphotographies (à gauche) réalisées au MEB de sulfures d'une lave mafique du groupe 1A, avant cristallisation massive de magnétite (échantillon FU3-DR03-06), et schémas interprétatifs correspondants (à droite). **a.** Bille de sulfure ellipsoïdale déformée. **b.** Imprégnation de sulfure dans une vacuole entièrement remplie, avec une accumulation de cuivre en bordure; **c.** description similaire à b. dans une vacuole partiellement remplie.

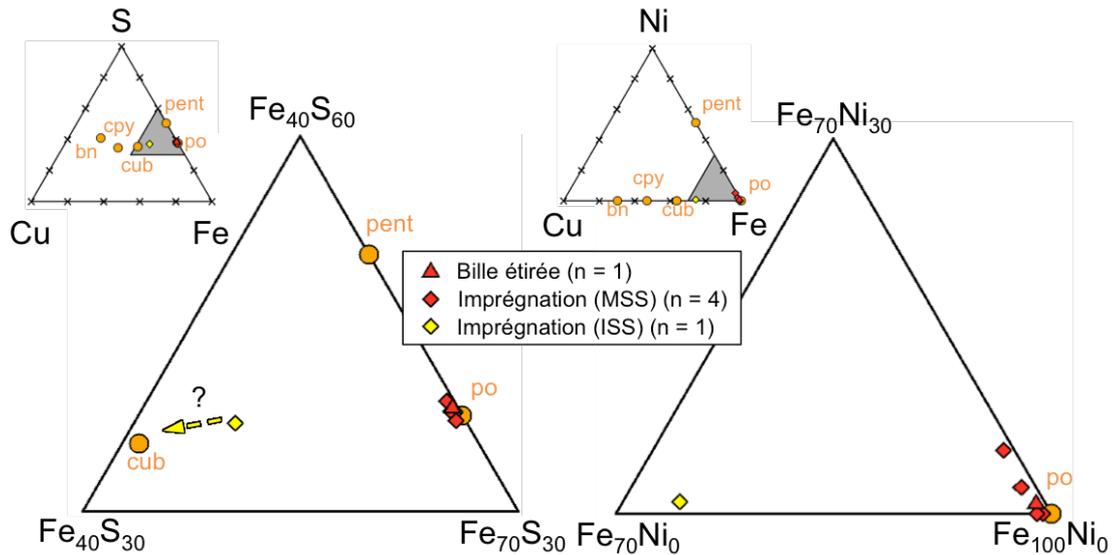


Figure 5.4 : Composition des sulfures dans une laves du groupe 1A avant cristallisation de magnétite (échantillon FU3-DR03-06) dans les systèmes Fe-S-Cu et Fe-Ni-Cu exprimés en fraction massique. La flèche pointillée jaune indique la composition réelle possible de l'ISS mesuré dans l'imprégnation (voir le texte pour plus de détail). Les points orange correspondent à la composition stœchiométrique du sulfure indiqué. po : pyrrhotite ($\text{Fe}_{0,9}\text{S}$) ; pent : pentlandite ($[\text{Fe},\text{Ni}]_9\text{S}_8$) ; cub : cubanite (CuFe_2S_3) ; cpy : chalcopyrite (CuFeS_2) ; bn : bornite (Cu_5FeS_4).

Pendant la cristallisation massive de magnétite

Quarante-quatre sulfures ont été identifiés au MEB pour le groupe 1A durant la cristallisation massive de magnétite sur deux laves (échantillons FU3-DR01-08 et FU3-DR01-10, $\text{MgO}_{\text{in-situ, roche totale}} \approx 4 \text{ pds.}\%$).

Trente-huit de ces sulfures ont une forme sphérique (qualifiés dans la suite du texte de "bille") (**Figure 5.5, Figure 5.6**). Ces billes sont situées dans le liquide silicaté et présentent un diamètre variable de quelques micromètres à 65 micromètres (**Figure 5.7**). Deux types de bille ont été identifiés : des billes de petite taille à texture MSS homogène (type 1) (**Figure 5.5**), et des billes de taille intermédiaire dont la texture est plus grossière (type 2) (**Figure 5.6**). Ces deux types peuvent cohabiter dans un même échantillon.

(1) Les billes qui appartiennent au type 1 ont un diamètre inférieur à $20 \mu\text{m}$ de diamètre (**Figure 5.5, Figure 5.7**). Certaines d'entre-elles sont associées à des oxydes de fer (e.g. **Figure 5.5.a**). Pour un échantillon (FU3-DR01-08, de texture microlithique), les billes se prolongent le long d'un plan indépendant des figures cristallines identifiées dans cet échantillon et présentent une texture massive le long de ce plan (**Figure 5.5.b**). Ces figures

témoignent d'un éclatement de la bille à l'état liquide au gré des variations de contrainte dues au mouvement du magma (e.g. Robertson *et al.*, 2015). Ces billes présentent généralement une texture homogène, massive, de type MSS (pyrrhotite, **Figure 5.8**), sur l'ensemble du volume. Rarement, des texture de type ISS peuvent se développer (**Figure 5.5.c**). Ces billes ont une porosité assez élevée, d'environ 10 à 15 % du volume. Les pores sont la plupart du temps de forme sphérique, isolés et d'assez petite taille, de diamètre généralement inférieur à 1 μm .

(2) Les billes qui appartiennent au type 2 sont plus rares (4 sulfures identifiés). Les billes sont de grande taille, jusqu'à 60-65 μm de diamètre (**Figure 5.6**, **Figure 5.7**). Elles présentent une texture hétérogène par rapport aux billes de type 1. Les billes sont ainsi majoritairement composées de sulfures de type MSS (pyrrhotite). Cependant, les microphotographies montrent deux teintes pour cette phase MSS qui supposent des hétérogénéités chimiques. Comme elles ont été identifiées tardivement, nous n'avons pas étudié cette différence plus en détail et prévoyons de réaliser une cartographie chimique de ces sulfures. Des oxydes de fer sont situés soit au cœur des billes avec des plages de quelques micromètres (**Figure 5.6.a**, **Figure 5.6.c**), soit à l'extérieur selon une texture zonée d'épaisseur variable de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres selon les billes (**Figure 5.6.a**, **Figure 5.6.b**, **Figure 5.6.c**, **Figure 5.6.d**). Bien qu'ils n'aient pas été directement analysés à la microsonde électronique, l'absence de signal pour le titane sur ces oxydes au MEB suppose que cet élément ne fait pas, ou très peu, partie de leur composition. Cela indique que ces oxydes cristallisent à partir du liquide sulfuré et non du magma silicaté (Patten *et al.*, 2012).

Rarement, les billes de sulfure peuvent être associées à une porosité ou à une vacuole (**Figure 5.5.a**, **Figure 5.5.b**, **Figure 5.5.c**). Ce cas de figure concerne un peu moins de 10 % des billes identifiées (**Figure 5.9**).

Quatre sulfures sous forme d'imprégnation dans le liquide silicaté ont également été identifiés dans ces échantillons. Ces imprégnations ont une taille comprise entre 5 et 10 μm de diamètre (**Figure 5.7**) et ont une texture massive de type MSS (pyrrhotite, **Figure 5.8**).

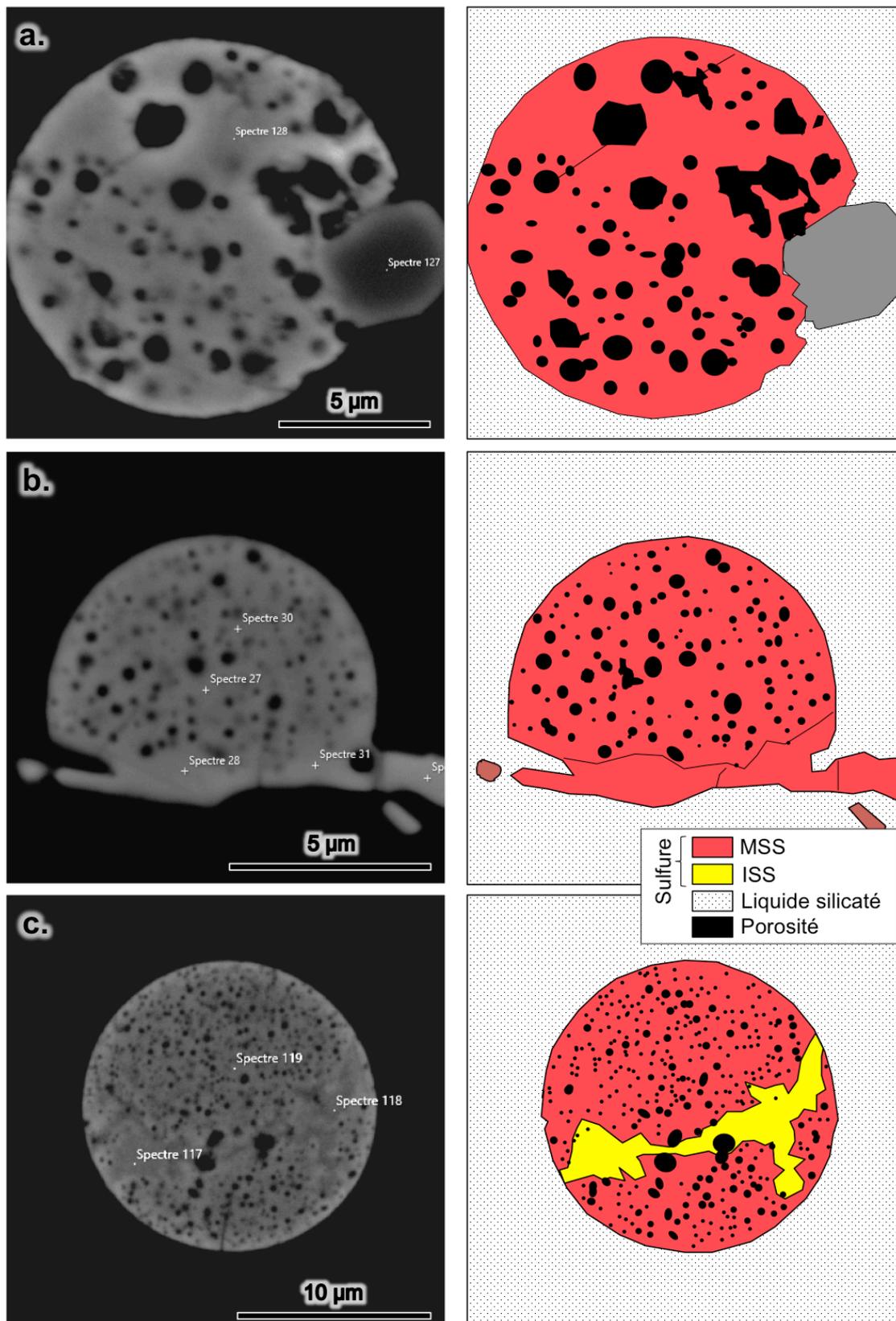


Figure 5.5 : Microphotographies (à gauche) réalisées au MEB de sulfures dans deux laves intermédiaires du groupe 1A, au moment de la cristallisation massive de magnétite (échantillons FU3-DR01-08 et FU3-DR01-10, MgO \approx 4 pds.%), et schémas interprétatifs correspondants (à droite). **a.** Bille de sulfure de type MSS poreuse associée à de la magnétite (échantillon FU3-DR01-10). **b.** Bille de sulfure de type MSS poreuse associée à des sulfures interstitiels (échantillon FU3-DR01-08). **c.** Bille de sulfure poreuse de type MSS ceinturée d'ISS (échantillon FU3-DR01-10).

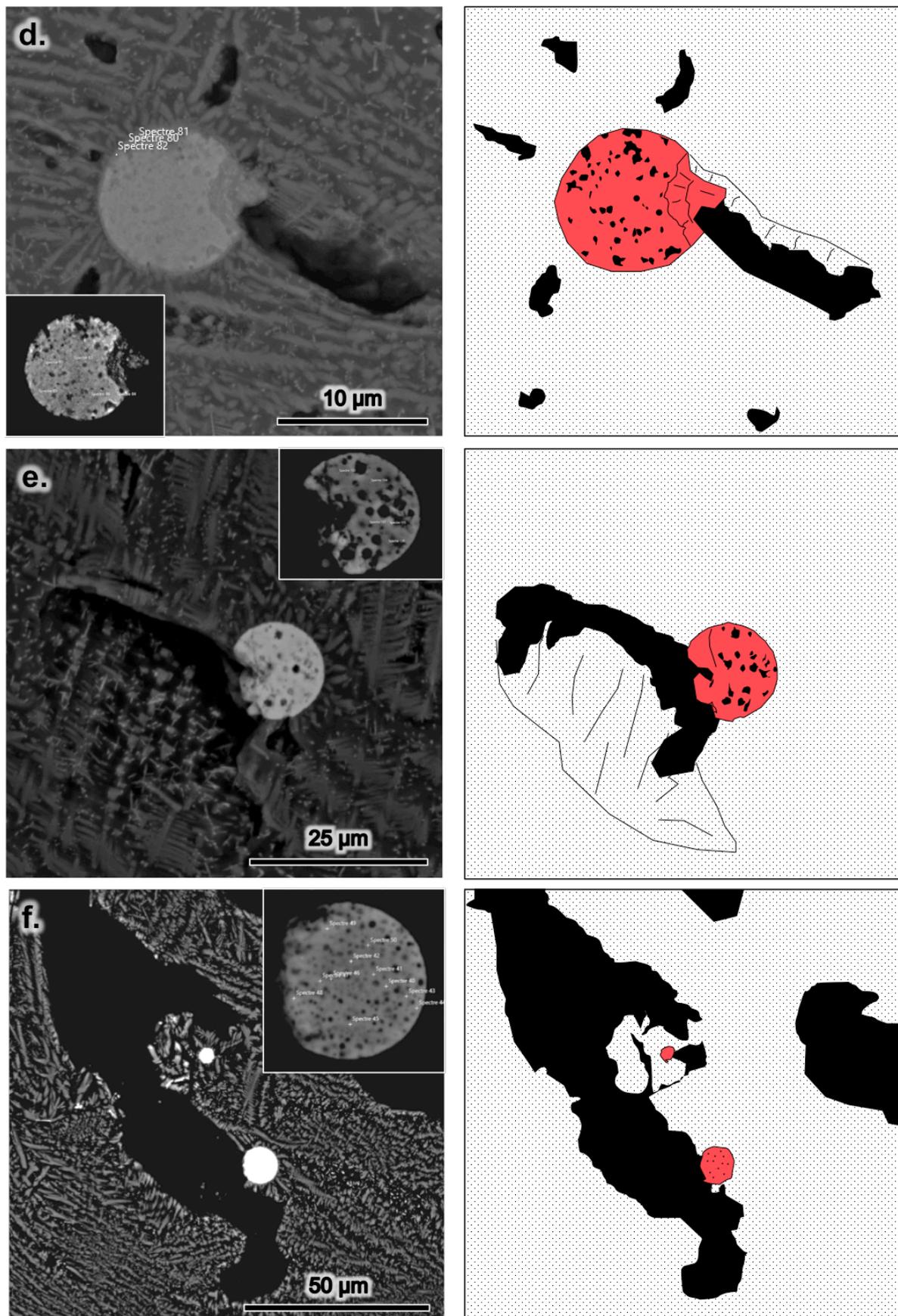


Figure 5.5 : Suite. **d.** Bille de sulfure de composition pyrrhotitique en lien avec une porosité (échantillon FU3-DR01-10). **e.** Même légende qu'en d. **f.** Une bille de sulfure pyrrhotitique connectée à une grande vacuole.

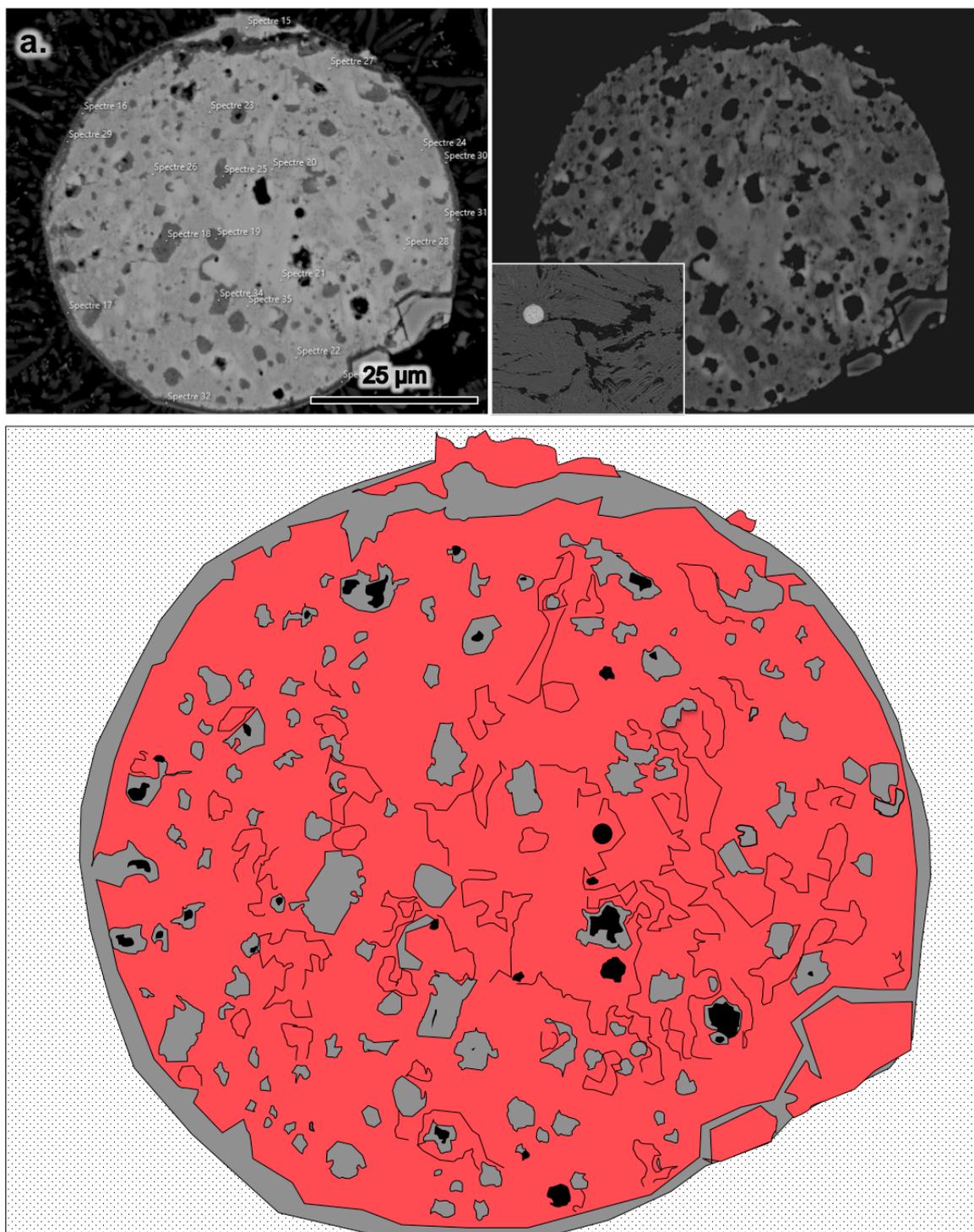


Figure 5.6 : Microphotographies (MEB) des gros sulfures altérés des laves du groupe 1A au moment de la cristallisation massive de magnétite (échantillons FU3-DR01-08 et FU3-DR01-10, MgO \approx 4 pds.%), et schémas interprétatifs correspondants. Ces sulfures présentent une texture plus grossière que celle des petits sulfures présentés en **Figure 5.5**, qui appartiennent pourtant aux mêmes échantillons. **a.** Bille de sulfure de grande taille de texture grossière et zonée (60-65 μ m de diamètre) (échantillon FU3-DR01-10). Des exsolutions d'oxydes de fer pauvres en titane apparaissent au cœur du sulfure (texture grossière), ainsi que sur le pourtour du sulfure (texture zonée). Deux teintes apparaissent pour la phase sulfurée, mais aucune différence de composition n'a été identifiée (mesure MEB uniquement). Aucune de ces deux phases sulfurées ne contient de cuivre à des teneurs suffisantes pour être mesurées au MEB. Suite de la figure à la page suivante.

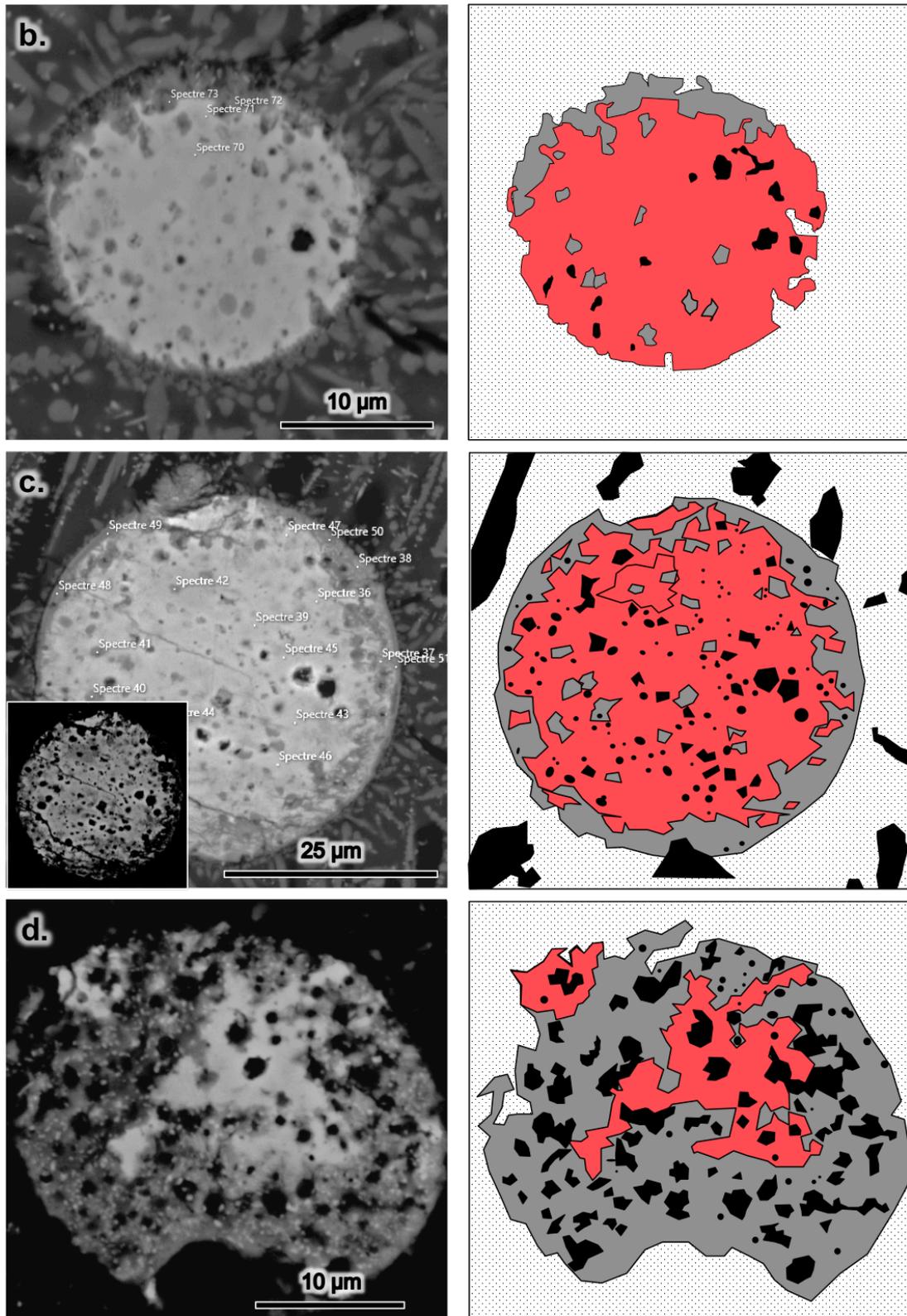


Figure 5.6 : Suite. **b.** Bille de grande taille présentant une texture d'exsolution zonée composée d'oxydes de fer (échantillon FU3-DR01-10). **c.** Bille de sulfure idem que b., on identifie en plus des oxydes au coeur (échantillon FU3-DR01-10). **d.** Bille de sulfure presque entièrement composée d'exsolution zonée d'oxyde de fer (échantillon FU3-DR01-10).

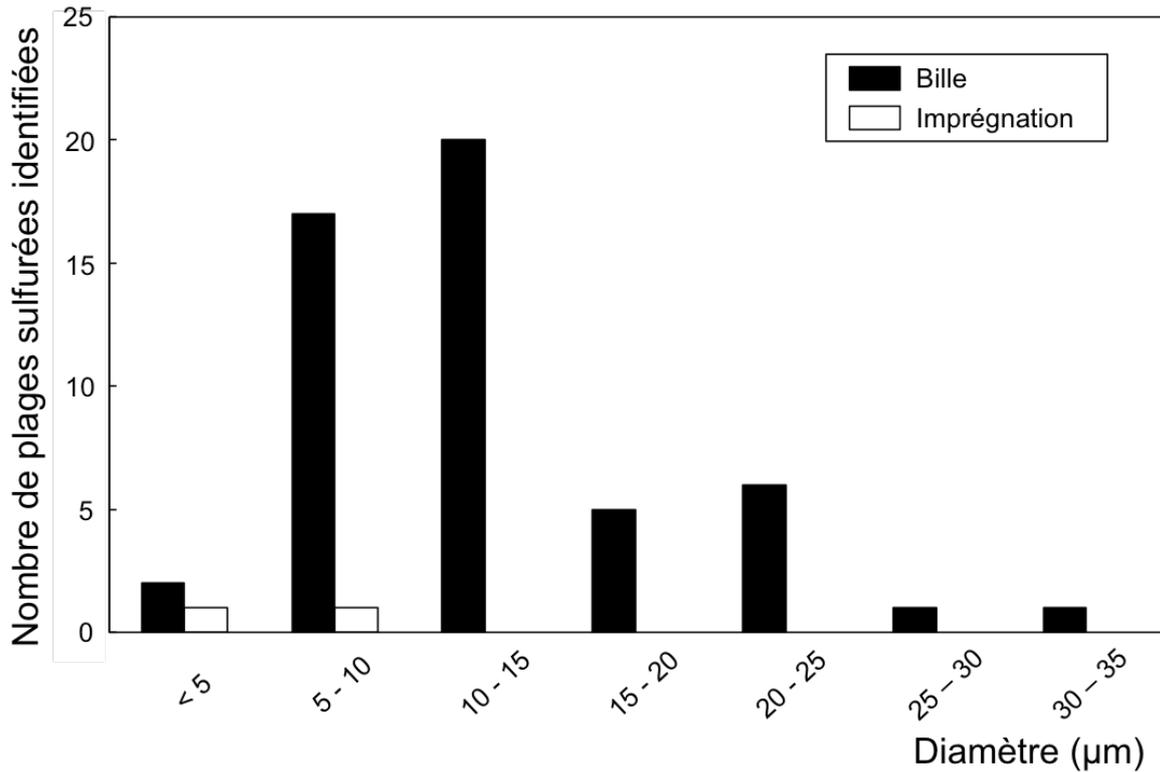


Figure 5.7 : Histogramme du diamètre des plages sulfurées identifiées dans les laves du groupe 1A (billes et imprégnations) pendant la cristallisation de magnétite (échantillons FU3-DR01-08 et FU3-DR01-10; MgO \approx 4 pds.%).

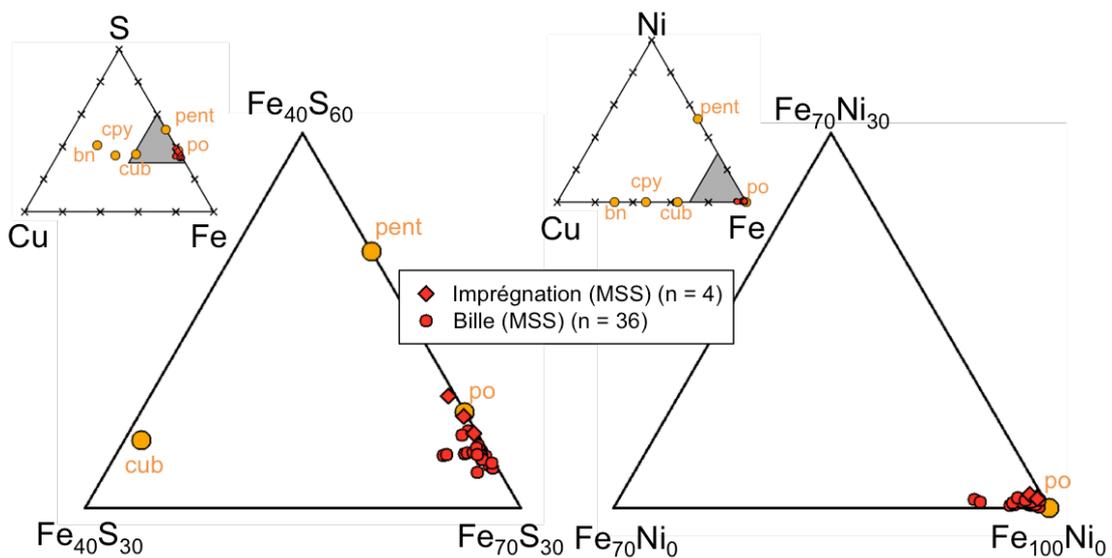


Figure 5.8 : Composition des sulfures dans les laves du groupe 1A avant cristallisation de magnétite (échantillons FU3-DR01-08 et FU3-DR01-10) dans les systèmes Fe-S-Cu et Fe-Ni-Cu exprimés en fraction massique. Les points orange correspondent à la composition stœchiométrique du sulfure indiqué. po: pyrrhotite ($\text{Fe}_{0,9}\text{S}$) ; pent : pentlandite ($[\text{Fe},\text{Ni}]_9\text{S}_8$) ; cub : cubanite (CuFe_2S_3) ; cpy : chalcopyrite (CuFeS_2) ; bn : bornite (Cu_5FeS_4).

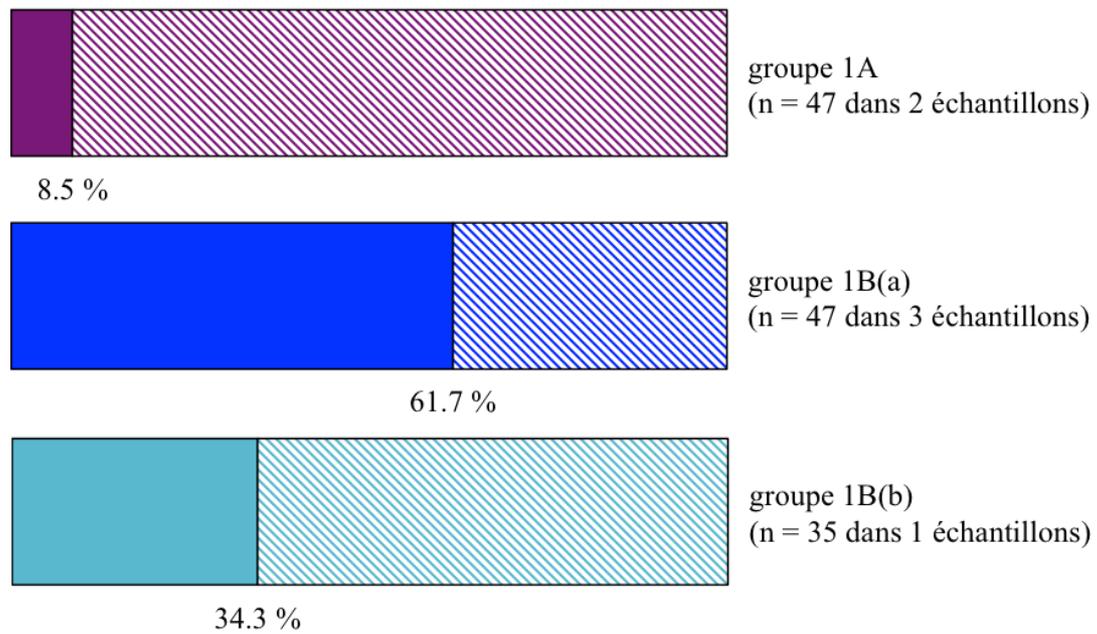


Figure 5.9 : Part en % des billes de sulfure identifiées dans les groupes 1A, 1B(a) et 1B(b) qui sont liées à une vacuole. "n" est le nombre de billes de sulfures identifiés sur l'ensemble des échantillons d'un groupe.

Après la cristallisation massive de magnétite

Une lave a été analysée dans les andésites du groupe 1A afin de contraindre la texture et la composition des sulfures bien après la cristallisation massive de magnétite (échantillon FU3-PL19-05). Cependant, aucun sulfure n'a été identifié lors de la cartographie de la lame au MEB.

5.2.3 Texture et composition des phases sulfurées des laves du groupe 1B

Billes de sulfure liquide dans les laves du groupe 1B(a)

Cinquante-huit sulfures ont été identifiés au MEB pour le groupe 1B(a) sur quatre échantillons (FU2-DR27-02, FU2-DR27-05, FU3-DR03-05 et FU3-DR06-01). Cinquante-deux de ces sulfures ont une forme sphérique (qualifiés dans la suite du texte de "bille") (**Figure 5.10.b**, **Figure 5.10.c**). La majorité des billes ont une taille inférieure à 15 μm de diamètre (**Figure 5.10**, **Figure 5.11**). Les billes de sulfure sont associées à la paroi des vacuoles pour plus de 60 % des plages identifiées (**Figure 9**, **Figure 5.10.b**, **Figure 5.10.c**). Elles présentent généralement une porosité de l'ordre de 15 à 20 % du volume. Les pores sont infra-micrométriques, sphériques et isolés dans les parties de la bille les plus éloignées de la vacuole mais peuvent être connectés s'ils sont proches d'elle. Certaines billes sont totalement ou partiellement évidées (**Figure 5.10.c**). Un plaquage secondaire de sulfure, de forme anguleuse, sépare la vacuole des sulfures évidés (**Figure 5.10.c**). Quatre des sulfures identifiés dans ce groupe ont la forme de billes allongées (**Figure 5.10.a**). Leur texture est massive, avec des "foliations" secondaires perpendiculaires à l'axe d'allongement. Enfin, deux sulfures ont été identifiés sous forme d'imprégnation, de texture massive, de taille inférieure à 10 μm .

Trente-quatre de ces sulfures ont été analysés à la microsonde électronique (**Figure 5.12**). Les billes de sulfure sont majoritairement des MSS (pyrrhotite). Certaines d'entre elles peuvent présenter des exsolutions d'ISS (e.g. **Figure 5.10.b**) bien que ce soit plutôt rare. Les billes de sulfure allongées sont un peu plus enrichies en Ni que les billes simples, mais restent très proche du pôle pyrrhotitique. Au MEB, l'analyse du revêtement anguleux des billes évidées (**Figure 5.10.c**) ne montre pas d'enrichissement en Cu, bien que certaines zones (non analysées) apparaissent plus claires en BSE et sont probablement enrichies en Cu.

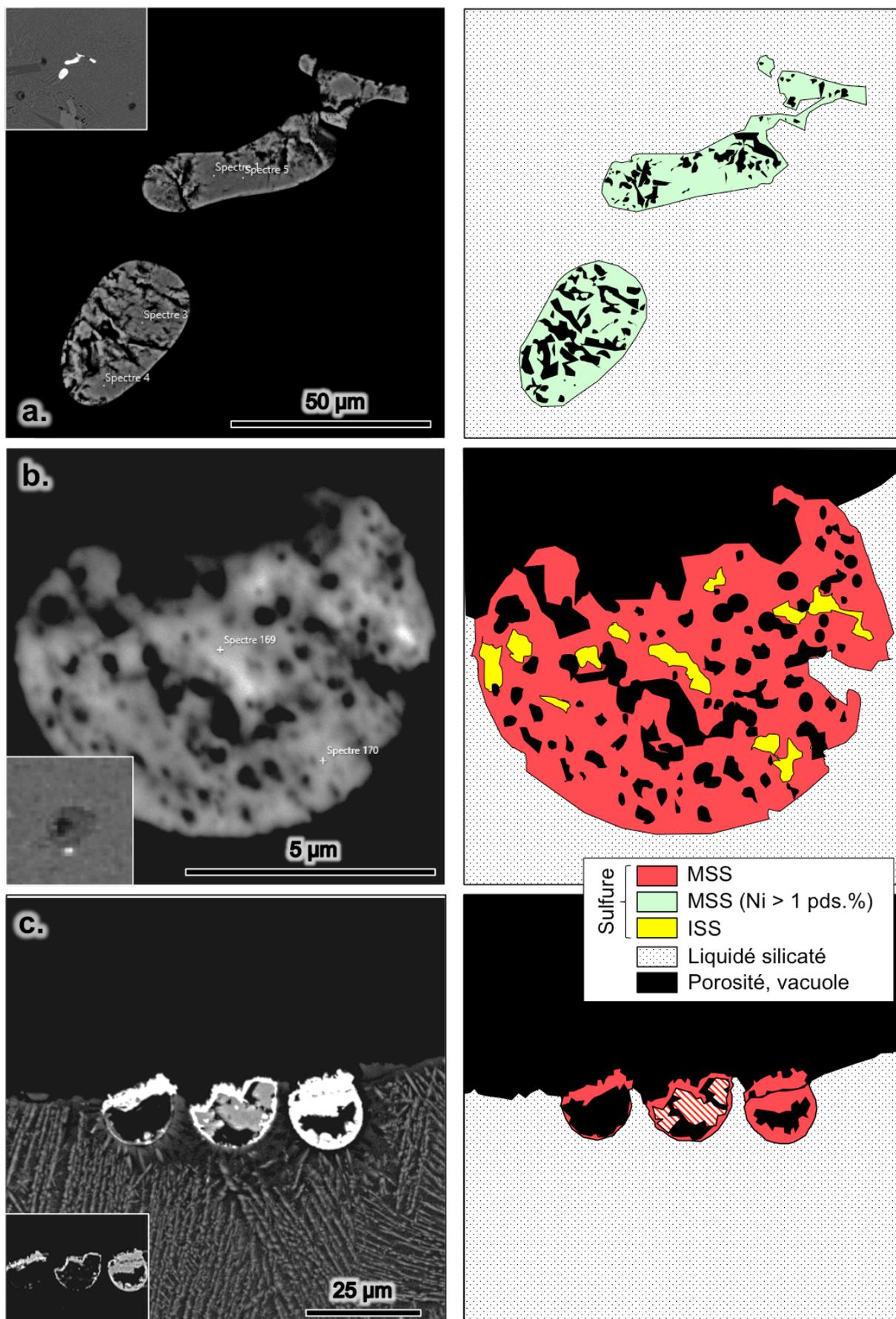


Figure 5.10 : Microphotographie (MEB) des sulfures des laves du groupe 1B(a) et schémas interprétatifs correspondants. **a.** Bille de sulfure étirée (échantillon FU3-DR03-05). La texture est

massive, avec des fracturations secondaires perpendiculaires à l'axe d'allongement. **b.** Bille de sulfure poreuse plaquée contre une vacuole. La bille est majoritairement composée de MSS avec quelques exsolutions d'ISS. **c.** Trois sulfures intégrés à la paroi d'une vacuole. Les trois sulfures sont totalement (sulfure de gauche) ou en partie évidés. Un plaquage secondaire de pyrrhotite sépare la vacuole des sulfures évidés. La partie rayée sur le schéma interprétatif représente une phase qui n'a pas été analysée mais qui apparaît avec une teinte différente sur la microphotographie c.

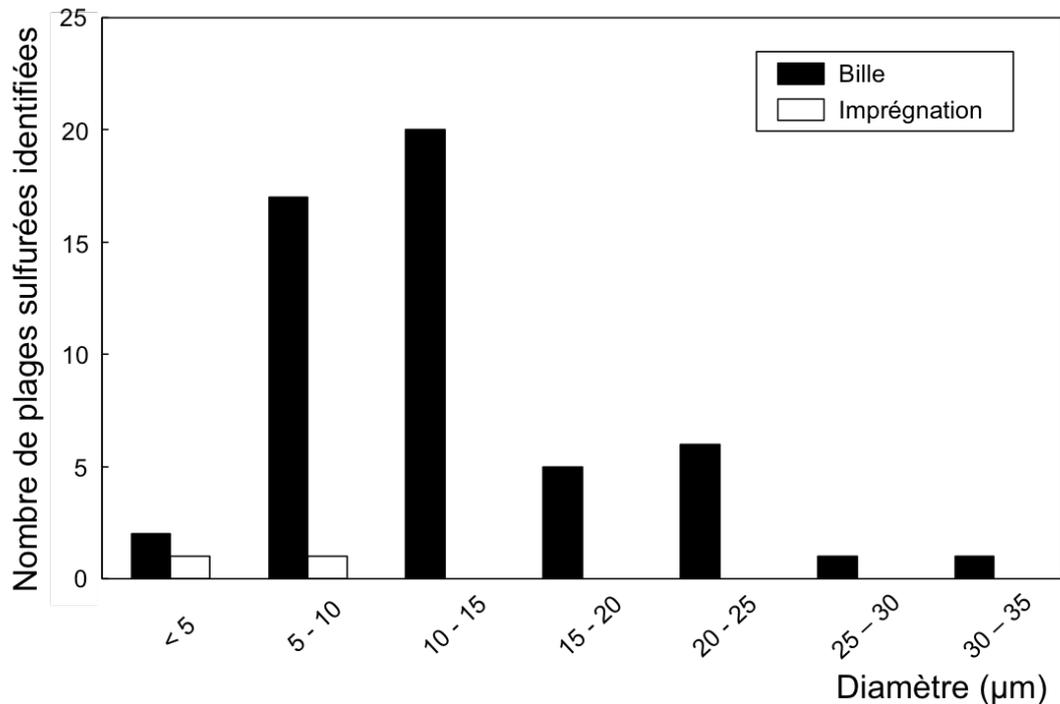


Figure 5.11 : Histogramme du diamètre des plages sulfurées identifiées dans les laves du groupe 1B(a) (billes et imprégnations).

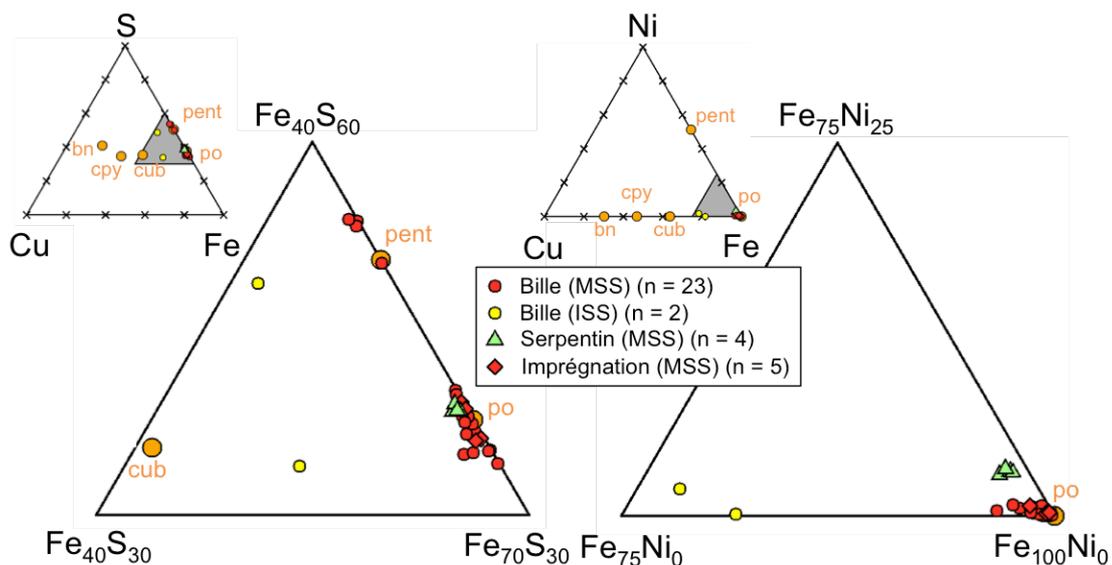


Figure 5.12 : Composition des sulfures dans les laves du groupe 1B(a) (en haut, échantillons FU2-DR27-02, FU2-DR27-05, FU3-DR03-05 et FU3-DR06-01) dans les systèmes Fe-S-Cu et Fe-Ni-Cu exprimés en fraction massique. Les points oranges correspondent à la composition stœchiométrique du sulfure indiqué. po : pyrrhotite ($\text{Fe}_{0.9}\text{S}$) ; pent : pentlandite ($[\text{Fe},\text{Ni}]_9\text{S}_8$) ; cub : cubanite (CuFe_2S_3) ; cpy : chalcopyrite (CuFeS_2) ; bn : bornite (Cu_5FeS_4).

Sulfures agglomérés aux vacuoles du groupe 1B(a)

De nombreuses vacuoles de grande taille ($> 100 \mu\text{m}$ de diamètre) ont été observées dans les échantillons du groupe 1B. La réalisation de lames de roche de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur permet d'observer la paroi de ces vacuoles dans la profondeur de la lame (**Figure 5.13; Planche de microphotographiques I, n°1 à 16**).

Pour le groupe 1B(a), ces parois sont ponctuées de sulfures (échantillons FU2-DR27-05 et FU3-DR03-05). De nombreux sulfures observés depuis l'intérieur de la vacuole ont une forme grossièrement ronde, mais sont anguleux lorsqu'on les observe en détail (**Figure 5.13; Planche de microphotographiques I, n°1 à 16**). Le seul sulfure dans le plan de lame pour la vacuole de la **Figure 5.13** (en haut de la microphoto) est entouré de verre sur les trois quarts de sa périphérie. Si l'on observait ce sulfure depuis l'intérieur de la vacuole, il aurait la forme d'une sphère sur le plan de la paroi. Cela suggère par réciprocity que les sulfures qui apparaissent sphériques dans le plan de paroi sont des billes situées dans le verre (**Figure 5.13, bas**). D'autres sulfures dans la vacuole sont plus informes, ce qui évoque le déversement du contenu des billes dans la vacuole, à la manière de ce qui a été observé pour les petites bulles liées à une seule bille de sulfure (e.g. **Figure 5.10c**).

Au microscope électronique, aucun enrichissement significatif en cuivre des billes de sulfure du groupe 1B(a) par rapport à la pyrrhotite n'a été observé (**Figure 5.12**). Cependant, en analysant au MEB les sulfures à l'intérieur de la paroi (ce qui conduit certes à un biais du résultat puisque le faisceau et le plan d'analyse ne sont pas perpendiculaires), nombre d'entre eux montrent des teneurs en cuivre qui peuvent aller jusqu'à 21 pds.% (**Planche de microphotographiques I, n°1 à 16**), soit une teneur proche de celle de la cubanite.

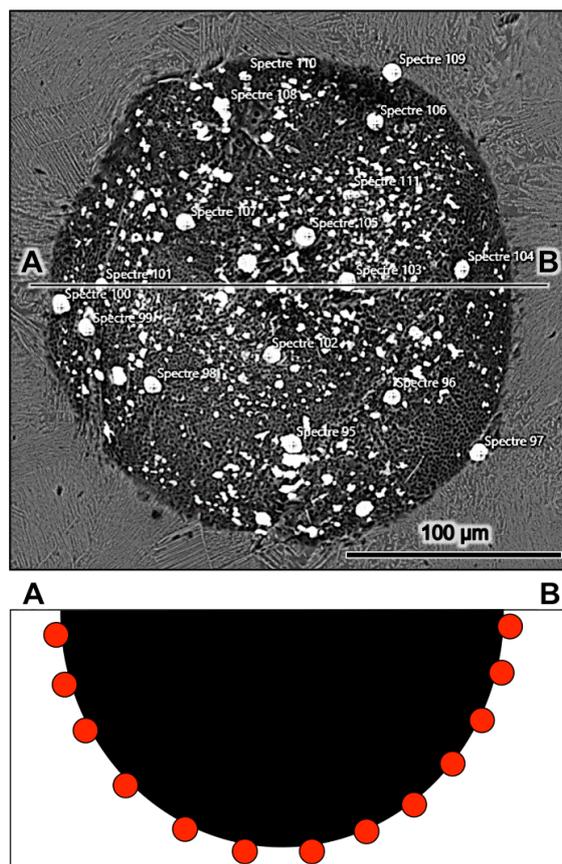


Figure 5.13 : Microphotographie (MEB) d'une vacuole incrustée de sulfures (haut) et coupe interprétative selon l'axe A-B indiqué sur la microphotographie (échantillon FU2-DR27-05, groupe 1B(a)) (bas).

Billes de sulfure liquide dans les laves du groupe 1B(b)

Quarante sulfures ont été identifiés au MEB dans le liquide silicaté pour le groupe 1B(b) sur un échantillon (FU3-DR10-04).

Parmi ces sulfures, trente sont des billes dont la taille est systématiquement inférieure à 15 µm de diamètre (**Figure 5.14**, **Figure 5.15**). Elles sont associées à une vacuole pour près de 35 % des plages identifiées (**Figure 9**). Les billes du groupe 1B(b) ont une texture plus massive que celles des groupes 1A et 1B(a) et la porosité, lorsqu'elle est présente, se trouve souvent à proximité de la vacuole sous forme de pores connectés (**Figure 5.14.b**). Certains pores infra-millimétriques ponctuent la bille. Ils sont entourés d'une gaine de quelques micromètres de diamètre dont l'éclat en lumière BSE évoque une composition différente de celle du reste de la bille. Un ou plusieurs pores peuvent cohabiter dans la même gaine. Certains sulfures déversent une partie de leur contenu dans la vacuole ou dans la porosité à laquelle ils sont connectés (e.g. **Figure 5.14.c**). Dix sulfures ont été identifiés sous forme

d'imprégnations. Elles correspondent probablement au déversement dans une porosité d'une bille localisée dans un plan différent de celui de la lame. Ces imprégnations ont une forme qui apparaît plutôt anguleuse en trois dimensions (**Figure 5.14.c**) et de texture massive.

Trente-huit des sulfures identifiés dans le groupe 1B(b) ont été analysés à la microsonde électronique (**Figure 5.16**). Les textures de type ISS dominent la quasi totalité du volume des billes (**Figure 5.14**), avec une composition variant dans une solution solide autour du pôle cubanite. Les imprégnations enrichies en Cu ont également une composition proche de la cubanite. Cette similarité de composition supporte l'idée que les imprégnations observées dans cet échantillon proviennent du déversement des billes de sulfure dans un plan différent de celui de la lame. La gaine qui entoure les rares porosités des billes est de type MSS, avec une composition de pyrrhotite. Une bille de sulfure dont le diamètre est proche de 5 μm a une composition de pentlandite.

Sulfures situés dans les invaginations des vacuoles du groupe 1B(b)

Les vacuoles repérées dans l'échantillon FU3-DR10-04 (groupe 1B(b)) ne sont pas parfaitement circulaires comme celles du groupe 1B(a) (**Planche de microphotographies II, n°1 à 8**). Les parois des vacuoles observées n'ont pas été conservées lors de la fabrication de la lame et il n'est donc pas possible d'identifier si des billes de sulfure ont migré contre la paroi de ces grandes bulles. Cependant, comme les petites billes identifiées dans cet échantillon sont systématiquement associées à de petites vacuoles, on peut supposer que des billes se fixent également sur les parois de ces grandes vacuoles à la manière des roches du groupe 1B(a). Les sulfures que l'on peut observer dans ces vacuoles sont encastrés dans des invaginations de la bulle dans le magma (**Planche de microphotographies II, n°1, 5, 6, 7 et 8**). Un des sulfures invaginé est quasi complètement évidé (**Planche de microphotographie II, n°5**). Il est associé à des sulfures qui tapissent la vacuole et l'invagination, avec une épaisseur variable qui les distingue des sulfures plaqués.

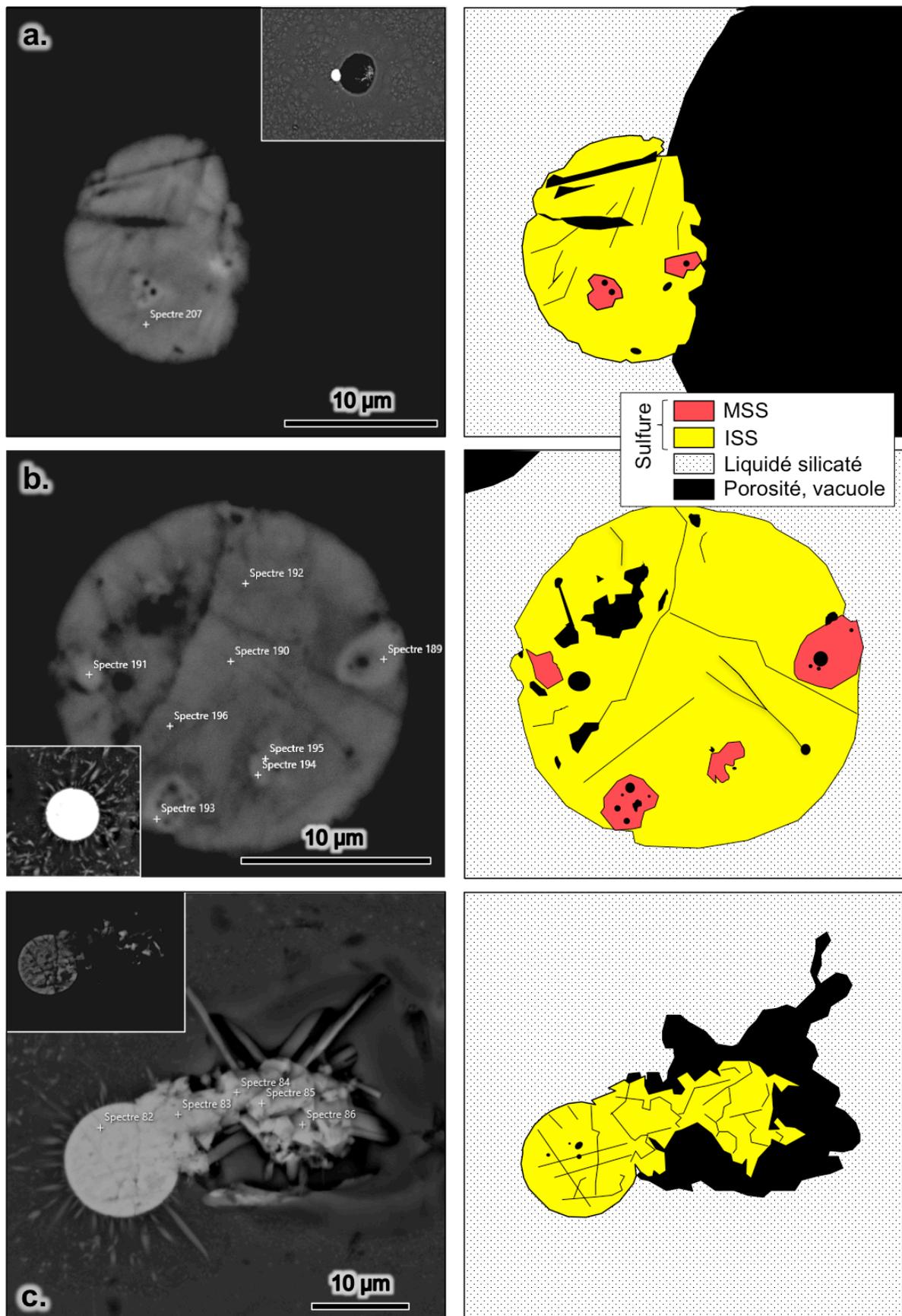


Figure 5.14 : Microphotographies (MEB) des sulfures des laves du groupe 1B(b) et schémas interprétatifs correspondants (échantillon FU3-DR10-04). **a.** Bille de sulfure quasi massive connectée à une vacuole. La texture de type ISS est majoritaire, à l'exception du pourtour de

Sulfures plaqués dans les vacuoles du groupe 1B(a)

Vingt-deux vacuoles dans lesquelles des sulfures sont plaqués le long de leur paroi ont été identifiées au MEB dans les laves du groupes 1B(a) (échantillons FU2-DR27-02, FU2-DR27-04, FU3-DR03-05) et 1B(b) (échantillons FU3-DR12-02, FU3-DR10-04) (**Figure 5.17**). Ces sulfures peuvent tapisser la paroi en partie (**Figure 5.17.a, Figure 5.17.b**) ou totalement (**Figure 5.17.c**), avec une épaisseur variable de quelques micromètres (**Figure 5.15c**) à une vingtaine de micromètres (**Figure 5.17.b**). Leur forme est anguleuse et leur texture est massive. Ces sulfures peuvent eux-mêmes être tapissés par des oxydes de fer (**Figure 5.17.a, Figure 5.17.b**).

Dix-sept des sulfures plaqués identifiés dans le groupe 1B ont été analysés à la microsonde électronique (**Figure 5.18**). Ils ne présentent pas d'enrichissement spécifique en cuivre et ont une composition pyrrhotitique.

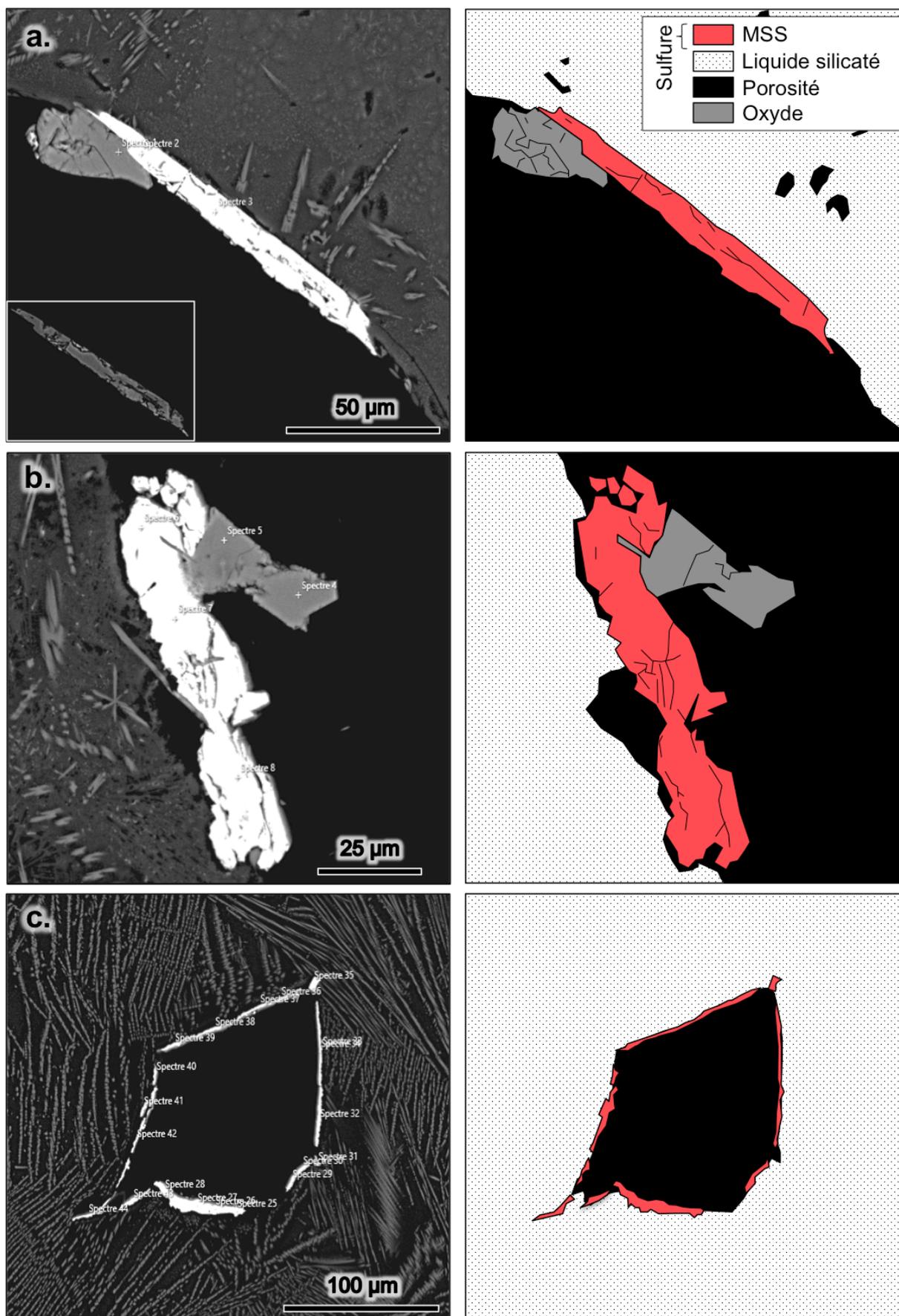


Figure 5.17 : Microphotographies (MEB) des sulfures qui tapissent les vacuoles dans les laves du groupe 1B (échantillons FU3-DR03-05 et FU3-DR10-04) et schémas interprétatifs correspondants.

a. Sulfure massif de composition pyrrhotitique tapissant une vacuole sur une centaine de micromètres. Le sulfure est lui-même tapissé par un oxyde de fer sur une quarantaine de micromètres (échantillon FU3-DR10-04). **b.** Sulfure tapissant une vacuole similaire à a. (échantillon FU3-DR10-04). **c.** Sulfure massif tapissant une vacuole sur tout son périmètre (échantillon FU3-DR03-05). La forme anguleuse de la vacuole peut s'expliquer par son effondrement à partir d'une forme ronde sous le poids du liquide magmatique.

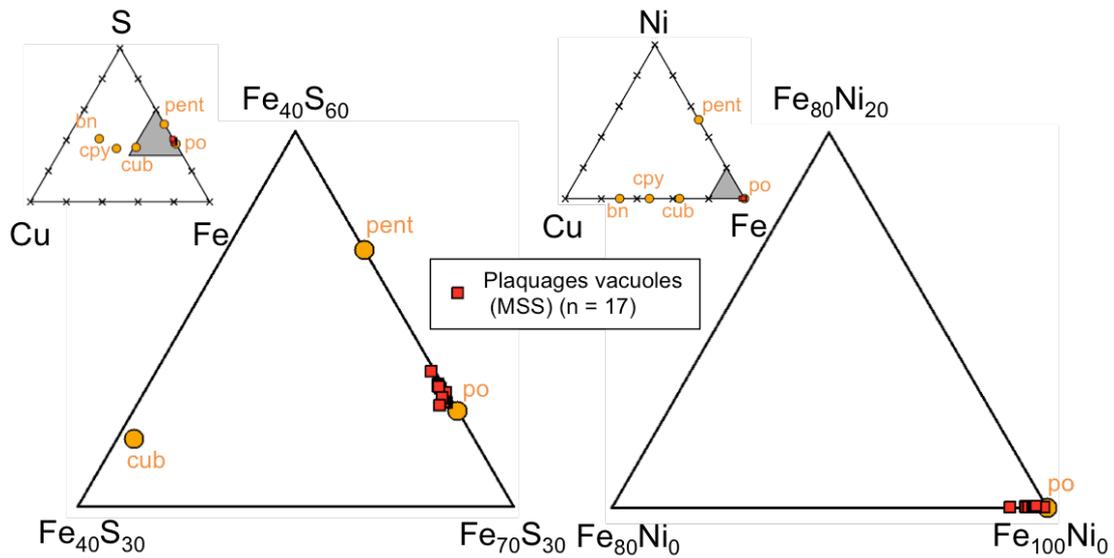


Figure 5.18 : Composition des sulfures tapissant les vacuoles dans les laves du groupe 1B (échantillons FU2-DR27-02 et FU2-DR27-05) dans les systèmes Fe-S-Cu et Fe-Ni-Cu exprimés en fraction massique. Les points orange correspondent à la composition stœchiométrique du sulfure indiqué. po : pyrrhotite ($\text{Fe}_{0,9}\text{S}$) ; pent : pentlandite ($[\text{Fe},\text{Ni}]_9\text{S}_8$) ; cub : cubanite (CuFe_2S_3) ; cpy : chalcopyrite (CuFeS_2) ; bn : bornite (Cu_5FeS_4).

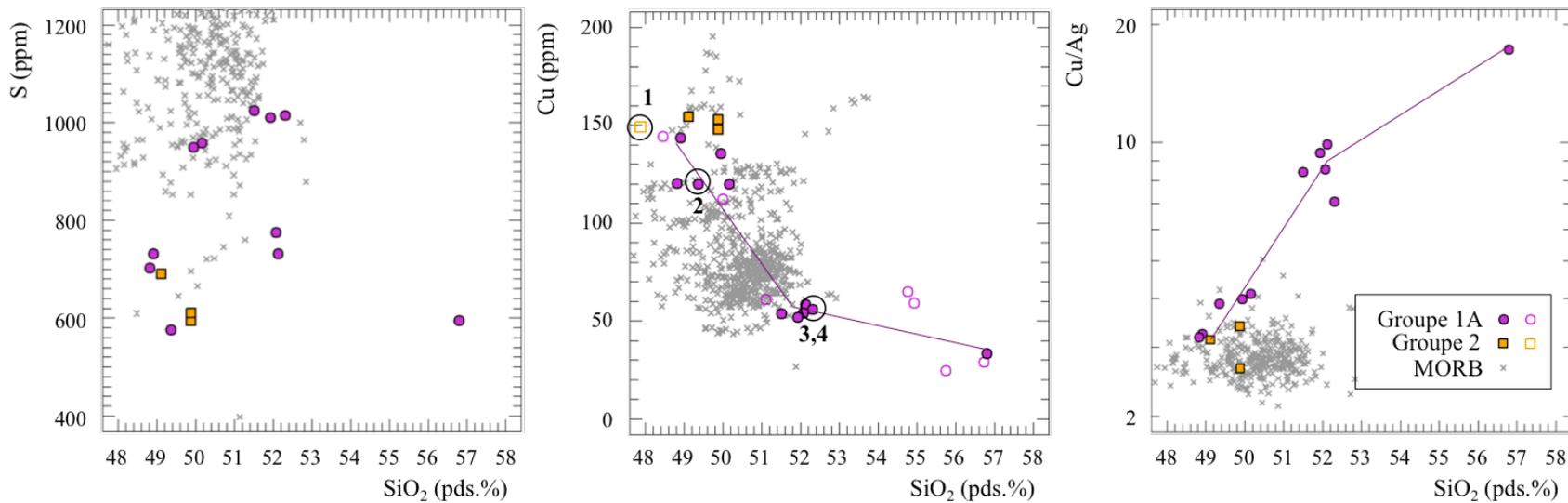
5.3 DISCUSSION

5.3.1 Evolution des sulfures magmatiques des groupes 1A et 2

Pour les laves du groupe 1A, des sulfures magmatiques ont été identifiés dans une lave mafique (**Figure 5.19 - plage n°2**) (échantillon FU3-DR03-06, teneur en MgO de la lave proche de 6.5 pds.% par mesure à la microsonde électronique). Un sulfure identifié dans cette lave a une forme ellipsoïdale, les autres sont sous forme d'imprégnation. Les sulfures sont majoritairement composés de MSS, bien que certaines imprégnations peuvent présenter des exsolutions d'ISS sur de petites surfaces.

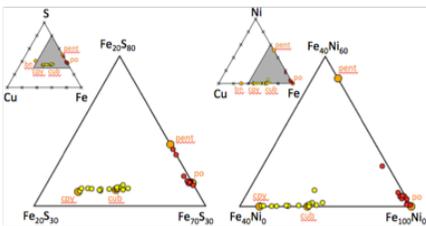
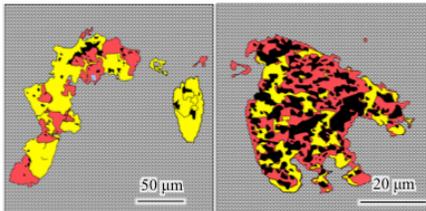
Des sulfures ont également été identifiés dans les roches plus intermédiaires où cristallise la magnétite (échantillons FU3-DR01-08 et FU3-DR01-10, teneur en MgO de la lave proche de 4 pds.% par mesure à la microsonde électronique). Deux types de sulfures sont identifiés pour ces laves : des sulfures de texture généralement homogène et de petite taille (type 1) (**Figure 5.19 - plage n°4**) et des sulfures de grande taille qui présentent des excroissances de MSS et d'oxydes de fer (type 2) (**Figure 5.19 - plage n°3**). Aucun sulfure n'a été identifié dans les roches andésitiques les plus évoluées de ce groupe (e.g. échantillon FU3-PL19-07, teneur en MgO de la lave proche de 4 pds.% par mesure à la microsonde électronique).

Concernant les laves mafiques du groupe 2, des sulfures ont été identifiés dans un cumulat d'une lave (**Figure 5.19 - plage n°1**) (échantillon FU3-DR03-03, teneur en MgO de la lave proche de 6.5 pds.% par mesure à la microsonde électronique). Les sulfures sont de très grande taille et sont composés d'ISS et de MSS.



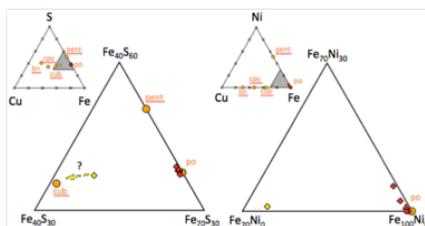
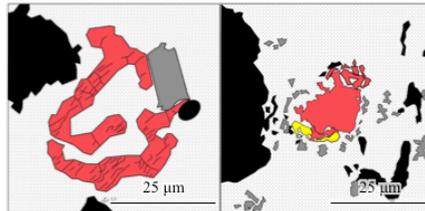
Plages de sulfures identifiées n°1

- groupe: 2
- encaissant: cumulat
- stade: mafique
- état: liquide
- ISS: cub. à cpy. (solution solide)



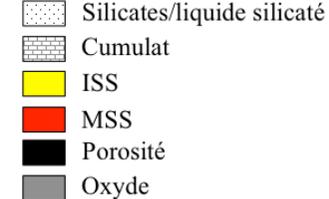
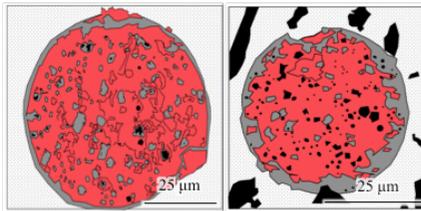
Plages de sulfures identifiées n°2

- groupe: 1A
- encaissant: lave
- stade: mafique, avant magnetite
- état: liquide
- ISS: cub. (rare)



Plages de sulfures identifiées n°3

- groupe: 1A
- encaissant: lave
- stade: pendant magnetite
- état: liquide
- ISS: non identifié



Plages de sulfures identifiées n°4

- groupe: 1A
- encaissant: lave
- stade: pendant magnetite
- état: liquide
- ISS: non mesuré

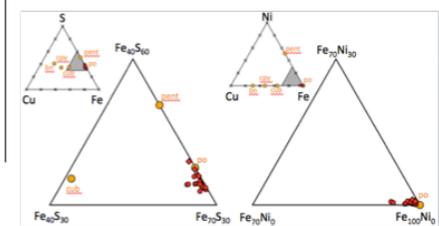
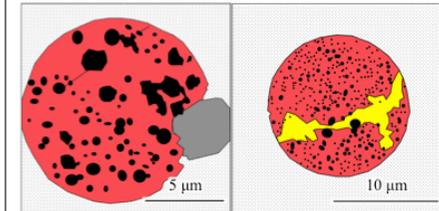


Figure 5.19 : Schéma représentant les quatre groupes de sulfures identifiés dans les laves du groupe 1A et du groupe 2 avec leur composition indiquée dans des diagrammes ternaires (Cu, S, Fe) et (Cu, Ni, Fe). Les laves dans lesquelles sont analysés les sulfures sont indiquées dans le diagramme qui représente l'évolution de la teneur en cuivre en fonction de la teneur en SiO₂ (en haut, au milieu).

Taille et nombre de sulfures par échantillons pour les laves du groupe 1A

Les billes de sulfure sont de taille variable dans les laves du groupe 1A, avec un diamètre compris entre 5 et 65 µm. Ces tailles correspondent aux tailles identifiées pour les sulfures des magmas de type MORB. Par exemple, Patten *et al.* (2012) identifient que dans les sulfures de type MORB qu'ils étudient, 55 % des billes observées ont une taille comprise entre 10 et 20 µm, 38 % ont entre 20 et 50 µm, et 7 % ont une taille supérieure à 50 µm, pour une taille maximale de 110 µm. La taille maximale jamais reportée est de 600 µm (Czamanske & Moore, 1977). Des sulfures de taille très variable peuvent cohabiter dans une même lave. Ainsi, pour l'échantillon FU3-DR01-10 qui présente une teneur similaire en MgO proche de 4 pds.%, le diamètre des sulfures identifiés dans une même lame (échantillon FU3-DR01-10) est comprise entre 5 et 65 µm, soit les extremums identifiés sur l'ensemble du groupe 1A.

Il est difficile de conclure sur l'évolution de la taille des billes dans les magmas du groupe 1A car la répartition des échantillons de lave dans ce groupe en trois sous-ensemble ne donne pas un pas suffisant pour le vérifier. A cette incertitude s'ajoute qu'aucune bille préservée de toute déformation n'a été identifiée dans les magmas mafiques du groupe 1A et qu'aucun sulfure n'a été identifié dans les laves les plus andésitiques. Il n'est donc pas possible de conclure quant à l'évolution de la taille des billes de sulfure dans les magmas du groupe 1A à partir des observations faites. Notons cependant que dans les MORB, la taille des billes diminue au fur et à mesure que la part de soufre disponible diminue (Mathez *et al.*, 1976; Mavrogenes & O'Neill, 2002). Comme cette part disponible diminue également dans les magmas du groupe 1A du fait de leur saturation précoce en soufre, il est probable que la taille des sulfures diminue lors de l'évolution par différenciation magmatique.

Comme pour la taille, le nombre de sulfures identifiés par lame est variable d'une lame à l'autre et ne semble pas lié à son état de différenciation.

Nature de la phase sulfurée dans les laves du groupe 1A

Les sulfures magmatiques identifiés dans le groupe 1A se présentent sous trois formes : des formes parfaitement sphériques ou de sphères légèrement déformées, des formes ellipsoïdales et des imprégnations dont les contours épousent les hétérogénéités du liquide magmatique (e.g. porosité). La forme sphérique témoigne de la nature initialement liquide de la phase sulfurée exsolvée du magma (Mathez & Yeats, 1976, Czamanske & Moore, 1977). Les sulfures de forme ellipsoïdale correspondent probablement à des sulfures de forme sphérique qui ont été déformés dans une direction lors de leur croissance. Enfin, les imprégnations pourraient correspondre à des sulfures initialement en forme de bulle, mais qui auraient éclaté.

Les trois formes de sulfures magmatiques observées dans les laves du groupe 1A montrent que la phase sulfurée est liquide lorsqu'elle fractionne à partir des magmas de ce groupe, quel que soit son état de différenciation.

Modèle de cristallisation des différentes textures sulfurées observées dans le groupe 1A

Deux textures principales ont été observées dans les sulfures du groupe 1A : (1) une texture homogène composée de MSS, généralement associée aux sulfures de petite taille (diamètre inférieur à 20 µm) (type 1) et (2) une texture grossière, généralement associée aux sulfures de grande taille, de composition MSS également mais dans laquelle des exsolutions d'oxyde de fer à partir de la phase sulfurée sont identifiées (type 2). Ces deux types de sulfures coexistent dans un même échantillon, ce qui implique qu'ils ont subi des taux de refroidissement similaires.

Cette différence de texture pourrait s'expliquer par une différence du démarrage de la cristallisation. Les grosses billes cristalliseraient en chambre et pourraient ainsi développer une texture grossière, alors que les petites billes se formeraient durant l'éruption à de plus faibles températures et subiraient un effet de trempe. Les températures estimées pour le groupe de laves où les deux textures sont rencontrées (e.g. échantillons FU3-DR01-08 et FU3-DR01-10) sont comprises entre 1090 et 1150 °C, selon le thermomètre utilisé (**Figure 3.10**, paragraphe 3.5.4). Les MSS ne cristallisent qu'à partir de 1100°C (e.g. Czamanske & Moore, 1977). Les billes de sulfure peuvent potentiellement commencer à cristalliser des

MSS sous ces conditions. Cependant, pour développer des phases aussi bien exprimées (**Figure 5.6**) avant éruption, le temps passé en chambre aurait du être long, ce qui semble peu probable. Il est difficile d'être certain que les petites billes de sulfure n'ont pas cristallisé durant l'éruption. Pour s'en assurer, il faudrait réaliser une cartographie des éléments chalcophiles dans le verre autour de ces billes pour vérifier si la bille de sulfure est à l'équilibre avec le magma (i.e. cristallisation avant éruption) ou pas (i.e. cristallisation après éruption).

Dans les magmas de type MORB, Patten *et al.* (2012) identifient quatre textures principales, qui sont également fonction de la taille des sulfures : les sulfures de petite taille présentent une texture fine, ceux de taille intermédiaire une texture grossière et ceux de grande et très grande taille une texture zonée (**Figure 5.20, en bas**). Ces différentes textures sont identifiées dans des mêmes échantillons et ont donc également subi les mêmes taux de refroidissement. Comme les températures de ces magmas sont comprises entre 1170 et 1250 °C, cela conduit les auteurs à réfuter l'hypothèse d'un refroidissement en chambre pour expliquer la présence des grosses billes de sulfure.

Ils proposent ainsi que la différence de texture observée dans les MORB est principalement contrôlée par le degré de surfusion des gouttes de liquide sulfuré. La surfusion est l'état d'une matière qui demeure en phase liquide alors que sa température est plus basse que son point de solidification. La cristallisation des textures dépend des processus de nucléation et de diffusion des éléments vers le nucléus formé. Le taux de nucléation à partir du sulfure liquide est dépendant de ce degré de surfusion : lorsque ce-dernier augmente, le taux de nucléation augmente, atteint un maximum, puis diminue vers zéro à de forts degrés de surfusion (Shelley, 1993). Le taux de diffusion diminue avec le degré de la surfusion (Shelley, 1993). Ainsi, les billes de texture fine sont mises en place par des taux de nucléation élevés et des taux de diffusion faibles (i.e. degré de surfusion relativement élevé) (**Figure 1.20**, quatrième colonne). Les billes de sulfure aux textures plus grossières sont mises en place par des taux de nucléation plus faibles et des taux de diffusion plus rapides (degrés de surfusion relativement moins élevé) (**Figure 1.20**, troisième colonne, voir deuxième et première colonne pour les textures zonées d'oxyde de fer).

Pour expliquer les deux types de texture de sulfure rencontrés dans les laves intermédiaires du groupe 1A, un processus similaire peut être envisagé. En effet, les

différences de texture sont également associées à des différences de taille. Ainsi, les billes de type 1 peuvent être mis en place sous des conditions de nucléation élevées et de diffusion minimales, ce qui correspond à un délai de surfusion élevé pour ces billes. A contrario, les billes de type 2 sont générées sous des conditions de nucléation moins élevées que celles de type 1 et les taux de diffusion sont plus élevés pour pouvoir générer des grains de taille micrométrique. Cela correspond à un délai de surfusion moins élevé que pour les billes de type 1.

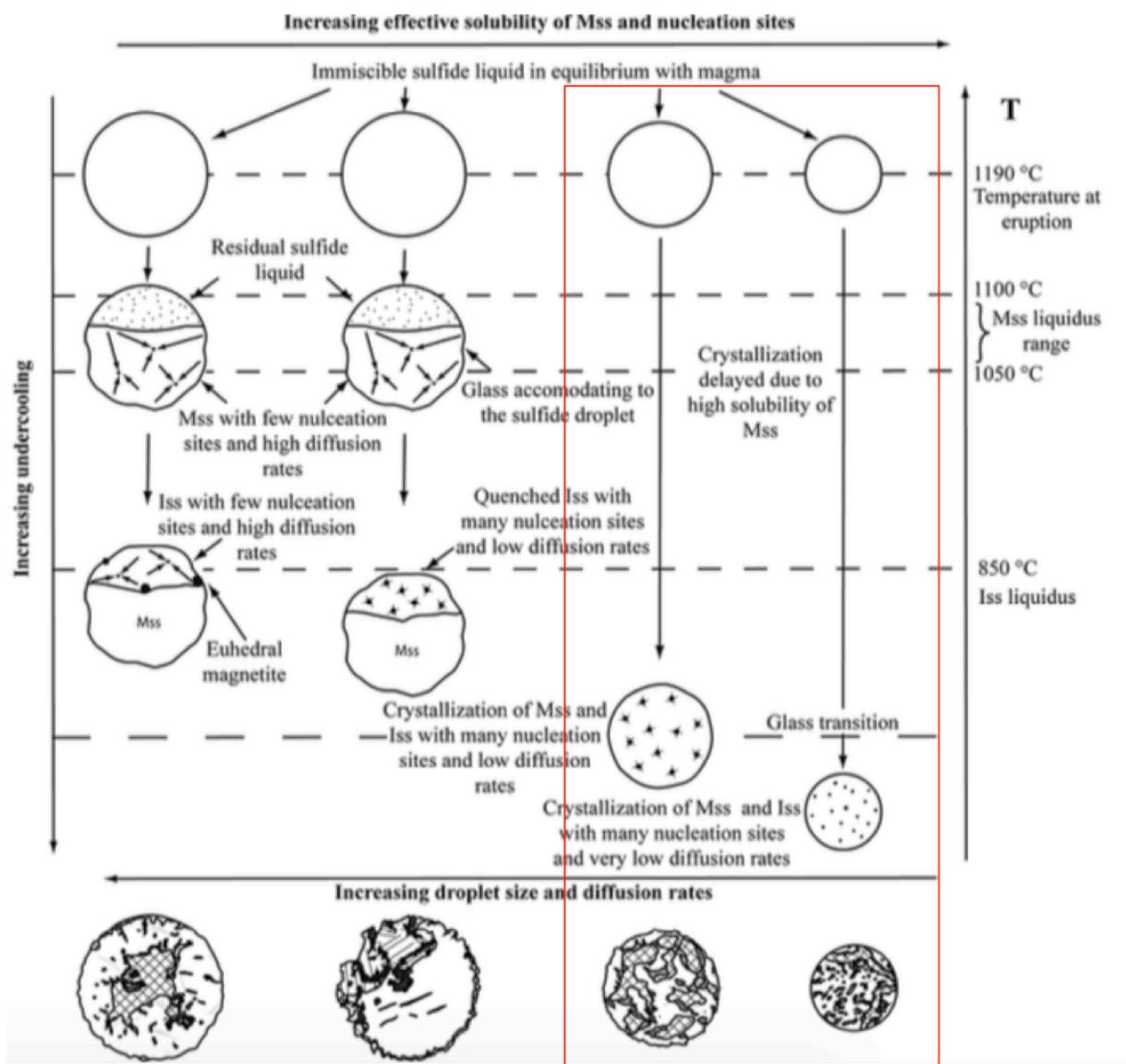


Figure 5.20 : Schéma illustrant la dépendance de l'histoire du refroidissement des gouttes de sulfure à la taille des gouttes (Patten *et al.*, 2012). La solubilité effective des MSS augmente lorsque la taille des gouttes diminue, ce qui induit un délai avant que la phase sulfurée ne cristallise. Ce processus permet d'expliquer les différences de texture entre des sulfures magmatiques observés dans un même échantillon de lave de type MORB. Le rectangle rouge présente les deux colonnes permettant d'expliquer les sulfures de type 1 et type 2 identifiés à Fatu-Kapa à l'exception des textures les plus zonées (colonne 1 et 2).

Comparaison de la composition initiale des gouttes de sulfure entre les magmas intermédiaires du groupe 1A et les magmas mafiques de type MORB

Contrairement aux billes de sulfure identifiées par Patten *et al.* (2012) dans les MORB, les billes de sulfure des laves intermédiaires du groupe 1A ne présentent généralement pas de textures de type ISS. Les textures d'oxyde de fer sont également plus présentes dans ces laves intermédiaires que dans les MORB. Pourtant, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, il existe une organisation spatiale des textures en fonction de la taille des billes qui est similaire aux MORB. Cela implique que d'autres paramètres que les conditions physiques de cristallisation des sulfures (e.g. délai de la surfusion) doivent être invoqués pour expliquer ces différences.

Les magmas intermédiaires du groupe 1A sont au moment de la cristallisation de magnétite et sont donc plus enrichis en fer que les magmas de type MORB observés par Patten *et al.* (2012). A l'inverse, comme les sulfuresaturent tôt en soufre, la teneur en cuivre des magmas intermédiaires du groupe 1A est également moins élevée que celle des MORB (Jenner *et al.*, 2012a). Une conséquence de cette différence de composition des magmas pourrait être que les gouttes de sulfure liquide capturent plus de fer et moins de cuivre dans les laves intermédiaires du groupe 1A que les magmas de type MORB (**Figure 5.21**). Les gouttes enrichies en fer par rapport au cuivre des magmas intermédiaires du groupe 1A génèreraient ainsi des oxydes de fer majoritairement par rapport aux ISS.

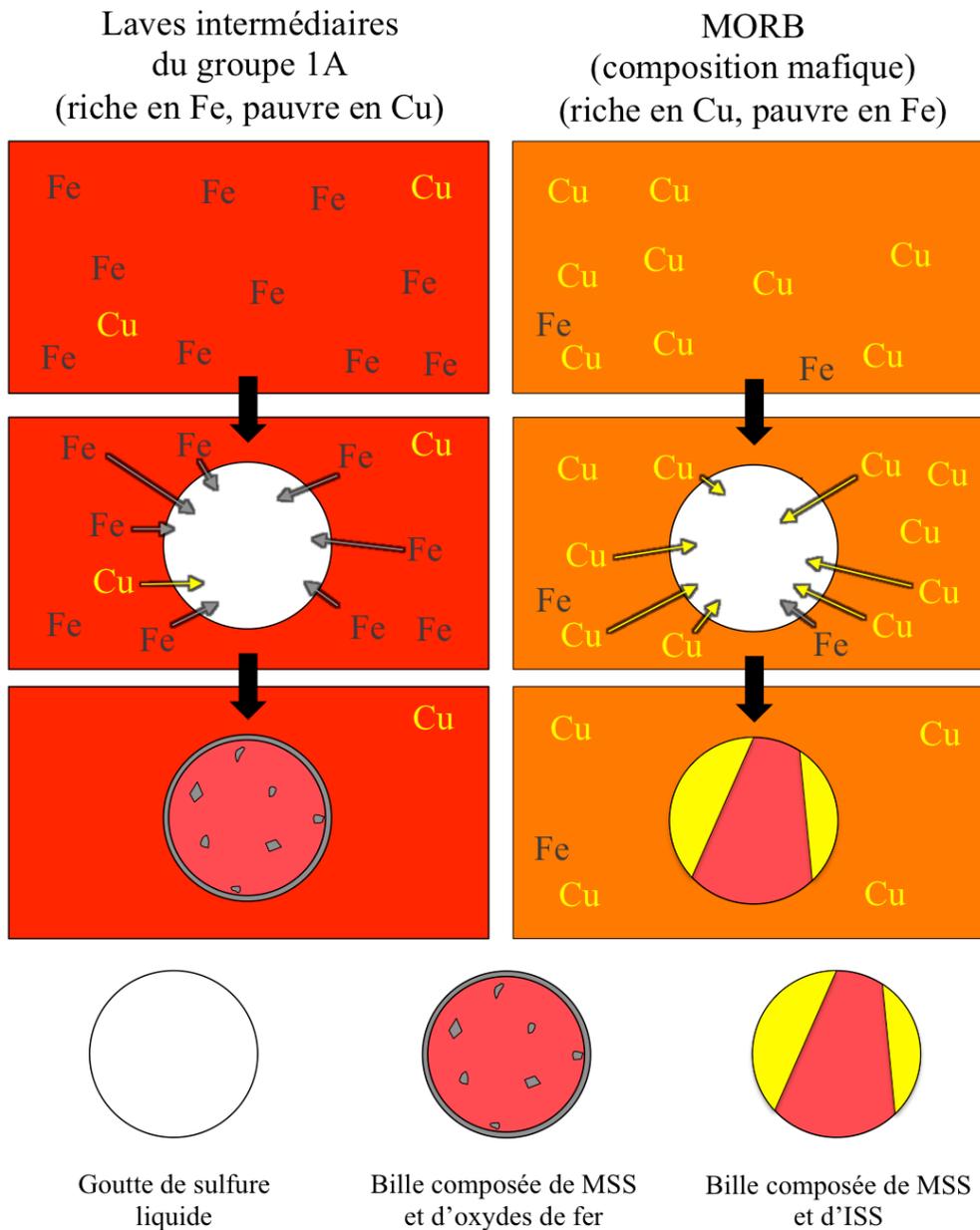


Figure 5.21 : Schéma comparatif de mise en place des sulfures magmatiques qui fractionnent à partir des laves intermédiaires du groupe 1A ($MgO = 4$ pds.%) et ceux qui fractionnent à partir des laves de type MORB (Patten *et al.*, 2012). Les laves intermédiaires sont plus enrichies en fer (Fe) et plus pauvres en cuivre (Cu) que les magmas de type MORB (Jenner *et al.*, 2012a), ce qui permet un enrichissement plus important en fer par rapport au cuivre des gouttes de sulfure magmatique.

Comparaison entre les sulfures magmatiques des laves mafiques du groupe 2 et les sulfures des laves intermédiaires du groupe 1A

Les sulfures qui saturent dans le groupe 2 présentent des textures de type ISS avec une composition étendue de la cubanite à la chalcopyrite. Le volume occupé par ces plages d'ISS contraste avec leur absence dans les billes générées dans les magmas intermédiaires du groupe 1A. Ces sulfures du groupe 2, initialement liquides, ont une taille particulièrement grande et pourraient provenir de gouttes elles-mêmes de grande taille, ou alors à partir de gouttes nombreuses de taille plus petite qui s'accumulent en fond de chambre avec le cumulat de minéraux silicatés. La présence de MSS dans ces sulfures du groupe 2 appartenant à des magmas dont la température est proche de 1200°C (Figure 3.10 du Chapitre 3) suppose que ces gouttes de sulfure liquide agglomérées ont commencé à cristalliser après éruption des magmas (Czamanske & Moore, 1977).

Cette présence en nombre d'ISS pour les sulfures du cumulat du groupe 2 peut être due à la grande taille des sulfures liquides agglomérés dans le cumulat qui implique un faible délai de surfusion. Ce processus pourrait se rapprocher de ce qui est observé pour les grandes billes observées dans les MORB (**Figure 5.20, colonne n°1**). Alternativement, les magmas du groupe 2 sont beaucoup plus enrichis en cuivre que les MORB à une teneur en MgO similaire (Figure 4.3 du Chapitre 4). Cette différence de composition pourrait produire des textures majoritairement de type ISS. Avec les informations à disposition, il n'est pas possible de trancher entre ces deux hypothèses.

Evolution des sulfures magmatiques dans les magmas du groupe 1A

L'étude de la teneur en éléments chalcophiles des magmas de Fatu-Kapa a montré que l'immiscibilité sulfure/magma silicaté est un processus continu pour les magmas du groupe 1A (Chapitre 4). Cette conclusion est renforcée par l'observation de billes de sulfures dans les trachy-basaltes (sulfures en forme de serpentins, imprégnations) et dans les magmas où la magnétite commence à cristalliser massivement, parfois en lien direct avec un oxyde de fer (**Figure 5.3.a, Figure 5.3.b et Figure 5.5.a**).

Les magmas les plus mafiques du groupe 1A sont plus enrichis en cuivre que les MORB. Cependant, nous n'avons identifié parmi les laves correspondantes qu'un seul

échantillon contenant des sulfures (échantillon FU3-DR03-06). Ces sulfures ne présentent pas de texture de type ISS enrichies en cuivre, excepté au niveau de quelques extrémités sur de petites surfaces ($< 5 \times 5 \mu\text{m}^2$) dans des imprégnations (**Figure 5.3.b**, **Figure 5.3.c**). Pourtant, les textures d'ISS nombreuses et volumineuses des sulfures des magmas du groupe 2 pourraient être dues à la forte teneur en cuivre des magmas. Cela impliquerait que des sulfures similaires fractionnent dans les laves les plus mafiques du groupe 1A qui sont riches en cuivre, mais qu'ils n'ont pas été identifiés dans les échantillons étudiés. Cette phase permettrait de fractionner le cuivre des magmas, tandis qu'ils deviennent de plus en plus concentrés en fer au cours de la différenciation.

La diminution en fer dans les magmas intermédiaires du groupe 1A a été attribuée au fractionnement de magnétite pour 14 % du volume du cumulat. Les sulfures de grande taille (jusqu'à $65 \mu\text{m}$ de diamètre) présentent des textures d'exsolution d'oxyde de fer qui peuvent occuper plus de 50 % du volume des billes (e.g. **Figure 5.6**). Cette texture a été attribuée à la forte teneur des magmas intermédiaires en fer (**Figure 5.21**). Ainsi, durant la "magnetite crisis" en contexte d'arrière-arc immature, le fer ne fractionnerait pas que dans la magnétite, mais également dans les sulfures. La nature des sulfures change d'une composition riche en cuivre qui génère facilement les textures ISS, vers une texture plus riche en fer. La composition des sulfures serait donc bien différente avant magnétite crisis que durant (et par extension après, bien qu'aucun sulfure n'ait été observé dans ce cas), comme supposé à partir du changement de comportement des éléments chalcophiles dans les magmas à 4 pds.% MgO (e.g. Cu, Ag, Cu/S, Cu/Ag).

Jenner *et al.* (2012b) observent un changement dans le comportement du rapport Cu/Ag dans les magmas du NWLSC (bassin d'arrière-arc mature) : constant avant cristallisation de magnétite, il diminue après. Les auteurs proposent de lier ce changement à un changement d'état de la phase sulfurée qui fractionne des magmas lors de la "magnetite crisis" en contexte réducteur. Elle serait liquide comme dans les MORB avant (forme ronde ou ellipsoïdale) et directement cristalline après (forme anguleuse). Comme nous l'avons vu plus haut, les sulfures qui fractionnent des magmas du groupe 1A sont clairement de nature liquide avant et pendant la cristallisation de magnétite, et nous n'en n'avons pas observé après. Le phénomène de "magnetite crisis" est associé dans les magmas du groupe 1A à la mise en place de sulfures de grande taille qui présentent des exolutions d'oxyde de fer. Jenner *et al.* (2012b) proposent que ce sulfure anguleux a la composition d'une bornite. Là encore, bien

qu'aucun sulfure n'ait été identifié après cristallisation de magnétite, aucun sulfure de type bornite n'a été identifié pendant la "magnetite crisis" dans les magmas du groupe 1A.

5.3.2 Evolution des sulfures magmatiques du groupe 1B

Saturation en soufre et en éléments volatils dans les magmas du groupe 1B

La présence de billes de sulfure de petite taille (diamètre < 15 μm) dans les laves vitreuses des laves des groupes 1B(a) et 1B(b) démontre que ces magmas sont saturés en soufre, comme ceux du groupe 1A. Ces résultats sont en accord avec d'autres études qui montrent que la saturation en soufre est fréquente durant les processus de mélange magmatique entre un magma mafique et un autre magma (e.g. Ripley & Li, 2013; Mungall, 2014).

Les billes de sulfure du groupe 1B(b) isolées dans le magma présentent des compositions qui sont majoritairement de type ISS, jusqu'à 26.6 pds.% de cuivre, et cette phase occupe la quasi totalité du volume de la bille (**Figure 5.14**, **Figure 5.16**). Au contraire, les billes de sulfure du groupe 1B(a) qui sont indépendantes des vacuoles présentent une composition qui est majoritairement de type MSS avec des teneurs en cuivre qui n'excèdent pas 2 pds.% (**Figure 5.10**, **Figure 5.12**). Nous avons vu dans le Chapitre 4 que les magmas du groupe 1B(b) présentent des rapports Cu/S supérieurs d'un facteur 10 environ à ceux du groupe 1B(a), tandis que les deux magmas présentent des teneurs peu élevées en cuivre. Ce rapport Cu/S élevé est dû à des teneurs en soufre dans les laves du groupe 1B(b) proches des limites de détection comparées à celles du groupe 1B(a), puisque les teneurs en cuivre mesurées dans les deux Groupes sont similaires. Ces résultats démontrent donc que des magmas appauvris en cuivre et très appauvris en soufre peuvent générer des billes de sulfure particulièrement enrichies en cuivre, jusqu'à 26.6 pds.%.

Les magmas d'arc atteignent généralement la saturation en éléments volatils (e.g. H_2O) lors de la différenciation magmatique (Wallace, 2005), en partie parce qu'ils sont enrichis en éléments volatils par les fluides issus de la subduction. Les teneurs en H_2O des laves du groupe 1A sont sous la limite d'utilisation de l'hygromètre proposé par Putirka *et al.* (2009), ce qui est en accord avec l'absence de marqueurs de fluides de subduction (Chapitre 3) et le

caractère réducteur (Chapitre 4) dans les magmas primitifs de Fatu-Kapa. L'application de cet hygromètre est possible pour le groupe 1B dans lequel les teneurs en H₂O peuvent atteindre 5 pds.% MgO pour les échantillons aux valeurs les plus élevées en Th (e.g. échantillon FU3-DR14-02). Sous ces conditions, il est probable que les éléments volatils soient exsolvés du magma, ce qui est corroboré par la présence de nombreuses vacuoles pour ces échantillons, représentatives des bulles de fluide magmatique enrichi en éléments volatils.

Formation de gouttes composées sulfure-vapeur dans les magmas du groupe 1B et flottation magmatique

Les émissions mondiales de soufre enregistrées à la surface de la Terre dépassent le budget en soufre disponible dans les magmas associés à ces émissions (Wallace and Edmonds, 2011). L'intrusion de magmas juvéniles d'origine profonde denses, chauds, saturés en soufre et en éléments volatils dans les magmas de surface (ceux qui contribuent au budget en soufre disponible) a été proposée pour résoudre ce paradoxe (Edmonds, 2008; Edmonds *et al.*, 2010; Wallace *et al.*, 2001; Nadeau *et al.*, 2010). Cependant, le mécanisme de transfert vers la surface des sulfures reste peu compris car les phases sulfurées, plus denses que le magma, sont supposées couler au fond de la chambre.

En physique des matériaux, on démontre que des gouttes composées (c'est à dire des gouttes de phases liquides qui s'interpénètrent entre-elles) se forment à partir de la mise en contact de trois phases liquides (e.g. Neeson *et al.*, 2012). Mungal *et al.* (2015) ont montré, à partir d'observations expérimentales et de modèles de spéciation des gaz, qu'un transfert ascendant des billes de sulfure par flottation magmatique est possible lorsqu'elles s'associent à une bulle de vapeur dans un liquide magmatique (**Figure 5.22**). Ici, les trois liquides sont le liquide magmatique, la bulle de vapeur et la bille de sulfure. Ce nouveau modèle propose un mécanisme qui permet d'expliquer l'excès en soufre transféré à l'atmosphère lors des éruptions (Wallace and Edmonds, 2011). Il contredit l'hypothèse selon laquelle les liquides sulfurés denses, riches en soufre et en métaux (e.g. Cu, Au, Ag) resteraient séquestrés dans la croûte à la base des chambres magmatiques. Ce processus a été mis en évidence pour le transport ascendant d'oxydes de fer qui enrichissent les gisements d'oxyde de fer - apatite (IOA) de type Kiruna (Knipping *et al.*, 2015a; Knipping *et al.*, 2015b). De récentes modélisations numériques montrent que ce processus peut avoir lieu tant dans un magma aphyrique que dans un magma de type "mush", riche en cristaux (Yao & Mungall, 2020).

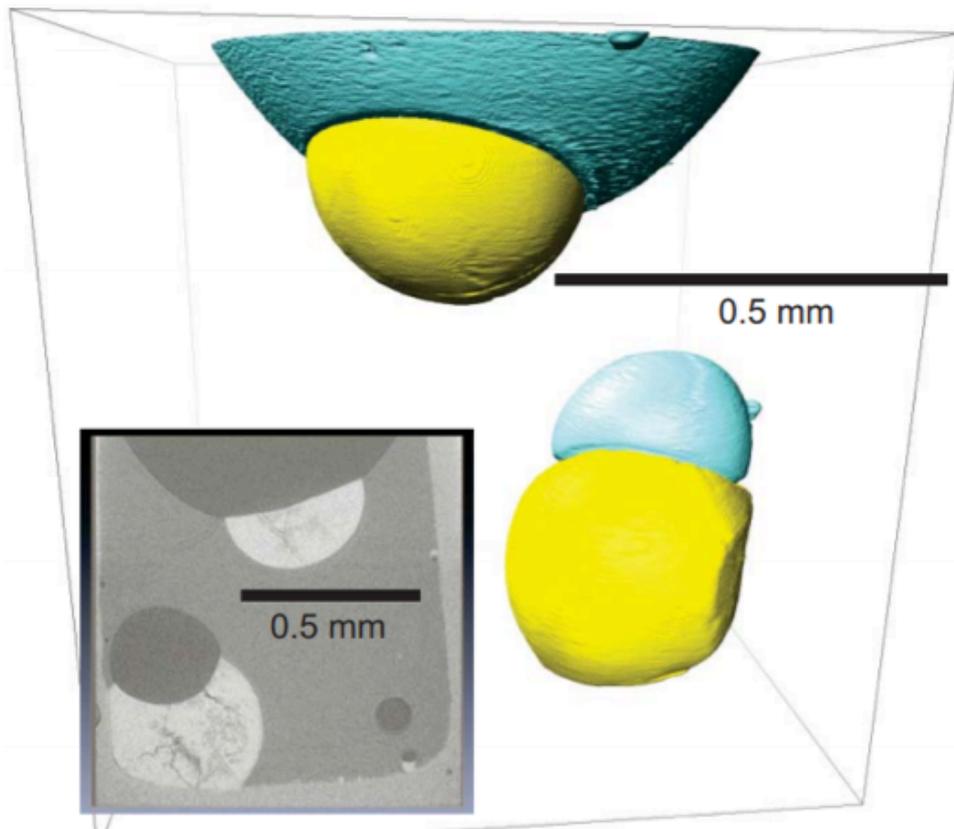
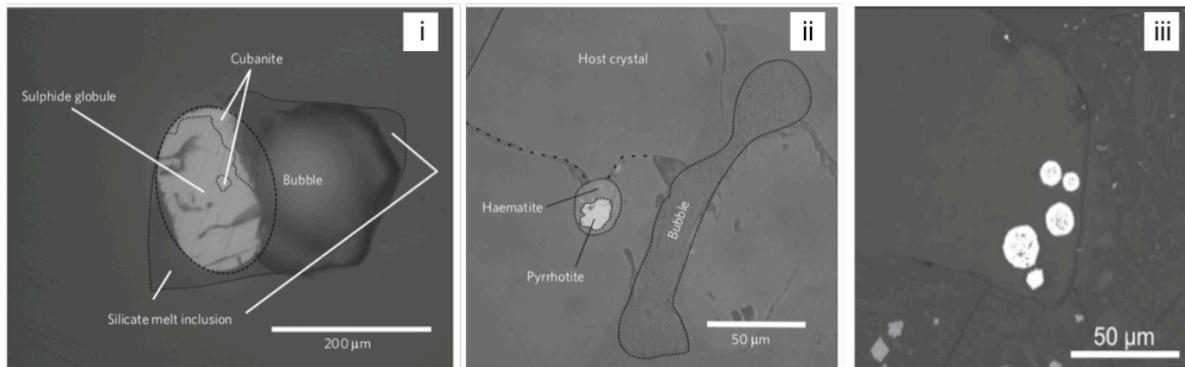


Figure 5.22 : Mécanisme de flottation par coalescence des billes de liquide sulfuré et des bulles de fluide magmatique dans un magma (Mungall *et al.*, 2015). Le système {bille ; bulle} est moins dense que le magma et permet de transporter les billes de sulfure vers la surface.

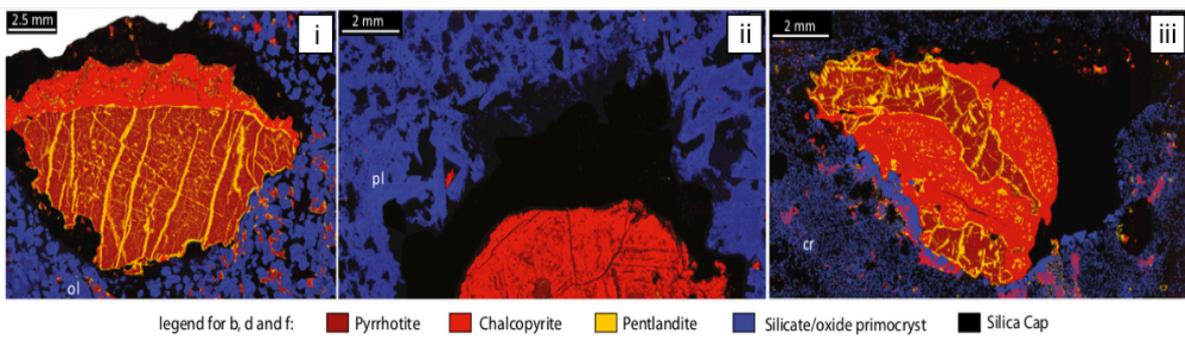
Bien que ce mécanisme de flottation a pu être suggéré dans la métallogénie de certains gisements (de type porphyre notamment; Tapster *et al.*, 2016), les études témoignant de son existence dans les processus naturels sont rares. Ci-dessous une liste qui est, à notre connaissance, exhaustive :

- Les exemples de bulles composées identifiés dans les magmas de la croûte supérieure sont rares. Des billes composées ont été observées dans les magmas d'arrière-arc connectés à la subduction (croûte supérieure) du volcan Mérapi (Indonésie) par Nadeau *et al.* (2010) (**Figure 5.23.a.i**, **Figure 5.23.a.ii**), bien qu'elles n'aient pas été désignées par ce terme et que le processus de flottation magmatique n'ait pas été proposé par ces auteurs, l'usage de ce terme commençant en 2015 après les études de Mungall *et al.* (2015) et Knipping *et al.* (2015a et 2015b). En 2018, des sulfures sphériques ont été identifiés par Keith *et al.* à l'intérieur d'une vacuole et pourraient correspondre à une goutte composée. Aucune goutte composée n'a été identifiée clairement dans des magmas océaniques à notre connaissance.
- Dans les contextes de type MORB, ces billes de sulfure, prévues par la théorie (Yao & Mungall, 2020), n'ont pas encore été observées à ce jour (2020).
- Une association quasi systématique entre des sulfures magmatiques et des carbonates a été identifiée pour de nombreux magmas de la croûte inférieure à moyenne (**Figure 5.23.c**; Blanks *et al.*, 2020). Ils sont interprétés comme d'anciennes gouttes composées sulfure-bulle de fluide sursaturé en CO₂.
- L'exemple naturel qui est probablement le plus étudié depuis la mise en évidence du processus de flottation magmatique est le Noril'sk, un système magmatique intraplaque situé en Russie, et qui appartient à la province ignée des trappes de Sibérie. Des sulfures magmatiques associés à une capuche de silice riche en éléments volatils y ont été identifiés, et interprétés comme des gouttes composées fossilisées (**Figure 5.23.b**, Le Vaillant *et al.*, 2017; Barnes *et al.*, 2017; Barnes *et al.*, 2019).

a. Croute supérieure



b. Magma intraplaque



c. Croute inférieure

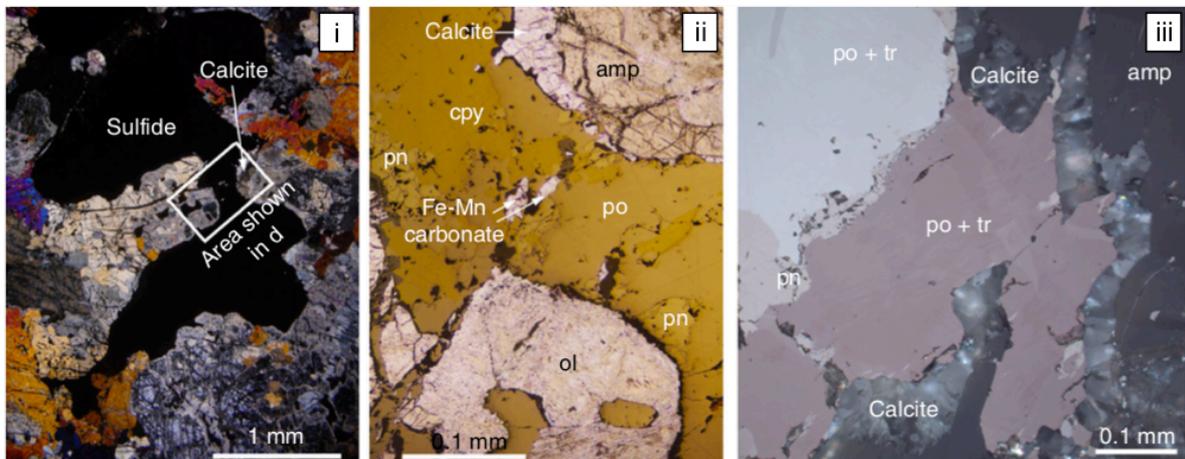


Figure 5.23 : Exemples naturels d'associations entre le liquide sulfuré et une phase fluide magmatique dans différents contextes magmatiques. **a.** Microphotographies en lumière réfléchie de billes composées observées dans la croûte supérieure dans les magmas d'arc du volcan Merapi, Indonésie (i. et ii.; Nadeau et al., 2010) et dans les magmas d'arc du volcan Brothers (iii.; Keith et al., 2018). Ces magmas sont connectés à la subduction et sont logés dans la croûte supérieure. **b.** Cartes des phases de globules de sulfure encapsulés dans de la silice observés dans les magmas intraplaques du Noril'sk, Russie (i., ii., iii.; Le Vaillant et al., 2017). Ces magmas appartiennent à un contexte intraplaque continental. **c.** Microphotographie en lumière transmise polarisée d'une bille de sulfure déformée dans une roche alcaline ultramafique de Valmaggia, Italie (i.), agrandie en (ii.) et microphotographie en lumière réfléchie d'une calcite cristalline autour des bordures d'un sulfure de Valmaggia composé de pyrrhotite (po), de troilite (tr) et de pentlandite (pn) (iii.) (Blanks et al., 2020). Ces magmas sont logés dans la croûte inférieure.

De nombreuses gouttes composées simples (un sulfure aggloméré à une bulle) ont été identifiées dans les magmas des groupes 1B(a) et 1B(b) (**Figure 5.9, Figure 5.10, Figure 5.14**). C'est la première fois à notre connaissance que cette association a pu être identifiée dans des magmas de type MORB, et plus généralement de façon aussi claire (**Figure 5.23**). De plus, une vingtaine de gouttes composées multiples (plusieurs sulfures agglomérés à une grande bulle, de taille parfois supérieure à 100 μm de diamètre) ont été identifiées (**Figure 5.13, Planche de microphotographies I**). C'est à notre connaissance la première fois que ces gouttes composées multiples sont décrites. Le processus de flottation de ces gouttes composées simples et multiples pourrait être à Fatu Kapa un moyen de transport efficace des billes de sulfure vers le haut de la chambre, et *in fine* vers les minéralisations hydrothermales associées. Ci-dessous sont examinées les conditions d'existence et de flottabilité de ces gouttes composées.

Les expériences menées par Mungall et al. (2015) montrent que les gouttes composées sulfure-bulle existent dans un domaine limité de tension de surface entre le magma et la bulle de vapeur (σ_{MV}), entre la bulle et le sulfure (σ_{VS}) et entre le magma et le sulfure (σ_{MS}) (**Figure 5.24.a**). Au-delà de ce domaine, les bulles et les sulfures peuvent soit s'associer par recouvrement d'une phase dans l'autre, soit se détacher. Empiriquement, la mesure de la valeur de σ_{MV} dans les magmas naturels montre un domaine d'existence des gouttes composées encore plus restreint (rectangle en pointillés bleus de la **Figure 5.24.a**), pour des valeurs de σ_{MV} comprises entre 0.18 et 0.36 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ et des valeurs de σ_{VS} et σ_{MS} proches de 0.34 et 0.21 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ respectivement (zone comprise dans la zone grise de la **Figure 5.24.a**).

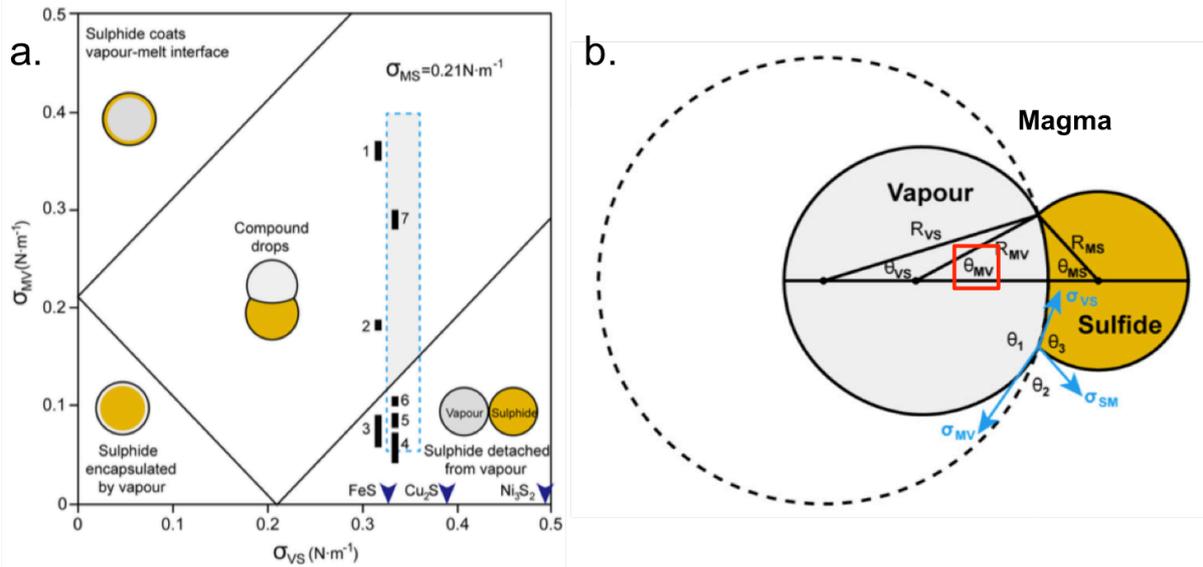


Figure 5.24 : Associations possibles entre la bulle de vapeur et la bille de sulfure dans un diagramme $\sigma_{MV} = f(\sigma_{VS})$ (a.) et schéma théorique présentant les grandeurs utilisées pour estimer la densité des gouttes composées sulfure-vapeur (b.) (Yao & Mungall, 2020). σ est la tension de surface et θ est l'angle de contact entre deux des trois phases M (liquide magmatique), V (bulle de vapeur) ou S (sulfure liquide). R est le rayon de la phase immiscible V ou S. Dans la figure a., les domaines numérotés de 1 à 9 correspondent à des tensions de surface relevées sur des exemples naturels. Le rectangle gris aux bordures bleues qui englobe ces cas représente le domaine d'existence des tensions de surface dans les magmas naturels.

L'association bulle-sulfure en gouttes composées peut être schématisée à partir des grandeurs que sont (1) l'angle de contact entre deux phases M (magma), V (vapeur) ou S (sulfure) et (2) le rayon de la phase vapeur et de la phase sulfurée (**Figure 5.24.b**). Les valeurs de θ sont fonction des tensions de surface entre les trois phases. Pour une valeur de σ_{MV} donnée, prise à 0.18 et à 0.36 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ (minimum et maximum mesurés dans la nature), la valeur de θ_{MV} détermine la morphologie de la goutte composée vapeur-sulfure (**Figure 5.24.b**). Des exemples sont montrés dans la **Figure 5.25 (a et c)**. Ces morphologies permettent de calculer des rapports des volumes $V_v/(V_s+V_v)$ où V est le volume de v (la bulle de vapeur) ou de s (la bille de sulfure), et donc d'en déduire les densités des bulles composées aux deux valeurs extrêmes de θ_{MV} qui délimitent l'existence des gouttes composées. Ces abaques ont été déterminés par Yao & Mungall (2020) avec des densités de la phase sulfurée et de la phase vapeur égales à 4000 et 350 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivement (**Figure 5.25, b et d**).

L'angle de contact entre la phase magmatique et la phase vapeur θ_{MV} a été mesuré à partir des microphotographies établies au MEB comme l'angle entre la ligne reliant le centre du sulfure à celui de la bulle et la ligne reliant le centre de la bulle à un des deux points triples entre les trois phases. Lorsque la bulle n'est pas parfaitement sphérique, un angle minimal et

un angle maximal ont été mesurés avec une bulle dont le rayon est le grand axe (angle minimal) ou le petit axe (angle maximal) de l'ellipsoïde formée par la bulle. Cet angle a été mesuré pour 11 gouttes composées simples du groupe 1B(a) et 8 du groupe 1B(b). Les densités estimées des gouttes composées des groupes 1B(a) et 1B(b) sont comprises entre 351 et 1317 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, ce qui est nettement inférieur à la densité du magma estimée à 2250 - 2850 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figure 5.25, b et d). Ce résultat démontre donc le processus de flottation des gouttes composées simples dans les magmas des groupes 1B(a) et 1B(b). Dans le cas des gouttes composées multiples, les bulles observées ont une taille supérieure à 100 μm pour des billes de sulfure de taille inférieure à 15 μm . On peut donc considérer que les angles θ_{MV} entre les billes de sulfure et la grande bulle tendent vers zéro. Ainsi, la densité de la bulle composée tend vers celle de la phase gazeuse (i.e. 350 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), ce qui montre que les billes composées multiples flottent également. Ce processus est d'autant efficace que le magma silicaté des groupes 1B(a) et 1B(b) présente une texture sub-vitreuse, facilitant la remontée des gouttes composées (Yao & Mungall, 2020).

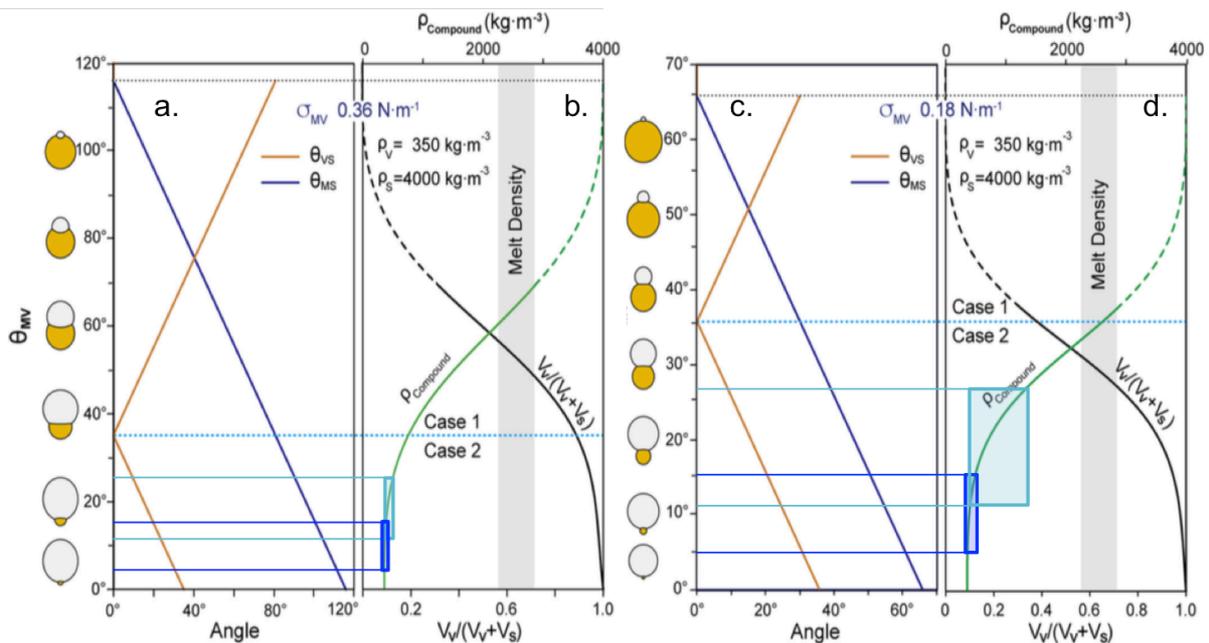


Figure 5.25 : Evolution de θ_{MS} et θ_{VS} en fonction de θ_{MV} pour différentes valeurs de σ_{MS} (0.36 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ en a. et 0.18 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ en c.) et évolution du rapport $V_V/(V_V + V_S)$ et de la densité du système bille-bulle correspondant (b. et d.) (Yao & Mungall, 2020). Les conditions pour lesquelles $\theta_{MV} = 0$ et $\theta_{MS} = 0$ correspondent à une bille de sulfure ou à une bulle de vapeur infinitésimalement petite par rapport à l'autre phase immiscible. Les angles θ_{MV} mesurés pour les gouttes composées identifiées dans le groupe 1B sont reportées (1B(a) en bleu foncé et 1B(b) en bleu clair). Les densités correspondantes sont clairement inférieures à celle des magmas, démontrant l'existence du processus de flottation magmatique dans les magmas du groupe 1B.

Interactions entre les billes de sulfure et le fluide magmatique dans les gouttes composées

La mise en place de gouttes composées dans les magmas permet de faciliter les interactions entre le liquide sulfuré et le fluide magmatique.

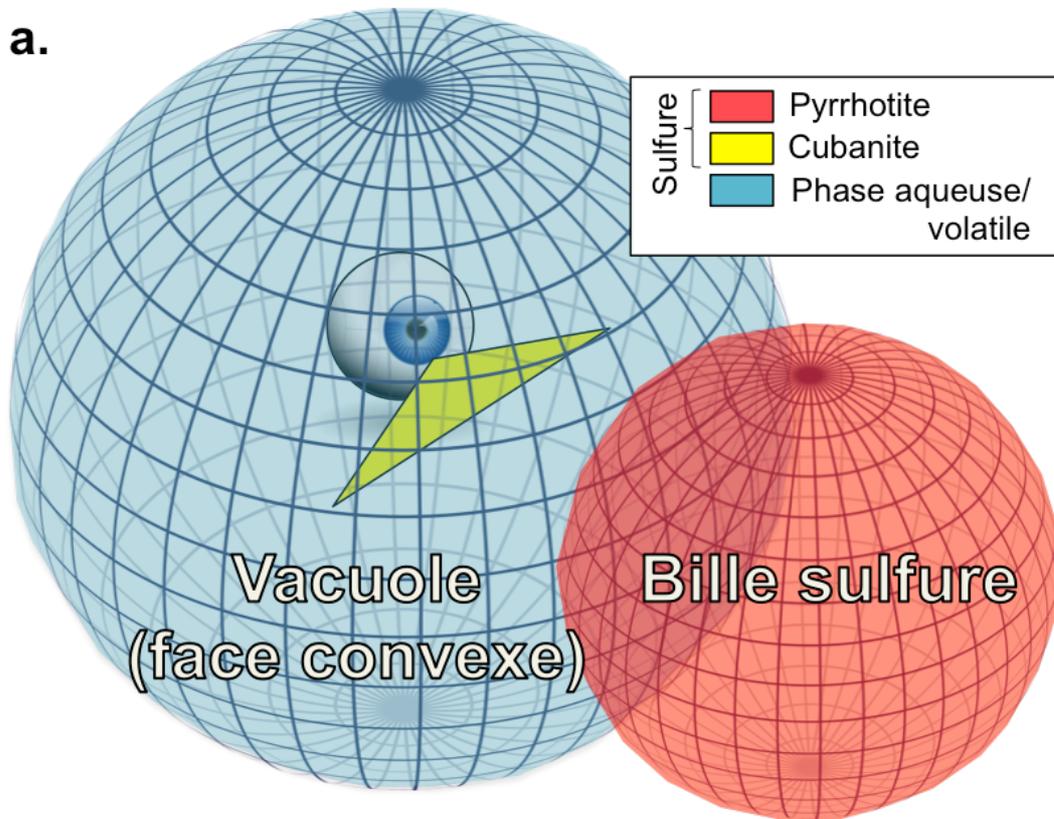
Un premier processus provoqué par l'attachement d'une bille de sulfure à une bulle de fluide magmatique est l'exsolution préférentielle de textures de type ISS dans le volume de la bille proche de la bulle. En effet, les billes de sulfure du groupe 1B(a) qui sont accolées aux vacuoles présentent majoritairement une texture de type MSS, comme les billes de sulfure isolées (**Figure 5.10.a, Figure 5.26.a**). Cependant, certaines de ces billes accolées aux bulles présentent une texture de type ISS dans la partie du sulfure la plus proche de la vacuole (e.g. **Figure 5.10.b**). Des textures sulfurées de type ISS, riches en cuivre jusqu'à 20 % (i.e. cubanite), ont également été identifiées au MEB dans la partie des billes située dans la bulle (**Planche de microphotographies I, n°1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 14, 15, 16, Figure 5.26.b**). Ce résultat peut s'expliquer par l'affinité de la phase ISS pour la phase vapeur, qui est exsolvée du liquide sulfuré au plus proche de la vacuole. Les billes de sulfure du groupe 1B(b) étant presque entièrement de type ISS, ce processus ne peut pas y être observé.

Un second processus provoqué par l'attachement d'une bille de sulfure à une bulle de fluide magmatique est un transfert de matière depuis la bille vers la bulle. L'altération de la bille de sulfure par le fluide magmatique peut être modérée. Par exemple, la porosité plus importante des billes proches de la vacuole suggère que la bille peut en partie réagir avec les éléments gazeux volatils présents dans la bulle. La présence de canaux entourés d'une gaine de MSS pour les sulfures du groupe 1B(b) (**Figure 5.14.b, Figure 5.14.c**) suggère aussi une altération de la bille par les fluides présents dans la bulle de gaz. Ce transfert de matière peut être beaucoup plus intense. Par exemple, des billes évidées connectées aux vacuoles ont été observées dans le groupe 1B(a) (**Figure 5.10.c**) et le groupe 1B(b) (**Planche de microphotographie 5.II n°5**). Des billes de sulfure trempées alors qu'elles sont en train d'être évidées ont également été identifiées (e.g. **Figure 5.14.c**), démontrant clairement le transfert de matière de la bille vers la bulle de fluide magmatique.

Ainsi, la présence de gouttes composées permet l'enrichissement du fluide magmatique en Fe, S, ou en éléments fortement chalcophiles, selon la composition des sulfures magmatiques formés. Ces fluides magmatiques peuvent ensuite se mélanger au fluide

hydrothermal et influencer la composition des minéralisations sulfurées associées aux magmas (de Ronde et al., 2005; Berkenbosch et al., 2012; Gruen et al., 2014). Les fluides magmatiques produits dans les magmas du groupe 1B(b) peuvent ainsi être enrichis en éléments fortement chalcophiles par rapport à ceux du groupe 1B(a). Notons cependant que, comme dans le groupe 1B(a) des textures de type ISS se mettent en place préférentiellement à proximité de la bulle, l'altération des billes peut également provoquer un enrichissement du fluide magmatique en éléments fortement chalcophiles dans ces magmas.

a.



b.

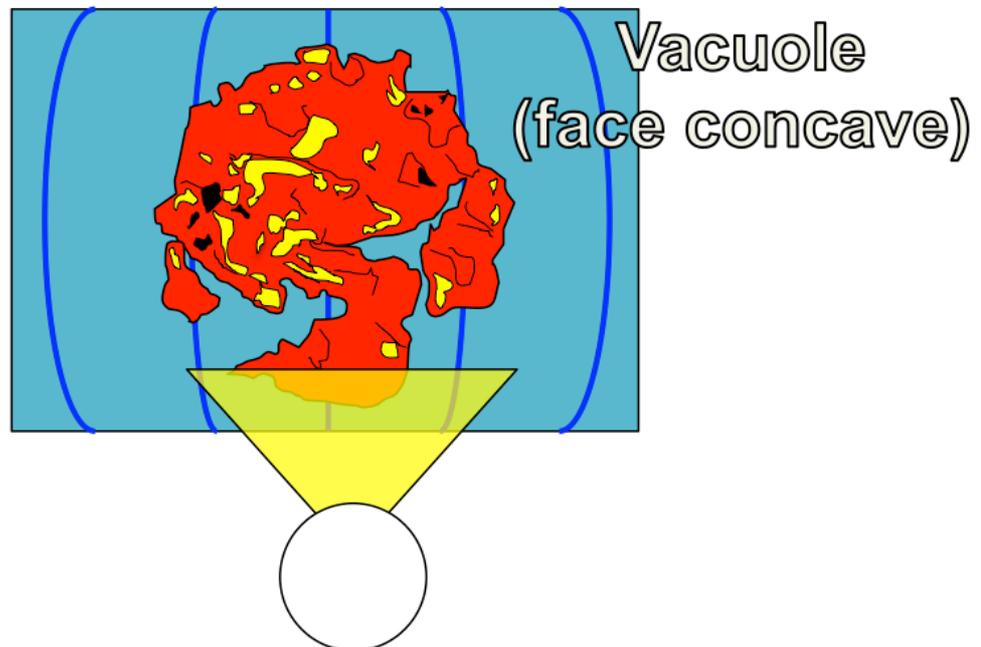


Figure 5.26 : Schéma du complexe sulfure/bille dans les magmas du groupe 1B(a) vu de l'extérieur (a.) et de l'intérieur (b.). Le triangle jaune indique la direction vers laquelle regarde l'œil dans les deux cas. De l'extérieur, la bille apparaît comme composée exclusivement de pyrrhotite. Cependant, des teneurs en cuivre de l'ordre de 20 pds.% (MEB, non qualitatif) sont identifiées du côté concave de la bulle, ce qui montre la mise en place préférentielle de cuivre du côté du sulfure situé le plus proche de la bulle.

Mise en place des sulfures anguleux dans les vacuoles

Les sulfures anguleux identifiés dans le groupe 1B tapissent les parois des vacuoles (**Figure 5.17**), et sont parfois eux-mêmes tapissés par des oxydes de fer (**Figure 5.17.a** et **Figure 5.17.b**). Ces sulfures sont pauvres en cuivre, de composition pyrrhotitique (MSS) (**Figure 5.18**).

Ackermann *et al.* (2007) proposent d'expliquer la présence de pyrite tapissant les vacuoles de magmas oxydés par rapport aux MORB, par la diffusion de fer du liquide magmatique vers la vacuole. Le fer y réagit avec $\text{SO}_{2(g)}$ ce qui conduit à la précipitation de pyrite. Un processus similaire de mise en place peut être proposé pour les sulfures anguleux des magmas de Fatu Kapa. La différence est que ces magmas sont plus réduits, donc la phase sulfurée présente dans la phase gazeuse est $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ plutôt que $\text{SO}_{2(g)}$. La phase sulfurée qui cristallise sur les parois est donc plutôt de la pyrrhotite, en accord avec ce qui est observé dans les magmas de Fatu Kapa. La présence du fer peut s'expliquer par la consommation du H_2S présent dans la vacuole, provoquant la cristallisation du fer sans les sulfures (**Figure 5.27**).

Ce mécanisme peut être d'autant plus efficace que les bulles de fluide magmatique sont enrichies en soufre par l'altération des billes de sulfure facilitée par l'existence des gouttes composées. L'observation directe de la recristallisation de pyrrhotite à partir du contenu riche en cuivre d'une bille sulfurée témoigne de ce processus. Un résultat important est que le contenu en cuivre reste dans la bulle magmatique. Cela s'explique probablement par la formation de complexes de type $\text{CuCl}(\text{HS})_{(g)}^-$ dans le fluide magmatique, qui sont particulièrement stables (Sun *et al.*, 2004; Williams-Jones & Heinrich, 2005; Simon *et al.*, 2006; Pokrovski *et al.*, 2008; Zajacz & Halter, 2009; Zajacz *et al.*, 2011; Lerchbaumer and Audétat, 2012; Mei *et al.*, 2013; Blundy *et al.*, 2015). Le cuivre resterait complexé dans le fluide magmatique tandis que le soufre en excès précipiterait sur les parois de la vacuole. L'existence du complexe $\text{CuCl}(\text{HS})_{(g)}^-$ est d'autant plus probable que les magmas des groupes 1B(a) et 1B(b) sont particulièrement enrichis en chlore.

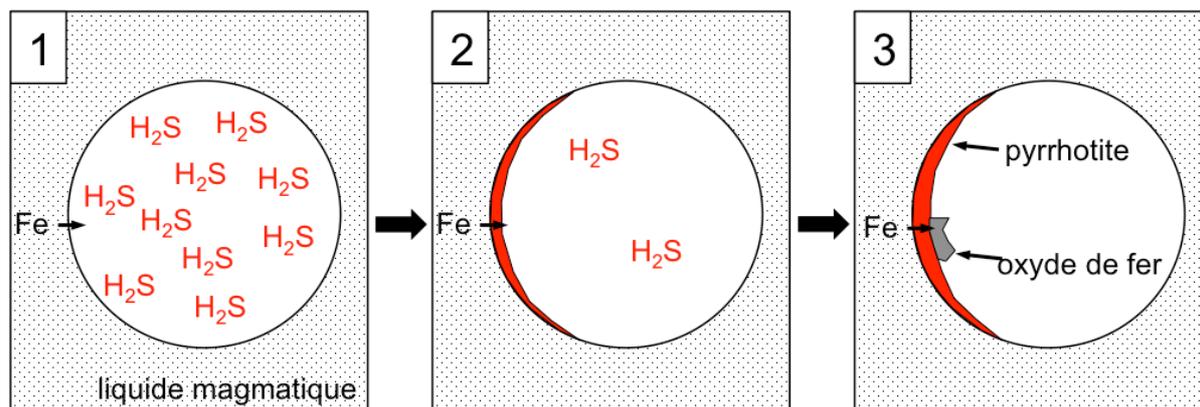


Figure 5.27 : Modèle proposé pour la mise en place des plaquages de pyrrhotite le long de la paroi des vacuoles observés dans les laves du groupe 1B. Le fer diffuse depuis le liquide magmatique jusque dans la vacuole (1) et réagit avec l' H_2S disponible dans la vacuole pour former de la pyrrhotite (2). Lorsque tout l' H_2S est consommé, le fer précipite sous forme d'oxyde de fer (3).

5.3.3 Modèle d'évolution de la phase sulfurée dans les magmas du groupe 1

La **Figure 5.28** synthétise les étapes clés de l'évolution de la taille, de la composition et du comportement physique de la phase sulfurée dans les magmas du groupe 1.

Les laves du groupe 1A sont saturées en soufre dès les termes les plus mafiques. Ainsi, avant que la magnétite ne cristallise massivement ($MgO_{\text{verre}} = 4 \text{ pds.}\% \text{ MgO}$), des billes de sulfure liquide s'exsolvent du magma. Probablement, la taille de ces billes diminue progressivement au fur et à mesure que la part de soufre disponible diminue (Mathez *et al.*, 1976; Mavrogenes & O'Neill, 2002) bien que cela n'ait pas été directement observé. La phase sulfurée peut également prendre la forme d'imprégnations qui témoignent de l'éclatement de ces gouttes (non représenté sur la **Figure 5.28**). La diminution massive en cuivre peut s'expliquer par l'exsolution de sulfures similaires à ceux qui s'exsolvent dans le groupe 2 (**Figure 5.19 - plage n°1**), qui n'ont pas été observés directement dans ce groupe.

Au moment de la "magnétite crisis" à 4 pds.% MgO, les gouttes sulfurées deviennent particulièrement enrichies en fer. Les grandes billes de sulfure expriment ainsi des textures d'oxyde de fer qui correspondent à de la magnétite pauvre en titane. Plus généralement dans les magmas d'arrière-arc mature, la diminution brutale en fer attribuée à la cristallisation de magnétite (e.g. Jenner *et al.*, 2012b) pourrait également correspondre à un enrichissement des sulfures magmatiques en fer.

Les laves du groupe 1A, dont le manteau parental n'est pas enrichi par les fluides de subduction, ne saturent pas en éléments volatils lors de leur évolution. Par conséquent, sans ascenseur disponible, la majorité des sulfures produits tombent en fond de chambre. Cela est corroboré avec (1) la similitude entre les teneurs en cuivre mesurées par approche roche totale et par approche *in-situ* et (2) le fait que des sulfures riches en cuivre soient présents en quantité dans un cumulat du groupe 2, et probablement également dans les cumulats du groupe 1A.

Les magmas du groupe 1B subissent l'exsolution d'éléments volatils et aqueux. Cette exsolution peut être facilitée par la plus faible profondeur des magmas du groupe 1B par rapport à ceux du groupe 1A, et également par la présence d'eau dans l'encaissant hydrothermalement altéré qui contamine ces roches. Les billes de sulfure qui saturent dans ces magmas migrent vers les parois des vacuoles, puis sont transportées vers le haut où elles peuvent former des niveaux enrichis au toit de la chambre avant d'être remobilisées par l'action des fluides hydrothermaux.

Les billes du groupe 1B(a) sont beaucoup moins enrichies en Cu que celles du groupe 1B(b), et la présence de cubanite est restreinte à la partie en contact avec la bulle. Ainsi, il est possible que les minéralisations associées au groupe 1B(b) soient plus enrichies en cuivre que les minéralisations associées au groupe 1B(a).

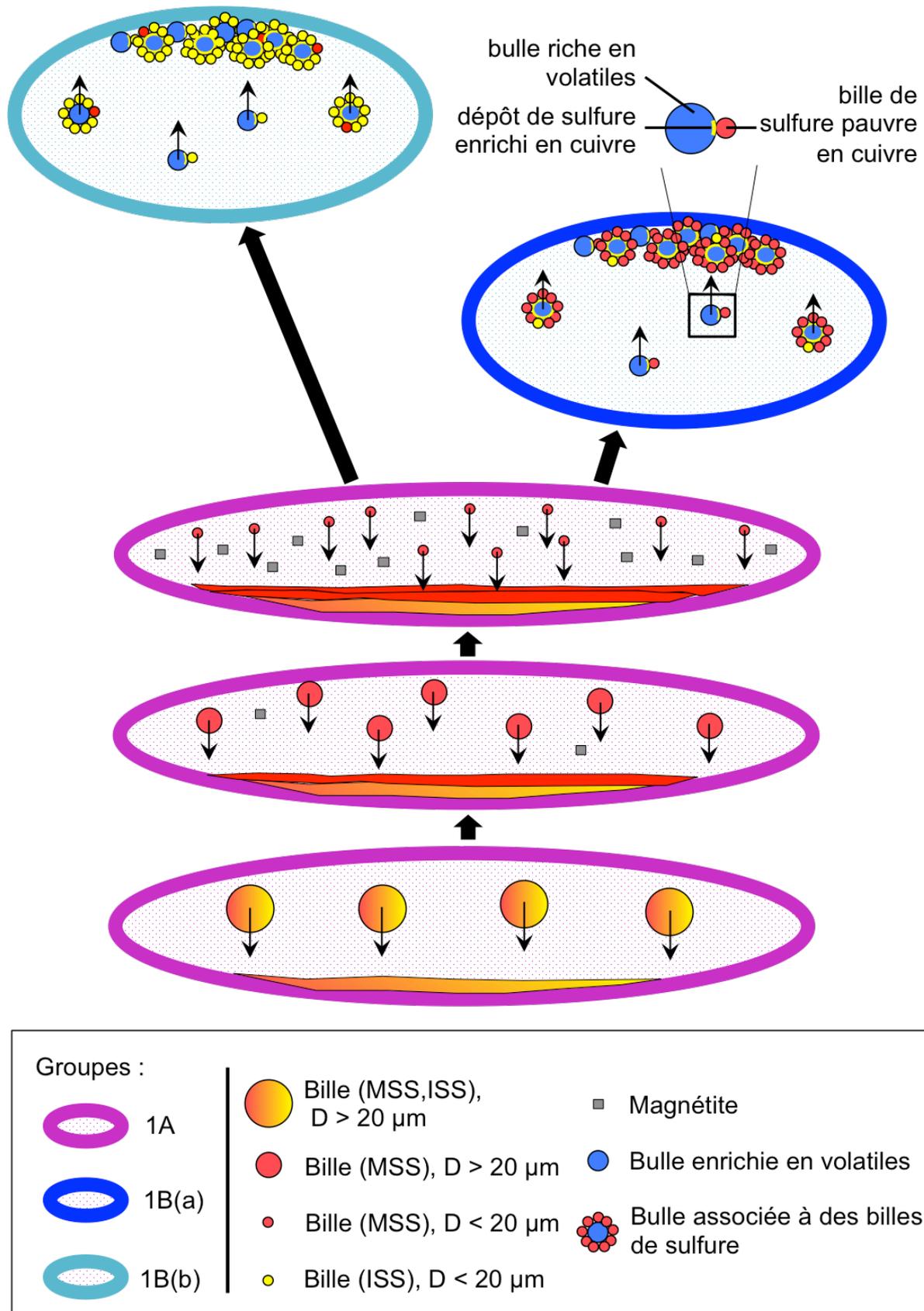


Figure 5.28 : Schéma bilan conceptuel montrant la diversité de taille, de composition et de comportement des laves du groupe 1. La saturation en soufre des laves est précoce ($MgO_{\text{verre}} = 6.5$ pds.% MgO), ce qui implique que les sulfures précipitent dès les termes les plus mafiques. Les premiers sulfures à précipiter ont des tailles proches de celles observées dans les MORB (Patten *et al.*, 2012). Lorsque la magnétite cristallise massivement, la taille des sulfures est plus petite. Les

laves du groupe 1A ne saturent pas en éléments volatils et par conséquent, sans ascenseur disponible, les sulfures tombent en fond de chambre. Les magmas du groupe 1B subissent l'exsolution d'éléments volatils et aqueux. Les billes de sulfure qui saturent dans ces mêmes magmas coagulent avec les vacuoles, puis sont transportées vers le haut où elles pourront être remobilisées par l'action des fluides hydrothermaux. Les billes du groupe 1B(b) sont beaucoup plus enrichies en Cu que celles du groupe 1B(a), où la présence de cubanite est restreinte à la partie en contact avec la bulle. Ainsi, il est possible que les minéralisations hydrothermales associées au groupe 1B(b) soient plus enrichies en cuivre que les minéralisations hydrothermales associées au groupe 1B(a). D est le diamètre des billes, exprimé en μm .

5.3.4 Transport du soufre et des métaux des magmas aux minéralisations de Fatu-Kapa

De nombreux auteurs considèrent la saturation des magmas en soufre et la saturation des magmas en éléments volatils comme deux événements distincts (Sun *et al.*, 2004; Jenner *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2015; Fontboté *et al.*, 2016). Nos résultats montrent que la réalité est plus complexe, puisque les billes de sulfure peuvent fournir une partie de leurs éléments chalcophiles à la phase vapeur (cf Section 4 de ce Chapitre) et que la phase vapeur peut transporter le contenu en éléments chalcophiles (cf Section 3 de ce Chapitre). Deux mécanismes peuvent donc être imaginés pour transporter le contenu en éléments chalcophiles des magmas vers les minéralisations de sub-surface.

(1) D'une part, si le sommet de ces chambres est situé dans la zone d'action des fluides hydrothermaux, ils peuvent altérer les billes de sulfure. Le contenu en soufre et en métaux passe alors de la bille vers la phase hydrothermale qui les transporte jusqu'à la surface où une partie du contenu du fluide précipite sur le plancher (**Figure 5.29.a**).

On peut aussi imaginer qu'un tel mécanisme soit en mesure d'altérer les sulfures enrichis en cuivre du groupe 1A qui sont tombés en fond de chambre. Certes, comme explicité dans le paragraphe 1.4.2 (modèle 1), il est peu probable que les fluides hydrothermaux atteignent des niveaux de sulfures situés en base de chambre. Cependant, la tectonique du bassin de Lau est très active (e.g. Bevis *et al.*, 1995). Elle pourrait permettre de rapprocher ces sulfures du plancher océanique où ils seraient facilement mobilisables par les fluides hydrothermaux. Cet aspect dépasse le cadre de notre étude.

(2) D'autre part, en sachant qu'une partie du budget en soufre et en éléments chalcophiles de la bille est passée dans la phase fluide associée (**Figure 5.10.c**, **Figure**

5.14.c), les éléments chalcophiles présents dans la phase fluide peuvent s'associer à la phase hydrothermale. Ce mélange entre fluide magmatique et fluide hydrothermal peut aussi s'envisager si la zone d'influence des fluides hydrothermaux est découplée de la chambre magmatique. En effet, le fluide magmatique peut percoler l'encaissant et remonter vers la surface (**Figure 5.29.b**) par le biais de ses failles et fractures. Ce mécanisme est fréquemment suggéré pour le transport du soufre et des métaux de la chambre aux minéralisations de type porphyre/épithermal (Sillitoe *et al.*, 2011; Richard *et al.*, 2013; Wilkinson *et al.*, 2013).

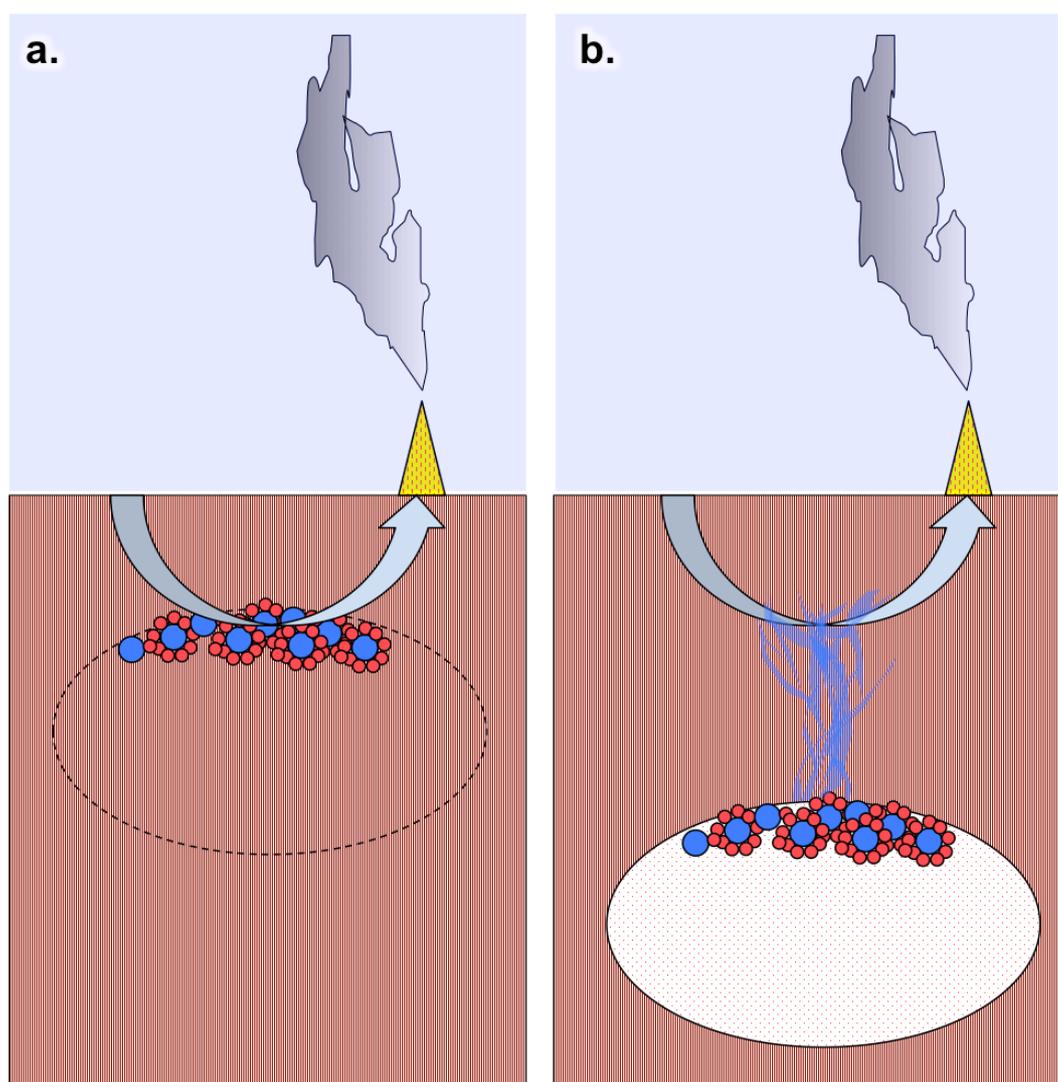


Figure 5.29 : Les deux modèles de transport des éléments chalcophiles depuis le magma source vers les minéralisations piège à Fatu-Kapa. **a.** Les sulfures liés aux bulles de vapeur ont migré vers le toit de la chambre magmatique, qui a ensuite totalement cristallisé. Cette position en haut de chambre augmente la probabilité que ces sulfures soient situés dans la zone d'action des fluides hydrothermaux, qui peuvent les altérer et s'enrichir en éléments chalcophiles. **b.** Les billes de sulfure fournissent une partie de leurs éléments chalcophiles aux bulles d'éléments volatils. Le fluide magmatique formé par les bulles et enrichi en éléments chalcophiles par les billes peut percoler dans l'encaissant et se mélanger avec le fluide hydrothermal.

5.4 SYNTHÈSE

La présence de sulfures dans les magmas les plus mafiques identifiés pour le groupe 1A confirme que la saturation en soufre est précoce pour les magmas de Fatu-Kapa. La présence de sulfures sphériques (i.e. billes) et ellipsoïdaux confirme qu'il s'agit bien d'une phase liquide.

Les sulfures qui saturent dans le groupe 2 présentent des textures de type ISS avec une composition qui forme une solution solide de la cubanite à la chalcopirite. Cette composition enrichie en cuivre est en accord avec la composition enrichie en cuivre par rapport aux MORB mesurée dans les magmas de Fatu-Kapa (Chapitre 4). Comme les magmas du groupe 1A sont également enrichis en cuivre par rapport aux MORB et que cette teneur diminue lorsque MgO diminue, des sulfures similaires à ceux observés dans le cumulat du groupe 2 fractionnent probablement dans les magmas les plus mafiques du groupe 1A, bien qu'ils n'aient pas été directement observés. Les sulfures produits tombent au fond de la chambre magmatique.

Les billes de sulfure identifiées dans les groupes 1B(a) et 1B(b) sont quasi systématiquement associées à une bulle enrichie en éléments volatils. Le système {bille ; bulle} étant moins dense que le magma, il flotte au-dessus de la chambre magmatique. Les éléments chalcophiles de la bille de sulfure liquide migrent préférentiellement vers la bulle où ils sont facilement mobilisés par les éléments volatils. D'après nos connaissances, il s'agit de la première fois que ce phénomène est identifié sans équivoque dans un cadre naturel pour le transport ascendant des sulfures magmatiques.

Les billes de sulfure produites dans le groupe 1B(b) sont plus riches en cuivre que les billes produites dans le groupe 1B(a), en accord avec un rapport Cu/S supérieur dans les magmas du groupe 1B(b) par rapport à ceux du groupe 1B(a), qui s'explique par un dégazage du soufre plus prononcé pour les magmas du groupe 1B(b) que ceux du groupe 1B(a), les premiers étant plus proches de la sub-surface que les seconds.

Deux mécanismes de transport peuvent être proposés pour transférer le contenu en éléments chalcophiles des chambres magmatiques vers les minéralisations de sub-surface. (1) Les sulfures liés aux bulles de vapeur ont migré vers le toit de la chambre magmatique, qui a

ensuite totalement cristallisé. Cette position en haut de chambre augmente la probabilité que ces sulfures soient situés dans la zone d'action des fluides hydrothermaux, qui peuvent les altérer et s'enrichir en éléments chalcophiles. (2) Les billes de sulfure fournissent une partie de leurs éléments chalcophiles aux bulles riches en éléments volatils. Le fluide magmatique formé par les bulles et enrichi en éléments chalcophiles par les billes peut percoler dans l'encaissant et se mélanger avec le fluide hydrothermal.

Comme les billes du groupe 1B(b) sont plus enrichies en cuivre que celles du groupe 1B(a), les minéralisations associées aux magmas du groupe 1B(b) devraient être enrichies en cuivre par rapport à celles du groupe 1B(a). L'étude de la teneur en cuivre des minéralisations de sub-surface permettrait donc de confirmer ou d'infirmer le modèle métallogénique proposé dans cette étude. Bien sûr, ce modèle est extrêmement simple et l'étude des minéralisations pourrait conduire à invoquer d'autres paramètres (e.g. composition du fluide, température du fluide, séparation de phases) (Fouquet *et al.*, in prep.).

Ces aspects de contribution en métaux des magmas aux minéralisations associées est développé plus en détail dans le Chapitre 6.

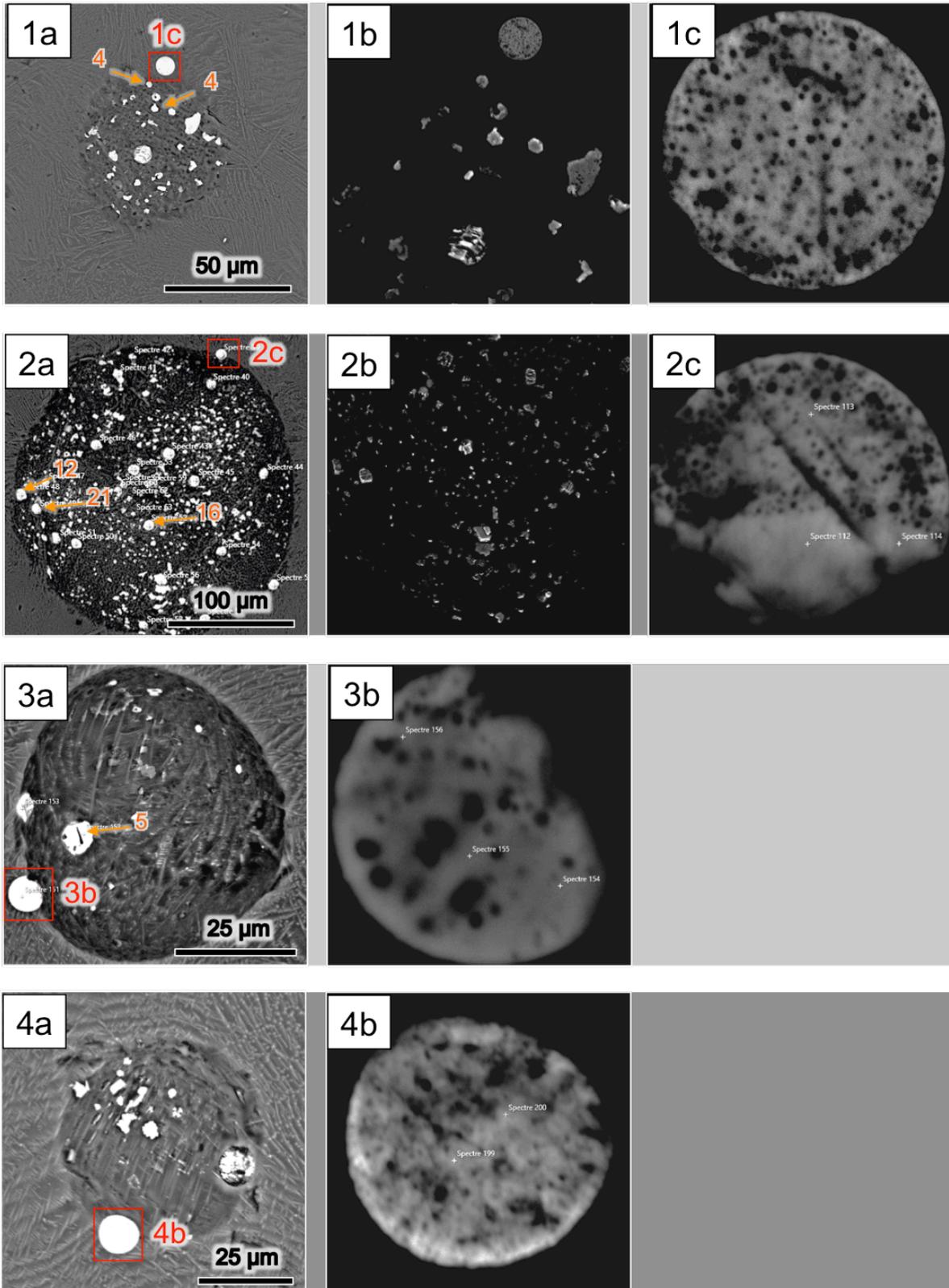


Planche de microphotographie 5.I : Les ascenseurs à sulfures dans le groupe 1B(a) observés au MEB. 1a - 4b. Echantillon FU2-DR27-05. Les chiffres orange correspondent aux teneurs en cuivre mesurées au MEB aux points indiqués par les flèches associées.

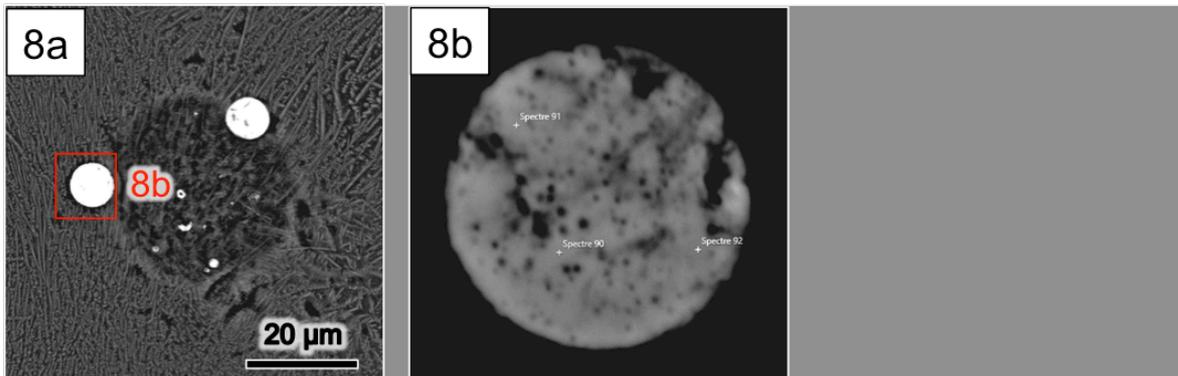
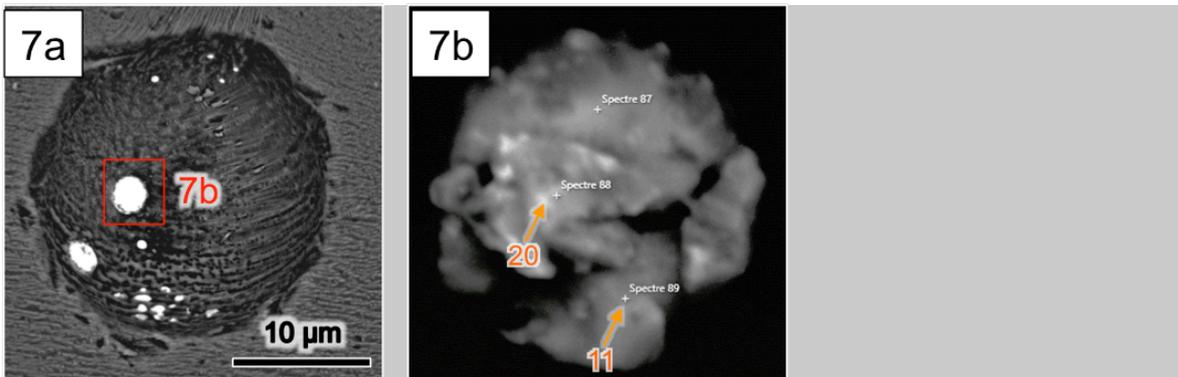
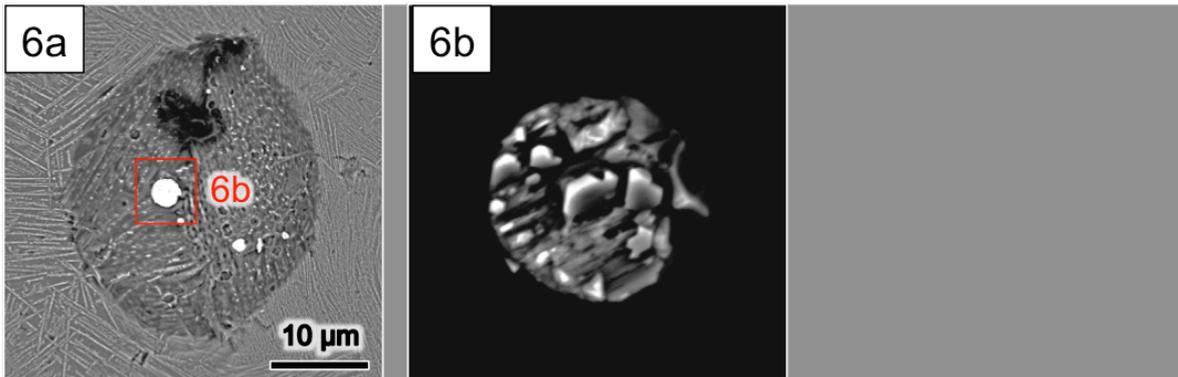
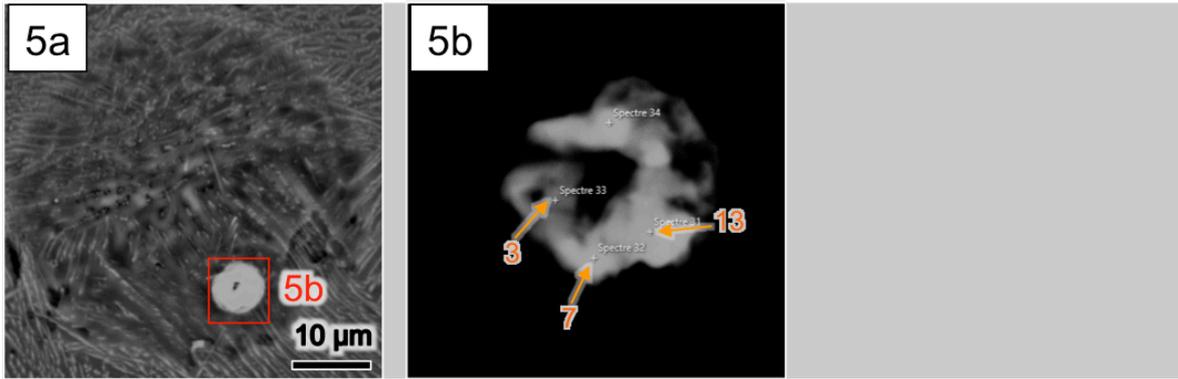


Planche de microphotographie 5.I : Suite. 5a - 8b. Echantillon FU2-DR27-05.

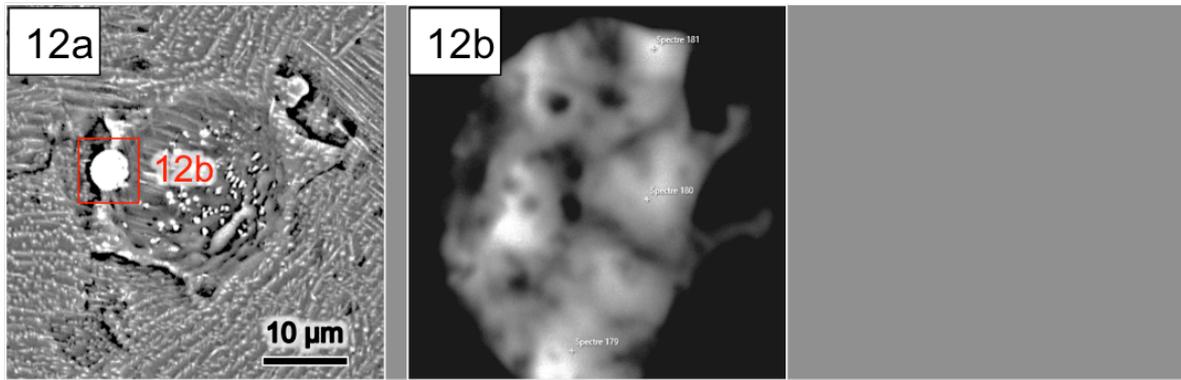
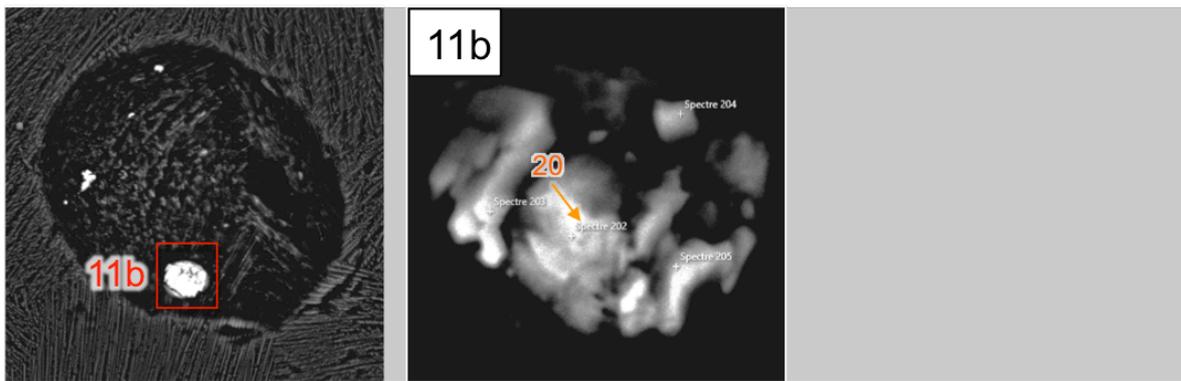
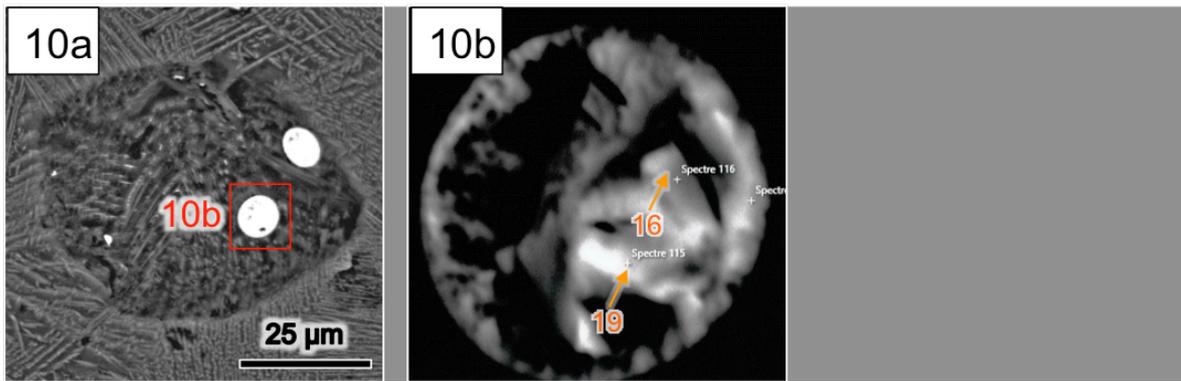
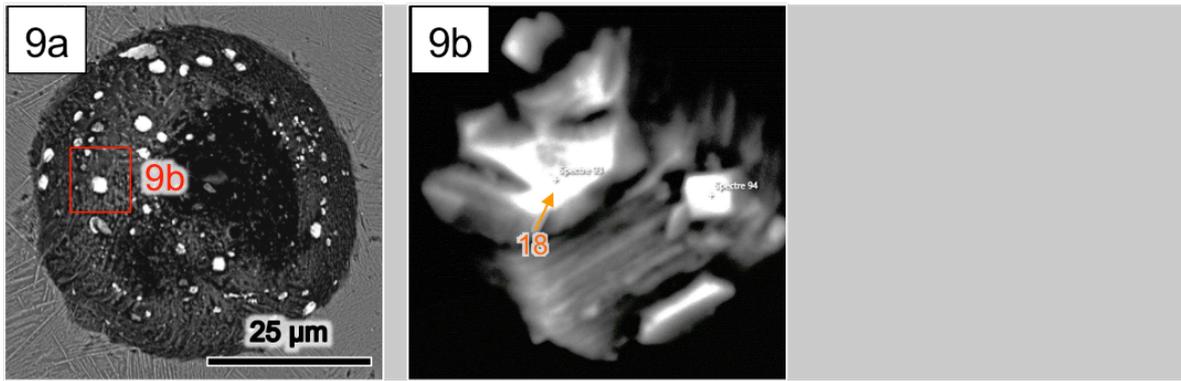


Planche de microphotographie 5.I : Suite. 9a - 12b. Echantillon FU2-DR27-05.

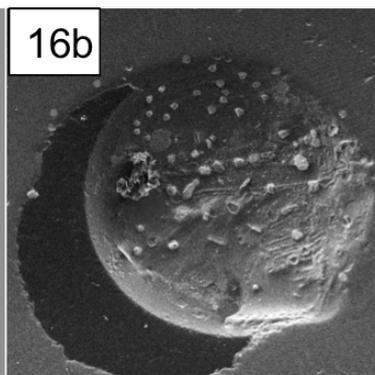
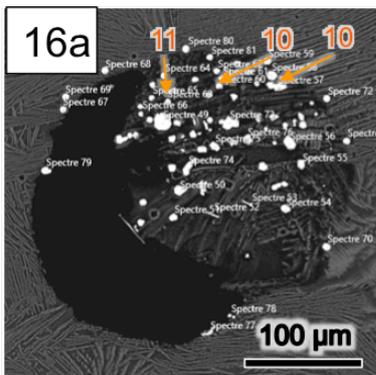
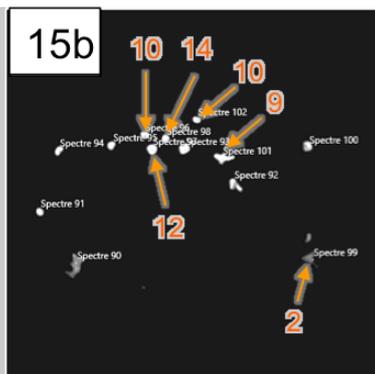
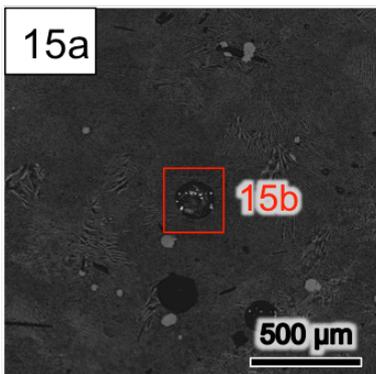
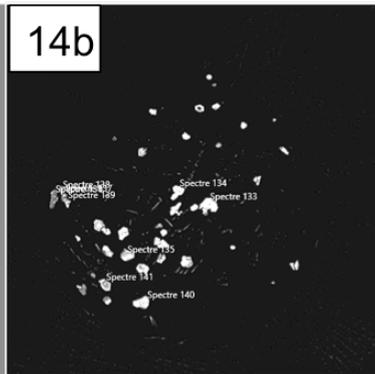
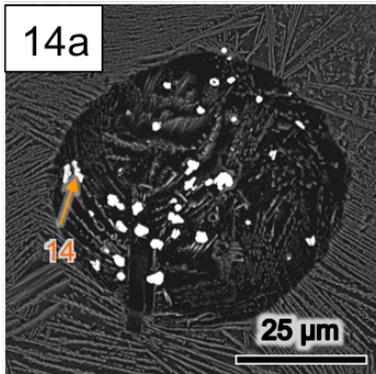


Planche de microphotographie 5.I : Suite. 13a - 16b. Echantillon FU3-DR03-05.

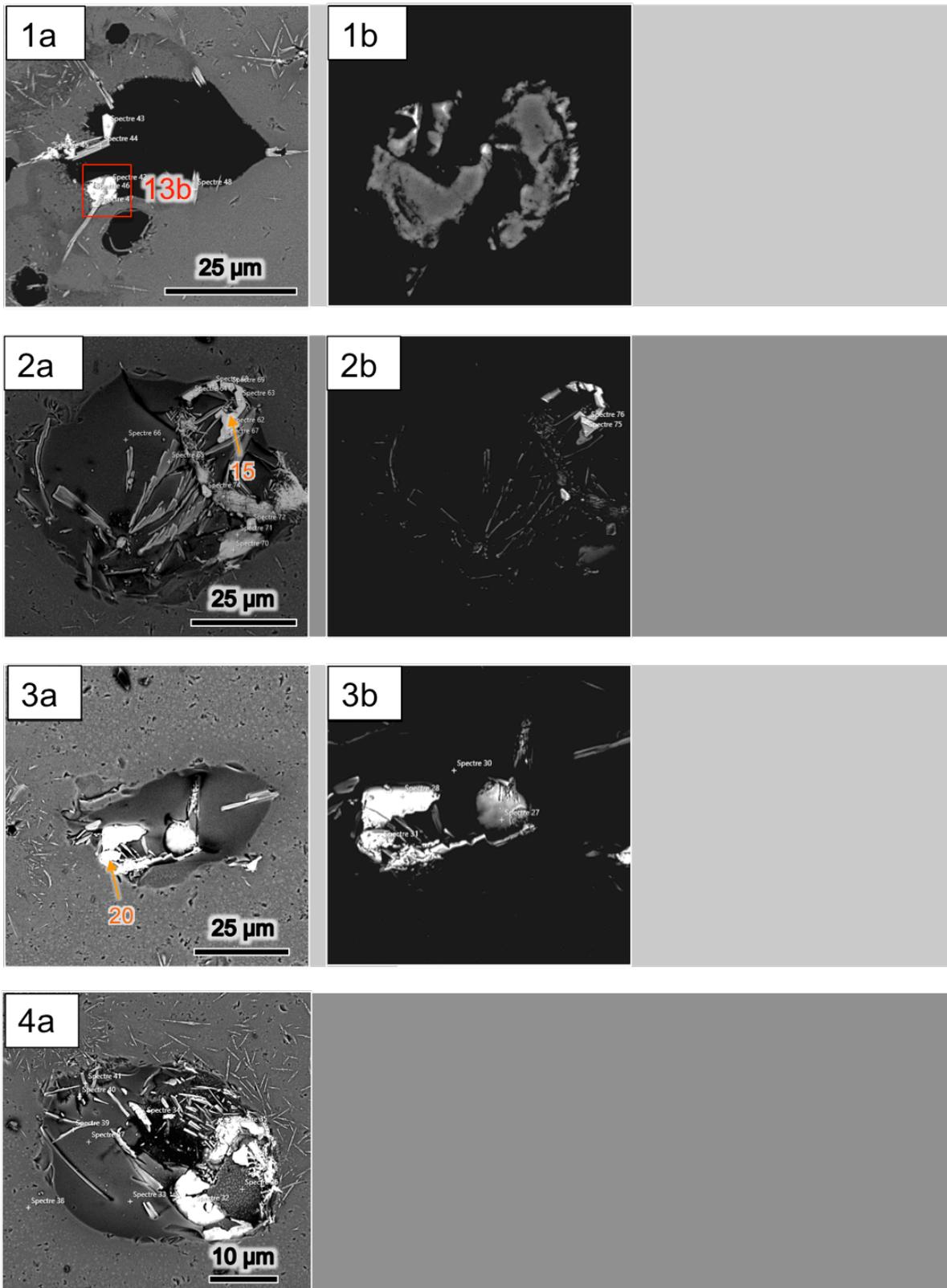


Planche de microphotographie 5.II : Les ascenseurs à sulfures dans le groupe 1B(b) observés au MEB. **1a - 4a**. Echantillon FU3-DR10-04. Les chiffres orange correspondent aux teneurs en cuivre mesurées au MEB aux points indiqués par les flèches associées.

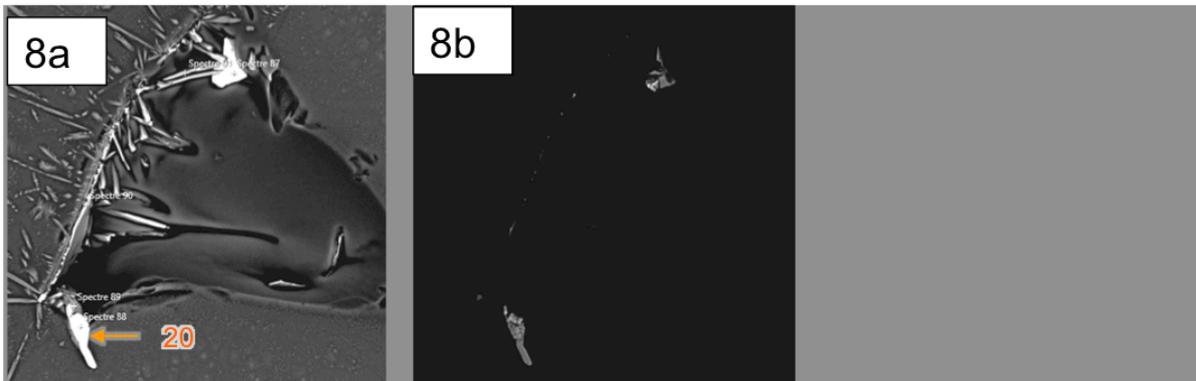
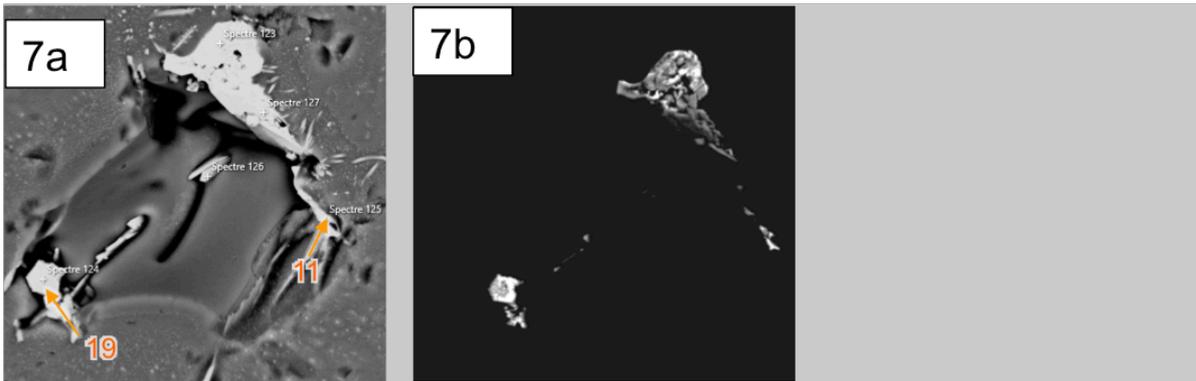
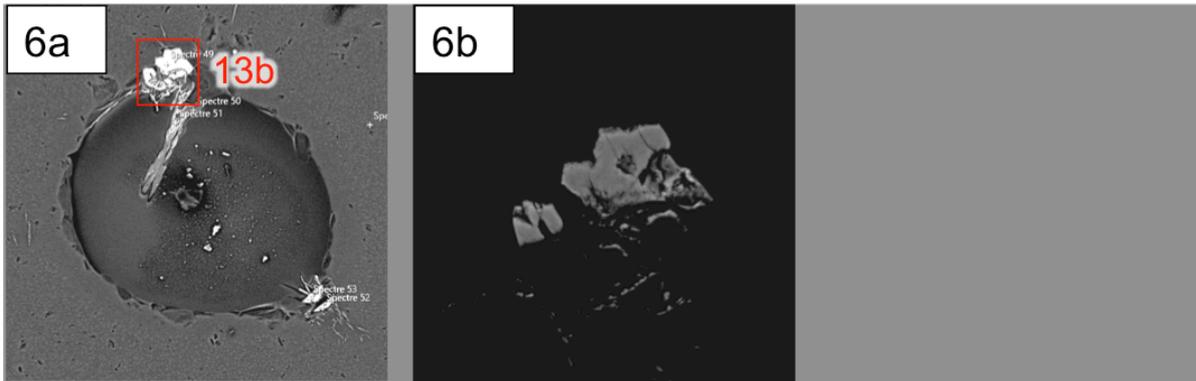
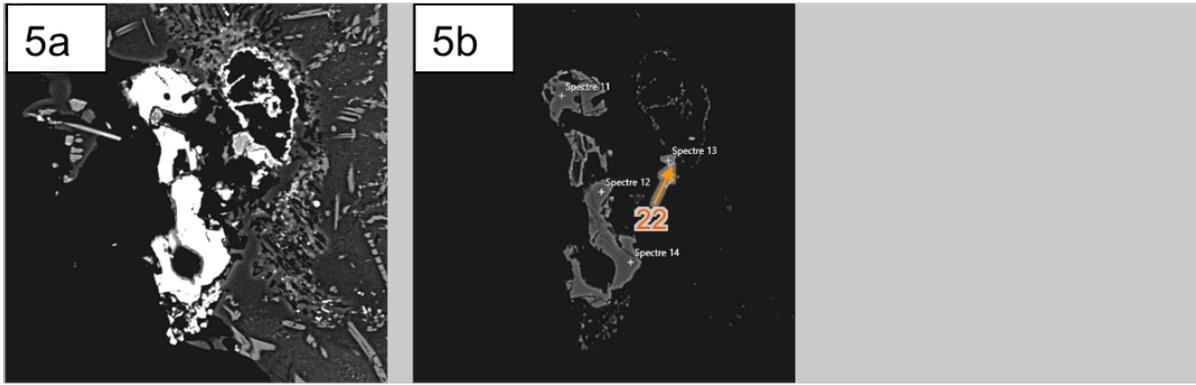


Planche de microphotographie 5.II : Suite. 5a - 8b. Echantillon FU3-DR10-04.

CHAPITRE 6 - CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les laves du **groupe 1** sont émises sur l'ensemble volcano-magmatique de Fatu Kapa *stricto sensu*. Les magmas primitifs à l'origine de ces roches se sont formés dans le faciès à spinelle du manteau supérieur (environ 30 à 80 km). La source mantellique présente une signature de MORB Indien, mais est également influencée par une composante enrichie attribuée au point chaud des Samoa.

Les laves du **groupe 2** sont émises dans un petit ensemble volcanique de 2-3 km² (**Figure 6.1**) qui recouvre la limite nord-ouest de Fatu Kapa. Il s'agit donc d'un épisode volcanique plus récent que Fatu Kapa. Les laves émises sont des trachy-basaltes. Les magmas primitifs à l'origine de ces roches se sont aussi formés dans le faciès à spinelle du manteau supérieur. Les basaltes du groupe 2 sont générés à partir d'une source mantellique différente de celle du groupe 1, et présentent des teneurs en éléments traces lithophiles plus proches de celles des N-MORB que les magmas du groupe 1.

Les laves du **groupe 3** sont émises sur un petit édifice volcanique situé 10 km au Nord-Nord-Est de Fatu Kapa, au pied du volcan de Tasi-Tulo. Les roches émises sont des trachy-basaltes. Les magmas primitifs à l'origine de ces roches se sont formés dans le faciès à spinelle du manteau supérieur. La source mantellique présente la même signature que celle des roches du groupe 1. La différence principale entre les deux groupes est un plus fort degré de fusion partielle dans le groupe 3.

Les laves du **groupe 4** sont principalement localisées sur le volcan de Tasi-Tulo qui souligne l'extrémité sud-ouest du graben du même nom, au Nord de Fatu Kapa. Toutes les laves sont des andésites. Les magmas primitifs ayant généré ces andésites proviennent d'une profondeur plus élevée que celles où ont pris naissance les magmas primitifs des groupes 1, 2 et 3. Le manteau dont sont extraits ces magmas primitifs est le plus influencé par le point chaud des Samoa comparé aux manteaux dont sont extraits les magmas primitifs des groupes 1, 2 et 3.

Aucun des groupes magmatiques identifiés dans la zone de Fatu Kapa n'est extrait d'un manteau contaminé significativement par des fluides de subduction. Ces magmas ont un état d'oxydo-réduction qui les rapproche davantage des MORB que des magmas d'arrière-arc immatures (BABB, IAV).

Evolution des magmas de Fatu Kapa *stricto sensu* (groupe 1)

Les magmas du groupe 1 forment une série sub-alkaline bien définie des basaltes *stricto sensu* aux trachydacites. Deux sous-groupes se distinguent sur des critères géochimiques : le groupe 1A et le groupe 1B. Le groupe 1A est composé de roches mafiques à intermédiaires de texture microlithique avec des teneurs en Th inférieures à 2.8 ppm. Le groupe 1B est composé de roches intermédiaires à felsiques de texture partiellement vitreuse avec des teneurs en Th supérieures à 2.8 ppm. Le groupe 1B est lui-même subdivisé en deux groupes 1B(a) et 1B(b), qui définissent deux droites dans un diagramme "élément trace" = f(Th), avec comme élément trace un élément lithophile (**Figure 3.18** du Chapitre 3) ou un élément chalcophile (**Figure 4.10** du Chapitre 4). Les roches des groupes 1A et 1B sont situées dans le grand domaine hydrothermal de Fatu Kapa (voir ligne en pointillé sur la **Figure 6.1**), secteur où ont été trouvé de nombreux champs hydrothermaux actifs et inactifs.

Le modèle pétrogénétique suivant peut être appliqué aux magmas du groupe 1 :

- Les magmas trachybasaltiques les plus primitifs du groupe 1A évoluent par cristallisation fractionnée d'un cumulat composé de plagioclase, de clinopyroxène, d'olivine et dans une moindre mesure de magnétite, observée dans les laves.
- Les trachybasaltes andésitiques évoluent vers les compositions trachyandésitiques du même groupe 1A par cristallisation fractionnée d'un cumulat composé à plus de 13% d'une phase riche en fer (qui n'a pas été directement observée), de plagioclase et de clinopyroxène. Cette cristallisation fractionnée est couplée à l'assimilation de 10% d'un magma obtenu après fusion partielle de 2% d'un basalte modérément altéré.
- Les roches vitreuses des groupes 1B(a) et 1B(b) sont générées par mélange d'un magma andésitique du groupe 1A avec un magma obtenu par fusion partielle, dans des chambres magmatiques superficielles, de l'encaissant andésitique altéré par les circulations hydrothermales.
- Juste avant la fusion des minéraux des laves altérées, le magma assimile des saumures interstitielles piégées dans les roches volcaniques hydratées lors de l'altération hydrothermale. Ces saumures profondes sont classiquement générées lors des séparations de phase liées à la décompression des fluides hydrothermaux lors de leur remontée. La phase vapeur de faible salinité migre vers la surface et la saumure

s'accumule en profondeur dans les roches volcaniques hydratées et altérées. L'importance du domaine hydrothermal de Fatu Kapa a généré une vaste zone hydrothermalement altérée. Lors de leur remontée, les laves les plus récentes, traversent et interfèrent avec ce domaine altéré. Les zones d'altération hydrothermale soulignent les circuits hydrothermaux qui peuvent descendre à plus de 1 km de profondeur.

Teneur initiale en éléments chalcophiles des magmas de Fatu Kapa

Les magmas les plus mafiques du groupe 1 ainsi que les magmas du groupe 2, tous mafiques, présentent des enrichissements notables en éléments fortement chalcophiles (e.g. cuivre, or, palladium, en platine) et en argent par rapport aux MORB. Ce n'est pas le cas pour les magmas du groupe 3 qui sont de type N-MORB. Comme aucun magma de la zone Fatu Kapa ne subit l'influence des fluides de subduction et que le point chaud des Samoa est le seul point chaud identifié sur le globe à ne pas être enrichi en cuivre par rapport aux MORB, la forte teneur initiale des laves ne peut s'expliquer que par une différence de degrés de fusion partielle. Ces éléments chalcophiles seraient ainsi plus concentrés dans les magmas où les degrés de fusion partielle sont plus faibles, comme les magmas des groupes 1A et 2.

Les magmas les plus mafiques du groupe 1A sont également enrichis en éléments moyennement chalcophiles (e.g. indium, étain, antimoine, plomb) par rapport aux MORB. Cette caractéristique est partagée avec les magmas voisins du fossé de Rochambeau, où cette caractéristique est attribuée à l'existence de fluides hydrothermaux issus de la paléo-fosse du Vitiaz. La proximité des magmas de Fatu Kapa avec le Vitiaz permet de suggérer une hypothèse similaire pour expliquer les enrichissements en éléments moyennement chalcophiles.

Comportement des éléments chalcophiles entre les différentes phases des magmas de Fatu Kapa *stricto sensu*

Les magmas du groupe 1A subissent une saturation en soufre dès les termes les plus mafiques identifiés, en accord avec le caractère réducteur des laves dans lesquelles les ions sulfures, moins solubles que les ions sulfates, prédominent.

Les sulfures qui fractionnent dans les roches les plus mafiques de ce groupe sont liquides, comme en témoigne la forme ellipsoïdale (bille liquide déformée) ou la forme d'imprégnation (bille éclatée) des rares sulfures identifiés dans ces laves. Peu de sulfures ont été identifiés pour ce stade, et en particulier peu de sulfures présentant des textures de type ISS. Pourtant, les magmas de ce groupe sont initialement enrichis en cuivre et cette teneur diminue lors des premiers stades de leur évolution. Cela indique que cette phase sulfurée riche en cuivre existe mais n'a probablement pas été identifiée. L'extraction de cette phase provoque la diminution de la teneur en cuivre et en argent des magmas, l'augmentation de leur rapport Ag/Cu, et la diminution de leurs rapports Cu/S et Ag/S. Ainsi, l'affinité des éléments chalcophiles pour cette phase sulfurée est telle que $D(\text{Cu}) > D(\text{Ag}) > D(\text{S})$. Cette étape est résumée dans la **Figure 6.2** (groupe 1A - avant cristallisation massive de magnétite).

Les roches plus intermédiaires du groupe 1A (trachybasaltes andésitiques avec une teneur en MgO proche de 4 pds.%) présentent une composition plus appauvrie en éléments fortement chalcophiles et plus enrichie en éléments moyennement chalcophiles que les magmas mafiques du fait de la saturation précoce en soufre. La composition des sulfures change à ce stade comme le montre le changement du comportement des éléments chalcophiles dans les laves. Le fractionnement de ces sulfures provoque une diminution moins marquée du cuivre et une légère augmentation de la teneur en argent des magmas, ainsi que l'augmentation du rapport Ag/S et l'augmentation plus prononcée du rapport Ag/Cu de ces magmas. Ainsi, l'affinité des éléments chalcophiles pour cette phase sulfurée est telle que $D(\text{S}) > D(\text{Cu}) > D(\text{Fe})$. Dans les billes de sulfure, la présence d'exsolutions volumineuses d'oxydes de fer, et la quasi absence de textures de type ISS témoignent de ce changement de comportement. De nombreux sulfures de grande taille, de type MSS, présentent de grandes plages altérées en oxyde de fer, qui témoignent de leur altération par des fluides magmatiques. Les fluides magmatiques exsolvés sont probablement enrichis en soufre et en fer du fait de cette altération. Cette étape est résumée dans la **Figure 6.2** (groupe 1A - après cristallisation massive de magnétite). Les laves les plus évoluées de groupe sont également les plus appauvries en éléments fortement chalcophiles et les plus enrichies en éléments moyennement chalcophiles.

Les magmas des groupes 1B(a) et 1B(b) sont appauvris en éléments fortement chalcophiles et enrichis en éléments moyennement chalcophiles. Cet enrichissement en éléments moyennement chalcophiles augmente lorsque la part du magma contaminant mélangé augmente. Ces magmas sont également saturés en soufre, ce dont témoigne l'observation de nombreuses billes de sulfure de petite taille. Les billes de sulfure identifiées dans le groupe 1B(a) sont majoritairement composées de textures de type MSS et les billes identifiées dans le groupe 1B(b) sont majoritairement composées de textures de type ISS. En effet, les magmas 1B(b) présentent des rapports Cu/S plus élevés d'un facteur 10 par rapport à ceux du groupe 1B(a). Contrairement aux billes de sulfure du groupe 1A, les billes de sulfure des groupes 1B(a) et 1B(b) sont fréquemment associées aux parois d'une bulle. Cette bulle correspond à la phase fluide magmatique riche en éléments volatils et aqueux exsolvée des magmas du groupe 1B. Cette exsolution en éléments volatils est favorisée dans ce groupe car (1) les chambres sont plus superficielles, et (2) de l'eau a probablement été incorporée lors de la contamination par le magma généré par fusion partielle d'une croûte hydrothermalement altérée. Comme démontré dans le Chapitre 5, cette association permet la formation des bulles composées au sommet des chambres du groupe 1B(a) et 1B(b). Cette étape est résumée dans la **Figure 6.2** (groupes 1B(a) et 1B(b)).

Un résultat important de cette étude est le découplage entre les teneurs des éléments fortement chalcophiles et celles des éléments moyennement chalcophiles durant l'évolution des magmas de Fatu Kapa. Il s'explique par le fractionnement précoce de la phase sulfurée qui fractionne fortement les éléments fortement chalcophiles mais peu les moyennement chalcophiles. Un autre résultat important est qu'il n'est pas nécessaire que le magma soit enrichi en éléments fortement chalcophiles pour fractionner des sulfures de type ISS. Ce fractionnement semble plutôt dépendre du rapport Cu/S du magma.

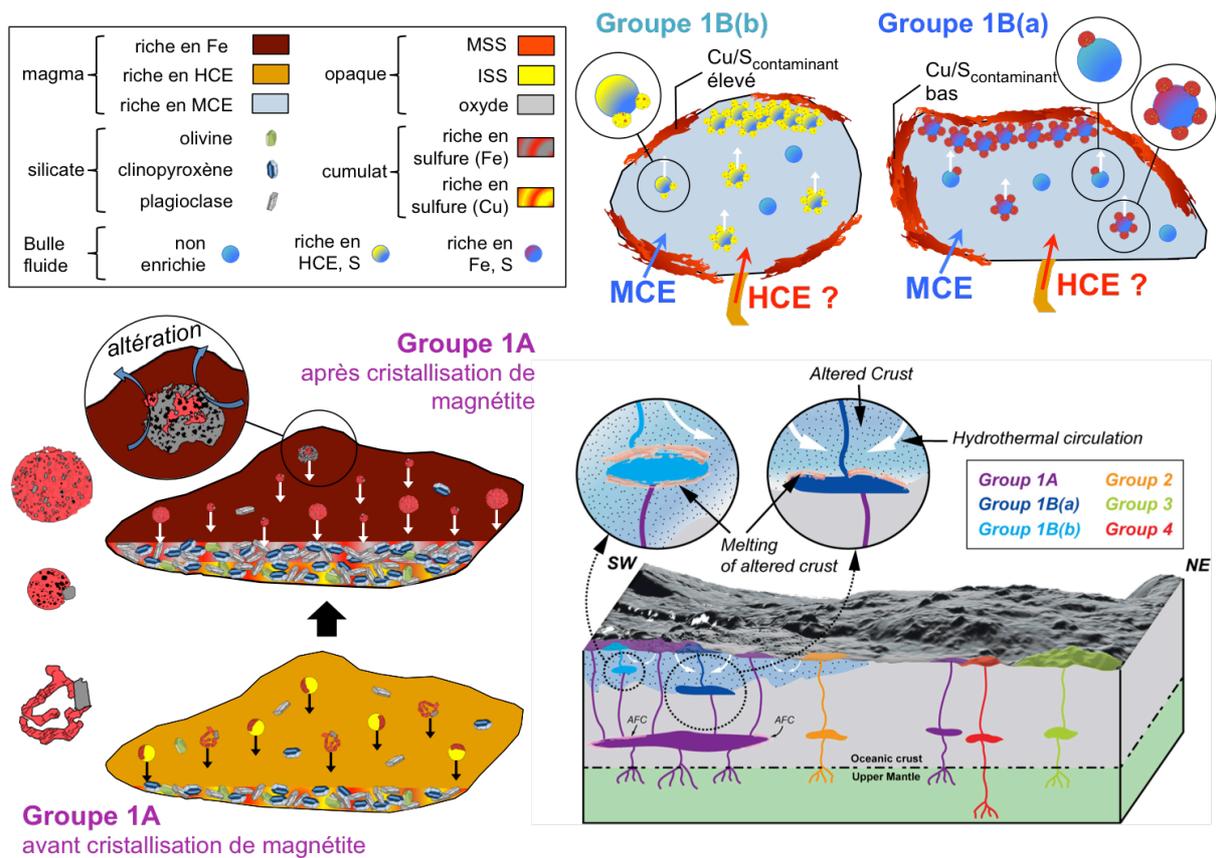


Figure 6.2 : Synthèse de l'évolution métallogénique des magmas du groupe 1 de Fatu Kapa. Le schéma de synthèse en bas à droite est la Figure 3.16 établie à partir de l'étude pétro-géochimique des laves. Les sulfures observés dans les laves du groupe 1A sont schématisés en bas à gauche (les sulfures riches en ISS n'ont pas été observés directement) et les gouttes composées sulfure-bulle simples et multiples sont agrandies en haut à droite.

6.1.2 Comparaison du comportement des éléments chalcophiles dans les magmas entre les contextes d'arrière-arc connectés à la subduction et ceux déconnectés de la subduction

Teneur initiale en éléments chalcophiles dans les magmas du nord-ouest du bassin de Lau

Le centre d'accrétion d'arrière-arc mature du NWLSC est situé à une centaine de kilomètres au Sud de Fatu Kapa (**Figure 1.23**), et est parallèle à la dorsale Alofi découverte durant la mission FUTUNA1 (2010). Les magmas émis au NWLSC sont également contaminés par le point chaud des Samoa (Jenner *et al.*, 2012b). Jenner *et al.* (2012b) montrent que ces magmas présentent un enrichissement initial en cuivre, en or et en argent plus élevé que les magmas de type MORB.

Ainsi, l'enrichissement en cuivre, en or et en argent des laves de Fatu Kapa (groupes 1A et 2) est une caractéristique régionale des magmas du nord-ouest du bassin de Lau. Le point commun entre ces centres magmatiques est que les manteaux dont les magmas sont issus subissent l'influence à des degrés variables du point chaud des Samoa. En supposant que c'est le point chaud qui est le dénominateur commun permettant d'expliquer les teneurs élevées en éléments chalcophiles, et comme le point chaud des Samoa n'est pas enrichi en cuivre, il faut imaginer une contribution indirecte de la part de ce point chaud. Par exemple, sa présence pourrait contribuer à une profondeur plus élevée de fusion partielle par rapport aux MORB, qui pourrait impliquer des taux de fusion partielle moins élevés. Bien-sûr, les spéculations sont nombreuses et il n'est pas possible de conclure avec certitude sur l'origine de cette teneur élevée en cuivre, or et argent des magmas primitifs du nord-ouest du bassin de Lau.

Comparaison de l'évolution des éléments chalcophiles entre les magmas de Fatu Kapa et les magmas du NWLSC

Bien qu'aucun sulfure n'ait encore été étudié pour les magmas du NWLSC, l'étude de leur évolution a été proposée par Jenner *et al.* (2012b) à partir de l'évolution de la teneur en éléments chalcophiles des magmas de composition basaltique à andésitique. Les processus proposés sont proches des processus pétrogénétiques du groupe 1A (cristallisation fractionnée de magmas proches des MORB).

Une première différence avec l'évolution des magmas de Fatu Kapa *stricto sensu* est que les magmas les plus mafiques du NWLSC sont initialement sous-saturés en soufre. Cela conduit à une augmentation légère de la teneur en éléments chalcophiles jusqu'à 7 pds.% MgO, suivie de la saturation des magmas en sulfures, avant la diminution en fer. Il est difficile d'expliquer cette différence, d'autant que les laves échantillonnées à Fatu Kapa ont une teneur en MgO un peu moins élevée que les magmas les plus mafiques du NWLSC.

Une seconde différence est la nature proposée pour la phase sulfurée qui fractionne des magmas avant diminution de la teneur en fer des magmas, lorsque les deux magmas sont saturés en soufre. En effet, à NWLSC la phase sulfurée est telle que $D(\text{Cu}) = D(\text{Ag}) > D(\text{S})$, ce qui est similaire aux magmas de type MORB. A Fatu Kapa, nous avons noté que $D(\text{Cu}) > D(\text{Ag}) > D(\text{S})$. Jenner *et al.* (2012b) proposent d'attribuer la similarité de fractionnement du cuivre et de l'argent à la nature liquide des sulfures qui s'exsolvent du magma. Clairement, les sulfures fractionnés des laves mafiques du groupe 1A sont également de nature liquide, alors que $D(\text{Cu}) > D(\text{Ag})$, ce qui semble invalider les suppositions faites par Jenner *et al.* (2012b) quant à l'utilisation du rapport Cu/Ag pour discriminer la nature physique de la phase sulfurée qui fractionne.

Après 4 pds.% MgO, lorsque les magmas de Fatu Kapa et de NWLSC fractionnent le fer durant la cristallisation de magnétite, la nature de la phase sulfurée change dans les deux centres magmatiques. La phase sulfurée est telle que $D(\text{S}) > D(\text{Cu}) > D(\text{Ag})$ pour les deux centres magmatiques. Jenner *et al.* (2012b) interprètent ce changement de comportement par un changement de nature de la phase sulfurée, qui passe d'un état liquide à un état solide dès son extraction du magma pour expliquer le fractionnement entre le cuivre et l'argent. Dans les laves du groupe 1A après 4 pds.% MgO, la phase sulfurée qui fractionne les sulfures a le même comportement. Les sulfures identifiés dans les laves à 4 pds.% sont tous de nature liquide, ce qui exclut encore une fois l'utilisation du rapport Cu/Ag pour tracer un changement de l'état de la phase sulfurée exsolvée/cristallisée. Aussi, sur la cinquantaine de billes de sulfure identifiées, une seule présente une texture de type ISS (non analysée). Les billes les plus grosses (jusqu'à 65 μm de diamètre) avec une texture plus grossière que pour les petites billes, sont composées d'exsolutions de MSS et d'oxydes de fer, ces dernières pouvant parfois représenter plus de 50 % du volume des billes. Ainsi, la phase sulfurée change donc bien de composition lorsque la magnétite cristallise. Elle serait relativement plus riche en cuivre avant, et relativement plus riche en fer après. Ce résultat peut se généraliser à l'ensemble des

arrière-arcs matures, bien qu'il n'existe pas à notre connaissance d'étude systématique des sulfures magmatiques dans ce contexte.

En conclusion, la comparaison entre les magmas du groupe 1A et ceux du NWLSC montre l'importance de la cristallisation de magnétite qui, en modifiant les conditions d'oxydo-réduction, modifie la composition de la phase sulfurée exsolvée et donc l'efficacité avec laquelle les éléments fortement chalcophiles sont fractionnés hors du magma. Une différence importante entre les magmas de Fatu Kapa et les autres magmas d'arrière-arc arc déconnectés de la subduction (e.g. NWLSC, MORB du bassin de Manus (Jenner et al., 2012b; Sinton et al., 2002)) est l'existence à Fatu Kapa de magmas obtenus par mélange entre des magmas mafiques et des magmas riches en Th (Groupe 1B).

Comparaison de l'évolution des éléments chalcophiles entre les magmas d'arrière-arc couplés et les magmas d'arrière-arc découplés

Comme détaillé dans le Chapitre 1, une différence entre les magmas d'arrière-arc couplés à la subduction et ceux découplés de subduction est que les premiers sont plus oxydés que les seconds. Cela implique que la saturation en soufre est tardive dans les magmas d'arrière-arc couplés à la subduction. En conséquence de quoi, les teneurs en éléments fortement chalcophiles des magmas d'arrière-arc couplés à la subduction augmente et celles des magmas d'arrière-arc découplés de la subduction diminuent. L'évolution des magmas du groupe 1A, qui sont découplés de la subduction et subissent une saturation précoce en soufre, est en accord avec ce modèle (**Figure 6.3**). Une autre différence par rapport aux magmas couplés à la subduction est la présence des magmas riches en Th des groupes 1B(a) et 1B(b).

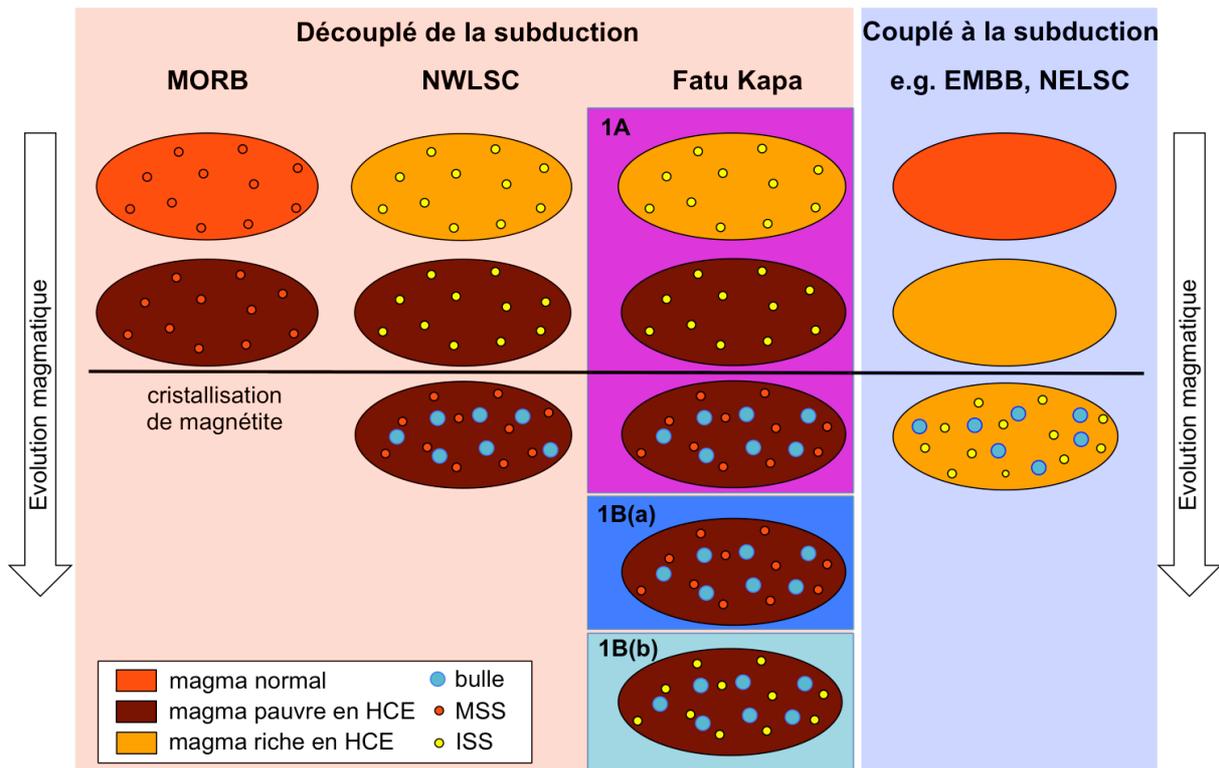


Figure 6.3 : Comparaison de l'évolution des teneurs en éléments fortement chalcophiles et de la composition des sulfures magmatiques de différents magmas découplés de subduction (MORB, NWLSC et Fatu Kapa) et de magmas couplés à la subduction (e.g. EMBB, NELSC). NWLSC : North-West Lau Spreading Center; EMBB : Eastern Manus Back-arc Basin; NELSC : North-East Lau Spreading Center.

6.1.3 Contribution des magmas de Fatu Kapa au budget des minéralisations sulfurées associées aux laves

Les minéralisations sulfurées identifiées à Fatu Kapa sont de type SMS et sont enrichies en éléments fortement chalcophiles comme le cuivre et l'or et en éléments moyennement chalcophiles comme le zinc et l'argent. Les résultats de cette étude permettent d'envisager quatre processus de contribution des magmas aux enrichissements en métaux des minéralisations associées.

Processus contributeurs identifiés à Fatu Kapa

Processus contributeur n°1

Certains des magmas de Fatu Kapa sont enrichis en éléments fortement chalcophiles (e.g. magmas primitifs du groupe 1A et du groupe 2) et d'autres sont enrichis en éléments moyennement chalcophiles (e.g. groupe 1B(b)). L'altération directe de roches magmatiques solidifiées de composition similaire par le fluide hydrothermal peut permettre de générer des enrichissements des minéralisations associées.

Processus contributeur n°2

Lorsque des sulfures magmatiques sont générés, ils s'accumulent en fond de chambre. Du fait de leur densité, ils tombent et s'accumulent en fond de chambre magmatique. Comme les sulfures sont liquides, ils s'agglomèrent en fond de chambre et forment un horizon riche en sulfures. Si ces sulfures sont de type ISS, leur altération par le fluide hydrothermale permet le transport des éléments fortement chalcophiles. Cependant, le fractionnement des métaux vers le fond de la chambre est généralement interprété comme un piège, car les sulfures situés en fond de chambre sont difficilement atteignables par le fluide hydrothermal.

Processus contributeur n°3

Les fluides magmatiques sont fréquemment considérés comme l'agent minéralisateur principal dans les contextes magmatiques connectés à la subduction (e.g. Sun *et al.*, 2004; Jenner *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2015). Les billes de sulfure du groupe 1B, dont certaines sont

riches en cuivre (groupe 1B(b)), sont associées à des bulles qui contiennent le fluide magmatique riche en éléments volatils et aqueux. Une partie des métaux peut être transférée des billes sulfurées vers le fluide magmatique et conduire à des enrichissements des minéralisations sulfurées associées. Ce processus de remobilisation par des fluides hydrothermaux des métaux contenus dans les billes de sulfure peut également avoir lieu sans association bulle-billes de sulfure, comme c'est le cas dans les magmas du groupe 1A après cristallisation de magnétite.

Processus contributeur n°4

Mungall *et al.* (2015) démontrent expérimentalement que le système {bille sulfurée ; bulle gazeuse} est moins dense que le magma, ce qui enclenche un processus de flottation puis une accumulation des billes de sulfure vers le toit de la chambre magmatique. Ce processus n'a à notre connaissance encore jamais été décrit en contexte océanique pour des gisements de type SMS. Nous proposons que ce phénomène ait lieu à Fatu Kapa. Au toit de la chambre les billes de sulfure, dont certaines sont enrichies en cuivre, forment un horizon mobilisable par les fluides hydrothermaux. Ces sulfures sommitaux seront préférentiellement évacués lors de l'émission de magma vers la surface, ce qui augmente la probabilité de rencontre entre les sulfures et le fluide hydrothermal. Dans certains cas, la présence de nombreuses billes associées à une même bulle montre que l'extraction des sulfures vers le sommet de la chambre peut être particulièrement efficace.

Mise en place de minéralisations hydrothermales de compositions différentes à Fatu Kapa *stricto sensu*

Des minéralisations **riches en fer** et non enrichies en éléments chalcophiles peuvent être générées de trois manières à partir des magmas de Fatu Kapa : (1) par altération hydrothermale des roches intermédiaire du groupe 1A (voir **Figure 6.4.II.b**); (2) par mélange du fluide hydrothermal avec le fluide magmatique exsolvé des laves du groupe 1A après cristallisation de magnétite ou des laves du groupe 1B. Ces fluides magmatiques sont enrichis en fer et en soufre par altération des sulfures magmatiques pré-existants (voir **Figure 6.4.II.a**, **Figure 6.4.III.a**) ; (3) par altération hydrothermale d'horizons riches en sulfures de fer amenés vers la surface par le processus de flottation magmatique dans les magmas du groupe 1B (**Figure 6.4.III.b**).

Des minéralisations **riches en éléments fortement chalcophiles** (e.g. Cu, Au, Pd) peuvent être générées de quatre manières à partir des magmas de Fatu Kapa : (1) par altération hydrothermale de roches mafiques du Groupe 1A (**Figure 6.4.I.a**); (2) par altération hydrothermale des horizons de sulfure magmatique de type ISS majoritairement (non représenté). Comme les sulfures sont déposés en fond de chambre, ce modèle semble peu probable, à moins que cet horizon soit remobilisé vers la surface à la faveur d'un événement tectonique. (3) L'association entre les bulles de fluide magmatique et les sulfures peut générer des enrichissements en HCE et en soufre du fluide magmatique du fait de la dissolution des sulfures de type ISS du Groupe 1B(b) (**Figure 6.4.IV.a**); (4) L'association entre les bulles de fluide magmatique et les sulfures provoque la flottation du système et rend possible l'altération des sulfures de type ISS du Groupe 1B(b) par le fluide hydrothermal sans invoquer un événement tectonique comme dans (2) (**Figure 6.4.IV.a**).

Des minéralisations **riches en éléments moyennement chalcophiles** (e.g. Ag, In, Sn) peuvent être générées à partir de l'altération hydrothermale des roches les plus évoluées, comme les (trachy)-andésites basaltiques du groupe 1A ou les (trachy)-andésites et (trachy)-dacites des groupes 1B(a) et 1B(b) (**Figure 6.4.III.c**, non représenté en II - groupe 1A après cristallisation de magnétite - et en IV - groupe 1B(b) -).

Enfin, remarquons que des minéralisations enrichies à la fois en éléments fortement chalcophiles et en éléments moyennement chalcophiles (**minéralisations hybrides**) peuvent être générées à partir des magmas de Fatu Kapa malgré le découplage observé dans les magmas entre ces deux familles d'éléments. En effet, des billes de sulfures à texture ISS dominante, enrichies en éléments fortement chalcophiles, sont générées à partir des magmas du groupe 1B(b) appauvris en éléments fortement chalcophiles et enrichis en éléments moyennement chalcophiles. L'altération hydrothermale de ces laves couplée au mélange du fluide hydrothermal enrichi en éléments fortement chalcophiles (**Figure 6.4.IV.a**) ou couplée à l'altération d'horizons riches en sulfures de type ISS apportés par la flottation magmatique (**Figure 6.4.IV.b**) permet de générer ces minéralisations hybrides.

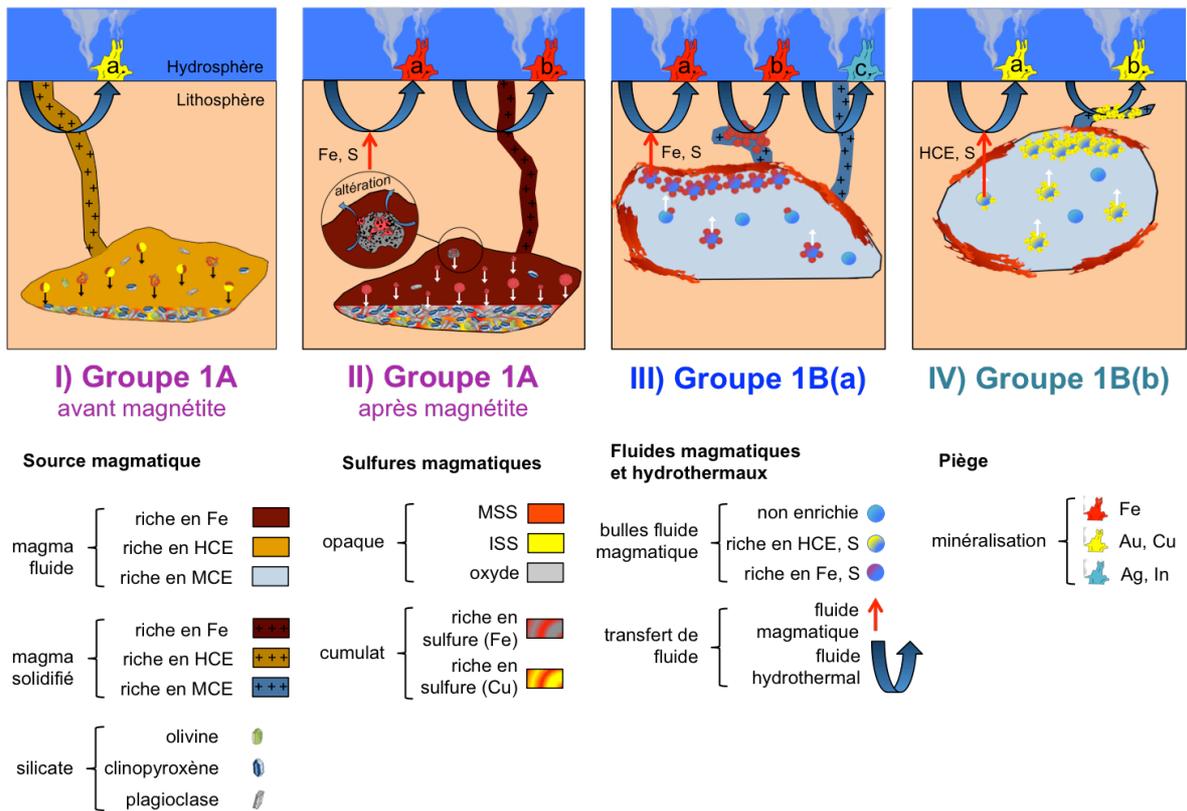


Figure 6.4 : Schéma de la contribution potentielle des magmas du groupe 1 de Fatu Kapa à la composition des cheminées hydrothermales associées. La composition du fluide magmatique exsolvé est indiquée par les éléments chimiques accolés aux flèches rouges.

6.1.4 Implications pour l'enrichissement des minéralisations d'arrière-arc en éléments fortement chalcophiles

En contexte d'arrière-arc connecté à la subduction, le principal vecteur de métaux entre le magma et les minéralisations sulfurées est le fluide hydrothermal. De nombreuses études insistent sur l'importance du *timing* entre l'exsolution de sulfures, qui piègent les métaux hors du système hydrothermal, et l'exsolution du fluide magmatique pour expliquer l'enrichissement en éléments chalcophiles des minéralisations hydrothermales associées (e.g. Jenner et al., 2010; Park et al., 2015; Keith et al., 2018). En effet, l'oxydation des magmas retarde l'exsolution des sulfures, ce qui concentre les chalcophiles dans les magmas. Cependant, d'autres études montrent que la teneur en éléments chalcophiles du fluide magmatique n'est pas principalement dépendante de la teneur en éléments chalcophiles du magma (Audetat et al., 2012). Elles sont donc en contradiction avec l'idée d'une corrélation directe entre richesse en éléments chalcophiles du magma et richesse en éléments chalcophiles des minéralisations.

La nucléation hétérogène des billes de sulfure à la surface des bulles qui a été identifié dans les laves felsiques de Fatu Kapa permet de concilier ces deux thèses. En effet, dans cette configuration les billes de sulfure (1) servent de vecteurs de métaux entre la phase magmatique et la phase fluide et (2) subissent une flottation qui les rend accessibles pour le fluide hydrothermal. Ainsi, la saturation tardive en soufre des magmas d'arrière-arc est importante pour la fertilité des minéralisations car elle est propice à la mise en place de gouttes composées. Il reste cependant encore à démontrer que le processus de flottation est répandu dans ces magmas, car peu de cas ont été identifiés (e.g. Nadeau et al., 2010).

6.2 PERSPECTIVES

6.2.1 Evolution de la teneur en éléments traces des différentes phases sulfurées identifiées

Contrairement aux MORB et aux magmas d'arc mafiques, le rapport Cu/Ag des magmas de Fatu Kapa diminue dès les termes les plus mafiques (groupe 1A). De nombreux auteurs ont proposé que la variation de Cu/Ag était due à l'apparition d'une phase sulfurée cristalline par opposition à liquide, (e.g. Jenner *et al.*, 2010), ce que nous n'avons pas observé en contexte d'arrière-arc mature. Il est donc nécessaire pour valider cette idée d'estimer le rapport Cu/Ag des sulfures qui fractionnent dans le groupe 1A.

Des sulfures dont la forme témoigne de leur état liquide lors de leur exsolution ont été identifiés dans le groupe 2. Ils sont de très grande taille, souvent supérieure à 100 micromètres de diamètre, et présentent des plages d'ISS bien développées. Ces plages sont idéales pour la mesure au LA-ICPMS de la teneur en éléments traces chalcophiles des sulfures. Comme nous considérons que ces sulfures sont similaires à ceux qui fractionnent dans les magmas mafiques du groupe 1A dont le rapport Cu/Ag diminue, cette mesure pourrait confirmer si $D(\text{Cu}) > D(\text{Ag})$ comme indiqué par l'étude des éléments chalcophiles dans les magmas du groupe 1A, ou pas.

La plupart des sulfures identifiés dans les laves sub-vitreuses des groupes 1B(a) et 1B(b) sont de petite taille, souvent inférieure à 15 micromètres de diamètre, ce qui rend difficile l'estimation quantitative du contenu des billes en éléments traces. Cependant, des tests ont été réalisés au LA-ICPMS dans lesquels la surface est ablatée à profondeur constante, en faisant varier le laser d'un bout à l'autre du sulfure en passant par son centre (e.g. **Figure 6.2**, Georgatou *et al.*, 2018). Cette méthode ne permet pas de convertir un signal en concentration, mais elle permet d'obtenir les valeurs des rapports entre éléments recherchés (i.e. rapport des intensités en temps réel). Elle permet donc de connaître le rapport Cu/Ag de ces sulfures pour les comparer avec les valeurs du rapport Cu/Ag obtenus sur les laves correspondantes.

Dans le cas où des mesures quantitatives pourraient être réalisées, ce travail permettrait également de proposer des valeurs de coefficient de partage entre le magma silicaté et le liquide sulfuré, et entre le magma sulfuré et les différentes phases exsolvées

(MSS et ISS pour les sulfures de grande taille du cumulat du groupe 2, MSS et oxyde de fer pour les sulfures intermédiaires de grande taille du groupe 1A).

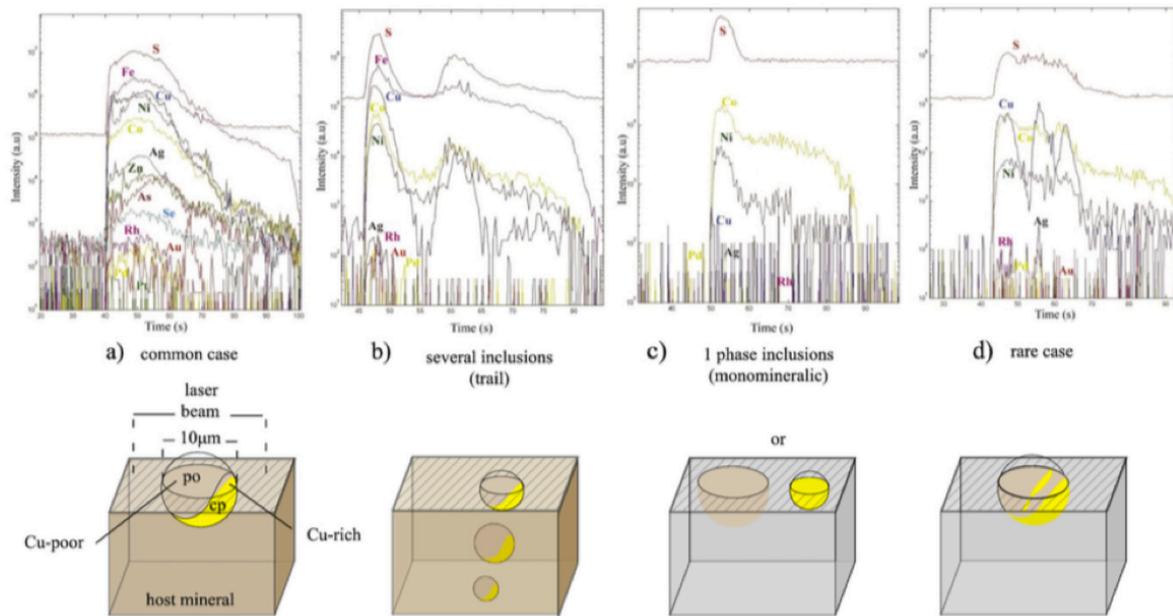


Figure 6.5 : Plusieurs configurations de la distribution des phases sulfurées (MSS en rose et ISS en jaune) dans le magma, associées aux signaux lasers correspondants pour une ablation à profondeur constante d'un bout à l'autre du sulfure en passant par son centre (Georgatou *et al.*, 2018). Un protocole similaire pourrait être développé pour mesure le rapport Cu/Ag des sulfures de petite taille du groupe 1B.

6.2.2 Application des processus magmatiques déduits de cette étude à la compréhension des minéralisations de Fatu Kapa

Plusieurs processus minéralisateurs potentiels ont été proposés à Fatu Kapa à partir de l'étude des roches magmatiques uniquement. En parallèle de ce travail, les minéralisations hydrothermales ont été décrites en détail par Fouquet et al. (in prep.). Un objectif important de recherche future est de relier les deux travaux en déterminant quels sont les processus minéralisateurs principaux à l'œuvre à Fatu Kapa.

Par exemples, le contenu en éléments chalcophiles des billes de sulfures du groupe 1B devrait être proportionnel à celui des minéralisations si le processus de flottation et d'altération hydrothermale des billes de sulfure est valable.

Un autre scénario est que l'agent minéralisateur est le fluide magmatique enrichi par l'altération des sulfures. Comme les isotopes du soufre fractionnent vers des valeurs négatives

lors de la réduction du SO_2 du fluide magmatique en H_2S utilisé pour la formation des sulfures sur le plancher océanique, ce traceur permettrait de tracer l'importance de la contribution du fluide magmatique aux minéralisations.

Selon les résultats, les processus minéralisateurs principaux pourraient être étendus à d'autres minéralisations hydrothermales/magmatiques pour mieux comprendre la métallogénie des éléments chalcophiles dans ces systèmes.

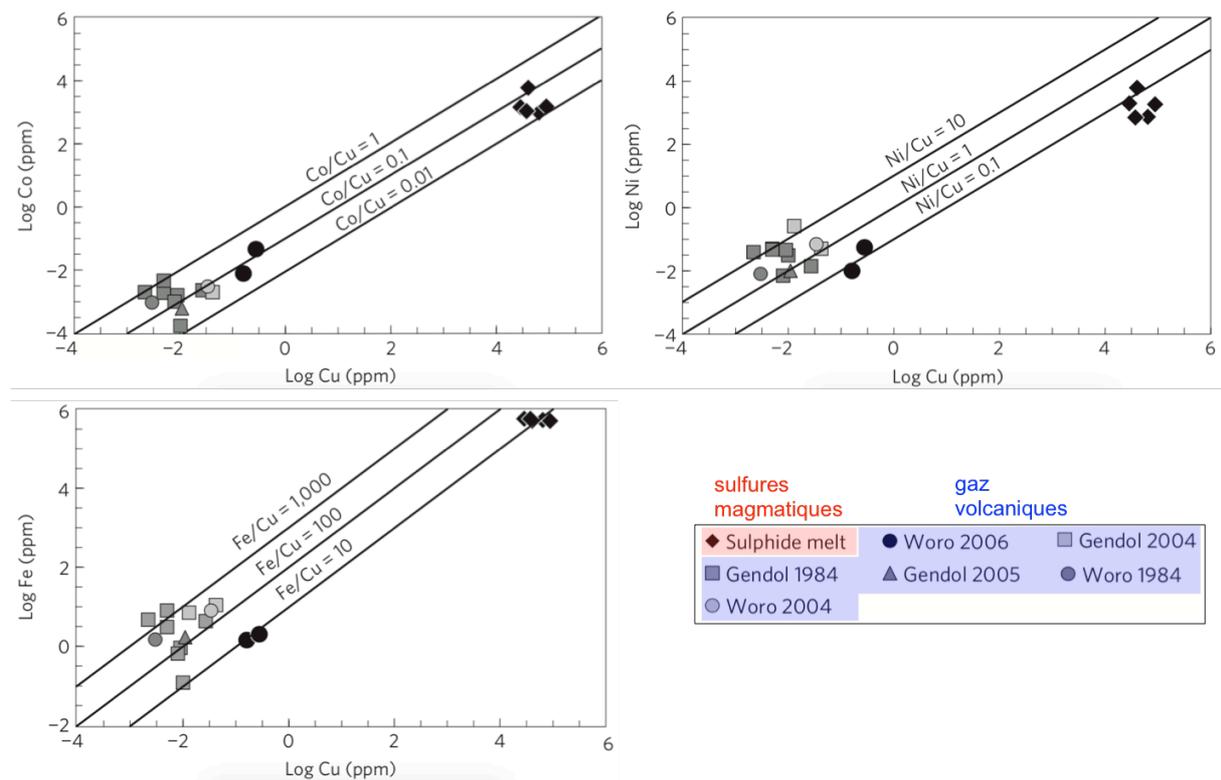


Figure 6.6 : Diagrammes des teneurs des éléments chalcophiles des sulfures magmatiques et des émissions gazeuses du volcan Mérapi, en Indonésie (modifié, d'après Nadeau et al., 2010). Les rapports d'éléments chalcophiles des sulfures magmatiques sont proches des rapports mesurés dans les gaz volcaniques après un événement éruptif (Woro 2006). Cette similarité des rapports montre que les sulfures magmatiques contribuent au budget des gaz volcaniques. Des diagrammes similaires pourraient être réalisés à Fatu Kapa pour les sulfures magmatiques et les sulfures hydrothermaux pour démontrer qu'il existe un lien génétique entre eux.

6.2.3 Généralisation du processus de flottation magmatique

Les gouttes composées observées dans les laves du groupe 1A de Fatu Kapa subissent le processus de flottation magmatique, ce qui peut expliquer l'enrichissement en éléments chalcophiles des minéralisations de Fatu Kapa (voir 6.1.3). Ce processus permettrait également d'expliquer l'enrichissement en éléments chalcophiles de certaines minéralisations en contexte d'arrière-arc (voir 6.1.4). Cependant, l'existence de ce processus dans un contexte connecté à la subduction reste à confirmer.

Une première manière de démontrer l'existence de ce processus dans les magmas d'arrière-arc serait de conduire une étude systématique des sulfures magmatiques de laves représentatives de ces contextes, comme celles de la ride Valu Fa ou du bassin de Manus. Le couple MEB/microsonde, à la manière de ce qui a été fait à Fatu Kapa, permettrait une approche analytique efficace.

Une seconde manière de démontrer l'existence du processus en contexte d'arrière-arc serait d'avoir une approche expérimentale. Des magmas synthétiques de composition similaire à ceux connectés à la subduction mais présentant divers *timing* d'exolution de sulfure et de fluide magmatique permettraient de vérifier les critères de mise en place des gouttes composées (e.g. saturations tardives). Ces critères pourraient ainsi être comparés aux magmas naturels qui sont associés à des minéralisations riches en éléments chalcophiles pour vérifier si l'existence de gouttes composées y est probable.

6.2.4 Evolution du rapport Cu/Ag des laves de Fatu Kapa et genèse de la croûte continentale

La croûte continentale a une composition globale relativement enrichie en SiO₂, similaire aux andésites (Rudnick & Gao, 2014). Ces compositions sont difficiles à réconcilier avec l'observation selon laquelle la croûte continentale se forme d'abord par accréation des magmas mafiques du manteau supérieur dans les arcs magmatiques. Une explication proposée est la délamination par la plaque subduite de croûte inférieure dense et mafique dans le manteau en convection. De nombreux auteurs proposent par exemple que la faible teneur en cuivre de la croûte continentale pourrait s'expliquer par la délamination de sulfures qui ont

coulé en fond de chambre et forment la croûte inférieure (e.g. Lee *et al.*, 2012; Li & Audetat, 2013; Jenner, 2017).

Le cuivre et l'argent ont un comportement similaire lors de l'évolution des MORB, ce qui explique que le rapport Cu/Ag de ces roches est constant (2500 à 4500). Dans les magmas d'arc et d'arrière-arc immature au contraire, ce rapport varie à partir de la cristallisation de magnétite, que certains auteurs ont attribué à une nature cristalline des sulfures qui fractionnent par opposition à liquide (e.g. Jenner *et al.*, 2010). Il évolue d'une valeur proche de celle des MORB vers la valeur de la croûte continentale (500 à 1000) pour les magmas les plus différenciés (**Figure 6.3**) (Wang *et al.*, 2018).

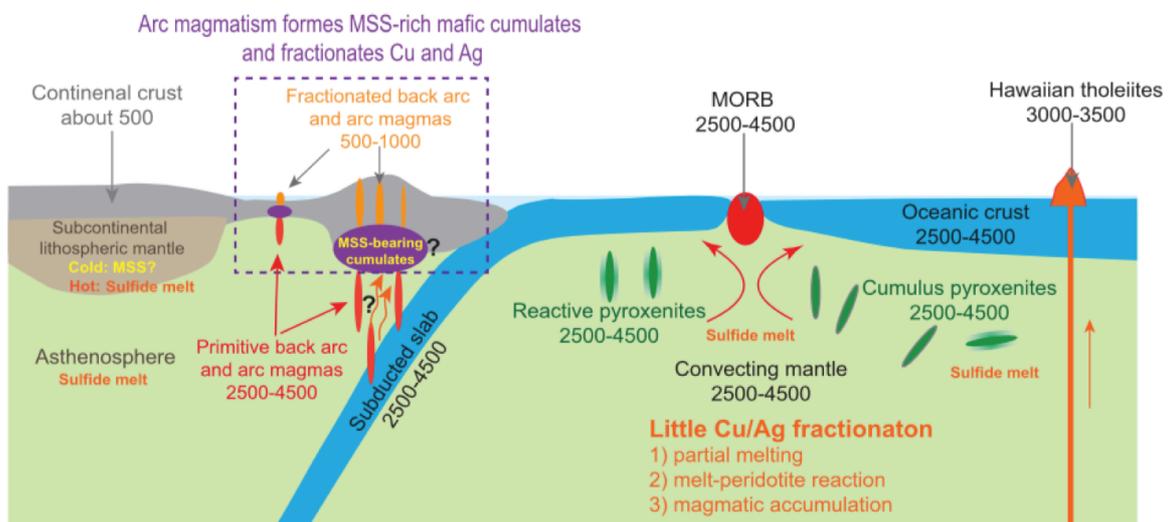


Figure 6.7 : Schéma illustrant le comportement du rapport Cu/Ag dans différents réservoirs et environnements magmatiques (Wang *et al.*, 2018).

A Fatu Kapa, le rapport Cu/Ag des trachybasaltes du groupe 1A est proche de celui des MORB, et le rapport Cu/Ag des trachydacites du groupe 1B(b) est proche de la valeur globale du rapport dans la croûte continentale (**Figure 6.4**). Ainsi, les magmas d'arc mature de Fatu Kapa constituent un chaînon intéressant à la problématique de genèse de la croûte continentale. Il l'est d'autant plus que nous n'avons pas observé de sulfure cristallin malgré l'évolution - dès les termes les plus mafiques - du rapport Cu/Ag.

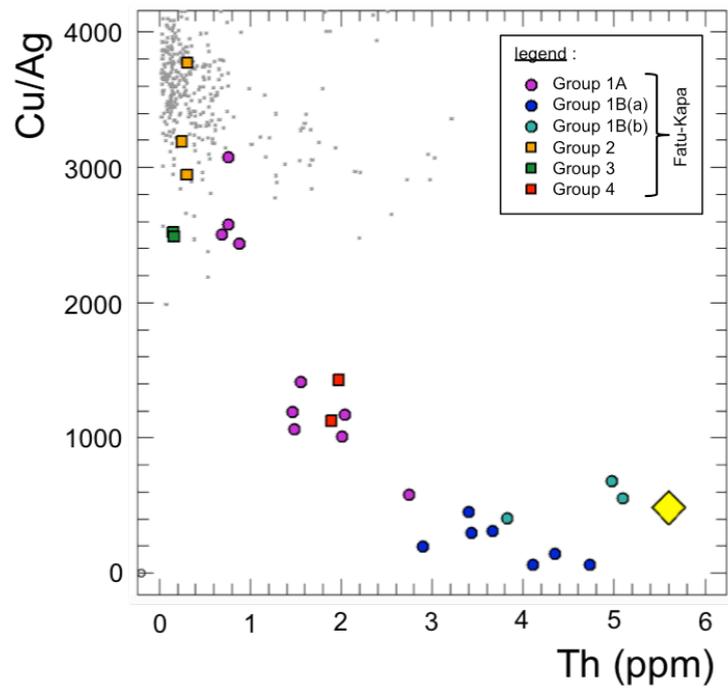


Figure 6.8 : Evolution du rapport Cu/Ag en fonction de la teneur en Th pour les magmas de Fatu Kapa et les MORB (Jenner *et al.*, 2012a) ainsi que la valeur du rapport pour la croûte continentale (Rudnick & Gao, 2014). La teneur moyenne de la croûte continentale est indiquée par le losange jaune. Les magmas de Fatu Kapa permettent de lier les valeurs du rapport dans les MORB aux teneurs de la croûte continentale, ce qui est démontré pour les magmas d'arrière-arc immatures (e.g. Manus) mais pas matures.

Références bibliographiques

A

Anagnostou, E., Sherrell, R. M., Gagnon, A., LaVigne, M., Field, M. P., & McDonough, W. F. (2011). Seawater nutrient and carbonate ion concentrations recorded as P/Ca, Ba/Ca, and U/Ca in the deep-sea coral *Desmophyllum dianthus*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 2529-2543.

Anderson, R.N., Clague, D.A., Klitgord, K.D., Marshall, M., & Nishimori, R.K. (1975). Magnetic and petrologic variations along the Galapagos spreading center and their relation to the Galapagos melting anomaly. *Geol. Soc. Am. Bull.* **86**, 683.

Arculus, R. J. (2004). Evolution of arc magmas and their volatiles. *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series* **150**, 95-108.

Arevalo Jr. R., McDonough, W. F., & Piccoli, P. M. (2011). In situ determination of first-row transition metal. Ga and Ge abundances in geological materials via medium-resolution LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* **35**, 253-273.

Arevalo Jr, R. (2014). Laser ablation ICP-MS and laser fluorination GS-MS. *HD Holland, KK Turekian (eds), Treatise on Geochemistry (2nd Edition). Elsevier, Oxford*, 425-441.

Asimow, P. D., & Langmuir, A. C. (2003). The importance of water to oceanic mantle melting regimes. *Nature* **421**, 815-820.

Audétat, A., Pettke, T., Heinrich, C. A., & Bodnar, R. J. (2008). Special paper: the composition of magmatic-hydrothermal fluids in barren and mineralized intrusions. *Economic Geology* **103**, 877-908.

Auzende, J. M., Lafoy, Y., & Marsset, B. (1988). Recent geodynamic evolution of the north Fiji basin (southwest Pacific). *Geology* **16**, 925-929.

Auzende J.-M., Pelletier B, Eissen J.-P. (1995) – The North Fiji Basin : geology, structure and geodynamic evolution. *Taylor B. (Ed.) Back-arc Basin : tectonics and magmatism. Plenum Press, New York*, 139-175.

B

Baker, E. T., Resing, J. A., Walker, S. L., Martinez, F., Taylor, B., and Nakamura, K.-i. (2006). Abundant hydrothermal venting along melt-rich and melt-free ridge segments in the Lau back-arc basin. *Geophysical Research Letters* **33**, 7.

Baker, P. E., Buckley, F., & Holland, J. G. (1974). Petrology and geochemistry of Easter Island. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **44**, 85-100.

Baker, E. T., Embley, R. W., Walker, S. L., Resing, J. A., Lupton, J. E., Nakamura, K.-i., de Ronde, C. E. J., and Massoth, G. J. (2008). Hydrothermal activity and volcano distribution along the Mariana Arc. *Journal of Geophysical Research* **113**.

Barnes, S. J. et al. (2017). Sulfide-silicate textures in magmatic Ni-Cu-PGE sulfide ore deposits: disseminated and net-textured ores. *American Mineralogist* **102**, 473–506.

Barnes, S. J., Le Vaillant, M., Godel, B. & Lesher, C. M. (2019). Droplets and bubbles: solidification of sulphide-rich vapour-saturated orthocumulates in the Norilsk-Talnakh Ni–Cu–PGE ore-bearing intrusions. *Journal of Petrology* **60**, 269–300.

Bas, M. L., Maitre, R. L., Streckeisen, A., Zanettin, B., & IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. (1986). A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology* **27**, 745-750.

Bau, M. (1996). Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **123**, 323-333.

Barnes, S. J., Prichard, H. M., Cox, R. A., Fisher, P. C., & Godel, B. (2008). The location of the chalcophile and siderophile elements in platinum-group element ore deposits (a textural,

microbeam and whole rock geochemical study): Implications for the formation of the deposits. *Chemical Geology* **248**, 295-317.

Beard, J. S., & Lofgren, G. E. (1991). Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstones and amphibolites at 1, 3, and 6. 9 kb. *Journal of Petrology* **32**, 365-401.

Beary, E. S. & Paulsen, P. J. (1993). Selective application of chemical separations to isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometric analyses of standard reference materials. *Anal. Chem.* **65**, 1602–1608.

Bénard, A., Koga, K. T., Shimizu, N., Kendrick, M. A., Ionov, D. A., Nebel, O., & Arculus, R. J. (2017). Chlorine and fluorine partition coefficients and abundances in sub-arc mantle xenoliths (Kamchatka, Russia): implications for melt generation and volatile recycling processes in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **199**, 324-350.

Bendel, V., Fouquet, Y., Auzende, J. M., Lagabrielle, Y., Grimaud, D., & Urabe, T. (1993). The White Lady hydrothermal field, North Fiji back-arc basin, southwest Pacific. *Economic Geology* **88**, 2237-2245.

Benz, H. M., Herman, M., Tarr, A. C., Hayes, G. P., Furlong, K. P., Villaseñor, A., ... & Rhea, S. (2011). Seismicity of the Earth 1900-2010 eastern margin of the Australia plate (No. 2010-1083-I). *US Geological Survey*.

Berkenbosch, H. A., De Ronde, C. E. J., Gemmell, J. B., McNeill, A. W., & Goemann, K. (2012). Mineralogy and formation of black smoker chimneys from Brothers submarine volcano, Kermadec arc. *Economic Geology* **107**, 1613-1633.

Bevis, M., Taylor, F. W., Schutz, B. E., Recy, J., Isacks, B. L., Helu, S., ... & Calmantli, S. (1995). Geodetic observations of very rapid convergence and back-arc extension at the Tonga arc. *Nature* **374**, 249-251.

Bézos, A., & Humler, E. (2005). The $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 711-725.

Bindeman, I., Gurenko, A., Carley, T., Miller, C., Martin, E. & Sigmarsson, O. (2012). Silicic magma petrogenesis in Iceland by remelting of hydrothermally altered crust based on oxygen isotope diversity and disequilibria between zircon and magma with implications for MORB. *Terra Nova* **24**, 227-232.

Bischoff J. L. and Rosenbauer R. J. (1989). Salinity variations in submarine hydrothermal systems by layered double-diffusive convection. *J. Geol.* **97**, 613–623.

Blanks, D. E., Holwell, D. A., Fiorentini, M. L., Moroni, M., Giuliani, A., Tassara, S., ... & Ferrari, E. (2020). Fluxing of mantle carbon as a physical agent for metallogenic fertilization of the crust. *Nature communications* **11**, 1-11.

Blichert-Toft, J., & Albarède, F. (1997). The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system. *Earth and Planetary Science Letters* **148**, 243-258.

Blundy, J., & Wood, B. (2003). Partitioning of trace elements between crystals and melts. *Earth and Planetary Science Letters* **210**, 383-397.

Blundy, J., Mavrogenes, J., Tattitch, B., Sparks, S., & Gilmer, A. (2015). Generation of porphyry copper deposits by gas–brine reaction in volcanic arcs. *Nature Geoscience* **8**, 235-240.

Bodnar, R. J., Lecumberri-Sanchez, P., Moncada, D., & Steele-MacInnis, M. (2014). Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Treatise on Geochemistry, Second Edition* edn. Elsevier, Oxford, 119-142.

Bougault, H., Charlou, J. L., Fouquet, Y., Needham, H. D., Vaslet, N., Appriou, P., ... & Silantiev, S. (1993). Fast and slow spreading ridges: structure and hydrothermal activity, ultramafic topographic highs, and CH₄ output. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **98**, 9643-9651.

Brophy, J. G. (2009). La–SiO₂ and Yb–SiO₂ systematics in mid-ocean ridge magmas: implications for the origin of oceanic plagiogranite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **158**, 99.

Burnham, C. W., & Davis, N. F. (1974). The role of H₂O in silicate melts; II, Thermodynamic and phase relations in the system NaAlSi₃O₈-H₂O to 10 kilobars, 700 degrees to 1100 degrees C. *American Journal of Science* **274**, 902-940.

Butterfield, D. A., Jonasson, I. R., Massoth, G. J., Feely, R. A., Roe, K. K., Embley, R. E., Holden, J. F., ... & Delaney, J. R. (1997). Seafloor eruptions and evolution of hydrothermal fluid chemistry. *Cann, J. R., Elderfield, H., and Laughton, A., eds., Philosophical Transactions - Royal Society. Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **355**, p. 369-386.

Byefly, G.R., W.G. Melson, and P.R. Vogt (1976). Rhyodacites, andesites, ferro-basalts and ocean tholeiites from the Galapagos spreading center. *Earth Planet. Sci. Lett.* **30**, 215-221.

Byerly, G. (1980). The nature of differentiation trends in some volcanic rocks from the Galapagos spreading center. *J.Geophys Res.* **85**, 3797-3810.

C

Candela, P. A., & Holland, H. D. (1986). A mass transfer model for copper and molybdenum in magmatic hydrothermal systems; the origin of porphyry-type ore deposits. *Economic Geology* **81**, 1-19.

Carmichael, I. S. E. (1964). The petrology of Thingmuli, a Tertiary volcano in eastern Iceland. *Journal of Petrology* **5**, 435-460.

Carmichael, I. S. E., & Nicholls, J. (1967). Iron-titanium oxides and oxygen fugacities in volcanic rocks. *Journal of Geophysical Research* **72**, 4665-4687.

Carmichael, I. S. (1991). The redox states of basic and silicic magmas: a reflection of their source regions?. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **106**, 129-141.

Charlou, J. L., Donval, J. P., Konn, C., Ondréas, H., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., & Fourré, E. (2010). High production and fluxes of H₂ and CH₄ and evidence of abiotic hydrocarbon

synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge. *Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges* **188**, 265-296.

Chauvel. C., Bureau. S. & Poggi. C. (2011). Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* **35**, 125-143.

Chesley, J., Ruiz, J., Richter, K., Ferrari, L., & Gomez-Tuena, A. (2002). Source contamination versus assimilation: an example from the Trans-Mexican Volcanic Arc. *Earth and Planetary Science Letters* **195**, 211-221.

Chen. S., Wang. X., Niu. Y., Sun. P., Duan. M., Xiao. & Xue. Q. (2017). Simple and cost-effective methods for precise analysis of trace element abundances in geological materials with ICP-MS. *Science Bulletin* **62**, 277-289.

Chew, D. M., Donelick, R. A., Donelick, M. B., Kamber, B. S., & Stock, M. J. (2014). Apatite chlorine concentration measurements by LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* **38**, 23-35.

Chiaradia, M. (2014). Copper enrichment in arc magmas controlled by overriding plate thickness. *Nature Geoscience* **7**, 43-46.

Chou, I. M. (1978). Calibration of oxygen buffers at elevated P and T using the hydrogen fugacity sensor. *American Mineralogist* **63**, 690-703.

Christie, D. M., & J. M. Sinton (1981). Evolution of abyssal lavas along propagating segments of the Galapagos spreading center. *Earth Planet.Sci.Lett.* **56**, 321-335.

Christie, D. M., Fisher, C. R., Lee, S. M., & Givens, S. (2006). Back-arc spreading systems: Geological, biological, chemical, and physical interactions. *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series* **166**.

Clague, D.A., F.A. Frey, G. Thompson, & S. Rindge (1981). Minor and trace element geochemistry of volcanic rocks dredged from the Galapagos spreading center: Role of crystal

fractionation and mantle heterogeneity. *J. Geophys. Res.* **86**, 9469-9482.

Cliff, R., Hanser, A., & Hofmann, A. W. (1996). Evaluation of a ^{202}Pb - ^{205}Pb Double Spike for High-Precision Lead Isotope Analysis. *Earth processes: reading the isotopic code* **95**, 429.

Cline, J. S., & Bodnar, R. J. (1991). Can economic porphyry copper mineralization be generated by a typical calc-alkaline melt?. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **96**, 8113-8126.

Corliss, J. B., Dymond, J., Gordon, L. I., Edmond, J. M., von Herzen, R. P., Ballard, R. D., ... & van Andel, T. H. (1979). Submarine thermal springs on the Galapagos Rift. *Science* **203**, 1073-1083.

Coogan, L. A. (2003). Contaminating the lower crust in the Oman ophiolite. *Geology* **31**, 1065-1068.

Cooke, D. R., Deyell, C. L., Waters, P. J., Gonzales, R. I., & Zaw, K. (2011). Evidence for magmatic-hydrothermal fluids and ore-forming processes in epithermal and porphyry deposits of the Baguio district, Philippines. *Economic Geology* **106**, 1399-1424.

Cotsonika, L. A., Perfit, M. R., Stakes, D., & Ridley, W. I. (2005). The occurrence and origin of andesites and dacites from the southern Juan de Fuca Ridge. *AGU Spring Meeting Abstracts*.

Cottrell, E., & Kelley, K. A. (2011). The oxidation state of Fe in MORB glasses and the oxygen fugacity of the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **305**, 270-282.

Coumou D., Driesner T., Weis P. and Heinrich C. A. (2009) Phase separation, brine formation, and salinity variation at Black Smoker hydrothermal systems. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **114**.

Crawford, A. J., Beccaluva, L., & Serri, G. (1981). Tectono-magmatic evolution of the West Philippine-Mariana region and the origin of boninites. *Earth and Planetary Science Letters* **54**, 346-356.

Cushman, B., Sinton, J., Ito, G., & Dixon, J.E. (2004). Glass compositions, plume-ridge interaction, and hydrous melting along the Galápagos Spreading Center, 90.5°W to 98°W. *Geochemistry, Geophysics and Geosystems* **5**.

Czamanske, G. K., & Moore, J. G. (1977). Composition and phase chemistry of sulfide globules in basalt from the Mid-Atlantic Ridge rift valley near 37 N lat. *Geological Society of America Bulletin* **88**, 587-599.

D

Dalou, C., Koga, K. T., Le Voyer, M., & Shimizu, N. (2014). Contrasting partition behavior of F and Cl during hydrous mantle melting: implications for Cl/F signature in arc magmas. *Progress in Earth and Planetary Science* **1**, 26.

Danyushevsky, L. V. (2001). The effect of small amounts of H₂O on crystallisation of mid-ocean ridge and backarc basin magmas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **110**, 265-280.

Date, A. R. & Gray, A. L. (1985). Determination of trace elements in geological samples by inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **40**, 115-122.

Davidson, J. P. (1987). Crustal contamination versus subduction zone enrichment: examples from the Lesser Antilles and implications for mantle source compositions of island arc volcanic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 2185-2198.

Davidson, J. P., McMillan, N. J., Moorbath, S., Wörner, G., Harmon, R. S., & Lopez-Escobar, L. (1990). The Nevados de Payachata volcanic region (18 S/69 W, N. Chile) II. Evidence for widespread crustal involvement in Andean magmatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **105**, 412-432.

Dekov, V. M., Rouxel, O., Kouzmanov, K., Bindi, L., Asael, D., Fouquet, Y., ... & Wälle, M. (2016). Enargite-luzonite hydrothermal vents in Manus Back-Arc Basin: submarine analogues of high-sulfidation epithermal mineralization. *Chemical Geology* **438**, 36-57.

Delaney, J. R., Johnson, H. P., & Karsten, J. L. (1981). The Juan de Fuca ridge —hot spot— propagating rift system: New tectonic, geochemical, and magnetic data. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **86**, 11747-11750.

Dick, H. J., Natland, J. H., Alt, J. C., Bach, W., Bideau, D., Gee, J. S., ... & Ildefonse, B. (2000). A long in situ section of the lower ocean crust: results of ODP Leg 176 drilling at the Southwest Indian Ridge. *Earth and planetary science letters* **179**, 31-51.

Doe, B. R. (1995). Zinc, copper, and lead geochemistry of oceanic igneous rocks—Ridges, islands, and arcs. *International Geology Review* **37**, 379-420.

Du, J., & Audétat, A. (2020). Early sulfide saturation is not detrimental to porphyry Cu-Au formation. *Geology* **48**, 519-524.

Duncan, R. A. (1985). Radiometric ages from volcanic rocks along the New Hebrides-Samoa lineament.

Dunkley, P. N. (1983). Volcanism and the evolution of the ensimatic Solomon Islands Arc. *Arc volcanism. IAVCEI symposium* 225-241.

E

Ebel, D. S., & Naldrett, A. J. (1997). Crystallization of sulfide liquids and the interpretation of ore composition. *Canadian Journal of Earth Sciences* **34**, 352-365.

Edmond, J. M., Measures, C., McDuff, R. E., Chan, L. H., Collier, R., Grant, B., ... & Corliss, J. B. (1979). Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data. *Earth and Planetary Science Letters* **46**, 1-18.

Edmonds, M. (2008). New geochemical insights into volcanic degassing. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **366**, 4559-4579.

Edmonds, M., Aiuppa, A., Humphreys, M., Moretti, R., Giudice, G., Martin, R. S., ... & Christopher, T. (2010). Excess volatiles supplied by mingling of mafic magma at an andesite arc volcano. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **11**.

Embley, R. W., Jonasson, I. R., Perfit, M. R., Franklin, J. M., Tivey, M. A., Malahoff, A., ... & Francis, T. J. (1988). Submersible investigation of an extinct hydrothermal system on the Galapagos Ridge; sulfide mounds, stockwork zone, and differentiated lavas. *The Canadian Mineralogist* **26**, 517-539.

Embley, R. W., & Anonymous (2006). Recent explorations of submarine volcanoes along the Mariana and Kermadec Arcs; new windows of opportunity for studying active volcanic and hydrothermal processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**.

Erdmann, M., Fischer, L. A., France, L., Zhang, C., Godard, M., & Koepke, J. (2015). Anatexis at the roof of an oceanic magma chamber at IODP Site 1256 (equatorial Pacific): an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **169**, 39.

Escrig, S., Bézou, A., Goldstein, S. L., Langmuir, C. H., & Michael, P. J. (2009). Mantle source variations beneath the Eastern Lau Spreading Center and the nature of subduction components in the Lau basin–Tonga arc system. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **10**.

F

Falloon, T. J., Danyushevsky, L. V., Crawford, T. J., Maas, R., Woodhead, J. D., Eggins, S. M., ... & Stacey, A. R. (2007). Multiple mantle plume components involved in the petrogenesis of subduction-related lavas from the northern termination of the Tonga Arc and northern Lau Basin: Evidence from the geochemistry of arc and backarc submarine volcanics. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **8**.

Falvey, D.A. (1975). Part 2. Younger Pacific arcs and the eastern marginal seas: Arc reversals, and a tectonic model for the North Fiji Basin. *Exploration Geophysics* **6**, 47-49.

Falvey D.A. (1978) – Analysis of paleomagnetic data from the New Hebrides. *Australian Society of Exploration Geophysicists Bulletin* **9**, 117-123.

Fisk, M.R., Bence, A.E., & Schilling, J.-G. (1982). Major element chemistry of Galapagos Rift Zone magmas and their phenocrysts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **61**, 171.

Fontboté, L., Kouzmanov, K., Chiaradia, M., & Pokrovski, G. S. (2017). Sulfide minerals in hydrothermal deposits. *Elements* **13**, 97-103.

Fougeroux, T. (2012). Influence du contexte géodynamique sur l'état d'oxydo-réduction du fer dans les magmas. *Thèse de doctorat en sciences, sous la direction d'Eric Humler, Nantes, Laboratoire de Planétologie et de Géochimie.*

France, L., Ildefonse, B., Koepke, J., & Bech, F. (2010). A new method to estimate the oxidation state of basaltic series from microprobe analyses. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **189**, 340-346.

Frost, D. J., & McCammon, C. A. (2008). The redox state of Earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **36**, 389-420.

Fontboté, L., Kouzmanov, K., Chiaradia, M., & Pokrovski, G. S. (2017). Sulfide minerals in hydrothermal deposits. *Elements* **13**, 97-103.

Fouquet, Y., Von Stackelberg, U., Charlou, J. L., Donval, J. P., Erzinger, J., Foucher, J. P., Harmegnies, F., ... & Whitechurch, H. (1990). Hydrothermal activity in the Lau Back arc basin sulfides and water chemistry. *Geology* **19**, 303-306.

Fouquet, Y., Von Stakelberg, U., Charlou, J. L., Donval, J. P., Erzinger, J., Foucher, J. P., ... & Whitechurch, H. (1991). Hydrothermal activity and metallogenesis in the Lau Basin. *Nature* **349**, 778-781.

Fouquet, Y., Charlou, J. L., Stackelberg, U. V., Wiedicke, M., Erzinger, J., Herzig, P. M., & Muehe, R. (1993). Metallogenesis in back-arc environments: the Lau Basin example. *Economic Geology (plus the Bulletin of the Society of Economic Geologists)* **88**.

Fouquet, Y., & Marcoux, E. (1995). Lead isotope systematics in Pacific hydrothermal sulfide deposits. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **100**, 6025-6040.

Fouquet, Y., & Scott, S. D. (2009). Ocean Mining: The Science Of Seafloor Massive Sulfides (SMS) In The Modern Ocean-A New Global Resource For Base And Precious Metals. *Offshore Technology Conference*.

Fouquet, Y., Cambon, P., Etoubleau, J., Charlou, J. L., Ondréas, H., Barriga, F. J. A. S., ... & Donval, J. P. (2010). Geodiversity of hydrothermal processes along the Mid-Atlantic Ridge and ultramafic-hosted mineralization: A new type of oceanic Cu-Zn-Co-Au volcanogenic massive sulfide deposit. *Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges* **188**, 321-367.

Fouquet, Y., Alix, A. S., Birot, D., Chéron, S., Charlou, J. L., & Donval, J. P. (2015). Discovery of extensive hydrothermal fields in the Wallis and Futuna back-arc environment (SW Pacific). Marine Mineral Resources in a Sustainable World. *13th SGA Biennial Meeting 2015, Proceedings* **3**, 1223-1226.

Fouquet, Y., Pelleter, E., Konn, C., Chazot, G., Dupré, S., Alix, A. S., ... & Charlou, J. L. (2018). Volcanic and hydrothermal processes in submarine calderas: The Kulo Lasi example (SW Pacific). *Ore Geology Reviews* **99**, 314-343.

France, L., Ildefonse, B., & Koepke, J. (2013). Hydrous magmatism triggered by assimilation of hydrothermally altered rocks in fossil oceanic crust (northern Oman ophiolite). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **14**, 2598-2614.

Francheteau, J., Needham, H. D., Choukroune, P., Juteau, T., Seguret, M., Ballard, R. D., ... & Guerrero, J. (1979). Massive deep-sea sulphide ore deposits discovered on the East Pacific Rise. *Nature* **277**, 523.

French, W. J., & Adams, S. J. (1972). A rapid method for the extraction and determination of iron (II) in silicate rocks and minerals. *Analyst* **97**, 828-831.

Freund, S., Beier, C., Krumm, S., & Haase, K. M. (2013). Oxygen isotope evidence for the formation of andesitic–dacitic magmas from the fast-spreading Pacific–Antarctic Rise by assimilation–fractional crystallisation. *Chemical Geology* **347**, 271-283.

Fryer, B. J., Jackson, S. E., & Longrich, H. P. (1995). The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma-mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences. *Canadian Mineralogist* **33**, 303-312.

Furman, T., Frey, F. A., & Meyer, P. S. (1992). Petrogenesis of evolved basalts and rhyolites at Austurhorn, southeastern Iceland: the role of fractional crystallization. *Journal of Petrology* **33**, 1405-1445.

G

Gaetani, G. A., & Grove, T. L. (1998). The influence of water on melting of mantle peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **131**, 323-346.

Gao, J. F., Zhou, M. F., Robinson, P. T., Wang, C. Y., Zhao, J. H., & Malpas, J. (2015). Magma mixing recorded by Sr isotopes of plagioclase from dacites of the Quaternary Tengchong volcanic field, SE Tibetan Plateau. *Journal of Asian Earth Sciences* **98**, 1-17.

Geist, D., Howard, K. A., Jellinek, A. M., & Rayder, S. (1994). The volcanic history of Volcán Alcedo, Galápagos Archipelago: A case study of rhyolitic oceanic volcanism. *Bulletin of Volcanology* **56**, 243-260.

Georgatou, A., Chiaradia, M., Rezeau, H., & Wälle, M. (2018). Magmatic sulphides in Quaternary Ecuadorian arc magmas. *Lithos* **296**, 580-599.

Gill, J. B. (1981). The Plate Tectonic Connection. *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 13-43.

Gillis, K. M. (2008). The roof of an axial magma chamber: A hornfelsic heat exchanger. *Geology* **36**, 299-302.

Glasby, G. P., Iizasa, K., Hannington, M., Kubota, H., and Notsu, K., (2008). Mineralogy and composition of kuroko deposits from northeastern Honshu and their possible modern analogues from the Izu-Ogasawara (Bonin) Arc south of Japan; implications for mode of formation. *Ore Geology Reviews* **34**, 547-560.

Green, D. H., & Ringwood, A. E. (1967). The genesis of basaltic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **15**, 103-190.

Gruen, G., Driesner, T., de Ronde, C. E. J., Heinrich, C. A., and Anonymous (2009). Controls on hydrothermal system styles in submarine arc volcanoes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**.

Gruen G, Weis P, Driesner T, Heinrich CA, de Ronde CEJ (2014) Hydrodynamic modeling of magmatic–hydrothermal activity at submarine arc volcanoes, with implications for ore formation. *Earth Planet Sci Lett* **404**, 307–318.

Gunnarsson, B., Marsh, B. D., & Taylor Jr, H. P. (1998). Generation of Icelandic rhyolites: silicic lavas from the Torfajökull central volcano. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **83**, 1-45.

H

Hahm, D., Hilton, D. R., Castillo, P. R., Hawkins, J. W., Hanan, B. B. & Hauri, E. H. (2012). An overview of the volatile systematics of the Lau Basin—Resolving the effects of source variation, magmatic degassing and crustal contamination. *Geochim. Cosmochim. Acta* **85**, 88–113.

Hall, R. O. B. E. R. T. (2001). Extension during late Neogene collision in east Indonesia and New Guinea. *Journal of the Virtual Explorer* **4**, 1-14.

Hamburger, M. W., & Isacks, B. L. (1987). Deep earthquakes in the southwest Pacific: A tectonic interpretation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **92**, 13841-13854.

Hamburger, M. W., & Isacks, B. L. (1988). Diffuse back-arc deformation in the southwestern Pacific. *Nature* **332**, 599-604.

Hamlyn, P. R., R. R. Keays, W. E. Cameron, A. J. Crawford, and H. M. Waldron (1985). Precious metals in low-Ti lavas: Implications for metallogenesis and sulfur saturation in primary magmas, *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1797–1811.

Hamlyn, P. R., & Keays, R. R. (1986). Sulfur saturation and second-stage melts; application to the Bushveld platinum metal deposits. *Economic Geology* **81**, 1431-1445.

Hannington, M. D., Herzig, P. M., Thompson, G., & Rona, P. A. (1990). Metalliferous sulfide-oxide sediments from the TAG Hydrothermal Field, 26 N, Mid-Atlantic Ridge. *Eos* **71**, 1653.

Hannington, M., and Herzig, P. (2001). Exploration of the modern seafloor; developing new models for VMS and related ore deposit types., *Geological Society of America, 2000 annual meeting., Geological Society of America (GSA). Boulder, CO, United States. 2000.*

Hart, S. R., Coetzee, M., Workman, R. K., Blusztajn, J., Johnson, K. T. M., Sinton, J. M., ... & Hawkins, J. W. (2004). Genesis of the Western Samoa seamount province: age, geochemical fingerprint and tectonics. *Earth and Planetary Science Letters* **227**, 37-56.

Hedenquist, J. W., & Lowenstern, J. B. (1994). The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature* **370**, 519-527.

Hedenquist, J. W., Arribas, A., & Reynolds, T. J. (1998). Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system; Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *Economic Geology* **93**, 373-404.

Heinrich, C. A., Driesner, T., Stefánsson, A., & Seward, T. M. (2004). Magmatic vapor contraction and the transport of gold from the porphyry environment to epithermal ore deposits. *Geology* **32**, 761-764.

Heinrich, C. A. (2005). The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: a thermodynamic study. *Mineralium Deposita* **39**, 864-889.

Helz, R. T., & Thornber, C. R. (1987). Geothermometry of Kilauea Iki lava lake, Hawaii. *Bulletin of volcanology* **49**, 651-668.

Hergt, J. M., & Woodhead, J. D. (2007). A critical evaluation of recent models for Lau–Tonga arc–backarc basin magmatic evolution. *Chemical Geology* **245**, 9-44.

Herzig, P. M., Hannington, M. D., Fouquet, Y., von Stackelberg, U., & Petersen, S. (1993). Gold-rich polymetallic sulfides from the Lau back arc and implications for the geochemistry of gold in sea-floor hydrothermal systems of the Southwest Pacific. *Economic Geology* **88**, 2182-2209.

Heyworth, Z., Knesel, K. M., Turner, S. P., & Arculus, R. J. (2011). Pb-isotopic evidence for rapid trench-parallel mantle flow beneath Vanuatu. *Journal of the Geological Society* **168**, 265-271.

Hildreth, W. (1983). The compositionally zoned eruption of 1912 in the valley of ten thousand smokes, Katmai National Park, Alaska. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **18**, 1-56.

Hildreth, W., & Moorbath, S. (1988). Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of central Chile. *Contributions to mineralogy and petrology* **98**, 455-489.

Hirth, G., & Kohlstedt, D. L. (1996). Water in the oceanic upper mantle: implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters* **144**, 93-108.

Hsu-Kim, H., Mullaugh, K. M., Tsang, J. J., Yucel, M., and Luther, G. W., 2008, Formation of Zn- and Fe-sulfides near hydrothermal vents at the Eastern Lau Spreading Center: implications for sulfide bioavailability to chemoautotrophs. *Geochemical Transactions* **9**, 6.

Hu, Z., Liu, Y., Li, M., Gao, S., & Zhao, L. (2009). Results for rarely determined elements in MPI-DING, USGS and NIST SRM glasses using laser ablation ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* **33**, 319-335.

I

Ifremer. (2010). *Futuna 2010 - Rapport Scientifique*

Ifremer. (2011). *Futuna 2011 - Rapport Scientifique*

Ifremer. (2012). *Futuna 2012 - Rapport Scientifique*

Irvine, T. N. J., & Baragar, W. R. A. (1971). A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian journal of earth sciences* **8**, 523-548.

J

Jackson, M. G., Hart, S. R., Konter, J. G., Koppers, A. A., Staudigel, H., Kurz, M. D., ... & Sinton, J. M. (2010). Samoan hot spot track on a “hot spot highway”: Implications for mantle plumes and a deep Samoan mantle source. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **11**.

Janoušek, V., Farrow, C. M., & Erban, V. (2006). Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). *Journal of Petrology* **47**, 1255-1259.

Jenner, F. E., Holden, P., Mavrogenes, J. A., O'Neill, H. S. C., & Allen, C. (2009). Determination of selenium concentrations in NIST SRM 610, 612, 614 and geological glass reference materials using the electron probe, LA-ICP-MS and SHRIMP II. *Geostandards and Geoanalytical Research* **33**, 309-317.

Jenner, F. E., O'Neill, H. S. C., Arculus, R. J. & Mavrogenes, J. A. (2010). The magnetite crisis in the evolution of arc-related magmas and the initial concentration of Au, Ag and Cu. *Journal of Petrology* **51**, 2445-2464.

Jenner, F. E., & O'Neill, H. S. C. (2012a). Analysis of 60 elements in 616 ocean floor basaltic glasses. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **13**.

Jenner, F. E., Arculus, R. J., Mavrogenes, J. A., Dyriw, N. J., Nebel, O., & Hauri, E. H. (2012b). Chalcophile element systematics in volcanic glasses from the northwestern Lau Basin. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **13**.

Jenner, F. E., Hauri, E. H., Bullock, E. S., König, S., Arculus, R. J., Mavrogenes, J. A., ... & Goddard, C. (2015). The competing effects of sulfide saturation versus degassing on the behavior of the chalcophile elements during the differentiation of hydrous melts. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **16**, 1490-1507.

Jenner, F. E., & Arevalo Jr. R. D. (2016). Major and trace element analysis of natural and experimental igneous systems using LA-ICP-MS. *Elements* **12**, 311-316.

Jenner, F. E. (2017). Cumulate causes for the low contents of sulfide-loving elements in the continental crust. *Nature Geoscience* **10**, 524-529.

Jónasson, K., Holm, P. M., & Pedersen, A. K. (1992). Petrogenesis of silicic rocks from the Króksfjörður central volcano, NW Iceland. *Journal of Petrology* **33**, 1345-1369.

Jugo, P. J., Luth, R. W., & Richards, J. P. (2005). Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 497-503.

Jugo, P. J. (2009). Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas. *Geology* **37**, 415-418.

Jung, S., Pfänder, J. A., Brauns, M., & Maas, R. (2011). Crustal contamination and mantle source characteristics in continental intra-plate volcanic rocks: Pb, Hf and Os isotopes from central European volcanic province basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 2664-2683.

K

Kamenetsky, V. S., Crawford, A. J., & Meffre, S. (2001). Factors controlling chemistry of magmatic spinel: an empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusions from primitive rocks. *Journal of Petrology* **42**, 655-671.

Karig, D. E. (1970). Ridges and basins of the Tonga-Kermadec island arc system. *Journal of geophysical research* **75**, 239-254.

Karig, D. E. (1971). Origin and development of marginal basins in the western Pacific. *Journal of geophysical research* **76**, 2542-2561.

Kay, R. N., Hubbard, N. J., & Gast, P. W., (1970). Chemical characteristics and origin of oceanic ridge volcanic rocks. *Jour. Geophys. Research* **75**, 1585-1613.

Keith, M., Haase, K. M., Klemd, R., Smith, D. J., Schwarz-Schampera, U., & Bach, W. (2018). Constraints on the source of Cu in a submarine magmatic-hydrothermal system, Brothers volcano, Kermadec island arc. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **173**, 40.

Kelley, D. S., Baross, J. A., & Delaney, J. R. (2002). Volcanoes, fluids, and life at mid-ocean ridge spreading centers. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **30**, 385-491.

Kelley, K. A., & Cottrell, E. (2009). Water and the oxidation state of subduction zone magmas. *Science* **325**, 605-607.

Kendrick, M. A., Arculus, R., Burnard, P., & Honda, M. (2013). Quantifying brine assimilation by submarine magmas: Examples from the Galápagos Spreading Centre and Lau Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **123**, 150-165.

Kent, A.J.R., Norman, M.D., Hutcheon, I.D., Stolper, E.M. (1999). Assimilation of seawater-derived components in an oceanic volcano: evidence from matrix glasses and glass inclusions from Loihi seamount, Hawaii. *Chemical Geology* **156**, 299–319.

Kent, A.J.R., Peate, D. W., Newman, S., Stolper, E. M., & Pearce, J. A. (2002). Chlorine in submarine glasses from the Lau Basin: seawater contamination and constraints on the composition of slab-derived fluids. *Earth and Planetary Science Letters* **202**, 361-377.

Koepke, J., Feig, S. T., Snow, J., & Freise, M. (2004). Petrogenesis of oceanic plagiogranites by partial melting of gabbros: an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **146**, 414-432.

Koepke, J., France, L., Müller, T., Faure, F., Goetze, N., ... & Ildefonse, B. (2011). Gabbros from IODP Site 1256, equatorial Pacific: Insight into axial magma chamber processes at fast

spreading ocean ridges. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **12**.

Kilinc, A., Carmichael, I.S.E., Rivers, M.L., Sack, R.O. (1983). The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contrib. Mineral. Petrol.* **83**, 136-140.

Kim, J., Son, S.-K., Son, J.-W., Kim, K.-H., Shim, W. J., Kim, C. H., and Lee, K.-Y., 2009, Venting sites along the Fonualei and Northeast Lau spreading centers and evidence of hydrothermal activity at an off-axis caldera in the northeastern Lau Basin: *Geochemical Journal* **43**, 1-13.

Knipping, J. L., Bilenker, L. D., Simon, A. C., Reich, M., Barra, F., Deditius, A. P., ... & Munizaga, R. (2015a). Giant Kiruna-type deposits form by efficient flotation of magmatic magnetite suspensions. *Geology* **43**, 591-594.

Knipping, J. L., Bilenker, L. D., Simon, A. C., Reich, M., Barra, F., Deditius, A. P., ... & Munizaga, R. (2015b). Trace elements in magnetite from massive iron oxide-apatite deposits indicate a combined formation by igneous and magmatic-hydrothermal processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **171**, 15-38.

Konn, C., Fourré, E., Jean-Baptiste, P., Donval, J. P., Guyader, V., Birot, D., ... & Pelleter, E. (2016). Extensive hydrothermal activity revealed by multi-tracer survey in the Wallis and Futuna region (SW Pacific). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **116**, 127-144.

Koppers, A. A., Russell, J. A., Jackson, M. G., Konter, J., Staudigel, H., & Hart, S. R. (2008). Samoa reinstated as a primary hotspot trail. *Geology* **36**, 435-438.

Kress, V. C., & Carmichael, I. S. (1991). The compressibility of silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **108**, 82-92.

Kullerud, G. (1969). Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S and Fe-Ni-S system. *Magmatic ore deposits*, 323-343.

Kvassnes, A. J., & Grove, T. L. (2008). How partial melts of mafic lower crust affect ascending magmas at oceanic ridges. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **156**, 49-71.

L

Labanieh, S., Chazot, G., Etoubleau, J., Beaumais, A., Fouquet, Y., & Hemond, C. (2011). Chemical composition of oceanic basalts near Futuna Island, SW Pacific. *Geophysical Research Abstracts, 2011 EGU General Assembly* **13**, 8296.

Lagabrielle, Y., Goslin, J., Martin, H., Thirot, J. L., & Auzende, J. M. (1997). Multiple active spreading centres in the hot North Fiji Basin (Southwest Pacific): a possible model for Archaean seafloor dynamics?. *Earth and Planetary Science Letters* **149**, 1-13.

Langmuir, C. H., Bezos, A., Escrig, S., & Parman, S. W. (2006). Chemical systematics and hydrous melting of the mantle in back-arc basins. *Geophysical Monograph-American Geophysical Union* **166**, 87.

Lambert, I. B., & Wyllie, P. J. (1972). Melting of gabbro (quartz eclogite) with excess water to 35 kilobars, with geological applications. *The Journal of Geology* **80**, 693-708.

Laubier, M., Grove, T. L., & Langmuir, C. H. (2014). Trace element mineral/melt partitioning for basaltic and basaltic andesitic melts: An experimental and laser ICP-MS study with application to the oxidation state of mantle source regions. *Earth and Planetary Science Letters* **392**, 265-278.

Lawver, L. A., & Hawkins, J. W. (1978). Diffuse magnetic anomalies in marginal basins: Their possible tectonic and petrologic significance. *Tectonophysics* **45**, 323-339.

Lawver, L. A., Hawkins, J. W., & Sclater, J. G. (1976). Magnetic anomalies and crustal dilation in the Lau Basin. *Earth and Planetary Science Letters* **33**, 27-35.

Lee, C.T.A., Leeman, W. P., Canil, D., & Li, Z. X. A. (2005). Similar V/Sc systematics in MORB and arc basalts: implications for the oxygen fugacities of their mantle source regions. *Journal of Petrology* **46**, 2313-2336.

Lee, C.T.A., Luffi, P., Le Roux, V., Dasgupta, R., Albarede, F., Leeman, W.P. (2010). The redox state of arc mantle using Zn/Fe systematics. *Nature* **468**, 681–685.

Lee, C. T. A., Luffi, P., Chin, E. J., Bouchet, R., Dasgupta, R., Morton, D. M., ... & Jin, D. (2012). Copper systematics in arc magmas and implications for crust-mantle differentiation. *Science* **336**, 64-68.

Leistel, J. M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G. R., ... & Sáez, R. (1997). The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Review and preface to the Thematic Issue. Mineralium Deposita* **33**, 2-30.

Lerchbaumer, L., & Audétat, A. (2012). High Cu concentrations in vapor-type fluid inclusions: An artifact?. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **88**, 255-274.

Li, Y., & Audétat, A. (2012). Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basanite melt at upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters* **355**, 327-340.

Li, Y. (2014). Chalcophile element partitioning between sulfide phases and hydrous mantle melt: Applications to mantle melting and the formation of ore deposits. *Journal of Asian Earth Sciences* **94** 77-93.

Llias, R. A., Rhodes, J. M., Delaney J. R., & Johnson, H. P. (1981). Trace element variation along the Juan de Fuca Ridge. *Trans. Am. Geophys. Union* **62**, 1067.

Lissenberg, C. J., & MacLeod, C. J. (2016). A reactive porous flow control on mid-ocean ridge magmatic evolution. *Journal of Petrology* **57**, 2195-2220.

Lupton, J. E., & Craig, H. (1975). Excess ^3He in oceanic basalts: evidence for terrestrial primordial helium. *Earth and Planetary Science Letters* **26**, 133-139.

Lupton, J., Lilley, M., Butterfield, D., Evans, L., Embley, R., Massoth, G., Christenson, B., Nakamura, K.-I., and Schmidt, M. (2008). Venting of a separate CO₂-rich gas phase from

submarine arc volcanoes: Examples from the Mariana and Tonga-Kermadec arcs. *Journal of Geophysical Research. B. Solid Earth* **113**.

Lupton, J., Resing, J., Arculus, R., Lilley, M., Embley, R., Baker, E., Butterfield, D., Nakamura, K., Crowhurst, P., Greene, R., and Anonymous (2009). Hydrothermal systems and recent eruptive activity in the northern Lau Basin, South Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 804.

Lupton, J. E., Arculus, R. J., Evans, L. J., & Graham, D. W. (2012a). Mantle hotspot neon in basalts from the Northwest Lau Back-arc Basin. *Geophysical Research Letters* **39**.

Lynton, S. J., Candela, P. A., & Piccoli, P. M. (1993). An experimental study of the partitioning of copper between pyrrhotite and a high silica rhyolitic melt. *Economic Geology* **88**, 901-915.

Lytle, M. L., Kelley, K. A., Hauri, E. H., Gill, J. B., Papia, D., & Arculus, R. J. (2012). Tracing mantle sources and Samoan influence in the northwestern Lau back-arc basin. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **13**.

M

Malahoff, A., Feden, R. H., & Fleming, H. S. (1982a). Magnetic anomalies and tectonic fabric of marginal basins north of New Zealand. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **87**, 4109-4125.

Malahoff, A., McMurtry, G. M., Wiltshire, J. C., & Yeh, H. W. (1982b). Geology and chemistry of hydrothermal deposits from active submarine volcano Loihi, Hawaii. *Nature* **298**, 234-239.

Manhes, G., Allegre, C. J., & Provost, A. (1984). U-Th-Pb systematics of the eucrite "Juvinas": precise age determination and evidence for exotic lead. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2247-2264.

- Mantovani, E., Viti, M., Babbucci, D., Tamburelli, C. & Albarello, D. (2001). Back arc extension: Which driving mechanism?. *J. Virtual Explorer* **3**, 17–45.
- Marsh, B. D., Gunnarsson, B., Congdon, R., & Carmody, R. (1991). Hawaiian basalt and Icelandic rhyolite: indicators of differentiation and partial melting. *Geologische Rundschau* **80**, 481-510.
- Martin, E., & Sigmarsson, O. (2007). Crustal thermal state and origin of silicic magma in Iceland: the case of Torfajökull, Ljósufjöll and Snæfellsjökull volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **153**, 593-605.
- Massoth, G. J., Arculus, R. J., Baker, E. T., Butterfield, D. A., Chadwick, W. W., Christenson, B. W., de Ronde, C. E., & Anonymous (2005). Plume-vent fluid connections along the Tonga-Kermadec Arc. *Washington, American Geophysical Union*.
- Massoth, G., Baker, E., Worthington, T., Lupton, J., de Ronde, C., Arculus, R. ... & Lebon, G. (2007), Multiple hydrothermal sources along the south Tonga Arc and Valu Fa Ridge. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **8**, 26.
- Mathez, E. A. (1976). Sulfur solubility and magmatic sulfides in submarine basalt glass. *Journal of Geophysical Research* **81**, 4269-4276.
- Mavrogenes, J. A. & O'Neill, H. S. C. (1999). The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1173-1180.
- McBirney, A. R., & Williams, H. (1969). *Geology and petrology of the Galapagos Islands* **108**. Geological Society of America.
- McBirney, A. R. (1993). Differentiated rocks of the Galapagos hotspot. *Geological Society, London, Special Publications* **76**, 61-69.
- McDonough, W. F., & Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical geology* **120**, 223-253.

McDougall, I. A. N. (2010). Age of volcanism and its migration in the Samoa Islands. *Geological Magazine* **147**, 705-717.

McLaren J.W., Beauchemin D., and Berman S.S. (1987). Application of isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of marine sediments, *Anal. Chem.* **59**, 610–613.

Mei, Y., Sherman, D. M., Liu, W., & Brugger, J. (2013). Ab initio molecular dynamics simulation and free energy exploration of copper (I) complexation by chloride and bisulfide in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **102**, 45-64.

Melekhova, E., Annen, C., & Blundy, J. (2013). Compositional gaps in igneous rock suites controlled by magma system heat and water content. *Nature Geoscience* **6**, 385-390.

Métrich, N., Bonnín - Mosbah, M., Susini, J., Menez, B., & Galois, L. (2002). Presence of sulfite (SIV) in arc magmas: Implications for volcanic sulfur emissions. *Geophysical Research Letters* **29**, 33.

Meyzen, C. M., Blichert-Toft, J., Ludden, J. N., Humler, E., Mével, C., & Albarède, F. (2007). Isotopic portrayal of the Earth's upper mantle flow field. *Nature* **447**, 1069.

Michael, P. J., & Chase, R. L. (1987). The influence of primary magma composition, H₂O and pressure on mid-ocean ridge basalt differentiation. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **96**, 245-263.

Michael, P. J., & Cornell, W. C. (1998). Influence of spreading rate and magma supply on crystallization and assimilation beneath mid-ocean ridges: Evidence from chlorine and major element chemistry of mid-ocean ridge basalts. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **103**, 18325-18356.

Michael, P. J., & Schilling, J. G. (1989). Chlorine in mid-ocean ridge magmas: evidence for assimilation of seawater-influenced components. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 3131-3143.

Millen, D. W., & Hamburger, M. W. (1998). Seismological evidence for tearing of the Pacific plate at the northern termination of the Tonga subduction zone. *Geology* **26**, 659-662.

Millot, G. (1981). Découverte par submersible de sulfures polymétalliques massifs sur la dorsale du Pacifique oriental par 21 N (projet Rita). *Publications du Centre national pour l'exploitation des océans. Recueil des travaux du Centre océanologique de Bretagne Brest* **9**, 159-164.

Monjaret, M.C., Bellon, H., Maillet, P. (1991). Magmatism of the troughs behind the New Hebrides island arc (RV Jean Charcot SEAPSO 2 cruise) : K-Ar geochronology and petrology. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **40**, 265-280.

Morgan, G. B., & London, D. (1996). Optimizing the electron microprobe analysis of hydrous alkali aluminosilicate glasses. *American Mineralogist* **81**, 1176-1185.

Mungall, J. E., & Martin, R. F. (1995). Petrogenesis of basalt-comendite and basalt-pantellerite suites, Terceira, Azores, and some implications for the origin of ocean-island rhyolites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **119**, 43-55.

Mungall, J. E. (2002). Roasting the mantle: Slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits. *Geology* **30**, 915-918.

Mungall, J. E., & Brenan, J. M. (2014). Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **125**, 265-289.

Mungall, J. E., Brenan, J. M., Godel, B., Barnes, S. J., & Gaillard, F. (2015). Transport of metals and sulphur in magmas by flotation of sulphide melt on vapour bubbles. *Nature Geoscience* **8**, 216-219.

Myers, J. T., & Eugster, H. P. (1983). The system Fe-Si-O: Oxygen buffer calibrations to 1,500 K. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **82**, 75-90.

N

Nadeau, O., Williams-Jones, A. E., & Stix, J. (2010). Sulphide magma as a source of metals in arc-related magmatic hydrothermal ore fluids. *Nature Geoscience* **3**, 501.

Nash, W. M., Smythe, D. J., & Wood, B. J. (2019). Compositional and temperature effects on sulfur speciation and solubility in silicate melts. *Earth and Planetary Science Letters* **507**, 187-198.

Natland, J. H. (1980). The progression of volcanism in the Samoan linear volcanic chain. *American Journal of Science* **280**, 709-735.

Nebel, O., & Arculus, R. J. (2015). Selective ingress of a Samoan plume component into the northern Lau backarc basin. *Nature communications* **6**, 1-7.

Neeson, M. J., Tabor, R. F., Grieser, F., Dagastine, R. R., & Chan, D. Y. (2012). Compound sessile drops. *Soft Matter* **8**, 11042-11050.

Nicholson, H., Condomines, M., Fitton, J. G., Fallick, A. E., Grönvold, K., & Rogers, G. (1991). Geochemical and isotopic evidence for crustal assimilation beneath Krafla, Iceland. *Journal of Petrology* **32**, 1005-1020.

Nielsen, C. H., & Sigurdsson, H. (1981). Quantitative methods for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses. *American Mineralogist* **66**, 547-552.

Noll P. D. Jr., Newsom H. E., Leeman W. P., and Ryan J. G. (1996). The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: Evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 587-611.

O

O'Hara, M. J. (1977). Geochemical evolution during fractional crystallization of a periodically refilled magma chamber. *Nature* **266**, 503-507.

O'Nions, R. K., & Grönvold, K. (1973). Petrogenetic relationships of acid and basic rocks in Iceland: Sr-isotopes and rare-earth elements in late and postglacial volcanics. *Earth and Planetary Science Letters* **19**, 397-409.

O'Neill, H. S. C., & Mavrogenes, J. A. (2002). The sulfide capacity and the sulfur content at sulfide saturation of silicate melts at 1400 C and 1 bar. *Journal of Petrology* **43**, 1049-1087.

Oskarsson, N., Sigvaldason, G. E., & Steinthorsson, S. (1982). A dynamic model of rift zone petrogenesis and the regional petrology of Iceland. *Journal of Petrology* **23**, 28-74.

P

Pack, A., Russell, S. S., Shelley, J. M. G., & Van Zuilen, M. (2007). Geo-and cosmochemistry of the twin elements yttrium and holmium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 4592-4608.

Packham, G. H., & Falvey, D. A. (1971). An hypothesis for the formation of marginal seas in the western Pacific. *Tectonophysics* **11**, 79-109.

Palmer, M. R. (1992). Controls over the chloride concentration of submarine hydrothermal vent fluids: evidence from Sr/Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. *Earth Planet. Sci. Lett.* **109**, 37-46.

de Paolo, D. J. (1981). Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth and planetary science letters* **53**, 189-202.

Park, J. W., Campbell, I. H., Kim, J., & Moon, J. W. (2015). The role of late sulfide saturation in the formation of a Cu-and Au-rich magma: Insights from the platinum group element geochemistry of Niuatahi–Motutahi lavas, Tonga rear arc. *Journal of Petrology* **56**, 59-81.

Parkinson, I. J., & Arculus, R. J. (1999). The redox state of subduction zones: insights from arc-peridotites. *Chemical Geology* **160**, 409-423.

Patten, C., Barnes, S. J., & Mathez, E. A. (2012). Textural variations in MORB sulfide droplets due to differences in crystallization history. *The Canadian Mineralogist* **50**, 675-692.

- Patten, C., Barnes, S. J., Mathez, E. A., & Jenner, F. E. (2013). Partition coefficients of chalcophile elements between sulfide and silicate melts and the early crystallization history of sulfide liquid: LA-ICP-MS analysis of MORB sulfide droplets. *Chemical Geology* **358**, 170-188.
- Peach, C. L., Mathez, E. A., & Keays, R. R. (1990). Sulfide melt-silicate melt distribution coefficients for noble metals and other chalcophile elements as deduced from MORB: Implications for partial melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 3379-3389.
- Pearce, J. A., Kempton, P. D., & Gill, J. B. (2007). Hf–Nd evidence for the origin and distribution of mantle domains in the SW Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* **260**, 98-114.
- Pedersen, R. B., & Malpas, J. (1984). The origin of oceanic plagiogranites from the Karmøy ophiolite, western Norway. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **88**, 36-52.
- Pelleter, E., Fouquet, Y., Etoubleau, J., Cheron, S., Labanieh, S., Josso, P., ... & Langlade, J. (2017). Ni-Cu-Co-rich hydrothermal manganese mineralization in the Wallis and Futuna back-arc environment (SW Pacific). *Ore Geology Reviews* **87**, 126-146.
- Pelletier, B., & Louat, R. (1989). Mouvements relatifs des plaques dans le Sud-Ouest Pacifique. *CR Acad. Sci. Paris* **308**, 123-130.
- Pelletier, B., Calmant, S., & Pillet, R. (1998). Current tectonics of the Tonga–New Hebrides region. *Earth and Planetary Science Letters* **164**, 263-276.
- Pelletier, B., Lagabrielle, Y., Cabioch, G., Calmant, S., Régnier, M., & Perrier, J. (2000). Transpression active le long de la frontière décrochante Pacifique–Australie: les apports de la cartographie multifaisceaux autour des îles Futuna et Alofi (Pacifique sud-ouest). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science* **331**, 127-132.
- Pelletier, B., Lagabrielle, Y., Benoit, M., Cabioch, G., Calmant, S.a., Garel, E. and Guivel, C., (2001). Newly identified segments of the Pacific Australia plate boundary along the North Fiji transform zone. *Earth and Planetary Science Letters* **193**, 347-358.

Pelletier, B. (2003). Apport des travaux de géologie et de géophysique de l'équipe IRD (Ex. ORSTOM) du centre de Nouméa à la compréhension de l'origine et de l'évolution des archipels de Wallis et Futuna. *Géologues* **138**, 81-88.

Perfit, M. R., Ridley, W. I., & Jonasson, I. R. (1999). Geologic, petrologic and geochemical relationships between magmatism and massive sulfide mineralization along the eastern Galapagos Spreading Center. *Reviews in economic geology* **8**, 75-100.

Petersen, S., Herzig, P. M., Kuhn, T., Franz, L., Hannington, M. D., Monecke, T., and Gemmell, J. B., (2005). Shallow drilling of seafloor hydrothermal systems using the BGS rockdrill; conical seamount (New Ireland Fore-Arc) and PACMANUS (eastern Manus Basin), Papua New Guinea. *Marine Georesources & Geotechnology* **23**, 175-193.

Pokrovski, G. S., Borisova, A. Y., Harrichoury, J.C. (2008). The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems. *Earth Planet Sci Lett* **266**, 345–362.

Pokrovski, G. S., Borisova, A. Y., & Bychkov, A. Y. (2013). Speciation and transport of metals and metalloids in geological vapors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **76**, 165-218.

Pope, E. C., Bird, D. K., & Arnórsson, S. (2013). Evolution of low-¹⁸O Icelandic crust. *Earth and Planetary Science Letters* **374**, 47-59.

Poreda, R. J., & Craig, H. (1992). He and Sr isotopes in the Lau Basin mantle: Depleted and primitive mantle components. *Earth and Planetary Science Letters* **113**, 487-493.

Pouchou, J. L., & Pichoir, F. (1988). A simplified version of the “PAP” model for matrix corrections in EPMA. *Microbeam analysis*, 315-318.

Price, A. A., Jackson, M. G., Blichert-Toft, J., Hall, P. S., Sinton, J. M., Kurz, M. D., & Blusztajn, J. (2014). Evidence for a broadly distributed Samoan-plume signature in the northern Lau and North Fiji Basins. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **15**, 986-1008.

Price, A. A., Jackson, M. G., Blichert-Toft, J., Blusztajn, J., Conatser, C. S., Konter, J. G., ... & Kurz, M. D. (2016). Geochemical evidence in the northeast Lau Basin for subduction of the Cook-Austral volcanic chain in the Tonga Trench. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **17**, 1694-1724.

Price, A. A., Jackson, M. G., Blichert-Toft, J., Kurz, M. D., Gill, J., Blusztajn, J., ... & Arculus, R. (2017). Geodynamic implications for zonal and meridional isotopic patterns across the northern Lau and North Fiji Basins. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **18**, 1013-1042.

Putirka, K., Johnson, M., Kinzler, R., Longhi, J., & Walker, D. (1996). Thermobarometry of mafic igneous rocks based on clinopyroxene-liquid equilibria, 0–30 kbar. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **123**, 92-108.

Putirka, K. D. (2005). Igneous thermometers and barometers based on plagioclase-liquid equilibria: Tests of some existing models and new calibrations. *American Mineralogist* **90**, 336-346.

Putirka, K. D. (2008). Thermometers and barometers for volcanic systems. *Reviews in mineralogy and geochemistry* **69**, 61-120.

Putirka, K. D., Mikaelian, H., Ryerson, F., & Shaw, H. (2003). New clinopyroxene-liquid thermobarometers for mafic, evolved, and volatile-bearing lava compositions, with applications to lavas from Tibet and the Snake River Plain, Idaho. *American Mineralogist* **88**, 1542-1554.

Q R

Reddi, G. S., Rao, C. R. M., Rao, T. A. S., Lakshmi, S. V., Prabhu, R. K., & Mahalingam, T. R. (1994). Nickel sulphide fire assay—ICPMS method for the determination of platinum group elements: a detailed study on the recovery and losses at different stages. *Fresenius' journal of analytical chemistry* **348**, 350-352.

Regelous, M., Turner, S., Falloon, T. J., Taylor, P., Gamble, J., & Green, T. (2008). Mantle dynamics and mantle melting beneath Niuafo'ou Island and the northern Lau back-arc basin. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **156**, 103-118.

Regnery, J., Stoll, B., & Jochum, K. P. (2010). High-resolution LA-ICP-MS for accurate determination of low abundances of K, Sc and other trace elements in geological samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **34**, 19-38.

Relvas, J. M., Barriga, F. J., Ferreira, A., Noiva, P. C., Pacheco, N., & Barriga, G. (2006). Hydrothermal alteration and mineralization in the Neves-Corvo volcanic-hosted massive sulfide deposit, Portugal. I. Geology, mineralogy, and geochemistry. *Economic Geology* **10**, 753-790.

Resing, J. A., Lebon, G., Baker, E. T., Lupton, J. E., Embley, R. W., Massoth, G. J., Chadwick, W. W., Jr., and de Ronde, C. E. J., (2007). Venting of acid-sulfate fluids in a high-sulfidation setting at NW Rota-1 submarine volcano on the Mariana Arc. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists* **102**, 1047-1061.

Richards, J. P. (2003). Tectono-magmatic precursors for porphyry Cu-(Mo-Au) deposit formation. *Economic Geology* **98**, 1515-1533.

Richards, J. P. (2009). Postsubduction porphyry Cu-Au and epithermal Au deposits: Products of remelting of subduction-modified lithosphere. *Geology* **37**, 247-250.

Richards, J. P. (2011). High Sr/Y arc magmas and porphyry Cu±Mo±Au deposits: just add water. *Economic Geology* **106**, 1075-1081.

Richards, J. P., & Mumin, A. H. (2013). Magmatic-hydrothermal processes within an evolving Earth: Iron oxide-copper-gold and porphyry Cu±Mo±Au deposits. *Geology* **41**, 767-770.

Richards, J. P. (2015). The oxidation state, and sulfur and Cu contents of arc magmas: implications for metallogeny. *Lithos* **233**, 27-45.

Ripley, E. M., Brophy, J. G., & Li, C. (2002). Copper solubility in a basaltic melt and sulfide liquid/silicate melt partition coefficients of Cu and Fe. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 2791-2800.

Ripley, E. M., & Li, C. (2013). Sulfide saturation in mafic magmas: Is external sulfur required for magmatic Ni-Cu-(PGE) ore genesis?. *Economic Geology* **108**, 45-58.

Robertson, J. C., Barnes, S. J., & Le Vaillant, M. (2015). Dynamics of magmatic sulphide droplets during transport in silicate melts and implications for magmatic sulphide ore formation. *Journal of Petrology* **56**, 2445-2472.

Rona, P. A. (1988). Hydrothermal mineralization at oceanic ridges. *Canad. Mineral.* **26**, 431-465.

Rona, P. A. (2008). The changing vision of marine minerals. *Ore Geology Reviews* **33**, 618-666.

de Ronde, C. E. J., Massoth, G. J., Baker, E. T., Lupton, J. E., Arculus, R. J., Embley, R. W., & Anonymous (2003). Submarine hydrothermal systems along intraoceanic arcs. *Abstracts with Programs - Geological Society of America, 35: Boulder, Geological Society of America (GSA)*, 12-13.

de Ronde, C. E., Massoth, G. J., Baker, E. T., Lupton, J. E., Arculus, R. J., Wright, I. C., Stoffers, P., ... & Anonymous (2004). Systematic survey of the Kermadec-Tonga intra-oceanic arc between 1999 and 2004; a significant source of diverse submarine hydrothermal emissions. *Washington, American Geophysical Union*.

de Ronde, C. E., Hannington, M. D., Stoffers, P., Wright, I. C., Ditchburn, R. G., Reyes, A. G., ... & Greene, R. R. (2005). Evolution of a submarine magmatic-hydrothermal system: Brothers volcano, southern Kermadec arc, New Zealand. *Economic Geology* **100**, 1097-1133.

de Ronde, C. E. J., Baker, E. T., Massoth, G. J., Lupton, J. E., Wright, I. C., Sparks, R. J., ... & Lebon, G. T. (2007). Submarine hydrothermal activity along the mid-Kermadec Arc, New Zealand; large-scale effects on venting. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **8**.

de Ronde, C., Baker, E., Embley, R., Lupton, J., Butterfield, D., Faure, K., Leybourne, ... & Anonymous (2009). Hydrothermal systems of intraoceanic arcs. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 282.

de Ronde, C. E., Massoth, G. J., Butterfield, D. A., Christenson, B. W., Ishibashi, J., Ditchburn, R. G., ... & Graham, I. J. (2011). Submarine hydrothermal activity and gold-rich mineralization at Brothers Volcano, Kermadec Arc, New Zealand. *Mineralium Deposita* **46**, 541-584.

le Roux, P. J., Shirey, S. B., Hauri, E. H., Perfit, M. R., & Bender, J. F. (2006). The effects of variable sources, processes and contaminants on the composition of northern EPR MORB (8–10 N and 12–14 N): Evidence from volatiles (H₂O, CO₂, S) and halogens (F, Cl). *Earth and Planetary Science Letters* **251**, 209-231.

Rudnick, R.L., Gao, S., (2014). 4.1 – Composition of the continental crust. *Turekian, H.D.H.K. (Ed.), Treatise on Geochemistry, second edition. Elsevier, Oxford*, 1–51.

Ruellan, E., Delteil, J., Wright, I., & Matsumoto, T. (2003). From rifting to active spreading in the Lau Basin–Havre Trough backarc system (SW Pacific): Locking/unlocking induced by seamount chain subduction. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **4**.

Ruellan, E., & Lagabrielle, Y. (2005). Subductions et ouvertures océaniques dans le Sud-Ouest Pacifique. *Géomorphologie: relief, processus, environnement* **11**, 121-142.

S

Sack, R. O., Carmichael, I. S. E., Rivers, M. L., & Ghiorso, M. S. (1981). Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **75**, 369-376.

Sato, K. (2012). Sedimentary Crust and Metallogeny of Granitoid Affinity: Implications from the Geotectonic Histories of the Circum-Japan Sea Region, Central Andes and Southeastern Australia. *Resource Geology* **62**, 329-351.

Schardt, C., Large, R., and Yang, J. (2006). Controls on heat flow, fluid migration, and massive sulfide formation of an off-axis hydrothermal system; the Lau Basin perspective. *American Journal of Science* **306**, 103-134.

Schuessler, J. A., Botcharnikov, R. E., Behrens, H., Misiti, V., & Freda, C. (2008). Amorphous Materials: Properties, structure, and Durability: Oxidation state of iron in hydrous phono-tephritic melts. *American Mineralogist* **93**, 1493-1504.

Scott, S. D. (1985). Seafloor polymetallic sulfide deposits-modern and ancient. *Marine Mining* **5**, 191-212.

Scott, S. D. (1998). Submarine hydrothermal systems and deposits. Barnes, H., ed., *Geochemistry of ore deposits*, John Wiley & Son, 797-875.

Seedorf, E. (2005). Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. *Econ. Geol.* **100**, 251-298.

Seifert, W., Rhede, D., Thomas, R., Förster, H. J., Lucassen, F., Dulski, P., & Wirth, R. (2011). Distinctive properties of rock-forming blue quartz: inferences from a multi-analytical study of submicron mineral inclusions. *Mineralogical Magazine* **75**, 2519-2534.

Seyfried, W.E. (1987). Experimental and theoretical constraints on hydrothermal alteration processes at Mid-ocean ridges. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **15**, 317-335.

Shelley, D. (1993). Igneous and metamorphic rocks under the microscope. *Chapman and Hall, London*.

Sigmarsson, O., Condomines, M., Grönvold, K., & Thordarson, T. (1991a). Extreme magma homogeneity in the 1783–84 Lakagigar eruption: Origin of a large volume of evolved basalt in Iceland. *Geophysical Research Letters* **18**, 2229-2232.

Sigurdsson, H. (1977a). Generation of Icelandic rhyolites by melting of plagiogranites in the oceanic layer. *Nature* **269**, 25.

Sigurdsson, H., & Sparks, R. S. J. (1981). Petrology of rhyolitic and mixed magma ejecta from the 1875 eruption of Askja, Iceland. *Journal of Petrology* **22**, 41-84.

Simon, A. C., Pettke, T., Candela, P. A., Piccoli, P. M., & Heinrich, C. A. (2006). Copper partitioning in a melt–vapor–brine–magnetite–pyrrhotite assemblage. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 5583-5600.

Sillitoe, R. H. (1972). A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits. *Economic geology* **67**, 184-197.

Sillitoe, R. H. (2010). Porphyry copper systems. *Economic geology* **105**, 3-41.

Sinton, J. M., & Fryer, P. (1987). Mariana Trough lavas from 18 N: Implications for the origin of back arc basin basalts. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **92**, 12782-12802.

Sinton, J. M., & Sinoto, Y. H. (1997). A geochemical database for Polynesian adze studies. *Prehistoric long-distance interaction in Oceania: an interdisciplinary approach* **21**, 194-204.

Sinton, J. M., Ford, L. L., Chappell, B., & Mc Culloch, M. T. (2003). Magma genesis and mantle heterogeneity in the Manus back-arc basin, Papua New Guinea. *Journal of Petrology* **44**, 159-195.

Sisson, T. W., & Grove, T. L. (1993). Experimental investigations of the role of H₂O in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism. *Contributions to mineralogy and petrology* **113**, 143-166.

Staudigel, H., Park, K. H., Pringle, M., Rubenstone, J. L., Smith, W. H. F., & Zindler, A. (1991). The longevity of the South Pacific isotopic and thermal anomaly. *Earth and Planetary Science Letters* **102**, 24-44.

Stern, R. J. (2002). Subduction zones. *Reviews of geophysics* **40**, 3-1.

Stoffers, P., Worthington, T. J., Hannington, M. D., Schwarz-Schampera, U., Massoth, G. J., Lundsten, L. J., & Anonymous (2005). Submarine volcanoes and high-temperature hydrothermal venting on the Tonga Arc, SW Pacific. *Washington, American Geophysical Union*.

Stoffers, P., Worthington, T. J., Schwarz-Schampera, U., Hannington, M. D., Massoth, G. J., Hekinian, R., ..., & Kerby, T. (2006). Submarine volcanoes and high-temperature hydrothermal venting on the Tonga arc, southwest Pacific. *Geology* 34, 453-456.

Sun, S. S., & McDonough, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications* 42, 313-345.

Sun, W., Arculus, R. J., Kamenetsky, V. S., & Binns, R. A. (2004). Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization. *Nature* 431, 975-978.

Sun, W. D., Binns, R. A., Fan, A. C., Kamenetsky, V. S., Wysoczanski, R., Wei, G. J., ... & Arculus, R. J. (2007). Chlorine in submarine volcanic glasses from the eastern Manus basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 1542-1552.

Sun, W. D., Ling, M. X., Chung, S. L., Ding, X., Yang, X. Y., Liang, H. Y., ... & Yin, Q. Z. (2012a). Geochemical constraints on adakites of different origins and copper mineralization. *The Journal of Geology* 120, 105-120.

Sun, W., Li, S., Yang, X., Ling, M., Ding, X., Duan, L. A., ... & Fan, W. (2013a). Large-scale gold mineralization in eastern China induced by an Early Cretaceous clockwise change in Pacific plate motions. *International Geology Review* 55, 311-321.

Sun, W. D., Liang, H. Y., Ling, M. X., Zhan, M. Z., Ding, X., Zhang, H., ... & Fan, W. M. (2013b). The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 103, 263-275.

Sun, W., Huang, R. F., Li, H., Hu, Y. B., Zhang, C. C., Sun, S. J., ... & Ling, M. X. (2015). Porphyry deposits and oxidized magmas. *Ore Geology Reviews* **65**, 97-131.

Sylvester, P. J., & Jackson, S. E. (2016). A brief history of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Elements* **12**, 307-310.

T

Tan, J., J. Wei, A. Audetat, & T. Pettke (2012). Source of metals in the Guocheng gold deposit, Jiaodong Peninsula, North China Craton: Link to early Cretaceous mafic magmatism originating from Paleoproterozoic metasomatized lithospheric mantle. *Ore Geol. Rev.* **48**, 70–87.

Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., ... & Dragusano, C. (2000). JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chemical Geology* **168**, 279-281.

Tapster, S., Condon, D. J., Naden, J., Noble, S. R., Petterson, M. G., Roberts, N. M. W., ... & Smith, D. J. (2016). Rapid thermal rejuvenation of high-crystallinity magma linked to porphyry copper deposit formation; evidence from the Koloula Porphyry Prospect, Solomon Islands. *Earth and Planetary Science Letters* **442**, 206-217.

Taylor, G.K., Gascoyne, J., Colley, H. (2000). Rapid rotation of Fiji : Paleomagnetic evidence and tectonic implications. *Journal of Geophysical Research* **105**, 5771-5781.

Tian, L., Castillo, P. R., Hilton, D. R., Hawkins, J. W., Hanan, B. B., & Pietruszka, A. J. (2011). Major and trace element and Sr-Nd isotope signatures of the northern Lau Basin lavas: Implications for the composition and dynamics of the back-arc basin mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **116**.

Turner, S., & Hawkesworth, C. (1998). Using geochemistry to map mantle flow beneath the Lau Basin. *Geology* **26**, 1019-1022.

U

Uyeda, S., & Kanamori, H. (1979). Back-arc opening and the mode of subduction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **84**, 1049-1061.

V

Le Vaillant, M., Barnes, S. J., Mungall, J. E. & Mungall, E. L. (2017). Role of degassing of the Noril'sk nickel deposits in the Permian–Triassic mass extinction event. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **114**, 2485.

Van Der Zander, I., Sinton, J. M., & Mahoney, J. J. (2010). Late shield-stage silicic magmatism at Wai 'anae Volcano: Evidence for hydrous crustal melting in Hawaiian volcanoes. *Journal of Petrology* **51**, 671-701.

Volpe, A. M., Macdougall, J. D., & Hawkins, J. W. (1988). Lau Basin basalts (LBB): Trace element and SrNd isotopic evidence for heterogeneity in backarc basin mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **90**, 174-186.

W

Walker, G. P. (1966). Acid volcanic rocks in Iceland. *Bulletin Volcanologique* **29**, 375-402.

Wallace, P.J. (2001). Volcanic SO₂ emissions and the abundance and distribution of exsolved gas in magma bodies. *J. Volc. Geoth. Res.* **108**, 85-106.

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**, 217-240.

Wallace, P. J., & Edmonds, M. (2011). The sulfur budget in magmas: evidence from melt inclusions, submarine glasses, and volcanic gas emissions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **73**, 215-246.

Wilkinson, J. J. (2013). Triggers for the formation of porphyry ore deposits in magmatic arcs. *Nature Geoscience* **6**, 917-925.

Williams-Jones, A. E., & Heinrich, C. A. (2005). 100th Anniversary special paper: vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Economic Geology* **100**, 1287-1312.

Wang, Z., & Becker, H. (2014). Abundances of sulfur, selenium, tellurium, rhenium and platinum - group elements in eighteen reference materials by isotope dilution sector - field ICP - MS and negative TIMS. *Geostandards and Geoanalytical Research* **38**, 189-209.

Wanless, V. D., Perfit, M. R., Ridley, W. I., & Klein, E. (2010). Dacite petrogenesis on mid-ocean ridges: evidence for oceanic crustal melting and assimilation. *Journal of Petrology* **51**, 2377-2410.

Wanless, V. D., Perfit, M. R., Ridley, W. I., Wallace, P. J., Grimes, C. B., & Klein, E. M. (2011). Volatile abundances and oxygen isotopes in basaltic to dacitic lavas on mid-ocean ridges: The role of assimilation at spreading centers. *Chemical Geology* **287**, 54-65.

Wanless, V. D., Perfit, M. R., Klein, E. M., White, S., & Ridley, W. I. (2012). Reconciling geochemical and geophysical observations of magma supply and melt distribution at the 9 N overlapping spreading center, East Pacific Rise. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **13**.

Webster, J. D., Baker, D. R., & Aiuppa, A. (2018). Halogens in mafic and intermediate-silica content magmas. *Springer, Cham. The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes*, 307-430.

White, W. M., Albarède, F., & Télouk, P. (2000). High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology* **167**, 257-270.

Wilke, M., Jugo, P. J., Klimm, K., Susini, J., Botcharnikov, R., Kohn, S. C., & Janousch, M. (2008). The origin of S⁴⁺ detected in silicate glasses by XANES. *American Mineralogist* **93**, 235-240.

Wilkinson, J. J. (2013). Triggers for the formation of porphyry ore deposits in magmatic arcs. *Nature Geoscience* **6**, 917-925.

Wilson, A. D. (1960). The micro-determination of ferrous iron in silicate minerals by a volumetric and a colorimetric method. *Analyst* **85**, 823-827.

Wilson, D. S., Teagle, D. A., Alt, J. C., Banerjee, N. R., Umino, S., Miyashita, S., Carlut, J. & Shipboard Scientific Party (2006). Drilling to gabbro in intact ocean crust. *Science* **312**, 1016-1020.

Woodhead, J. D., & McCulloch, M. T. (1989). Ancient seafloor signals in Pitcairn Island lavas and evidence for large amplitude, small length-scale mantle heterogeneities. *Earth and Planetary Science Letters* **94**, 257-273.

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

X Y

Yang, K., & Scott, S. D. (2002). Magmatic degassing of volatiles and ore metals into a hydrothermal system on the modern sea floor of the eastern Manus back-arc basin, western Pacific. *Economic Geology* **97**, 1079-1100.

Yang, K., & Scott, S. D. (2005). Vigorous exsolution of volatiles in the magma chamber beneath a hydrothermal system on the modern sea floor of the eastern Manus back-arc basin, western Pacific: Evidence from melt inclusions. *Economic Geology* **100**, 1085-1096.

Yao, Z., & Mungall, J. E. (2020). Flotation mechanism of sulphide melt on vapour bubbles in partially molten magmatic systems. *Earth and Planetary Science Letters* **542**, 116298.

Yi, W., Halliday, A. N., Alt, J. C., Lee, D. C., Rehkämper, M., Garcia, M. O., ... & Su, Y. (2000). Cadmium, indium, tin, tellurium, and sulfur in oceanic basalts: Implications for chalcophile element fractionation in the Earth. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **105**, 18927-18948.

Z

Zajacz, Z., & Halter, W. (2009). Copper transport by high temperature, sulfur-rich magmatic vapor: Evidence from silicate melt and vapor inclusions in a basaltic andesite from the Villarrica volcano (Chile). *Earth and Planetary Science Letters* **282**, 115-121.

Zajacz, Z., Seo, J. H., Candela, P. A., Piccoli, P. M., & Tossell, J. A. (2011). The solubility of copper in high-temperature magmatic vapors: a quest for the significance of various chloride and sulfide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 2811-2827.

Zimmer, M. M., Plank, T., Hauri, E. H., Yogodzinski, G. M., Stelling, P., Larsen, J., ... & Nye, C. J. (2010). The role of water in generating the calc-alkaline trend: new volatile data for Aleutian magmas and a new tholeiitic index. *Journal of Petrology* **51**, 2411-2444.

Annexes

Annexe I : Codes utilisés pour la détermination du mode et du degré de cristallisation fractionnée des magmas du groupe 1A (Chapitre 3)

Annexe I.1 : Code utilisé pour la détermination du mode et du degré de cristallisation fractionnée à partir de la teneur en éléments majeurs des magmas de départ et d'arrivée (modèle inverse sur les teneurs en éléments majeurs)

Variable	Signification
data	tableau de données des mesures acquises en <i>in-situ</i> pour les laves de Fatu Kapa (ligne : "nom de l'échantillon" ; colonne : "élément")
c0.lab	nom de l'échantillon à utiliser comme liquide de départ (e.g. "FU3DR0303")
cL.lab	nom de l'échantillon à utiliser comme liquide d'arrivée (e.g. "FU3DR0303")
min.tab	vecteur des teneurs en éléments majeurs des phénocristaux de silicate de l'échantillon choisi comme liquide initial
min.set	liste des noms des phases minérales à utiliser dans la composition du cumulat (e.g. c("Ol","Pl","Cpx"))

Tableau A.I.1 : Variables utilisées pour le code de détermination du mode et du degré de cristallisation fractionnée à partir de la teneur en éléments majeurs des magmas de départ et d'arrivée (modèle inverse).

```

rev.maj <- fonction(c0.lab,cL.lab,min.set,min.tab,norm=F){

  mincomp <- min.tab[min.set,]
  c0 <- data[c0.lab,]
  cL <- data[cL.lab,]
  if(norm){
    c0 <- c0/sum(c0)*100
    cL <- cL/sum(cL)*100
    mincomp <- t(apply(mincomp,1,FUN=function(z) {z <- z/sum(z)*100; return(z)}))
  }
  c0<-as.numeric(c0)
  A <- t(rbind(mincomp,cL))
  colnames(A) <- c(rownames(mincomp),"F")
  ee <- lsfit(A,c0,intercept=F)
  fc <- 1-ee$coef["F"]
  m <- ee$coef
  m <- m[1:length(m)-1]/(1-ff)
  m <- m/sum(m)
  cs <- m%*%as.matrix(mincomp)
  cLc <- (c0-fc*cs)/(1-fc)
  ecarel <- abs(cL-cLc)/cL
  residue <- cLc-cL

```

```
r.sq <- sum(residue^2)
res<-list(c0=c0,cL=cL,fc=fc,cs=cs,r.sq=r.sq,m=m,residue=residue,ecarel=ecarel,cLc=cLc)
return(res)

}
```

Annexe I.2 : Code utilisé pour vérifier le mode et le degré de cristallisation fractionnée déterminés dans l'Annexe II.1 à partir de la teneur en éléments traces des magmas de départ et d'arrivée (modèle directe sur les teneurs en éléments traces)

Variable	Signification
data	tableau de données des mesures acquises en <i>in-situ</i> pour les laves de Fatu Kapa (ligne : "nom de l'échantillon" ; colonne : "élément")
c0.lab	nom de l'échantillon utilisé comme liquide de départ dans l'Annexe II.1 (e.g. "FU3DR0303")
cL.lab	nom de l'échantillon utilisé comme liquide d'arrivée dans l'Annexe II.1 (e.g. "FU3DR0303")
min.tab	vecteur des teneurs en éléments majeurs des phénocristaux de silicate de l'échantillon choisi comme liquide initial
min.set	liste des noms des phases minérales à utiliser dans la composition du cumulat (e.g. c("O1", "PI", "Cpx"))
m	mode du cumulat (en %) déterminé à partir du modèle inverse pour les éléments majeurs (Annexe 2.I)
fc	degré de cristallisation fractionnée (en %) déterminé à partir du modèle inverse pour les éléments majeurs (Annexe 2.I)

Tableau A.I.2 : Variables utilisées pour le code de détermination du mode et du degré de cristallisation fractionnée à partir de la teneur en éléments majeurs des magmas de départ et d'arrivée (modèle inverse).

```
fwd.trc <- fonction(c0.lab,cL.lab,m,fc,kd.tab,min.set,min.tab,eqn="FC"){

  min.set <- names(m)
  kd <- kd.tab[min.set,trcsIS]
  c0 <- data[c0.lab,]
  cL <- data[cL.lab,]
  dd <- m%*%as.matrix(kd)
  cLc.t <- switch(eqn,FC=c0t*fc^(dd-1),PM=c0t/(dd+fc*(1-dd)))
  residue <- cLc.t-cL
  r.sq <- sum(residue^2)
  ecarel <- abs(cL.t-cLc)/cL.t
  res <- list(c0=c0,cL=cL, cLc=cLc.t,ecarel=ecarel)
  return(res)

}
```

Annexe I.3 : Code utilisé pour vérifier la validité du mode et du degré de cristallisation fractionnée déterminés dans l'Annexe II.1 à partir de tirages de Montecarlo (voir détails sur la méthode dans l'annexe III)

```
montecarlo<-
function(nb.mod,min.set,min.tab,guess,fuzzy,c0.lab,cL.lab,thres,m,fc,rsq,keep.all=F){
  n.ex<-0
  res<-NULL
  ll<-length(min.set)+1
  nm<-c(min.set,"F")
  while(n.ex<nb.mod){
    m.min<-guess*(1-fuzzy)
    m.max<-guess*(1+fuzzy)
    m0<-runif(ll,min=m.min,max=m.max)
    while (m0[ll]>1){
      m0<-runif(ll,min=m.min,max=m.max)
    }
    m1<-m0[1:ll-1]/sum(m0[1:ll-1])
    mm<-c(m1,m0[ll])
    foo<-fwd.maj.mc(c0.lab,cL.lab,min.set,min.tab,mm[ll],mm[1:ll-1])
    cat("Residue: ",foo,"...")
    if(keep.all){
      n.ex<-n.ex+1
      mm<-c(mm,foo)
      res<-rbind(res,mm)
      cat("\n")
    }
    else{
      if(foo<thres){
        n.ex<-n.ex+1
        mm<-c(mm,foo)
        res<-rbind(res,mm)
        cat("SUCCESS !\n")
      }
      else{

```

```
    cat("rejected\n")
  }
}
}
for (k in (1:ncol(res)-1)){
  res[,k]<-res[,k]*100
  if (k==(ncol(res)-1)){
    res[,k]<-100-res[,k]
  }
}
}
```

Annexe II : Comparaison entre les valeurs de ΣR^2 pour les éléments majeurs obtenues par modélisation et obtenues pour 10 000 compositions aléatoires définies selon la méthode de Montecarlo (Chapitre 3)

Des valeurs aléatoires de mode (m) et de degrés de cristallisation fractionnée (Fc) sont générés aléatoirement selon un tirage de Montecarlo. Ces valeurs sont appliquées par modélisation directe aux valeurs choisies en éléments majeurs pour les compositions initiales et finales du liquide et pour la composition du cumulat. Les valeurs de ΣR^2 sont calculées pour chaque tirage. La valeur de ΣR^2 pour les valeurs de m et Fc générées par modélisation inverse sur les éléments majeurs est meilleure dans chaque cas que la valeur de ΣR^2 déterminée par méthode directe pour les 10 000 valeurs aléatoires générées pour m et Fc, que ce soit pour l'étape 1 (**Figure A.II.1**) ou l'étape 2 (**Figure A.II.2**).

FU3-PL12-07 (MgO = 6.7 pds.%) à FU3-DR01-08 (MgO = 4.1 pds.%)

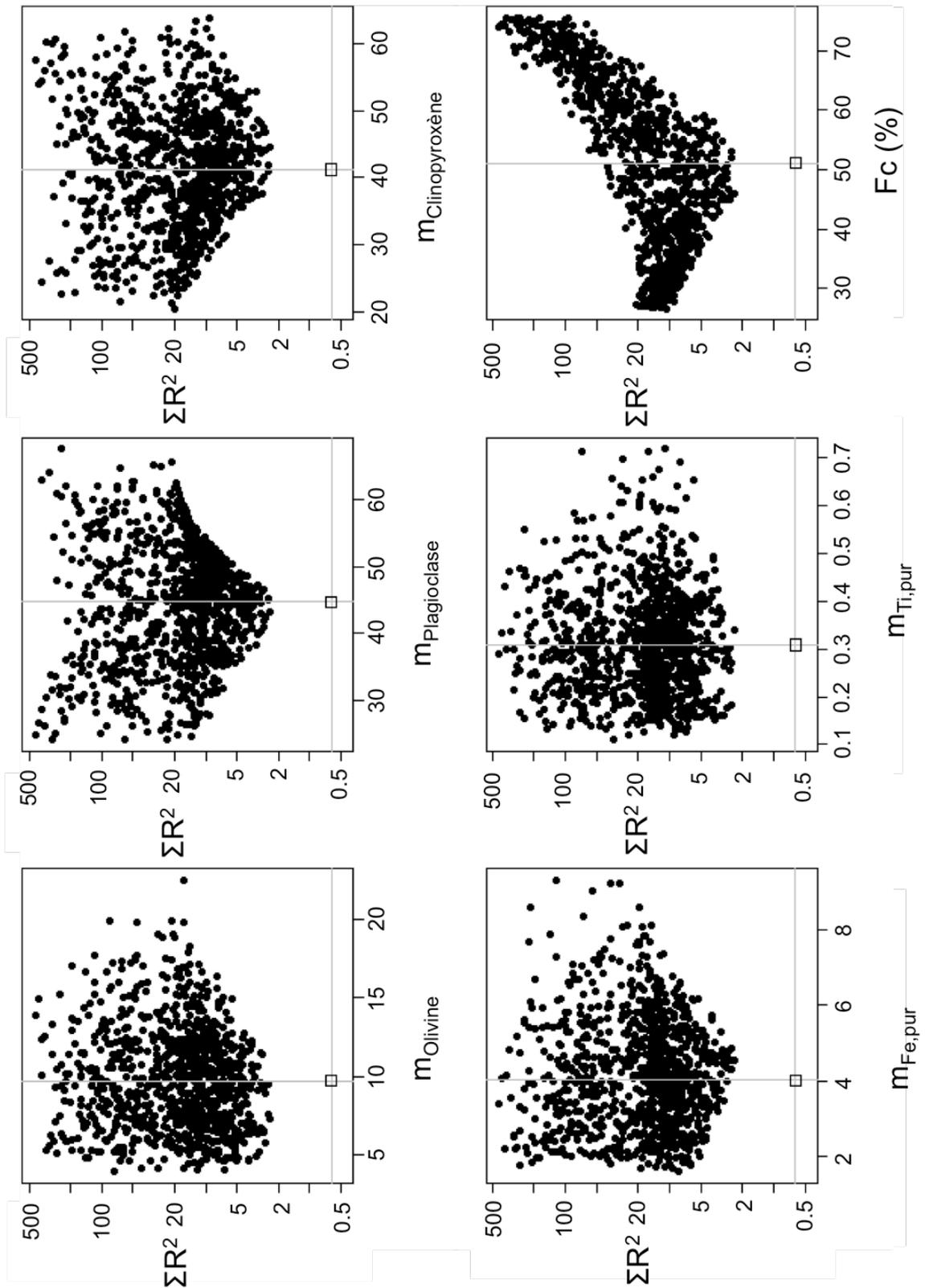


Figure A.II.1 : Comparaison entre la valeur de ΣR^2 obtenue pour la modélisation inverse à partir des éléments majeurs (carré vide à l'intersection des droites grises horizontales et verticales), et les valeurs de ΣR^2 obtenues pour 10 000 tirages aléatoires des valeurs du mode (m) et du degré de cristallisation fractionnée (Fc) selon un tirage de Montecarlo (points noirs), pour la première étape de différenciation des laves du groupe 1A (FU3-PL12-07 à FU3-DR01-08).

FU3-DR01-08 (MgO = 4.1 pds.%) à FU3-DR13-05 (MgO = 2.4 pds.%)

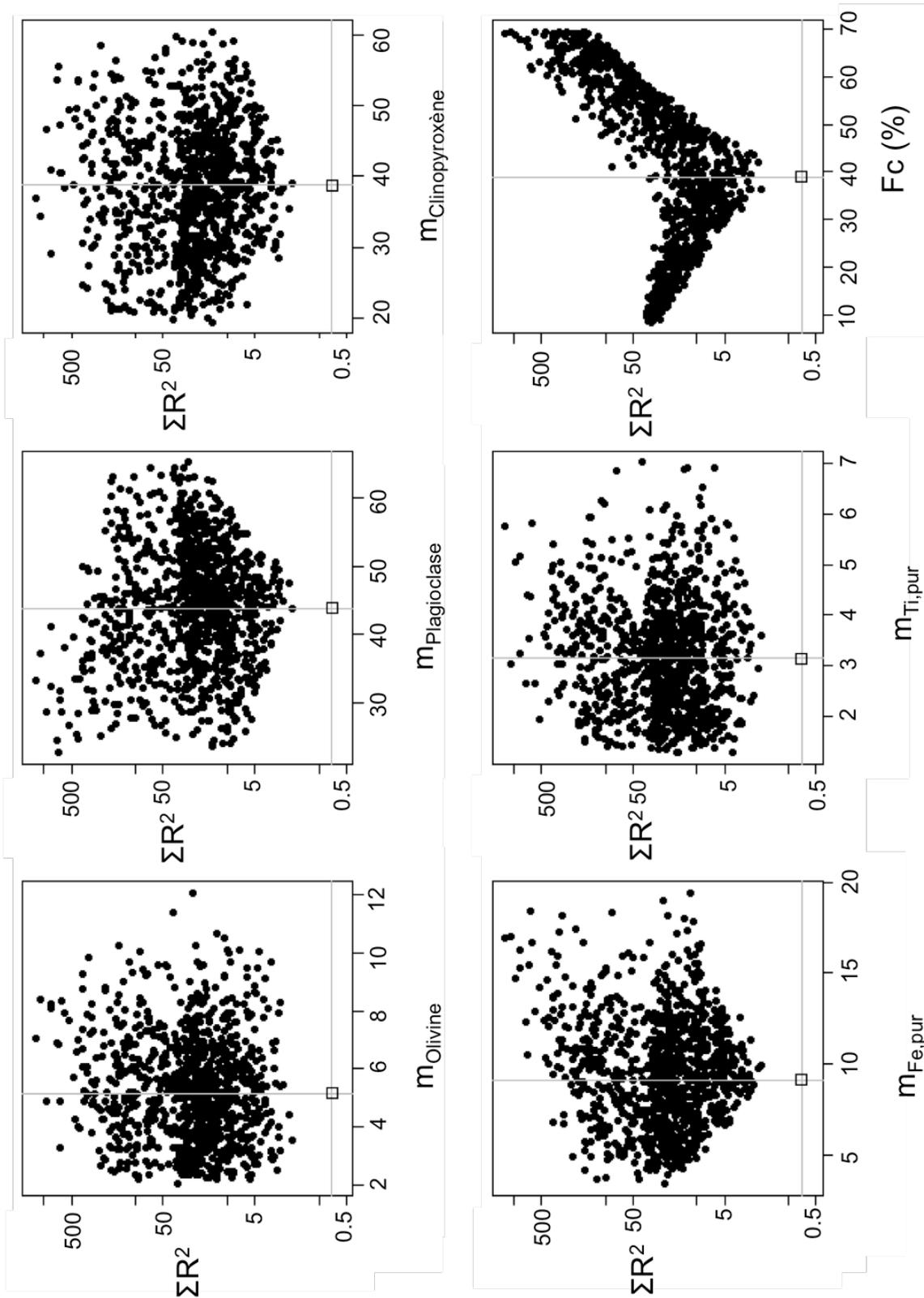


Figure A.II.2 : Comparaison entre la valeur de ΣR^2 obtenue pour la modélisation inverse à partir des éléments majeurs (carré vide à l'intersection des droites grises horizontales et verticales), et les valeurs de ΣR^2 obtenues pour 10 000 tirages aléatoires des valeurs du mode (m) et du degré de cristallisation fractionnée (Fc) selon un tirage de Montecarlo (points noirs), pour la deuxième étape de différenciation des laves du groupe 1A (FU3-DR01-08 à FU3-DR13-05).

Titre : Métallogénie des éléments chalcophiles durant les processus magmatiques d'arrière-arc. Exemple du domaine volcanique de Futuna.

Mots clés : Eléments chalcophiles, Arrière-arc, subduction, MORB riche en silice, Magnetite crisis, Flottation magmatique, LA-ICPMS.

Résumé : L'étude des laves du secteur minéralisé de Fatu Kapa situé au large de l'île de Futuna permet de mieux comprendre les processus d'extraction et de concentration des métaux, en particulier les métaux précieux, depuis les processus magmatiques dans les roches sources jusqu'aux minéralisations hydrothermales sur le plancher océanique. Les résultats de l'étude pétrogénétique montrent que les magmas de Fatu Kapa évoluent en deux grands stades. (1)

Des trachybasaltes aux trachyandésites, les magmas évoluent par cristallisation fractionnée, puis par cristallisation fractionnée couplée à de l'assimilation. Durant ce stade, la saturation en soufre est précoce et une phase sulfurée riche en éléments chalcophiles tombe et s'accumule en fond de chambre magmatique.

Ces phases sont peu mobilisables par les circulations hydrothermales. Par contre (2), des trachyandésites au trachydacites, les magmas évoluent par mélange entre les magmas trachyandésitiques et des magmas générés par fusion partielle de l'encaissant magmatique hydrothermalisé. Malgré de faibles teneurs en cuivre dans ces magmas, des billes de sulfure enrichies en cuivre ont été identifiées. Un résultat majeur est l'observation d'une association directe entre les billes de liquide sulfuré et la phase aqueuse magmatique générant les vésicules lors des phases éruptives. Ces bulles permettent la remontée et la concentration des billes de sulfures magmatiques au toit de la chambre. Ce processus, démontré en pétrologie expérimentale, n'a à notre connaissance jamais été identifié dans les magmas océaniques.

Title : Metallogeny of chalcophile elements during back-arc magmatism processes. Exemple of the Futuna volcanic area.

Keywords : Chalcophile elements, Back-arc, Subduction, Silica-rich MORB, Magnetite crisis, Magmatic flotation, LA-ICPMS.

Abstract : island, brings constraints on the processes of metal extraction and concentration, in particular precious metals, from the magmatic processes in the source rocks towards the hydrothermal mineralizations on the seafloor. The results of the petrogenetic study show that the Fatu Kapa magmas evolve by two major steps. (1) From trachybasalts to trachyandesites, magmas evolve through fractional crystallisation and then by fractional crystallization coupled to assimilation. At this step, sulfide saturation is early and a sulfide phase enriched in chalcophile elements sink and accumulate at the bottom of the magmatic chamber.

These phases are not easily mobilized by hydrothermal circulation.

However (2), from trachyandesites to trachydacites, magmas evolve by mixing between trachyandesitic melts and melts generated by partial melting of the hydrothermally altered wallrock. Despite low copper values, these melts generate sulfide drops enriched in copper, which have been identified. A major result is the observation of a direct link between the liquid sulfide drops and the volatile-rich magmatic phase which generate the vesicles during the eruptive phases. These bubbles allow the rise and the concentration of the magmatic sulfide blebs at the top of the magmatic chamber. This process, which have been demonstrated in experimental petrology, has not yet - to our knowledge - been identified in oceanic melts.