



HAL
open science

**Magmatisme, métasomatisme et recyclage à l'aplomb
d'une zone de subduction. Apports des xénolithes
mantelliques du volcan andésitique Avachinsky
(Kamchatka, Russie)**

Antoine Bénard

► **To cite this version:**

Antoine Bénard. Magmatisme, métasomatisme et recyclage à l'aplomb d'une zone de subduction. Apports des xénolithes mantelliques du volcan andésitique Avachinsky (Kamchatka, Russie). Planète et Univers [physics]. Université Jean Monnet, 2011. Français. NNT : . tel-03499517

HAL Id: tel-03499517

<https://theses.hal.science/tel-03499517>

Submitted on 21 Dec 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.

**Magmatisme, métasomatisme et recyclage
à l'aplomb d'une zone de subduction**
*Apports des xénolithes mantelliques du volcan
andésitique Avachinsky (Kamchatka, Russie)*



par

Antoine BÉNARD

**Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur d'Université
(spécialité: Géochimie) au Département de Géologie de
l'Université Jean Monnet (membre du PRES-Université de Lyon)
—Saint-Étienne & UMR6524-CNRS—France**

**Soutenue publiquement le 29 Novembre 2011 devant la commission
d'examen composée de:**

J.Y. Cottin	Président	PRCE, Université Jean Monnet
M. Godard	Rapportrice	CR1 CNRS, Université de Montpellier II
M. Grégoire	Rapporteur	DR2 CNRS, Université de Toulouse III
J.P. Lorand	Examinateur	DR1 CNRS, Muséum National d'Histoire Naturelle
N. Mattielli	Examinatrice	Chargé de cours, Université Libre de Bruxelles
P. Schiano	Invité	PRCE, Université Clermont-Ferrand II
D.A. Ionov	Directeur de thèse	PR1, Université Jean Monnet

Résumé

Nous avons étudié des harzburgites à spinelles échantillonnées au volcan andésitique Avachinsky (Sud du Kamchatka, Russie). Ces roches contiennent des inclusions vitreuses dans des spinelles et sont recoupées par des veines pyroxénitiques.

L'étude des inclusions vitreuses dans les spinelles révèle deux générations de liquides: (1) un liquide formé à haute température ($>1200^{\circ}\text{C}$) dans l'asthénosphère et (2) un liquide formé à plus basse température ($>900^{\circ}\text{C}$) dans la lithosphère mantellique. Ce travail permet de mesurer directement la composition en éléments majeurs et en trace des liquides produits par fusion partielle dans le manteau sous-arc.

Les veines webstéritiques recoupant les xénolithes sont formées par des boninites riches en Ca. Ces liquides peuvent être issus de la fusion partielle d'une harzburgite hybridisée par des fluides alumino-silicatés dérivant de la plaque Pacifique plongeante. Les boninites riches en Ca peuvent être produites dans un arc mature et ne pas être des indicateurs géodynamiques fiables mais des précurseurs de certains produits éruptifs du volcanisme andésitique.

L'étude des veines orthopyroxénitiques recoupant les xénolithes révèle les processus de modification des liquides produits et percolants dans le manteau sous-arc. Ces processus se caractérisent par une combinaison de fractionnement et ré-équilibre partiel du liquide percolant avec l'encaissant péridotitique. Le processus global affecte des liquides avec des signatures géochimiques variées et se caractérise par la formation de spectres de terres rares en forme de U coexistant avec des anomalies positives en Zr-Hf. La signature en éléments en trace des boninites pauvres en Ca peut être le résultat de ce processus.

Le développement méthodologique de l'imagerie tridimensionnelle par microscopie multiphotonique, appliquée aux sulfures disséminés dans les xénolithes, montre que cette technique permet d'obtenir une résolution sub-micronique avec un minimum de mise en œuvre. L'étude de la signature en éléments du groupe du platine des sulfures des veines orthopyroxénitiques montre que cette signature est aussi fortement modifiée lors de l'interaction du liquide percolant avec un liquide sulfuré interstitiel, résidant dans la roche encaissante.

L'étude du F et du Cl dans les minéraux des xénolithes nous permet d'établir les premiers coefficients de partage pour ces deux éléments, applicables à la fusion et à la cristallisation dans le manteau sous-arc. Les mesures de H_2O , CO_2 , S et halogènes dans les inclusions vitreuses montrent qu'une part importante du recyclage de ces éléments est réalisé au travers des liquides de relative basse température ($>900^{\circ}\text{C}$) dans le manteau lithosphérique sous-arc.

Abstract

We have studied spinel harzburgites sampled at the andesitic volcano Avachinsky (South of Kamchatka, Russia). These rocks contain spinel-hosted glassy inclusions and are crosscut by pyroxenitic veins.

The study of glassy inclusions in spinels reveals two types of liquids: (1) one formed at high temperature ($>1200^{\circ}\text{C}$) in the asthenosphere and (2) one formed at lower temperature ($>900^{\circ}\text{C}$) in the lithospheric sub-arc mantle. This work allows to measure directly the composition in major and trace elements of liquids produced by partial melting in the sub-arc mantle.

Websteritic veins crosscutting the xenoliths are formed by Ca-rich boninites. These liquids can be produced by partial melting of an harzburgite, hybridized by alumino-silicated fluids deriving from the sinking Pacific plate. Ca-rich boninites can be produced in a mature arc, may not be reliable geodynamic indicators and rather precursors of some eruptive products of the andesitic volcanism.

The study of orthopyroxenitic veins crosscutting the xenoliths reveals the processes of modification of liquids produced and percolating in the sub-arc mantle. These processes are characterized by a combination of fractionation and partial re-equilibration of the percolating liquid with the host peridotite. The overall process affects liquids with various geochemical signatures and is characterized by the formation of U-shaped rare-earth elements spectra coexisting with Zr-Hf spikes. The trace element signature of Ca-poor boninites can result from this process.

The methodological development of three-dimensional imaging by multiphoton microscopy applied to disseminated sulfides in xenoliths shows that this technique allows to obtain a sub-micronic resolution with a minimum of implementation. The study of the platinum group elements signature of sulphides in orthopyroxenitic veins reveals that this signature is also strongly modified during the interaction of the percolating liquid with an interstitial sulfide liquid located in the host harzburgite.

The study of F and Cl in minerals from the xenoliths allows us to establish the first partitioning coefficients for these two elements, suitable for partial melting and crystallization in the sub-arc mantle. H_2O , CO_2 , S and halogens measurements in the glassy inclusions reveal that an important part of the recycling of these elements is made through the relative low-temperature ($>900^{\circ}\text{C}$) liquids in the lithospheric sub-arc mantle.

Remerciements

Je remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à ce manuscrit. En premier lieu, je suis très reconnaissant au Professeur Dmitri A. Ionov de m'avoir permis de travailler sur une collection d'échantillons exceptionnels et de m'avoir laissé un degré important de liberté concernant mes choix scientifiques au cours de ces trois années. Je le remercie également pour m'avoir donné la possibilité de faire de nombreuses visites de laboratoire à l'étranger (Moscou, Francfort, Woods Hole...) et conférences internationales (Davos, Vienne, San Francisco, Prague...). Tout cela a contribué et contribue toujours à ma culture et mes connaissances scientifiques qui se sont accrues de façon exponentielle au cours de ma thèse.

Merci à tous mes co-auteurs de leur patience ainsi qu'à tous les reviewers, anonymes ou non, auxquels est incombée la tâche de les évaluer.

Un merci tout particulier à Nobumichi Shimizu pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à Woods Hole Oceanographic Institution pendant trois mois ainsi que pour sa disponibilité et sa gentillesse. Cette visite fut très formatrice et les nombreuses discussions scientifiques qui l'animent furent déterminantes pour la présentation et l'interprétation de données importantes du présent manuscrit de thèse. Je lui suis également très reconnaissant (et j'en éprouve une certaine fierté) d'avoir partagé avec moi son expérience (insondable) sur l'analyse par sonde ionique.

Merci à Luc-Serge Doucet, Bertrand N. Moine, Christophe Renac, Arnaud Villaros et Jean-François Moyen pour les discussions scientifiques qui ont animé nombre de mes journées au laboratoire de géologie de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne.

Je remercie tous ceux dont les connaissances et les savoir-faire techniques et scientifiques sont à la base de la qualité des données expérimentales, géochimiques et pétrographiques de ce manuscrit: Jean-Luc Devidal, Colette Alboussière, Olivier Bruguier, Pavel Yu. Plechov, Vassily D. Sherbakov, Vassily O. Yapaskurt, Sabine Palle, Olivier Alard, Alan B. Woodland, Nicole Métrich, Dominique Massard, Maud Boyet, Claude Merlet, Thomas Olivier et Chantal Perrache.

Merci à tous ceux qui ont transité par mon bureau pendant ces trois années et y ont mis une ambiance sympathique (et accessoirement, ont contribué à la bande-son du laboratoire). Luc-Serge Doucet en premier lieu évidemment, Arnaud Villaros, Sylvain Block, Simon Carroué (même si sa contribution musicale constitue un puissant vomitif), Alexey Goncharov, Gauthier Nicoli...

Merci à Aurore pour son support et ses conseils qui valent bien plus que tout autre, quand bien même prodigués à 15000 kilomètres de distance. Je lui dédie ce travail. Merci également à ma mère, mon frère Thomas, ma belle-soeur Anne-Sophie et mon frère Éric pour leur soutien. J'aurais aimé pouvoir vous voir plus souvent au cours de ces trois années...

Un merci tout particulier à Jean-Yves pour ses conseils, sa gentillesse et son soutien pendant les moments difficiles (par exemple le Samedi ou le Dimanche ...)

Sommaire

Liste des figures et tableaux (pp. 13-15)

Chapitre I. Introduction générale (pp. 16-38)

I.1. Contexte scientifique de l'étude (p. 16)

I.2. Préparation d'échantillons, expériences et analyses en laboratoire, traitement des données et modélisation conduites lors de la thèse

(pp. 17-25)

I.2.1. Préparation d'échantillons (pp. 17-18)

I.2.2. Expérimentations (pp. 18-19)

I.2.2.a. Expérimentations sur inclusions vitreuses

I.2.2.b. Développement de l'imagerie tridimensionnelle

I.2.3. Expérience analytique (pp. 19-23)

I.2.3.a. Microsonde électronique

I.2.3.b. Solution (Sol-) et ablation laser (LA-) ICPMS

I.2.3.c. Spectrométrie de masse par Dual Inlet couplée à la fluorination laser et l'analyseur élémentaire

I.2.3.d. Sonde Ionique

I.2.3.e. Ionisation thermique couplée à la spectrométrie de masse

I.2.3.f. Autres techniques

I.2.4. Traitement des données (pp. 23-24)

I.2.5. Modélisation des données (pp. 24-25)

I.3. Mise en valeur des données: articles, présentations orales et posters

(pp. 25-28)

I.3.1. Articles (pp. 25-27)

I.3.2. Présentations orales et posters (pp. 27-28)

I.4. Présentation générale de la collection d'échantillons, de la problématique scientifique de l'étude et de ses apports (pp. 28-36)

I.4.1. La collection de xénolithes et leurs caractéristiques majeures

(pp. 28-30)

- I.4.2. Caractérisation des magmas primaires dans un arc mature et la découverte des inclusions vitreuses d'origine asthénosphérique (pp. 30-32)
- I.4.3. Le processus de « fractionnement-percolation réactive »: un modèle d'évolution géochimique des magmas dans le manteau lithosphérique (pp. 32-33)
- I.4.4. L'imagerie 3-D des sulfures (pp. 33-34)
- I.4.5. Abondances et comportement géochimique des éléments du groupe du platine (EGPs) dans le manteau sous-arc (p. 35)
- I.4.6. Abondances et comportement géochimique des éléments volatils dans le manteau sous-arc (pp. 36-38)

Chapitre II. Caractérisation du manteau sous-arc à l'aplomb d'un arc mature et de sa phénoménologie magmatique (pp. 39-74)

II.1. Aspects géodynamiques, géophysiques et géochimiques du manteau sous-arc à l'aplomb d'un arc mature, paradigme de l'Arc Kurile-Kamchatka (AKK) (pp. 39-53)

- II.1.1. Contexte structural et tectonique du volcanisme cénozoïque du Kamchatka (pp. 39-40)
- II.1.2. Géodynamique historique et actuelle de la péninsule du Kamchatka (pp. 41-42)
- II.1.3. Évolution des arcs volcaniques de la péninsule du Kamchatka dans une cadre géodynamique (pp. 42-44)
- II.1.4. Structure sismique actuelle du manteau sous-arc à l'aplomb de l'AKK (pp. 45-47)
- II.1.5. Modèles thermiques et thermodynamiques du manteau sous-arc à l'aplomb de l'AKK (pp. 47-53)

II.2. Nature et origine des magmas de l'AKK (pp. 53-59)

- II.2.1. Diversité magmatique dans l'AKK (pp. 53-54)
- II.2.2. Pétrogenèse des magmas de l'AKK dans le manteau sous-arc en lien avec leur géochimie (pp. 54-59)

- II.3. Les apports des péridotites de zone de subduction à la compréhension du manteau sous-arc et de sa phénoménologie magmatique** (pp. 59-61)
 - II.3.1. Caractéristiques générales des xénolithes mantelliques de zone de subduction (pp. 59-61)
 - II.3.2. Caractéristiques des xénolithes mantelliques de l'AKK (p. 61)
- II.4. Cas d'étude: le volcan andésitique Avachinsky (AKK) et ses xénolithes mantelliques** (pp. 62-74)
 - II.4.1. Présentation et activité tectono-magmatique du volcan Avachinsky (pp. 62-63)
 - II.4.2. Nature des magmas du volcan Avachinsky (pp. 63-64)
 - II.4.3. Les xénolithes du volcan Avachinsky (pp. 64-70)
 - II.4.4. Apports de cette étude sur la pétrogénèse des xénolithes d'Avachinsky: les isotopes radiogéniques et la fO_2 (pp. 70-74)

Chapitre III. Caractérisation des magmas dans le manteau sous-arc à l'aplomb d'un arc mature (pp. 75-151)

III.1. Problématiques et apports scientifiques (pp. 75-87)

- III.1.1. Les inclusions magmatiques et plages de verre interstitielles dans la lithosphère mantellique (pp. 75-77)
 - III.1.1.a. Problématique et contexte scientifique général
 - III.1.1.b. Les inclusions dans les xénolithes du manteau sous-arc
- III.1.2. Apports des inclusions magmatiques dans les xénolithes d'Avachinsky (pp. 78-80)
 - III.1.2.a. État des connaissances: Ishimaru & Arai, 2009
 - III.1.2.b. Une ré-évaluation importante des études précédentes et une découverte importante
- III.1.3. Les pyroxénites et veines pyroxénitiques dans le manteau lithosphérique (pp. 81-83)
 - III.1.3.a. Problématique et contexte scientifique général
 - III.1.3.b. L'origine des pyroxénites dans le manteau sous-arc
- III.1.4. Apports des veines webstéritiques dans les xénolithes d'Avachinsky (pp. 83-87)

III.1.4.a. État des connaissances: Halama et al., 2009; Ishimaru & Arai, 2011

III.1.4.b. Une ré-évaluation des études précédentes et de nouvelles pistes concernant la pétrogénèse des boninites riches en Ca

III.2. Résultats (pp. 88-151)

III.2.1. Les inclusions magmatiques dans les xénolithes d'Avachinsky
(pp. 88-111)

III.2.2. Les veines webstéritiques dans les xénolithes d'Avachinsky
(pp. 112-151)

Chapitre IV. Évolution des magmas primaires lors de leur ascension dans le manteau sous-arc: le cas des éléments majeurs et en traces (pp. 152-220)

IV.1. Problématiques et apports scientifiques (pp. 152-162)

IV.1.1. L'interaction magma-roche et fluide-roche dans la lithosphère
(pp. 152-157)

IV.1.1.a. Problématique et contexte scientifique général

IV.1.1.b. Un rôle majeur pour les processus d'interaction dans la pétrogénèse des magmas d'arc?

IV.1.1.c. Le cas des HFSE

IV.1.2. Apports de l'étude des veines pyroxénitiques et amphibolitiques
(pp. 157-162)

IV.1.2.a. État des connaissances: Ishimaru et al., 2007; Ishimaru & Arai, 2008

IV.1.2.b. Une ré-évaluation des études précédentes concernant la nature des liquides et le processus de « fractionnement-percolation réactive » et ses applications

IV.2. Résultats (pp. 163-220)

IV.2.1. Le processus de fractionnement-percolation réactive
(pp. 163-209)

IV.2.2. Une nouvelle interprétation des boninites pauvres en Ca
(pp. 210-220)

Chapitre V. Évolution des magmas primaires lors de leur ascension dans le manteau sous-arc: le cas des sulfures et des éléments du groupe du platine (EGP) (pp. 221-248)

V.1. Problématiques et apports scientifiques (pp. 221-234)

V.1.1. L'analyse tridimensionnelle des sulfures: une résolution limitée dans les techniques existantes (p. 221)

V.1.2. Apports de l'analyse tridimensionnelle des sulfures dans les xénolites mantelliques d'Avachinsky (pp. 222-223)

V.1.3. Fractionnements des éléments du groupe du platine (EGP) dans le manteau sous-arc (pp. 223-234)

V.1.3.a. Contexte scientifique: les EGP dans la lithosphère et le cas du manteau sous-arc

V.1.3.b. Apports de cette étude à la compréhension du fractionnement des EGP dans le manteau sous-arc

V.2. Résultats: Imagerie tridimensionnelle à résolution sub-micronique

(pp. 235-248)

Chapitre VI. Les volatils dans le manteau sous-arc et dans les magmas d'arc primaires (pp. 249-315)

VI.1. Problématiques et apports scientifiques (pp. 249-264)

VI.1.1. F et Cl dans le manteau lithosphérique (pp. 249-252)

VI.1.1.a. Problématique générale

VI.1.1.b. F et Cl comme traceurs des processus des zones de subduction?

VI.1.2. Apports de l'analyse des minéraux et verres des xénolithes d'Avachinsky sur le partage de F et Cl (pp. 252-256)

VI.1.2.a. État des connaissances

VI.1.2.b. Les coefficients de partage pour F et Cl mesurés dans les xénolithes d'Avachinsky et leurs implications

VI.1.3. Les volatils dans le manteau sous-arc à l'aplomb d'un arc mature

(pp. 256-260)

VI.1.3.a. Problématique générale

VI.1.3.b. Le rôle des volatils dans les conditions de fusion du manteau sous-arc et leur recyclage

VI.1.4. Apport de l'analyse des volatils et du $\delta^{34}\text{S}$ dans les inclusions magmatiques des xénolithes d'Avachinsky (pp. 260-264)

VI.1.4.a. Implications pour la fusion du manteau sous-arc et l'évolution des magmas d'arc mature

VI.1.4.b. Implications pour les modes de recyclage des volatils dans le manteau sous-arc

VI.2. Résultats (pp. 265-315)

VI.2.1. Comportement de F et Cl dans le manteau sous-arc
(pp. 265-295)

VI.2.2. Abondances et recyclage des éléments volatils dans le manteau sous-arc (pp. 296-315)

Chapitre VII. Conclusions générales (pp. 316-321)

Annexe I. Données géochimiques (pp. 322-348)

Annexe II. Modèles géochimiques (pp. 349-350)

Annexe III. Résumés de conférences (pp. 351-361)

Annexe IV. Bibliographie (pp. 362-395)

Liste des figures et tableaux

Chapitre I.

Figure 1. Planche de micro-scans et images en électrons rétro-diffusés de lames épaisses effectuées sur des xénolithes d'Avachinsky représentatives de ceux étudiés dans ce manuscrit de thèse (p. 31).

Chapitre II.

Figure 2. Carte tectonique de la péninsule du Kamchatka montrant également les différentes formations géologiques et l'emplacement du volcan Avachinsky (p. 40).

Figure 3. Reconstitution géodynamique de la jonction Kamchatka-Aléoutiennes (p. 42).

Figure 4. Modèle conceptuel d'évolution des arcs volcaniques de la péninsule du Kamchatka (p. 44).

Figure 5. Données sismiques de la littérature sur l'arc du Sud-Kamchatka (p. 46).

Tableau 1. Données géodynamiques de la littérature sur l'arc du Sud-Kamchatka (p. 49).

Figure 6. Contexte des modèles thermiques et thermodynamiques réalisés sur l'arc du Sud-Kamchatka (p. 50).

Figure 7. Résultats des modèles thermiques et thermodynamiques réalisés sur l'arc du Sud-Kamchatka (p. 52).

Figure 8. Compositions isotopiques O-Sr-Nd-Hf-Pb des laves de l'arc frontal et de l'arrière-arc du Sud-Kamchatka (p. 56).

Figure 9. Compositions en éléments en trace des laves et composants métasomatiques de l'arc frontal et de l'arrière-arc du Sud-Kamchatka (p. 58).

Figure 10. Photographie du volcan Avachinsky (p. 63).

Figure 11. Compositions en éléments majeurs et en trace en roche totale et en ponctuel dans les minéraux des xénolithes de harzburgites à spinelle du volcan Avachinsky étudiés par Ionov (2010) (p. 68).

Figure 12. Compositions isotopiques Sr-Nd-Pb des xénolithes d'Avachinsky, des veines séparées, gangues d'amphibole et amphibole de lave établies lors de cette étude (p. 71).

Figure 13. Variations de la fO_2 dans les xénolithes d'Avachinsky, établies lors de cette étude (p. 73).

Chapitre V.

Figure 14. Images en électrons rétro-diffusés montrant une sélection des différents habitus de cristallisation des sulfures dans les xénolithes d'Avachinsky (p. 226).

Figure 15. Images en électrons rétro-diffusés et cartographies élémentaires du soufre et des éléments de transitions dans un globule de sulfure dans les xénolithes d'Avachinsky (p. 228).

Figure 16. Compositions en éléments majeurs des sulfures des xénolithes d'Avachinsky, reportées dans le système Fe-Ni-S (p. 229).

Figure 17. Corrélation entre le nickel mesuré à la microsonde électronique et mesuré au LA-ICPMS dans les sulfures des xénolithes d'Avachinsky (p. 230).

Figure 18. Abondances des EGP dans les sulfures des xénolithes d'Avachinsky (p. 231).

Figure 19. Composition isotopique du soufre ($\delta^{34}\text{S}$) mesurée par spectrométrie de masse Dual Inlet en veine totale et dans les gangues d'amphibole entourant les xénolithes d'Avachinsky (p. 233).

Chapitre VI.

Figure 20. Compositions isotopiques du soufre ($\delta^{34}\text{S}$) mesurées par sonde ionique dans les inclusions vitreuses contenues dans les spinelles des xénolithes d'Avachinsky, établies dans cette étude (p. 263).

Chapitre VII.

Figure 21. Schéma synthétique reprenant les modèles développés au cours du présent travail et décrivant la pétrogénèse des différents types de xénolithes d'Avachinsky et des inclusions vitreuses et veines qu'elles comportent (p. 317).

Chapitre I. Introduction générale

I.1. Contexte scientifique de l'étude

Cette étude s'intègre dans un programme de recherche initié par le Professeur (Prof.) Dmitri A. Ionov sur la thématique de la géochimie du manteau lithosphérique sous-arc. Le programme trouve son origine dans la campagne de terrain effectué en 2002 au Kamchatka et à laquelle a participé le Prof. Dmitri A. Ionov. La plupart des xénolithes utilisés dans cette étude, et en particulier ceux recoupés par des veines, ont été échantillonnés au cours de cette campagne de terrain sur le volcan Avachinsky. D'autres échantillons provenant de campagnes de terrain antérieures, notamment ceux riches en inclusions vitreuses, ont été généreusement prodigués par le Docteur (Dr.) Pavel Yu. Plechov du Laboratoire de Géologie de l'Université d'État de Moscou.

Le Prof. Dmitri A. Ionov a publié un travail sur la pétrologie des xénolithes encaissantes (Ionov, 2010) au début de la présente étude et a mis en lumière certaines des caractéristiques fondamentales de ces échantillons. Notamment, l'analyse chimique des éléments majeurs et en trace a démontré que le manteau lithosphérique à l'aplomb de l'arc du Kamchatka Sud devait avoir été formé par des forts taux de fusion partielle et qu'il était enrichi en Si et à un degré plus variable en orthopyroxène (opx) par rapport au manteau sub-continental. Le travail résumé dans ce manuscrit de thèse tend vers certains objectifs majeurs tels que (1) trouver des indices supplémentaires sur l'origine et la formation du manteau lithosphérique, (2) comprendre l'origine des différents magmas recoupant les échantillons de la collection, (3) établir un modèle d'évolution de ces magmas lors de leur migration dans la lithosphère et (4) spécifier le rôle des volatils dans les processus magmatiques et métasomatiques du manteau sous-arc.

Le but général de ce travail est d'utiliser des outils nouveaux et indépendants (ex. inclusions vitreuses et veines) qui tendront à faire converger des indices multiples dans un dessein unique. Ce dernier est la construction d'un modèle le plus complet possible sur l'évolution magmatique et métasomatique du manteau de l'arc Kamchatka Sud.

I.2. Préparation d'échantillons, expériences et analyses en laboratoire, traitement des données et modélisation conduites lors de la thèse

I.2.1. Préparation d'échantillons

Toutes les séparations minéralogiques ont été effectuées par mes soins. J'ai également réalisé le sciage des sucres de xénolithes ayant servi pour la fabrication des lames minces et épaisses. L'intégralité de ces dernières servant à l'analyse pétrographique et à la micro-analyse des éléments majeurs et en trace a été préparée par Colette Alboussière au Laboratoire de Géologie de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne (UJM). En revanche, j'ai personnellement tenu à apprendre à préparer tous les plots (montures) en résine (préparation sous hotte et plaque chauffante) qui ont servi pour la micro-analyse.

Dans le cadre des expériences d'homogénéisation réalisées sur inclusions vitreuses (cf. *Section I.2.2.*), j'ai pu importer au Laboratoire de Géologie de l'UJM la méthode de préparation et de polissage des inclusions sur plots en Aluminium apprise à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP). À ce titre, Dominique Massard et le Dr. Nicole Métrich de l'Équipe de Volcanologie de l'IPGP m'ont fourni une partie du matériel nécessaire à cette préparation qui fut ensuite utilisée à l'UJM. J'ai alors pu interagir du point de vue technique avec le personnel du Laboratoire de Géologie de l'UJM (Colette Alboussière et Chantal Perrache), notamment concernant les méthodes de polissage à la main et en machine à développer pour cette problématique. Ce travail a contribué à l'implantation de cette technique nouvelle à l'UJM. Plus modestement, j'ai également appris à fabriquer entièrement des montures à l'Indium utilisées pour réduire le bruit de fond lors des mesures des éléments volatils à la sonde ionique (cf. *Section VI.2.2.*).

Tout le processus de broyage et de mise en solution des roches pour analyse des éléments en traces en roche totale par la solution (Sol) associée à la spectrométrie de masse à source plasma (ICPMS) a été effectué par mes soins au Laboratoire de Géologie de l'UJM (salle de broyage et salle blanche). J'ai effectué les différentes séparations chromatographiques du Sr, Nd et Pb nécessaires à leur analyse isotopique par ionisation thermique couplée à la spectrométrie de masse sous la supervision du Dr. Maud Boyet au Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) de l'Université Blaise Pascal (UBP) de Clermont-Ferrand.

Dans le cadre du développement analytique de la microscopie multi-photonique appliquée

aux roches (cf. *Section I.2.2.b.*), j'ai dû préparer spécifiquement plusieurs sections de roches épaisses et non-indurées, servant à minimiser le bruit de fond induit par les interférences entre le rayonnement laser primaire et les substances imprégnantes classiques (colle, résine...).

I.2.2. Expérimentations

I.2.2.a. Expérimentations sur inclusions vitreuses

J'ai procédé personnellement, avec le support technique des personnes citées ci-dessous, à l'intégralité des expérimentations sur inclusions vitreuses dont les produits ont été utilisés dans le présent manuscrit (cf. *Sections III.2.2. & VI.2.2.*).

Il s'agit d'expérimentations d'homogénéisation réalisées pour partie (500 grains de spinelle expérimentés) au Laboratoire de Géologie de l'Université d'État de Moscou (Fédération de Russie) sous la supervision du Dr. Pavel Yu. Plechov et accompagné des conseils du Dr. Vassily Sherbakov qui a mis au point le dispositif expérimental utilisé. J'ai pu, à cette occasion, calibrer le thermocouple du dispositif et réaliser les différentes expériences d'approche des points de fusion de métaux (Au, Bi, Cu, Ag, Cd) qui sont nécessaires à la calibration du four. J'ai ensuite réalisé les expériences de chauffage par palier (500 à 1400°C), indispensables pour l'étude d'inclusions vitreuses dans des minéraux opaques. Les détails de ces expérimentations et les résultats analytiques en découlant sont décrits dans la *Section III.2.2.* du présent manuscrit.

Un autre jeu d'expérimentations a été réalisé à l'IPGP en collaboration avec le Dr. Nicole Métrich et avec l'assistance de Dominique Massard de l'Équipe de Volcanologie. J'ai pu à cette occasion réaliser des expériences de ré-homogénéisation de spinelles en utilisant un dispositif différent de celui du Laboratoire de Géologie de l'Université d'État de Moscou. Ce dispositif est constitué de platines Vernadsky où les grains sont chauffés sous atmosphère neutre (He purifié) et fugacité d'oxygène (fO_2) contrôlée. En plus de la calibration sur Au, j'ai effectué des expériences de chauffage par palier (1000 à 1200°C) et réalisé des expériences d'homogénéisation contrôlées optiquement sur inclusions dans des plagioclases (contenus dans les laves porteuses des xénolithes d'Avachinsky). Les données obtenues alors sont évoquées en *Section III.1.4.b.* mais ne sont pas présentées en détail dans ce manuscrit.

I.2.2.b. Développement de l'imagerie tridimensionnelle

Au cours de ma thèse, j'ai eu la chance de pouvoir initier le développement, en partenariat

avec Sabine Palle et le Dr. Thomas Olivier du Centre de Microscopie Confocale et Multiphotonique (CMCM) de l'UJM, de la première application de la microscopie multiphotonique à l'analyse tridimensionnelle (3-D) des minéraux dans des échantillons de roches. J'ai contribué à toutes les étapes de ce développement qui s'est échelonné sur la moitié de ma thèse (un an et demi) et qui a inclus notamment la calibration du matériel laser, l'optimisation des optiques des microscopes et des paramètres d'acquisition de spectres de fluorescence. Les spécifications techniques détaillées et les résultats appliqués aux sulfures inclus dans les xénolithes d'Avachinsky sont exposés en *Section V.2.* du présent manuscrit.

1.2.3. Expérience analytique

J'ai acquis personnellement, avec le support technique des personnes citées au cas par cas, l'intégralité des données analytiques utilisées dans le présent manuscrit. Ici, sont décrites succinctement les spécificités des techniques analytiques utilisées suivies par leur traitement en *Section 1.2.4.* et des modélisations (cf. *Section 1.2.5.*). À l'image des techniques expérimentales (cf. *Section 1.2.2.*), tout ceci est discuté en détail, quantitativement et au cas par cas dans les sections *Résultats des Chapitres III à VI* de ce manuscrit.

1.2.3.a. Microsonde électronique

Les mesures par microsonde électronique de routine ont été effectuées au Centre de Microsonde Sud de l'Université Montpellier II avec l'assistance de Claude Merlet ainsi qu'au LMV de l'UBP avec l'assistance de Jean-Luc Devidal.

Les mesures de routine que j'ai effectuées par microsonde électronique pour la rédaction de ce manuscrit m'ont réellement permis d'acquérir un large contrôle et une importante compréhension de cette technique analytique. En effet, j'ai effectué des mesures dans des silicates, sulfures et verres, ce qui implique la maîtrise de différentes conditions analytiques mises en œuvre pour optimiser la qualité des résultats. À titre d'exemple, la variabilité des compositions des verres inclus dans les spinelles (cf. *Section III.2.1*) m'a permis d'apprécier l'importance des conditions analytiques pour limiter la dévolatilisation dans différentes matrices. En plus de l'analyse ponctuelle, j'ai effectué des cartographies à la microsonde électronique sur verre silicaté, silicates (cf. *Section III.2.2.*) et sulfures (cf. *Section V.1.3.*).

J'ai effectué également des mesures spécifiques et plus complexes à la microsonde électronique. Notamment, lors de ma visite à l'Institut für Geowissenschaften de l'Université Goethe à Francfort (Allemagne), j'ai utilisé la microsonde électronique calibrée sur des

standards secondaires (spinelles analysées par spectrométrie Mössbauer). Ces mesures ont servi à réduire les incertitudes lors de l'estimation des rapports Fe^{3+}/Fe_{tot} (Fe_{tot} = total du Fe sous ses différents états d'oxydation) dans les spinelles des xénolithes d'Avachinsky, par l'intermédiaire de mesures des standards secondaires répétées au cours des sessions d'analyse (méthode de Wood & Virgo, 1989). Les données acquises sont brièvement présentées dans le contexte des données de la littérature et particulier de celles sur les xénolithes d'Avachinsky en *Section II.4.4*.

J'ai également effectué des mesures du F et le Cl dans des plages de verre et des minéraux (cf. *Section VI.2.1*. pour une explication détaillée de la méthode). La mesure de ces deux derniers éléments implique des moyennes sur des séries répétées de point permettant un abaissement significatif des limites de détection avec le cumul des temps de comptage.

Les spécificités techniques de la microsonde électronique comme les standards utilisés, les conditions analytiques ainsi que la précision et la reproductibilité des analyses sont données au sein des sections *Résultats* des différents *Chapitres* de ce manuscrit.

1.2.3.b. Solution (Sol-) et ablation laser (LA-)ICPMS

Dans le cadre de la caractérisation géochimique détaillée des xénolithes d'Avachinsky, j'ai dû entreprendre des analyses par Sol-ICPMS. Ceci a nécessité un travail de séparation minérale (veine séparée, cf. *Section IV.2.2*.) et que l'apprentissage des fondements des techniques de dissolution des roches ultrabasiques (méthode de Ionov et al., 1992) en salle blanche ainsi que, l'analyse en solution elle-même des roches par ICPMS, avec l'assistance du Dr. Olivier Bruguier du département Géosciences Montpellier de l'Université Montpellier II.

Une étude détaillée du comportement des éléments en trace par l'ablation laser (LA-) ICPMS, a été nécessaire pour caractériser les processus magmatiques et métasomatiques (cf. *Sections III.2.*, *IV.2.* & *VI.2*.). Ce travail a été effectué entièrement par mes soins, avec l'assistance du Dr. Olivier Bruguier du département Géosciences Montpellier de l'Université Montpellier II et de Jean-Luc Devidal du LMV. Au total, cinq sessions échelonnées sur trois ans ont été nécessaires pour acquérir l'intégralité des données présentées et non présentées ici (cf. *Sections I.2.2.a.* & *III.1.4.b*.). La variabilité des conditions analytiques (analyses d'inclusions micrométriques (cf. *Section III.2.1*.), ou de minéraux métasomatiques fins, (cf. *Sections III.2.1.* & *IV.2.1*) ainsi que la faibles teneurs en éléments en trace dans les échantillons étudiés (Ionov, 2010) m'ont permis d'acquérir une maîtrise importante de cette

technique. Notamment, les problèmes associés à la qualité des données, qui sont critiques dans ce contexte, sont évoqués à différentes reprises dans les sections *Résultats* des différents *Chapitres* de ce manuscrit.

Par ailleurs j'ai effectué une étude complète des éléments du groupe du platine par LA-ICPMS dans les sulfures contenus dans les xénolithes d'Avachinsky, avec l'assistance du Dr. Olivier Alard (cf. *Chapitre V*). Une nouvelle fois les conditions analytiques spéciales, la standardisation ainsi que le traitement ont nécessité un apprentissage spécifique et une attention toute particulière (cf. *Section V.1.3.*).

I.2.3.c. Spectrométrie de masse par Dual Inlet couplée à la fluorination laser et l'analyseur élémentaire

Les données obtenues par spectrométrie de masse Dual Inlet couplée à la fluorination laser au Laboratoire de Géologie de l'UJM ne sont pas présentées dans ce manuscrit. J'ai acquis à cette occasion, avec l'assistance du Dr. Christophe Renac, un certain nombre de données isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$) sur olivines séparées des xénolithes d'Avachinsky. La principale difficulté à ce stade résidait en la présence de nombreuses inclusions fluides riches en CO_2 (Schiano, 2008). Sous le chauffage laser, l'expansion thermique de ces inclusions ont fait éclater et/ou sauter bon nombre de grains d'olivine. Néanmoins les données de bonne qualité acquises à cette occasion ont été intégrées à la base de données des isotopes de l'oxygène, construite par les Professeurs Dmitri A. Ionov et Ilya N. Bindeman sur les xénolithes d'Avachinsky.

Des tests ont été effectués par le Dr. Christophe Renac et moi-même sur l'analyse du $\delta^{13}\text{C}$ dans les inclusions fluides abondantes dans les olivines des xénolithes péridotitiques d'Avachinsky. Nous avons alors mis en place une technique basée sur le traitement thermique d'olivines permettant (1) l'évaporation des substances volatiles adsorbées aux surface des grains puis (2) l'extraction par paliers des éléments volatils contenus dans les inclusions fluides. Ces tests, à ce stade, n'ont pas permis de donner des résultats exploitables et nécessitaient trop de matière première pour être poursuivis.

Finalement j'ai acquis, avec l'assistance du Dr. Christophe Renac, des données de soufre isotopique ($\delta^{34}\text{S}$) sur veine totale (séparée), péridotite encaissante et hornblendite en couplant l'analyseur élémentaire à la spectrométrie de masse Dual Inlet au Laboratoire de Géologie de l'UJM. Les données sont présentées en *Section V.1.3.b.* avec celles en éléments majeurs et EGP, obtenues en ponctuel sur les sulfures des xénolithes d'Avachinsky.

I.2.3.d. Sonde Ionique

L'utilisation de la sonde ionique appliquée aux éléments volatils et rapports isotopiques du soufre ($\delta^{34}\text{S}$) dans les inclusions vitreuses dans les xénolithes d'Avachinsky, (cf. *Section VI.2.2.*), ainsi qu'aux éléments volatils et en trace dans les minéraux de ces memes xénolithes (cf. *Section VI.2.1.*), représente un accomplissement analytique majeur du présent travail de thèse (cf. *Chapitre VI*). La sonde ionique CAMECA IMS1280 de Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI, Woods Hole, USA) a été calibrée par mes soins avec les conseils précieux du Dr. Nobumichi Shimizu. Les données de F et Cl acquises sur minéraux hydratés et anhydres ont notamment nécessité l'acquisition de mesures par microsonde électronique répétées et moyennées sur des standards d'un type nouveau pour la sonde ionique (amphiboles). Par ailleurs j'ai également pu calibrer la sonde ionique CAMECA IMS3f à WHOI pour l'analyse des éléments en trace. J'ai par la suite effectué toutes les mesures que ce soit des éléments en trace (données non présentées dans ce manuscrit), des éléments volatils et des rapports isotopiques, ces dernières mesures ayant été particulièrement délicates dans des inclusions de quelques dizaines de microns (cf. *Section VI.1.4.b.*). Les détails complets sur les standards, les procédures analytiques et le traitement des données sont fournis en *Sections VI.2.1. & VI.2.2.*

I.2.3.e. Ionisation thermique couplée à la spectrométrie de masse

L'analyse des isotopes radiogéniques (Sr-Nd-Pb) par ionisation thermique couplée à la spectrométrie de masse en veine séparée (veines pyroxénitiques) et roche totale (xénolithes de péridotites, gangue d'amphibole et amphibole des laves encaissantes) prend une place plus modeste dans le présent manuscrit, comparé aux autres techniques analytiques citées ci-dessus. Néanmoins, j'ai dû à cette occasion effectuer une séparation minéralogique extrêmement soignée (à la vue notamment des faibles abondances en Sr, Nd et Pb élémentaires, ex. Ionov, 2010), dissoudre les roches ultrabasiques et effectuer l'intégralité des séparations pour le Sr et le Nd au LMV. Deplus, j'ai effectué l'acquisition des données du Sr-Nd isotopique sur TIMS Triton au LMV sous la supervision du Dr. Maud Boyet. Les résultats sont brièvement présentés dans le contexte des données de la littérature sur les xénolithes de l'arc Sud-Kamchatka, et plus précisément du volcan Avachinsky en *Section II.4.4.*

I.2.3.f. Autres techniques

En complément des techniques majoritairement utilisées lors de cette étude. Plusieurs

autres approches ont été testées, notamment la micro-spectrométrie RAMAN que j'ai pu appliquer aux sulfures inclus dans les xénolithes d'Avachinsky, avec l'assistance de Gilles Montagnac au Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon. Les résultats, non présentés dans ce manuscrit, ont pu mettre en valeur le faible degré de cristallisation des sulfures inclus dans les xénolithes d'Avachinsky d'une manière quantitative, et orienter par la suite l'interprétation des données EGP et isotopiques présentées en *Section V.1.3.b.*

Lors de ma visite à l'Institut für Geowissenschaften de l'Université Goethe à Francfort (Allemagne), j'ai pu participer sous la supervision du Prof. Alan B. Woodland à certaines des préparations d'échantillons et acquisition de spectre par spectrométrie Mössbauer sur les spinelles contenues dans les xénolithes d'Avachinsky dans le but de préciser les conditions de fugacité d'oxygène (fO_2).

1.2.4. Traitement des données

J'ai traité personnellement l'intégralité des données analytiques présentées dans ce manuscrit. Il s'agit premièrement d'une importante quantité de données de microsonde électronique sur éléments majeurs dont le traitement inclut le calcul d'erreur sur les poids d'oxydes, les poids d'atomes et les pourcentages atomiques, le recalcul des formules structurales des silicates (olivine, pyroxènes, plagioclase et amphiboles) et oxydes (spinelles), notamment pour le calcul des $Mg\#$ ($=Mg/[Mg+Fe]_{At}$, où « At » signifie proportions atomiques) et autres indices pétro-géochimiques. Le traitement des données de microsonde électronique acquises sur le F et le Cl dans les amphiboles implique un traitement plus complexe incluant la correction des effets de matrice. De plus, les mesures des différents passages de faisceau (cf. *Section 1.2.3.a.*), une fois moyennées requièrent le calcul de propagation d'erreurs et donc un traitement statistique. Les données de microsonde électronique acquises à l'Institut für Geowissenschaften de l'Université Goethe à Francfort (Allemagne) ont requis un traitement complet selon la méthode de Wood & Virgo (1989), les résultats étant présentés succinctement en *Section II.4.4.*, il n'est pas fait état de la technique et des calculs plus en avant.

La majorité des données en élément en trace a été traitée sous le logiciel Glitter. Une attention toute particulière a été nécessaire sur la qualité des données en éléments traces obtenues *in situ* par LA-ICPMS. La majorité des minéraux susceptibles de contenir des quantités significatives d'éléments en trace dans les xénolithes d'Avachinsky (clinopyroxènes [cpx] et amphiboles) se trouvent généralement sous forme de cristaux xénomorphes et de

tailles réduites (quelques dizaines de microns). De ce fait toutes les analyses ont dû être traitées avec le plus grand soin, notamment par l'intermédiaire de « normalisations croisées » par rapport à différents standards internes, dans l'optique d'identifier l'ablation de mélanges de différents minéraux (cf. *Section IV.2.1.*). Les données acquises sur les EGP ont été traitées spécifiquement, en rapport à la taille des phases analysées (généralement 5 à 10 μm) et à la standardisation qui est nécessaire pour ce type d'analyses (cf. *Section V.1.3.*)

La compilation des images obtenues par microscopie multi-photonique ont nécessité un traitement conséquent sous le logiciel Leica des machines utilisées, ainsi que les logiciels ImageJ et OsiriX pour ce qui est des reconstructions 3-D (cf. *Section I.2.2.b.*). Les spectres de fluorescence ont été construits et corrigés sous Excel ou Kaleidagraph (cf. *Section V.2.*).

Les données concernant les éléments volatils et obtenues par sonde ionique ont été traitées entièrement « à la main », ceci incluant la construction des courbes de calibration sous Microsoft Excel et Matlab, la vérification de l'intégralité des signaux analytiques, les calculs d'erreurs sur les signaux, le calcul des concentrations ainsi que les calculs de propagation d'erreur induits par les différentes calibrations. Tout ceci est détaillé dans les *Sections VI.2.1* et *VI.2.2* du *Chapitre VI*.

1.2.5. Modélisation des données

Au cours de la thèse, j'ai intégré le formalisme et appris l'utilisation de divers logiciels et feuilles de calculs dans l'optique de corriger et/ou modéliser les données.

Les mesures effectuées en éléments majeurs et en traces, une fois traitées, ont d'abord pu être utilisées comme données d'entrée pour un certain nombre de baromètres, thermo-baromètres ou oxy-baromètres (ex. Brey & Kohler, 1990; Witt-Eisckschen & O'Neill, 2005; Ballhaus et al., 1991, *Section III.2.2.*), applicables à la pétrologie du manteau supérieur et à l'estimation des conditions associés de Pression-Température (P-T) ou de $f\text{O}_2$. Les autres thématiques de recherche abordées lors de ma thèse m'ont permis d'utiliser des paramétrisations développées récemment et dans d'autres contextes (ex. Ridolfi et al., 2009, *Section VI.2.1.*).

Pour ce qui est des modèles plus élaborés et paramétrisables, citons tout d'abord pMELTS (Ghiorso et al., 2002) que j'ai utilisé pour modéliser d'un point de vue thermodynamique la cristallisation, le fractionnement, l'assimilation et les chemins P-T (cf. *Section III.2.2.*), ou bien encore la fusion (cf. *Section VI.2.1.*), dans des conditions appropriées au manteau sous-arc en termes de composition chimique, P, T, $f\text{O}_2$. La paramétrisation à souhait des

coefficients de partage dans pMELTS m'a notamment permis de modéliser l'évolution du F et du Cl dans des systèmes magmatiques profonds en utilisant les valeurs de coefficients de partage minéral-liquide (les premières déterminées à ce jour sur des échantillons naturels) mesurées *in situ* dans les xénolithes d'Avachinsky (cf. *Section VI.2.1*).

Dans le cadre du développement analytique de l'imagerie 3-D (cf. *Section V.2.*), le logiciel ProFit a été utilisé pour le lissage et les déconvolutions sous forme de courbes Gaussiennes, des spectres de fluorescence acquis lors des expériences (données non présentées dans ce manuscrit).

Le comportement de certains volatils (H_2O et CO_2) dans différentes compositions de liquides (inclusions vitreuses dans les xénolithes d'Avachinsky, cf. *Section VI.2.2.*) a pu être modélisé au premier ordre lors de processus de fractionnement, d'assimilation ou de fusion, avec pMELTS et en leur attribuant un comportement identique à celui d'un élément en trace classique. Une autre approche a consisté à utiliser d'autres algorithmes thermodynamiques pour décrire le comportement des volatils dans les liquides. Ceci a été fait avec le logiciel VOLATILECALC (Newman & Lowenstern, 2001) qui m'a permis de calculer et/ou de construire: (1) les pressions de saturation, (2) les trajets de dégazage, (3) les isobares ainsi que (4) les courbes d'évolution P-T isochimiques pour modéliser les comportements d' H_2O et du CO_2 dans les liquides figés des inclusions magmatiques des xénolithes d'Avachinsky (cf. *Section VI.2.2.*). Néanmoins, les limites physiques de la justesse de VOLATILECALC étant fixées à 0,5 GPa, j'ai donc complété les calculs par d'autres modélisations thermodynamiques tenant compte de paramètres compositionnels précis et dont la justesse est avérée jusqu'à 1 à 2 GPa (ex. Papale et al., 2006, *Section VI.2.2.*).

I.3. Mise en valeur des données: articles, présentations orales et posters

I.3.1. Articles

L'objectif principal de ce travail de thèse a été de produire un certain nombre de publications sur le sujet du magmatisme, métasomatisme et du recyclage au cœur du manteau sous-arc à l'aplomb de l'arc du Kamchatka Sud. Les résultats les plus notables obtenus lors des trois années qu'a duré la thèse ont été publiés (deux articles), sont en cours d'examen par les comités de lecture des revues auxquelles ils ont été soumis (deux manuscrits) ou encore

sont en phases de correction finales avant soumission (quatre manuscrits). Par ailleurs, trois autres manuscrits portant sur les xénolithes d'Avachinsky et auxquels j'ai participé (ex. acquisition des données de fO_2 , d'isotopes radiogéniques) sont en cours d'écriture par le Prof. Dmitri A. Ionov et moi-même.

La *Section III.2.1.* consiste en une publication à *Contributions to Mineralogy and Petrology* que j'ai co-écrite avec le Prof. Dmitri A. Ionov et le Dr. Pavel Plechov sur le sujet des inclusions vitreuses et en utilisant principalement des données expérimentales et d'éléments majeurs et en trace. La nature des différentes inclusions est identifiée dans ce manuscrit avec notamment la découverte des inclusions produites lors de la fusion partielle dans le manteau sous-arc asthénosphérique.

La *Section III.2.2.* consiste en un autre manuscrit en préparation pour une soumission prévue avant la fin de l'année 2011 (*Contributions to Mineralogy and Petrology* ou *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*) et traitant des veines webstéritiques recoupant les xénolithes d'Avachinsky. Plusieurs autres articles ont été publiés sur le sujet au préalable et ce manuscrit propose des interprétations nouvelles pour l'origine et l'évolution des liquides parents de ces veines, basées sur des données d'éléments majeurs et en trace ainsi que sur de la modélisation thermodynamique.

La *Section IV.2.1.* consiste en un manuscrit soumis à *Journal of Petrology* que j'ai co-écrit avec le Prof. Dmitri A. Ionov et présentant des descriptions pétrographiques et données chimiques exhaustives sur le sujet des modifications induites par l'interaction liquide-roche et subies par différents types de liquides lors de leur migration dans la lithosphère. Pour ce faire nous utilisons des données en éléments majeurs et en trace acquises sur les veines pyroxénitiques et riches en amphibole recoupant les xénolithes mantelliques d'Avachinsky.

La *Section IV.2.2.* présente un autre manuscrit fait de données similaires, mais plus restreintes car focalisées et appliquées à la problématique de la pétrogénèse des boninites pauvres en Ca. J'ai co-écrit avec le Prof. Dmitri A. Ionov ce dernier travail qui a été soumis à *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*.

La *Section IV.2.* est constituée d'une publication à *Microscopy and Microanalysis* que j'ai co-écrite avec le Dr. Sabine Palle, Luc-Serge Doucet (doctorant) et le Prof. Dmitri A. Ionov. Ce manuscrit résume la méthodologie mise en œuvre ainsi que les résultats préliminaires obtenus lors du développement analytique de l'imagerie 3-D sur les sulfures des xénolithes mantelliques d'Avachinsky.

Les résultats obtenus sur la chimie de ces mêmes sulfures (majeurs, EGP et $\delta^{34}S$) constituent un pan de l'étude d'ores et déjà finalisé en termes de données ainsi que figures et

plan détaillé dans l'objectif d'une publication dans une revue internationale. Néanmoins, le stade étant moins avancé, ceci explique la présentation plus succincte effectuée en *Section V.1.3.b.*

La *Section VI.2.1.* est constituée d'un manuscrit actuellement en cours de finalisation avant soumission (*Earth and Planetary Science Letters* ou *Contributions to Mineralogy and Petrology*) et portant sur les mesures de sonde ionique (réalisées à WHOI) du F, Cl et H₂O dans les minéraux et plages de verre (avec coefficients de partage associés) de différents types de xénolithes d'Avachinsky. Le manuscrit est également basé sur une quantité importante de modèles thermodynamiques utilisant les coefficients de partage nouvellement établis.

La *Section VI.2.2.* est constituée d'un manuscrit, également en cours de finalisation avant soumission (*Nature*, *Science*, ou *Earth and Planetary Science Letters*) traitant des mesures des éléments volatils dans les inclusions vitreuses contenues dans les spinelles des xénolithes mantelliques d'Avachinsky. Les résultats spectaculaires et inédits fournissent notamment (1) les premières mesures de volatils dans les magmas primaires d'arc et (2) les premières évidences directes du recyclage des éléments volatils dans le manteau sous-arc, qui, lorsque combinées ensemble, permettent la construction d'un modèle du manteau sous-arc.

1.3.2. Présentations orales et posters

Tout au long de ces trois années de thèse, les résultats scientifiques ont été tous publiés dans des résumés de conférence et exposés sous la forme de présentations orales (quatre) ou de posters (deux) dans des congrès internationaux. Les sujets traités dans ces résumés de conférence reflètent très largement ceux abordés tout au long des *Chapitres* de ce manuscrit de thèse, c'est à dire (1) la nature des magmas dans le manteau sous-arc, (2) les modifications qu'ils subissent lors de leur remontée dans la lithosphère, (3) l'imagerie 3-D des sulfures ainsi que (4) leur caractéristiques géochimiques et enfin, (5) le comportement des éléments volatils dans le manteau sous-arc. Les six résumés présentés respectivement à la Goldschmidt Conference en 2009, 2010 et 2011, l'European Geosciences Union en 2010 et l'American Geophysical Union en 2010 sont fournis en *Annexe 1.*

Par ailleurs, ce travail de thèse étant le fruit de collaboration internationales actives entre différents laboratoires, j'ai également effectué différentes présentations orales lors de mes déplacements à l'étranger dans des institutions prestigieuses. Ces présentations « officielles » et certes plus confidentielles que celles en congrès sont toutefois très saines et productives car elles encouragent la confrontation et le débat d'idées et m'ont également aidé à la

rationalisation d'un travail. Ces présentations ont notamment été effectuées lors de mes visites à l'Institut für Geowissenschaften de l'Université Goethe, au Laboratoire de Géologie de l'Université d'État de Moscou et au Département de Géologie et de Géophysique de Woods Hole Oceanographic Institution. Enfin mon travail de thèse a été également présenté à deux reprises au Laboratoire de Géologie de l'UJM, une fois au LMV (Xpot de l'équipe de Pétrologie Expérimentale) et à plusieurs occasions dans des congrès plus confidentiels (ex. congrès des doctorants des écoles doctorales de Saint-Etienne et de Clermont-Ferrand).

I.4. Présentation générale de la collection d'échantillons, de la problématique scientifique de l'étude et de ses apports

Les sections qui suivent servent à introduire les objets de recherche ainsi que les objectifs et résultats principaux du présent travail de thèse. Il ne s'agit pas ici de descriptions détaillées des résultats, ni de revue exhaustive de l'état de l'art dans la littérature (pas ou peu de références de la littérature dans les sections qui suivent), ces aspects étant traités au cas par cas dans les sections *Problématiques et apports scientifiques* des *Chapitres III à VI*. Il s'agit plutôt: (1) d'un exposé succinct des avantages déterminants de la sélection d'échantillons effectuée, motivant (2) les objectifs de la thèse en termes de thématiques de recherche à la vue (3) des manques dans la littérature récente, afin de (4) mettre en valeur le caractère inédit que revêtent la plupart des résultats. Du point de vue du lecteur, la *Section I.4.* permet une identification et localisation rapides des points d'intérêt potentiels dans l'ensemble du présent manuscrit de thèse.

I.4.1. La collection de xénolithes et leurs caractéristiques majeures

Il existe à l'heure actuelle deux équipes scientifiques de par le monde qui effectuent des recherches actives sur les xénolithes provenant du volcan Avachinsky. Une importante collection est détenue par l'équipe de recherche en Sciences de la Terre de la Faculté des Sciences de l'Université de Kanazawa (Japon) et ont fait l'objet d'articles depuis 2003 (cf. *Sections II.1.2.a., III.1.4.a. & IV.1.2.a.*). Cette équipe est notamment constituée des Docteurs Shoji Arai et Satoko Ishimaru. L'autre collection majeure a été récoltée par le Professeur Dmitri A. Ionov du Département de Géologie de l'UJM et fait l'objet du présent travail de

thèse. L'équipe du Département de Géologie de l'Université du Maryland, constituée notamment des Docteurs Roberta Rudnick et William F. McDonough ont également travaillé sur certaines xénolithes traversés par des veines webstéritiques et ayant fait l'objet d'un article en 2009 (cf. *Section III.1.4.a.*).

La collection du Prof. Dmitri A. Ionov est constituée d'une trentaine d'échantillons (dénommées « Av » pour Avachinsky, suivi du numéro de l'échantillon dans la suite du manuscrit). La collection contient une quantité prédominante de xénolithes d'harzburgite à spinelle (>90%), la plupart étant recoupés par des veines de différents types (orthopyroxénitiques [**Figure 1a, b & c**], webstéritiques [**Figure 1c & d**] et riches en amphiboles [cf. *Section IV.2.1.*]). Une caractéristique notable des veines pyroxénitiques est leur variabilité texturale avec d'une part des veines présentant des bordures très nettes voire rectilignes (**Figure 1a**), et d'autre part des veines recoupant de manière irrégulière à discontinue les péridotites encaissantes (**Figure 1b**). Cette variabilité texturale se retrouve dans les veines amphibolitiques (cf. *Section IV.2.1.*) et constitue la base pétrographique de l'un des axes de recherche développés dans ce travail de thèse, concernant l'évolution des magmas d'arc percolant dans la lithosphère (cf. *Chapitres IV & V*). Certaines xénolithes de harzburgites à spinelle globalement homogènes, ont également été étudiées à titre comparatif (**Figure 1e**)

D'autre part, on trouve dans la collection du Prof. Dmitri A. Ionov, des xénolithes purement magmatiques car d'origine cumulative, incluant des clinopyroxénites à olivine magmatique et surtout des hornblendites (**Figure 1f**). Ces dernières peuvent contenir des fragments de péridotites de taille et forme variable (**Figure 1f**), et ont fait l'objet de l'acquisition de données géochimiques présentées en partie dans ce manuscrit pour nourrir l'axe de recherche orienté sur le comportement des halogènes dans le manteau sous-arc (cf. *Chapitre VI*). L'immense majorité des échantillons sont larges (>10 cm), ce qui revêt une importance particulière pour étudier le métasomatisme pervasive (cf. *Chapitres III & IV*), sont également angulaires et ne présentent pas de traces d'oxydation post-éruptive à l'oeil nu. Les xénolithes de harzburgite à spinelle non-veinés ont d'ailleurs fait l'objet d'une première étude pétro-géochimique qui a mis en évidence le faible taux d'altération de ces roches (Ionov, 2010), par rapport à celles provenant d'autres collections (ex. Ishimaru et al., 2007).

Une observation microscopique rapide peut révéler deux particularismes de ces échantillons indiscernables à l'œil nu et ayant également motivé leur étude en détail. (1) Tous les échantillons sans exception contiennent des sulfures à forte réflectance (**Figure 1g**), soit disséminés dans les péridotites hôtes, soit concentrés dans les veines, et qui ont

spécifiquement fait l'objet d'un des axes de recherche de cette étude (cf. *Chapitre V*). (2) Certains échantillons contiennent de grandes quantités d'inclusions vitreuses (**Figure 1h**), possiblement contenues dans les olivines, mais de façon plus intrigante dans les spinelles (minéraux réfractaires) et souvent en liaison avec les structures de zonation de ces derniers. Le particularisme des inclusions vitreuses dans les xénolithes d'Avachinsky ont permis de développer différents axes de recherche portant sur la nature des magmas susceptibles de migrer dans le manteau sous-arc (cf. *Section III.2.1.*) et les abondances des éléments volatils en ce contexte (cf. *Section VI.2.2.*).

À la vue de ces éléments, le travail de thèse s'est donc orienté sur trois thématiques majeures: (1) établir la nature des magmas générés ou percolant dans le manteau sous-arc, (2) identifier les modes de transformation des magmas du point de vue des éléments majeurs et en trace en incluant les EGP et (3) déterminer les abondances et le rôle des éléments volatils au cours de tous les processus propres au manteau sous-arc. Dans le cadre des modifications des abondances des EGP, j'ai tenu à obtenir au préalable, des informations texturales tri-dimensionnelles, d'une part pour étudier les micro-textures des sulfures et d'autre part identifier de possibles phases sulfurées interstitielles.

1.4.2. Caractérisation des magmas primaires dans un arc mature et la découverte des inclusions vitreuses d'origine asthénosphérique

Les études portant sur des plages de verre interstitielles et inclusions vitreuses dans des silicates de xénolithes de péridotites se retrouvent souvent confrontées à des modifications pré-éruptives tardives dans le premier cas (fractionnement ou réaction liquide-roche durant la décompression) ou encore présentent peu de variabilité compositionnelle dans le deuxième. En conséquence, les indices géochimiques permettant de retracer une histoire pétrogénétique sont généralement effacés ou peu exploitables. Par ailleurs, les études des inclusions vitreuses dans les spinelles sont très rares dans la littérature, principalement en rapport avec la difficulté que représente les expériences de ré-homogénéisation d'inclusions dans des minéraux opaques. Cependant, les spinelles sont également reconnus comme étant très résistants chimiquement et mécaniquement (cf. *Section III.2.1.*).

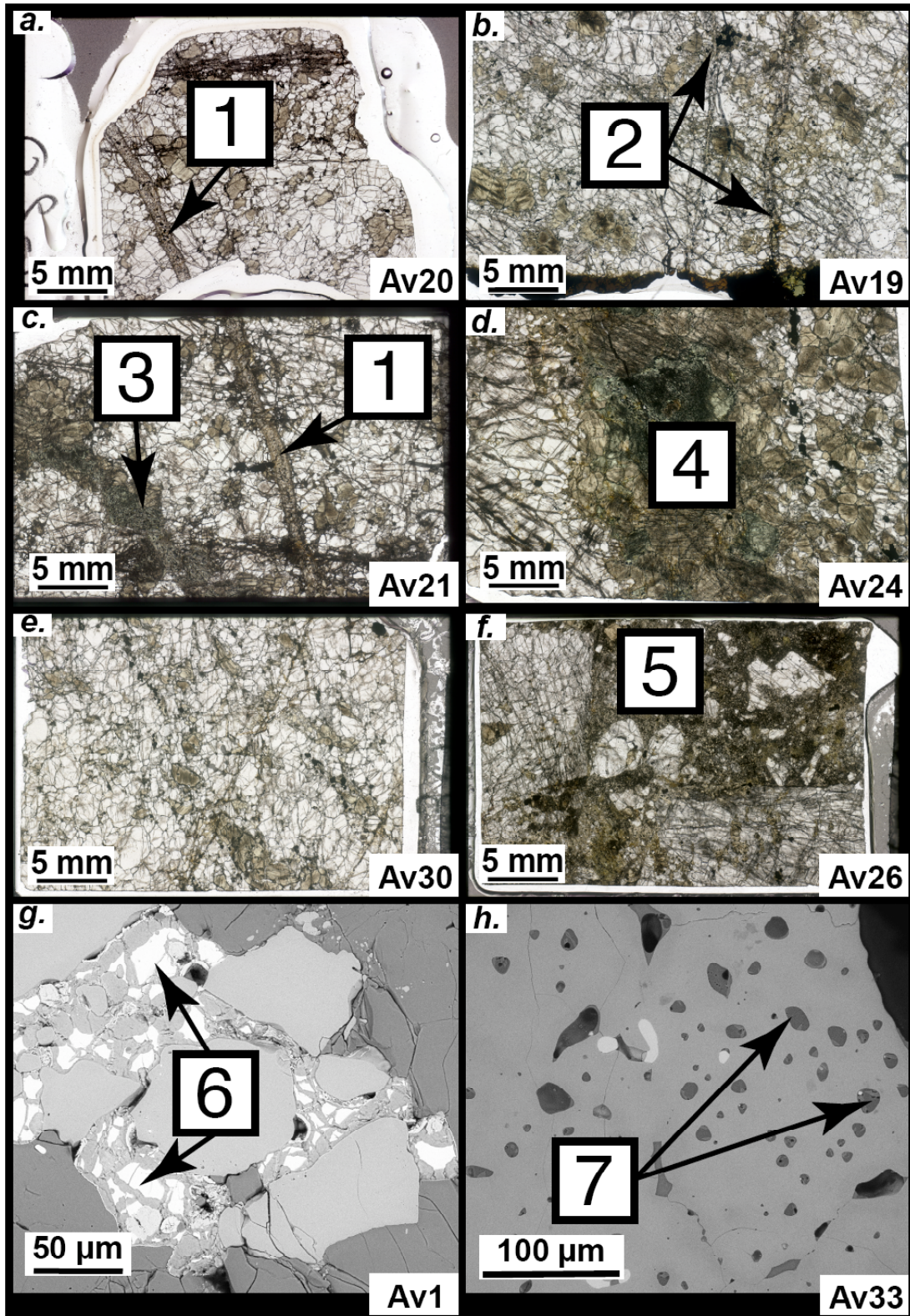


Figure 1. a-f. Planche de micro-scans de lames épaisses effectuées sur des xénolithes d'Avachinsky représentatifs de ceux étudiés dans cette étude. g-h. Images en électrons rétro-diffusés acquises sur des lames épaisses effectuées sur des xénolithes d'Avachinsky. a-d. Xénolithes de péridotites (harzburgites à spinelle) recoupés par des veines pyroxénitiques ([1], Type 1A; [2], Type 1B, cf.

Section IV.2.1.), webstéritiques ([3], Type 4; [4], Type 3, cf. Section III.2.2.). Notons en **b.**, la gangue d'amphibole (zone sombre sur la bordure basse du xénolithe) qui souvent se place à l'interface entre le xénolithe et la lave porteuse. **e.** Xénolithe de harzburgite à spinelle homogène. **f.** Xénolithe d'hornblendite échantillonné à Avachinsky contenant [5] des fragments de péridotites. **g.** Agrégat de sulfures [6] dans un xénolithe d'Avachinsky. **h.** Inclusions magmatiques [7] dans un spinelle d'un xénolithe d'Avachinsky.

Le *Chapitre III* de ce manuscrit de thèse présente, en *Section III.2.1.*, les résultats obtenus sur les inclusions vitreuses contenues dans les spinelles des xénolithes mantelliques d'Avachinsky. Cette partie de l'étude a nécessité un important travail expérimental sur les inclusions contenues dans les spinelles, puis l'acquisition de données en éléments majeurs et en traces, une fois ces dernières ré-homogénéisées. Les résultats ont abouti à l'identification de trois générations de liquides d'origines très différentes dont la première, présentant une composition proche de celle d'un basalte d'arc, semble avoir été formée dans des conditions proches de l'équilibre avec le spinelle hôte. Les deux autres générations de liquides piégés dans les inclusions d'Avachinsky sont siliciques, fortement en déséquilibre avec les spinelles et correspondent à des liquides percolants au travers de la lithosphère.

L'identification, dans un échantillon de manteau lithosphérique, d'un liquide en équilibre avec son minéral hôte et présentant la composition d'un magma primaire, est inédite dans la littérature. La présence de ces inclusions caractérise sans doute un événement primordial d'origine profonde (fusion partielle dans le manteau sous-arc asthénosphérique) qui peut être synchrone de la formation du protolithe des péridotites hôtes. Ces mêmes inclusions sont par la suite utilisées dans le cadre de l'étude du comportement des éléments volatils (cf. *Sections I.4.6., VI.1.3, VI.1.4. & VI.2.2.*).

I.4.3. Le processus de « fractionnement-percolation réactive » : un modèle d'évolution géochimique des magmas dans le manteau lithosphérique

Il existe très peu d'indices mesurables, enregistrés directement dans les échantillons lithosphériques, et permettant la reconstruction complète (du magma initial et non-modifié au produit final) d'un système d'interaction liquide-roche dans le manteau. Par ailleurs, la plupart des données géochimiques acquises jusqu'ici ont porté sur des processus (ex. fractionnement chromatographique) susceptibles de jouer à forte distance selon les principes

de la percolation aux joints de grains. En conséquence, cela caractérise surtout un métasomatisme pervasif dont les effets escomptés ont été principalement évalués du point de vue du manteau environnant (ex. enrichissement sélectif en éléments plus mobiles). La question se pose donc toujours, malgré les modélisations peuplant la littérature, de savoir quels sont les effets de la migration des magmas dans le manteau terrestre sur les magmas eux-mêmes.

Le *Chapitre IV* de ce manuscrit de thèse présente, en *Section IV.2.1.*, les résultats d'une étude détaillée de la pétro-géochimie des systèmes de veines pyroxénitiques et amphibolitiques (cf. *Section I.4.I.* et **Figure 1**) parcourant les xénolithes péridotitiques d'Avachinsky. Les données sur les éléments majeurs et en trace montrent tout d'abord que les magmas sont fortement modifiés lors de leur passage au travers des péridotites par un phénomène complexe, combinant fractionnement avec enrichissement et transport préférentiel des éléments les plus incompatibles et ré-équilibration diffusive avec les minéraux de l'encaissant (« fractionnement-percolation réactive », cf. *Section IV.2.1.*). De plus, ce processus affecte de manière similaire des magmas échantillonnés à différents stades d'évolution (magmas primaires et cumulats sub-Moho [discontinuité de Mohorovicic]) et qui présentent donc des caractéristiques géochimiques fondamentalement différentes. Le métasomatisme pervasif en liaison avec les veines d'Avachinsky est caractérisé par la production d'assemblages métasomatiques locaux et hors-équilibre à proximité des veines, ce qui est en accord avec les études pré-existantes.

Un modèle d'évolution magmatique dans le manteau lithosphérique est envisagé à la base de ces résultats. La première application du processus de « fractionnement-percolation réactive » à un problème pétrogénétique est réalisée en *Section IV.2.2.* du *Chapitre IV* dans le cadre des boninites pauvres en Ca. Dans ce dernier cas, nous proposons une nouvelle hypothèse pour l'origine de la signature spécifique de ces magmas qui a pour avantage d'expliquer les incohérences entre les éléments en trace et les données isotopiques.

I.4.4. L'imagerie 3-D des sulfures

Au cours des vingt dernières années, plusieurs techniques d'imagerie 3-D ont été développées dans le but d'être appliquées à des roches de diverses natures. Si la majorité des études se sont d'abord axées sur la pétrophysique et notamment sur les micro-structures comme les réseaux de failles et de diaclases dans des roches éruptives ou intrusives. La microscopie confocale laser a notamment permis d'obtenir des résultats intéressants et cela

dès le milieu des années quatre-vingt-dix, tout en élargissant le spectre des roches accessibles à l'imagerie avec l'intégration des roches sédimentaires et détritiques, principalement étudiées pour l'évolution de leur porosité. Les applications se sont alors multipliées, notamment dans l'industrie pétrolière. D'autre part, l'application des techniques, initialement utilisées dans l'imagerie médicale (tomographie X), s'est orientée vers l'étude micro-structurale des minéraux interstitiels tels ceux produits par la migration de liquides immiscibles dans des matrices silicatées. Ceci inclus les liquides sulfurés et les travaux les plus récents ont utilisé des techniques de pointe telle le rayonnement X synchrotron pour imager des sulfures magmatiques dans des cumulats lités ultrabasiques, appliqué à la formation des minerais (ex. Barnes et al., 2008). Néanmoins, les performances de ces techniques très lourdes à mettre en œuvre sont encore trop limitées, en termes de résolution latérale ($r \sim 10 \mu\text{m}$) et de profondeur de pénétration, pour l'étude de beaucoup de phases accessoires, ne serait-ce que dans les échantillons lithosphériques.

Le *Chapitre V* de ce manuscrit de thèse présente en *Section V.2.*, la première application de la microscopie multi-photonique à des échantillons de roches. Nous avons décidé de tester cette technique d'imagerie sur les sulfures dans les xénolithes d'Avachinsky car l'origine et la répartition de ces minéraux a des implications, certes sur la pétrogénèse de ces roches en général, mais plus spécifiquement sur des données que nous avons acquises et qui sont vouées à être prochainement publiées. Ces dernières comprennent des données de Re-Os et de EGP en roche totale acquises par le Prof. Dmitri A. Ionov et des données ponctuelles (LA-ICPMS) en éléments majeurs et EGP, agrémentées de données $\delta^{34}\text{S}$, toutes acquises par mes soins (cf. *Sections I.2.3.b, I.2.3.c, I.4.5. & V.1.3.b.*). Les résultats d'imagerie obtenue par microscopie multi-photonique permettent de révéler des détails uniques (résolution sub-micrométrique) sur les grains de sulfures mais également aux joints des grains de silicates. Ceci est possible notamment grâce à (1) l'utilisation du principe d'absorption multi-photonique (augmentation de la résolution, réduction des interférences) et (2) de la fluorescence intrinsèque des échantillons (suppression de la fluorescence parasite des substances imprégnantes) (cf. *Sections V.1.2. & V.2.*).

La microscopie multi-photonique représente actuellement la technique la plus performante pour l'imagerie 3-D des minéraux et roches. Dans le cas des xénolithes d'Avachinsky, ces résultats permettent de préciser les conditions de cristallisation des sulfures périclitiques dans des habitus variés et d'identifier la nature de la phase interstitielle aux joints de grains, ce qui revêt une importance particulière pour l'interprétation des données EGP (cf. *Sections I.4.5. & V.1.3.b.*).

I.4.5. Abondances et comportement géochimique des éléments du groupe du platine (EGP) dans le manteau sous-arc

De par leurs larges variations en abondance dans les péridotites, les EGP sont devenus des traceurs essentiels des processus géochimiques mantelliques (Pearson et al., 2003). Pour contraindre ces larges variations d'abondance, l'étude du comportement individuel des EGP dans chaque génération de sulfures (où ces derniers éléments sont fortement concentrés par rapport aux silicates), possiblement présents dans des échantillons lithosphériques, est essentielle. Ce genre de travail n'a été que peu ou pas réalisé sur des échantillons du manteau sous-arc où les données les plus abondantes portent sur l'analyse en roche totale.

Le *Chapitre V* de ce manuscrit de thèse présente, en *Section V.1.3.b.*, les résultats préliminaires d'une étude détaillée du comportement des EGP dans les sulfures (veines et péridotites encaissantes) des xénolithes mantelliques d'Avachinsky. Ces données sont replacées dans le contexte des données sur roche totale acquises par le Prof. Dmitri A. Ionov (données non publiées). Les résultats des analyses des EGP nous permettent d'identifier clairement différentes générations de sulfures dont la présence correspond à des événements magmatiques ou métasomatiques distincts dans les xénolithes mantelliques d'Avachinsky. Nous observons, entre autres, (1) une première génération de sulfures résiduels, (2) des sulfures enrichis en EGP incompatibles dans les veines et (3) des sulfures métasomatiques appauvris en Pt (possiblement associés aux veines). La signature en EGP des sulfures dans les produits ultimes de la percolation réactive (« fractionnement-percolation réactive », cf. *Section I.4.3.*) des veines pyroxénitiques suggèrent le « mélange » de la signature initiale des veines avec celle globalement résiduelle de la péridotite encaissante. Cette dernière observation reflète le processus observé pour les éléments majeurs et en trace (cf. *Sections I.4.3. & IV.2.1.*) et nécessite la présence en abondance d'une phase sulfurée résiduelle et interstitielle dans les péridotites encaissantes d'Avachinsky, comme cela a été observé grâce à l'imagerie 3-D (cf. *Section V.2.*). Nos résultats EGP sont finalement agrémentés d'une étude du $\delta^{34}\text{S}$ dans les veines, péridotites encaissantes et laves porteuses révélant généralement des signatures mantelliques classiques pour tous les objets étudiés.

Les fractionnements associés des EGP lors de tous ces processus constituent le premier apport de cette partie de notre étude. Le deuxième apport immédiat de ces résultats préliminaires est d'expliquer l'origine des variations possibles des abondances en EGP mesurées dans certaines des roches totales par le Prof. Dmitri A. Ionov.

I.4.6. Abondances et comportement géochimique des éléments volatils dans le manteau sous-arc

La thématique des éléments volatils dans le manteau sous-arc est divisée selon deux axes de recherche majeurs dans ce manuscrit de thèse. Le premier est orienté sur le comportement du F et du Cl en utilisant les contraintes apportées par les minéraux métasomatiques et les veines (cf. *Section I.4.I.* & **Figure 1**) recoupant les xénolithes périclinitiques d'Avachinsky (cf. *Section VI.2.1.*). Le deuxième traite du comportement des éléments volatils en général (CO₂, H₂O, Cl, S, F) en utilisant les contraintes apportées par les inclusions vitreuses (cf. *Section I.4.I.* & **Figure 1**) que contiennent certaines spinelles des xénolithes mantelliques d'Avachinsky (cf. *Section VI.2.2.*).

Du fait de l'amélioration récente des techniques de micro-analytise applicables aux inclusions vitreuses, le F et le Cl ont été utilisés en tant que traceurs géochimiques des processus des zones de subduction. Il a été notamment établi dans l'arc du Kamchatka que les processus métasomatiques étaient clairement tracés par ces deux éléments avec la surimposition de fluides hydratés enrichis en Cl par rapport au F sous le front volcanique, tandis que les fluides et liquides de plus haute P enrichis en F par rapport au Cl dominaient dans l'arrière-arc (Portnyagin et al., 2007). Cependant d'autres études ont soulevé les difficultés associées à l'étude de ces éléments en contexte sub-arc, notamment la quasi-impossibilité de différencier la contribution du manteau sous-arc et celle de la plaque plongeante pour le cas du F (Churikova et al., 2007). Ceci suggère l'importance d'une contrainte permettant la modélisation du comportement du F et du Cl dans le manteau sous-arc.

Le *Chapitre VI* de ce manuscrit de thèse présente, en *Section VI.2.1.*, une étude détaillée du comportement du F et du Cl dans le manteau sous-arc. Les résultats conduisent aux premières mesures de coefficients de partage de ces éléments utilisables pour la fusion partielle hydratée et la cristallisation dans le manteau. Ces coefficients de partage sont testés face aux données acquises par sonde ionique dans des contextes variés (périclinitite hôte, poche de liquide, veine pyroxénitique...). Ceux-ci suggèrent un rôle clé de l'amphibole pour fractionner le F par rapport au Cl, que ce soit dans la plaque plongeante, dans le manteau sous-arc superficiel où ce minéral est stabilisé (initiation de la subduction) et lors de l'ascension des liquides dans la lithosphère. Par l'intermédiaire de la modélisation thermodynamique, nous mettons en évidence les rôles distincts de la fusion partielle et du métasomatisme sur les sources des

magmas d'arc et de la cristallisation lors de la décompression de ces mêmes magmas. Nous proposons donc un modèle d'évolution du manteau sous-arc vu sous le prisme du F et du Cl.

Les éléments volatils sont recyclés dans le manteau sous-arc par l'intermédiaire des processus de dévolatilisation de la plaque plongeante. Le flux au travers du manteau sous-arc contrôle les propriétés géodynamiques, géophysiques (ex. modification des constantes rhéologiques de l'olivine, van Keken, 2003) et géochimiques (ex. abaissement du solidus des péridotites mantelliques, Mysen & Boettcher, 1975) de ce dernier. Le recyclage des éléments volatils, et en particulier H₂O, contraint donc fortement l'évolution du manteau sous-arc en terme de taux de production de liquide de fusion partielle ou encore de structure thermique. De ce fait, les modèles thermodynamiques les plus récents impliquent une zonation du manteau sous-arc du point de vue des taux de fusion partielle et des teneurs associées en éléments volatils (ex. Grove et al., 2006).

La majorité des contraintes sur l'étendue du recyclage des éléments volatils ainsi que leurs abondances au sein des liquides primaires (càd en équilibre avec le manteau) proviennent des études de la géochimie des inclusions vitreuses dans tous types de laves d'arc. Cependant, l'immense majorité des phénomènes de piégeage donnant naissance à ces inclusions vitreuses dans les laves se déroulent à des profondeurs correspondant à la croûte supérieure voire intermédiaire. En conséquence, ces inclusions vitreuses des laves d'arc sont toutes plus ou moins affectées par le dégazage (ex. CO₂, Métrich & Wallace, 2006), alors que les conditions de formation exactes des liquides piégés (andésites) dans le manteau sous-arc reste peu ou pas contrainte par l'expérimentation (ex. Gaetani & Grove, 1998; Hirose, 1997; Parman & Grove, 2004). La collection des xénolithes d'Avachinsky de la présente étude, de part les différentes générations d'inclusions magmatiques qu'elles contiennent (cf. *Sections I.4.1., I.4.2. & Figure 1*), représente ainsi une opportunité unique de tester les modèles d'évolution des éléments volatils du manteau sous-arc existants et présentés ci-dessus.

Le *Chapitre VI* de ce manuscrit de thèse présente en *Section VI.2.2.*, les premières données de la littérature concernant les abondances des éléments volatils mesurées *in situ* dans le manteau sous-arc. Par l'analyse de différentes générations de liquides produits dans des contextes variés (asthénosphère *versus* lithosphère), nous avons pour but de contraindre au mieux le rôle, les abondances et l'évolution des éléments volatils dans le manteau sous-arc. Les résultats donnent, dans les magmas lithosphériques, les plus fortes concentrations mesurées jusqu'ici dans les magmas terrestres silicatés en H₂O et CO₂ (respectivement ~12 wt.% et ~3 wt.%) suggérant que l'initiation de la fusion partielle dans le manteau sous-arc

lithosphérique est sursaturée en éléments volatils à l'interface avec la plaque plongeante. Par ailleurs, les valeurs de ces éléments volatils dans les magmas asthénosphériques (~1.8 wt.% H₂O en moyenne et jusqu'à 5000 ppm CO₂) sont en accord avec les estimations de la littérature (ex. Sobolev & Chaussidon, 1996) et suggèrent une fusion sous-saturée en éléments volatils dans l'asthénosphère. Les données en Cl, S et F permettent de spécifier les zones d'où les magmas sont originaires dans le manteau sous-arc ainsi que les agents métasomatiques dérivant de la plaque plongeante. Nous construisons, à la base de ces données, un modèle de manteau sous-arc mettant en évidence la répartition des éléments volatils et des taux de fusion partielle.

Chapitre II. Caractérisation du manteau sous-arc à l'aplomb d'un arc mature et de sa phénoménologie magmatique

II.1. Aspects géodynamiques, géophysiques et géochimiques du manteau sous-arc à l'aplomb d'un arc mature, paradigme de l'Arc Kurile-Kamchatka (AKK)

II.1.1. Contexte structural et tectonique du volcanisme cénozoïque du Kamchatka

La péninsule du Kamchatka est composée de trois arcs volcaniques principaux dont l'âge diminue en allant vers l'océan Pacifique. Ces derniers sont constitués de ceintures allochtones entières ou fragmentées qui ont toutes été formées au-dessus de zones de subduction et que nous allons décrire brièvement dans ce qui suit.

Trois chaînes volcaniques majeures d'âge cénozoïque sont présentes (**Figure 2**). La plus ancienne (Eocène-Oligocène) est constituée d'un complexe volcano-plutonique formée sur la marge continentale Ouest-Kamchatka-Koryak. La partie sud-ouest de cette ceinture est plus communément appelée « arc volcanique Ouest-Kamchatka ».

Le complexe Néogène-Quaternaire qui nous intéresse est majoritairement volcanique et occasionnellement intrusif et s'étend entre la zone Sredinnyi, le Sud-Kamchatka jusqu'à certaines des îles Kuriles. Les roches constituant ce complexe délimitent deux systèmes d'arc distincts: (1) l'arc Centre-Kamchatka et (2) l'arc (Est-) Kamchatka-Kurile (désigné par « AKK » pour Arc Kamchatka Kurile dans ce qui suit, **Figures 2 & 3**). Les deux systèmes d'arc ont été initiés respectivement au cours de l'Oligocène supérieur et du Miocène moyen et se sont développés jusqu'à l'actuel. Le volcanisme d'arc actif est à présent étendu dans tout l'est-Kamchatka et les îles Kuriles (AKK), tandis que l'activité volcanique de la zone Sredinnyi (arc Centre-Kamchatka) a pratiquement cessé depuis l'Holocène.

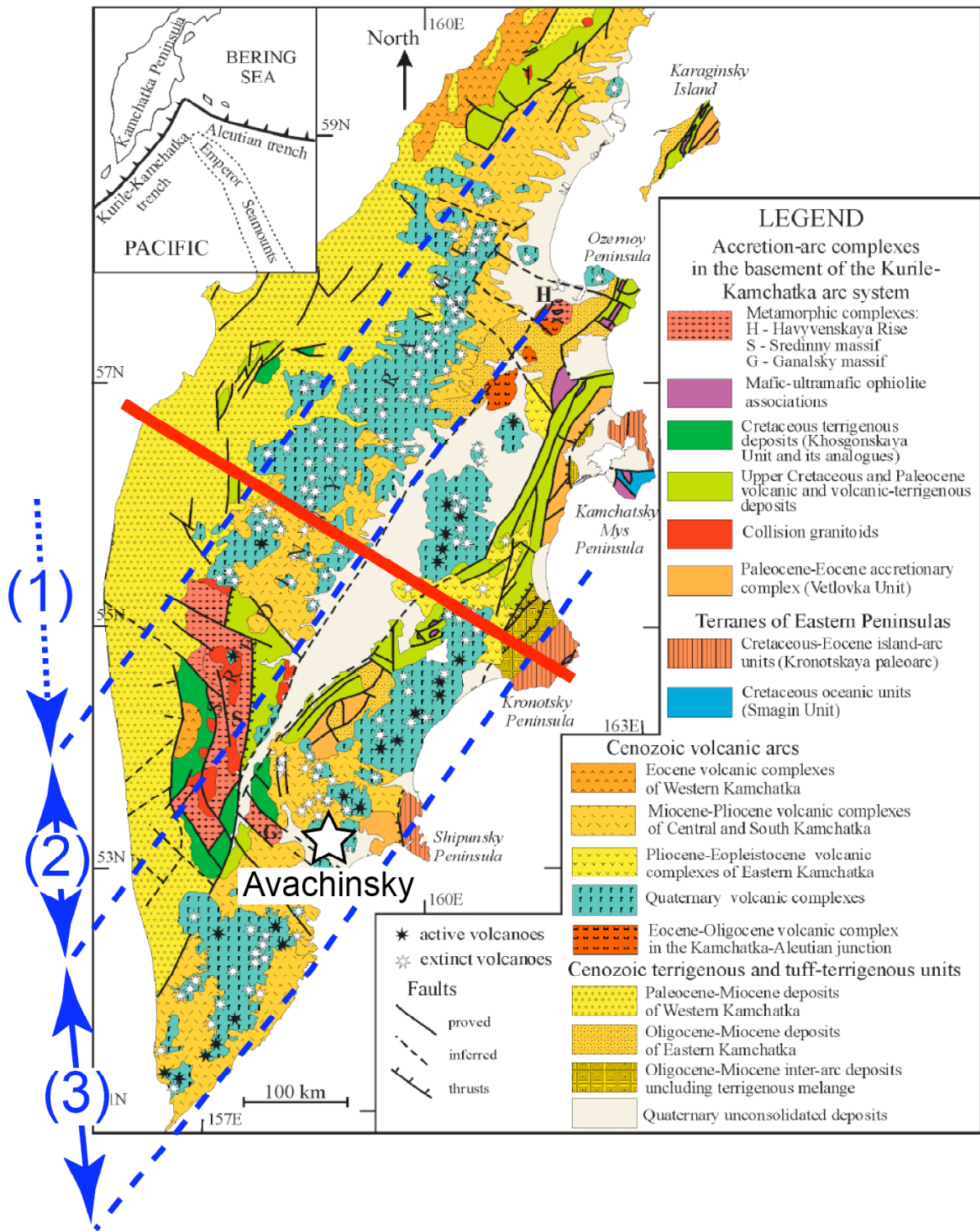


Figure 2. Carte tectonique de la péninsule du Kamchatka montrant également les différentes formations géologiques et l'emplacement du volcan Avachinsky (étoile blanche). Notons les trois chaînes volcaniques majeures délimitées par des lignes bleues en pointillés: (1) l'arc Ouest-Kamchatka (Kamchatka-Koryak), (2) l'arc Centre-Kamchatka (zone Sredinnyi) et (3) le front volcanique Est-Kamchatka (AKK). Le trait rouge en gras indique le tracé de la section présentée en **Figure 4**. Figure modifiée à partir de Avdeiko et al. (2006).

II.1.2. Géodynamique historique et actuelle de la péninsule du Kamchatka

Cette section a pour but d'éclaircir la formation des différentes unités volcaniques décrites précédemment. Le Kamchatka avec le Japon et les îles Kuriles et Aléoutiennes doit son origine à la convergence de la plaque la plus active sur Terre (la plaque Pacifique) vers le bloc continental asiatique. Ce mouvement date au minimum du Mésozoïque vers le nord ou nord-ouest avec depuis, la création continue d'arcs océaniques de composition andésitique à l'aplomb de zones de subduction matures.

L'évolution structurale la plus récente de la jonction Kamchatka-Aléoutiennes a été contrôlée lors du Mésozoïque supérieur et au Tertiaire par (1) les processus aux zones de subduction Kronotskiy et proto-Kamchatka et (2) la collision de l'arc de Kronotskiy contre la marge Nord-Est asiatique. Une étude récente (Alexeiev et al., 2006) a montré par une combinaison d'indices paléomagnétiques et de données structurales obtenues sur le terrain que l'arc de Kronotskiy s'étendait d'est en ouest au Tertiaire inférieur (**Figure 3a**). D'autres indices ont révélé que la subduction était alors orientée vers le nord et s'étendait donc au sud de l'arc Kronotskiy, lui-même localisé sur une petite plaque comprenant l'arc et le bassin d'arrière-arc de Vetloskiy (**Figure 3a**). La chronologie de la formation du prisme d'accrétion associé à l'arc de Kronotskiy s'étend du Crétacé supérieur jusqu'à l'Éocène et suggère donc que la zone de subduction a été maintenue dans sa position est-ouest tout au long de cette période.

Le mouvement de l'arc de Kronotskiy n'a été connecté avec la subduction nord-ouest le long de la marge du Kamchatka qu'à partir de l'Éocène moyen (42-44 millions d'années [Ma], **Figure 3a**). La mise en place progressive de l'arc de Kronotskiy s'est ensuite déroulée entre l'Éocène supérieur et le Miocène inférieur (**Figure 3b**). La collision a été alors contrôlée par le mouvement de l'arc de Kronotskiy et de la plaque pacifique vers le nord-ouest, mais également par le mouvement de la marge asiatique vers le sud (**Figure 3c**). Depuis lors (Miocène moyen, **Figure 3d**), la situation géodynamique a très peu changé dans l'AKK, ce qui fournit une première contrainte sur l'âge de l'initiation de la subduction de l'océan Pacifique (11-13 Ma).

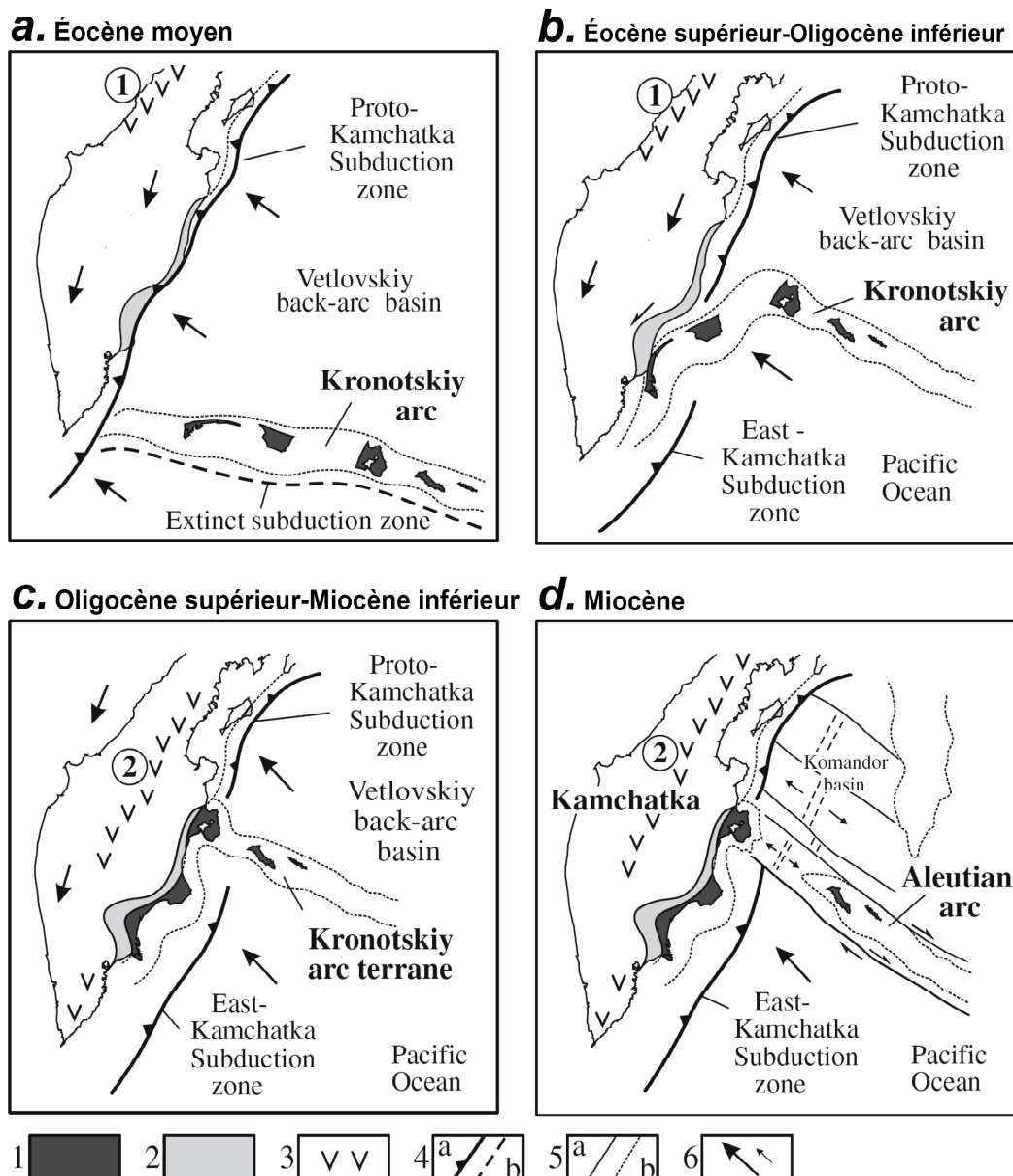


Figure 3. Reconstitution géodynamique de la jonction Kamchatka-Aléoutienne. (1), Arc Kronotskiy; (2), ensemble Vetlovskiy, (3); arcs volcaniques comprenant (i) l'arc Kinkil (partie de l'arc volcanique Ouest-Kamchatka) et (ii) la dépression Centre-Kamchatka, (4); zones de subduction (a) actives et (b) éteintes, (5); limites des ensembles tectoniques (a) émergées et (b) immergées, (6); directions des mouvements de plaque. Figure modifiée à partir de Alexeiev et al. (2006).

II.1.3. Evolution des arcs volcaniques de la péninsule du Kamchatka dans un cadre géodynamique

Les reconstitutions géodynamiques (cf. *Section II.1.2.*) ainsi que les données géophysiques ont permis récemment d'interpréter l'évolution volcano-tectonique de la péninsule du Kamchatka selon un modèle de développement d'arcs discrets (Avdeiko et al., 2006). La

Figure 4 présente un modèle de leur évolution depuis l'Oligocène sous la forme d'une section dont le tracé est présenté en rouge en **Figure 2** & **Figure 4a**.

Depuis la fin de l'Oligocène, un système de deux arcs a donc existé au Kamchatka et aux îles Kuriles (dépression Centre-Kamchatka et AKK) séparé par des failles transformantes (**Figures 2** & **4a**). Au sud de la jonction Aléoutienne (Sud-Kamchatka), la formation de ce système a été contrôlée par la subduction de la plaque Pacifique (**Figure 4b**), tandis qu'au nord, cela a été le fait de la subduction du jeune bassin Komandorsky (**Figure 3d**). Ces arcs sont marqués dans la structure actuelle de la péninsule par des correspondances de roches volcaniques et une anomalie gravitationnelle positive dans l'arc frontal (Avdeiko et al., 2002).

Au Miocène, un « saut » de subduction s'est produit et la structure actuelle de l'AKK s'est mise en place, en liaison avec l'accrétion du paléo-arc Kronotsky (cf. *Section II.1.2.*, **Figure 4c**), ce dernier constituant désormais un élément du substratum du front volcanique Est-Kamchatka (Konstantinovskaya, 1999). Ce processus a probablement été facilité par l'accrétion précédente des complexes paléo-arcs de Achaivayam-Valaginskii qui sont désormais inclus dans le socle allochtone du front volcanique Est-Kamchatka (Avdeiko et al., 2002). La subduction en-dessous de la zone Sredinnyi a progressivement ralenti jusqu'à son arrêt après le « saut » de subduction (**Figure 4d**). La fin de cette subduction a dû être synchrone du détachement de la partie la plus dense de la plaque plongeante (au-delà de la transition basalte/éclogite **Figure 4c**), et cela d'après la zone d'accélération des ondes *P* détectée par tomographie entre 600 et 1000 km sous le Centre-Kamchatka (Gorbatov et al., 2000) et interprétée comme cette partie détachée de la plaque Pacifique. Il eut fallu à ce fragment de plaque entre 9 et 10 Ma pour descendre à cette profondeur à la vitesse de 7,6 cm.an⁻¹, ce qui correspond aux erreurs près, à l'âge de l'initiation de la subduction sous le front volcanique Est-Kamchatka à partir des reconstitutions géodynamiques (cf. *Section II.1.2*).

L'initiation de la subduction sous le front volcanique Est-Kamchatka, où se trouve le volcan Avachinsky, s'est donc déroulée entre la fin du Miocène moyen (11-13 Ma) et la limite inférieure de 10 Ma induite par les données tomographiques, ce qui est en bon accord avec l'âge des plus anciennes roches volcaniques d'arc du secteur.

En résumé, la longue histoire de convergence des plaques Pacifique et Nord-Américaine a créé des ceintures volcaniques montagneuses et parallèles constituant désormais le cœur de la péninsule du Kamchatka. Le front volcanique est du Sud-Kamchatka (c'est à dire hormis la subduction du bassin Komandorsky au nord de la jonction Kamchatka-Aléoutiennes, **Figure**

3d) et formant, en continuité directe avec les îles Kuriles, l'ensemble volcano-tectonique AKK, est la plus jeune de ces ceintures et contient pratiquement tous les volcans actifs dont Avachinsky.

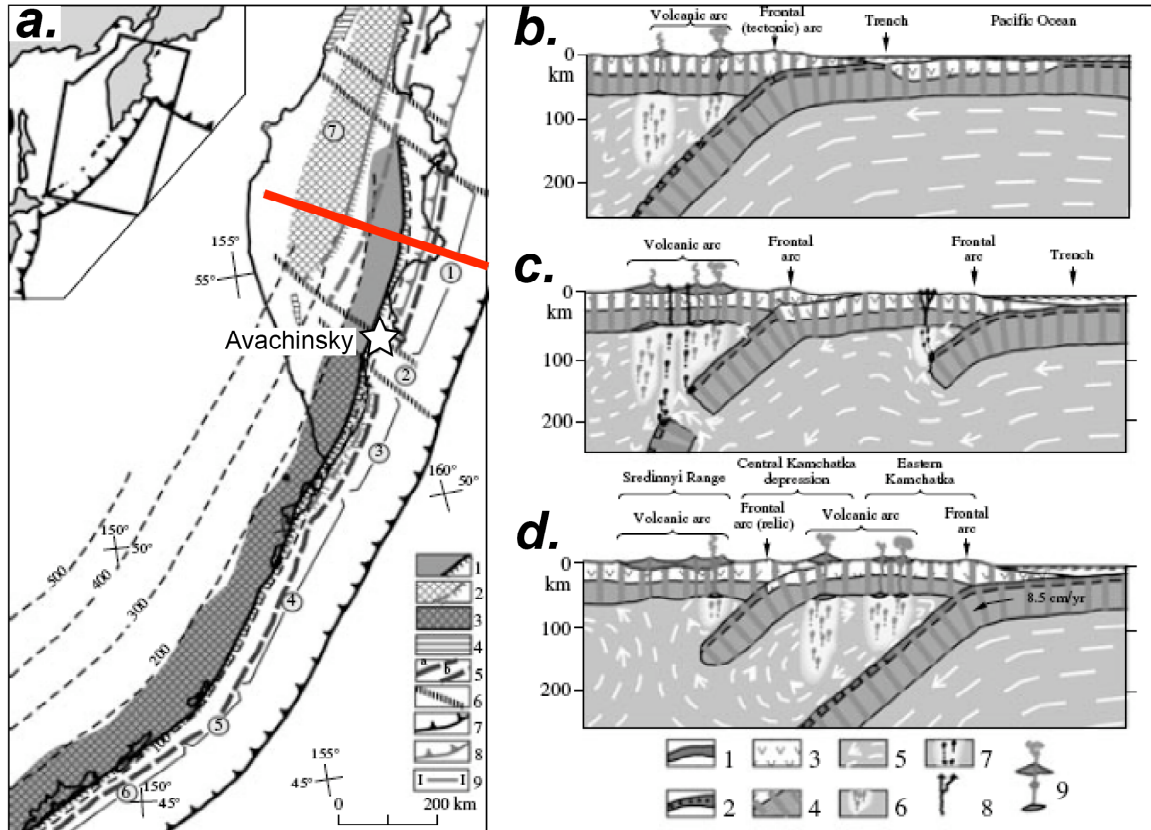


Figure 4. Modèle conceptuel d'évolution des arcs volcaniques de la péninsule du Kamchatka. **a.** (1) arc actif et front volcanique associé; (2) arcs volcaniques d'âge miocène de la zone Sredinnyi et des îles Kurile; (3) zone de superposition entre l'arc actuel et l'arc miocène; (4) fragments d'arc paléogènes; (5a) position actuelle de l'arc frontal; (5b) position reconstruite de l'arc Centre-Kamchatka d'âge miocène; (6) faille transformante le long de laquelle le « saut » de subduction a eu lieu; (7) axe de la fosse de l'AKK; (8) axe de la fosse de l'arc Centre-Kamchatka et (9) position des coupes réalisées en Figure 4b. Les numéros entourés indiquent: 1, le segment de l'Est-Kamchatka; 2, la zone Malko-Petropavlosk de dislocations transverses; 3, le segment Sud-Kamchatka; 4, le segment Nord-Kurile; 5, le segment Centre-Kurile; 6 le segment Sud-Kurile et 7, l'arc volcanique Centre-Kamchatka. Les segments numérotés de 1 à 6 constituent l'AKK. Le trait gras rouge indique le tracé de la section effectuée en (b-d.) (également indiqué en Figure 2). **b-d.** (1) croûte océanique; (2) écolite; (3) croûte continentale; (4) lithosphère; (5) asthénosphère avec sens de fluage fléché; (6) zone de formation des magmas d'arc; (7) zone de formation de magmas type intra-plaque; (8) chemins de remontée des magmas intra-plaques au travers de la lithosphère; et (9) chambres magmatiques et chemins de remontée des magmas d'arc dans la lithosphère. Figure modifiée à partir de Alexeiev et al. (2006).

II.1.4. Structure sismique actuelle du manteau sous-arc à l'aplomb de l'AKK

Les études préliminaires de la sismicité de l'AKK (Fedotov, 1968; Fedotov et al., 1985) ont mis en valeur la sismicité superficielle et à des profondeurs intermédiaires, révélant une structure planaire de la plaque plongeante avec un l'accroissement progressif de la pente de cette dernière du sud vers le nord.

La configuration de la plaque Pacifique sous le Kamchatka a été étudiée de façon plus complète par Gorbatov et al. (1997) grâce au réseau sismique local (**Figure 5a**). Le résultat majeurs de cette étude est la caractérisation précise du « flip-flap » à la latitude $\sim 55^\circ\text{N}$ où la plaque plongeante passe d'un angle de $\sim 55^\circ$ au sud à $\sim 35^\circ$ au nord. A l'approche du « flip-flap », la profondeur maximale de la sismicité (D_m) varie depuis ~ 500 km de profondeur à $\sim 50^\circ\text{N}$ et ~ 300 km à $\sim 55^\circ\text{N}$. Au nord de la latitude $\sim 55^\circ\text{N}$, la plaque plongeante se déplace très nettement vers le nord-ouest et est fortement déformée dans une zone étroite de ~ 30 km de large au-delà de laquelle D_m remonte brutalement à ~ 100 km de profondeur. Le déplacement de la plaque plongeante est suivi par celui de l'arc, suivant ainsi les courbes d'iso-profondeur entre 90 et 160 km (Gorbatov et al., 1997). Le profil sismique associé à la position du volcan Avachinsky le long de l'arc AKK est présenté en **Figure 5b**.

Plus récemment, des données de tomographie sismique à haute résolution spatiale (Jiang et al., 2008) ont confirmé les données de Gorbatov et al. (1997) concernant la configuration de la plaque Pacifique subductante sous le Sud-Kamchatka (**Figure 5c**). Par ailleurs, de fortes anomalies négatives de vitesse des ondes P ont permis de visualiser clairement la fraction asthénosphérique du manteau sous-arc. Ceci confirme ainsi les résultats tomographiques à plus faible résolution de Nizkous et al. (2006) et atteste de la présence de l'asthénosphère entre 70 et 130 km sous le Sud-Kamchatka, suivant ainsi l'évolution de l'angle de plongement de la plaque Pacifique du sud au nord de la péninsule (**Figure 5d & e**). L'ensemble des courbes iso-profondeur retraçant l'évolution de la plaque plongeante sous la péninsule du Kamchatka, et résultant des différentes études citées précédemment, sont présentées en **Figure 5f**.

Gorbatov et al. (1999) a établi que l'épaisseur de la croûte moyenne sous toute la péninsule du Kamchatka était ~ 35 km. Des données plus récentes télésismiques ont confirmé cette gamme de profondeur sur l'ensemble du front volcanique (35-40 km, Levin et al., 2002). Ces mêmes données montrent une forte anisotropie dans le manteau sous-arc, suggérant que ce dernier est profondément déformé (cf. *Section II.4.3.*).

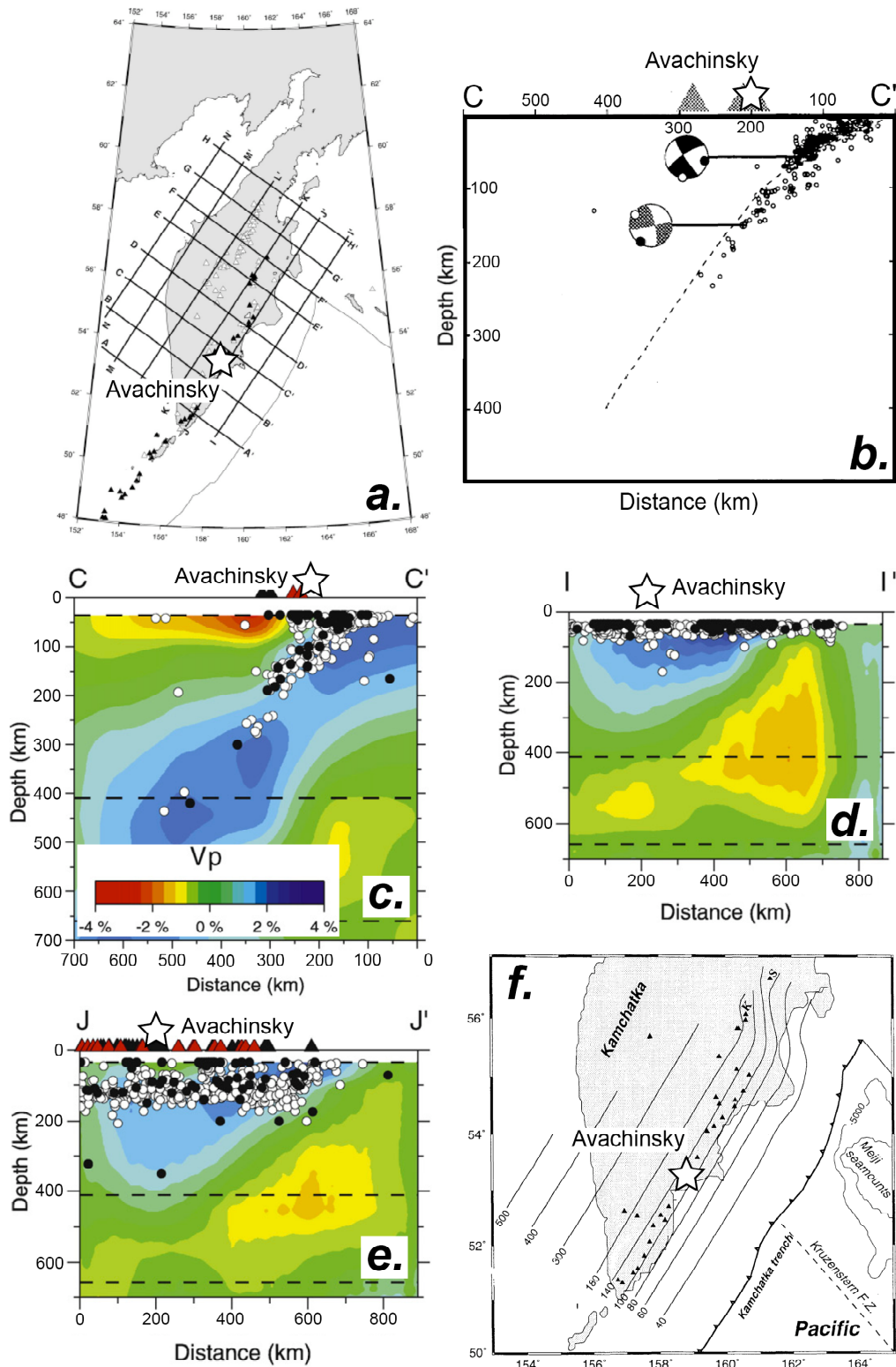


Figure 5. Données sismiques de la littérature sur l'arc du Sud-Kamchatka. **a.** Position des profils sismiques utilisés pour l'étude de Gorbatov et al. (1997) et portant sur la configuration de la plaque Pacifique. L'emplacement du volcan Avachinsky est indiqué par une étoile blanche. **b.** Profil sismique

C-C' indiqué en **a.** avec les mécanismes au foyer associés aux séismes (points noirs et blancs) sur le plan Wadati-Benioff. La position du volcan Avachinsky et de ceux environnants (triangles) est indiquée, la ligne en pointillés indique la configuration approximative de la surface supérieure de la plaque Pacifique plongeante. **c.** Section verticale des vitesses des ondes P obtenues par Jiang et al. (2008) le long du profil C-C' indiqué en **a.** Le rouge et le bleu indiquent respectivement des vitesses basses et rapides. Les triangles noirs et rouges indiquent respectivement des volcans inactifs et actifs. Le volcan Avachinsky est indiqué. Les points noirs et blancs indiquent la localisation des hypocentres des tremblements de terre le long du plan Wadati-Benioff. Les lignes hachurées représentent le Moho et les discontinuités à 410 et 660 km. **d.** Section verticale des vitesses des ondes P obtenues par Jiang et al. (2008) le long du profil I-I' indiqué en (**a.**) (Profil parallèle à la fosse). **e.** Section verticale des vitesses des ondes P obtenues par Jiang et al. (2008) le long du profil J-J' indiqué en (**a.**) (Profil parallèle à la fosse). **f.** Contours des courbes iso-profondeur (interpolation polynomiale des hypocentres des séismes) établies par Gorbatov et al. (1997) sur l'ensemble de la partie sud de la péninsule du Kamchatka. Figure modifiée à partir de Gorbatov et al. (1997) et Jiang et al. (2008).

II.1.5. Modèles thermiques et thermodynamiques du manteau sous-arc à l'aplomb de l'AKK

L'arc du Kamchatka a inspiré récemment de nombreux travaux portant sur la structure thermique du manteau sous-arc. Cela est dû principalement à l'attrait exercé par la complexité de la jonction Kamchatka-Aléoutienne (cf. *Section II.1.4.*) du point de vue géodynamique, géophysique mais également pétrogénétique et géochimique (ex. Yogodzinski et al., 2001). De ce fait la plupart des études se sont portées sur cette zone (Davaille & Lee, 2004; Portnyagin & Manea, 2008), mettant en valeur des flux de chaleur accru au niveau de la plaque Pacifique près de la jonction, associés à la remontée de la sismicité (cf. *Section II.1.4.*) (Davaille & Lee, 2004). Cet accroissement du flux thermique pourrait découler de l'amincissement et de la torsion de la lithosphère subductante en liaison avec la délamination provoquée par la subduction des monts sous-marins Meiji-Hawaii. Les conséquences de ce flux thermique accru sont drastiques sur la chimie des laves avec l'apparition des adakites à partir de la jonction (Yogodzinski et al., 2001). Sous le Centre-Kamchatka, il a été démontré que c'est la structure thermique du manteau sous-arc lui-même qui en décroissant, diminue l'intensité de la production magmatique, contrôlant ainsi l'équilibre péridotite/liquide et la composition et l'évolution des magmas d'arc (Portnyagin et Manea, 2008). Ceci souligne l'importance de contraindre de la même manière (modèle thermique et thermodynamique) le cas du Sud-Kamchatka, qui est approprié pour le volcan Avachinsky et le manteau sous-arc associé.

Le cas du Sud-Kamchatka a été étudié récemment sous l'angle de modèles thermodynamiques par Manea et al. (2005). Avant d'entrer dans les détails de ce modèle, nous devons discuter les observations géophysiques et géodynamiques qui constituent sa base. En effet, les paramètres géodynamiques de formation des magmas d'arc et du volcanisme d'arc en général sont principalement contrôlés par les caractéristiques de la plaque subductante et notamment la profondeur de la surface de cette dernière, c'est-à-dire le toit de la zone sismique sous le front volcanique (Tatsumi, 1989). La pente de la plaque plongeante va également contrôler la largeur de la ceinture volcanique et l'apparition de zone avant- et arrière-arc. La distance entre l'axe de la fosse et la zone d'accroissement de la pente de la plaque subductante définit la distance entre le début de la subduction de la plaque et la zone de formation des magmas sous le front volcanique. Enfin, la vitesse de la convergence au niveau de la fosse définit le temps de trajet de la plaque subduite et la structure thermique de la zone de subduction.

Les paramètres géodynamiques caractéristiques de différentes sections de l'AKK sont fournis dans le **Tableau 1** sur la base d'une compilation de données géophysiques, géodynamiques et géochronologiques, (Fedotov et al., 1985; Gorbatov & Kostoglodov, 1997; Avdeiko et al. 2002). Ces paramètres sont fréquemment cités dans les sections *Résultats des Chapitres III à VI* et les plus importantes sont: (1) la profondeur de la zone sismique en dessous du front volcanique qui est relativement constante 110 ± 5 km, (2) la profondeur maximale en dessous des volcans les plus distants de la fosse qui n'excède pas les 220 km, (3) la largeur totale de l'arc volcanique qui est généralement inférieure à 100 km, (4) la vitesse de la plaque qui est de l'ordre de $7,5 \text{ cm.an}^{-1}$ à la latitude du volcan Avachinsky et (5) les volcans les plus anciens du front volcanique de l'AKK qui datent de 2,8-2,9 Ma. Par ailleurs, plusieurs indicateurs dont la tomographie sismique, par l'intermédiaire de la géométrie peu variable de la plaque Pacifique sous l'AKK (Gorbatov et al., 1999), suggèrent la constance dans le temps des paramètres listés dans le **Tableau 1**, ce qui supporte la validité d'un modèle thermique construit en régime permanent. Les paramètres thermiques utilisés par Manea et al. (2005) ne sont pas rapportés dans le présent manuscrit.

Le modèle de Manea et al. (2005) reprend en grande partie les paramètres géodynamiques et géophysiques du **Tableau 1**, illustrés schématiquement dans la **Figure 6**. Les implications découlant de ce modèle sont d'importance primordiale pour les échanges thermiques et chimiques entre plaque plongeante, manteau sous-arc et servent donc à introduire, illustrer voire préciser nos résultats au travers de la description qui suit.

Geodynamic parameter	Eastern Kamchatka	Avachinsky Bay	Southern Kamchatka
L_{min} , km	190–200	205	200–205
L_{dir} , km	190–200	205	200–205
L_b , km	130–140	145	140–145
V , cm/y	7.6	7.6	7.7–7.8
α°	80–90	90	85–90
β°	35–51	51	50–51
H_f , km	105–115	115	110
H_{max} , km	195	180	205
t , m.y.	2.8–2.9	3	2.9–3.0
d , km	50–70	70	40–60
T , km	~40	42–47	40–45

Tableau 1. Données géodynamiques de la littérature (voir texte) sur l'arc du Sud-Kamchatka. L_{min} et L_{dir} sont les distances entre l'axe de la fosse et le front volcanique (L_{min} , minimum et L_{dir} , le long de la direction de mouvement de la plaque Pacifique); L_b est la distance entre l'axe de la fosse et le lieu de changement de la pente de la zone sismique [plaque subductante, depuis 10-12° à 50°]; V est la vitesse de la plaque subductante (Gorbatov & Kostoglodov, 1997); α° est l'angle entre la direction du mouvement de la plaque Pacifique et l'arc; β° est l'angle de la zone sismique entre 40 et 500 km de profondeur; H_f et H_{max} sont les profondeurs de la zone de subduction respectivement sous l'arc et au maximum (sous les volcans d'arrière-arc); t est le temps de trajet de la plaque subductante entre le début de la subduction jusqu'à l'arrivée à une profondeur de 105 km (H_f , sous le front volcanique); d est la largeur de l'arc volcanique et T est l'épaisseur de la croûte.

Dans le modèle de Manea et al. (2005), une méthode d'éléments finis est appliquée pour construire la structure thermique de la plaque Pacifique et du manteau sous-arc à l'aplomb de l'arc Sud-Kamchatka. Le modèle numérique est basé sur un système bidimensionnel (2-D), combinant les équations de Navier-Stokes et le formalisme des différents modes de transfert thermique. Le modèle intègre également une viscosité mantellique dépendante de la température, permettant ainsi d'obtenir les conditions adéquates pour la fusion partielle de péridotites (contrairement aux modèles isovisqueux) dans le coin mantellique. Par ailleurs la chaleur issue de la friction à l'interface entre la plaque plongeante et le manteau sous-arc est également prise en compte. Dans le but de contraindre les processus magmatiques et métasomatiques attendus dans le Sud-Kamchatka, les résultats du modèle sont comparés à ceux issus d'études expérimentales de fusion saturée en eau des sédiments (Nichols et al., 1994), fusion hydratée du manteau sous-arc (Mysen & Boettcher, 1975; Wyllie, 1979) et fusion ou déshydratation de la plaque plongeante. Les magmas créés dans le manteau sous-arc ou la plaque plongeante sont considérés comme des diapirs ascendants se rééquilibrant par conduction avec le manteau environnant. Le modèle final a été testé avec succès face aux

données de tomographie sismique (Gorbatov et al., 1999) en utilisant la dépendance des ondes sismiques à la température (Karato, 1993).

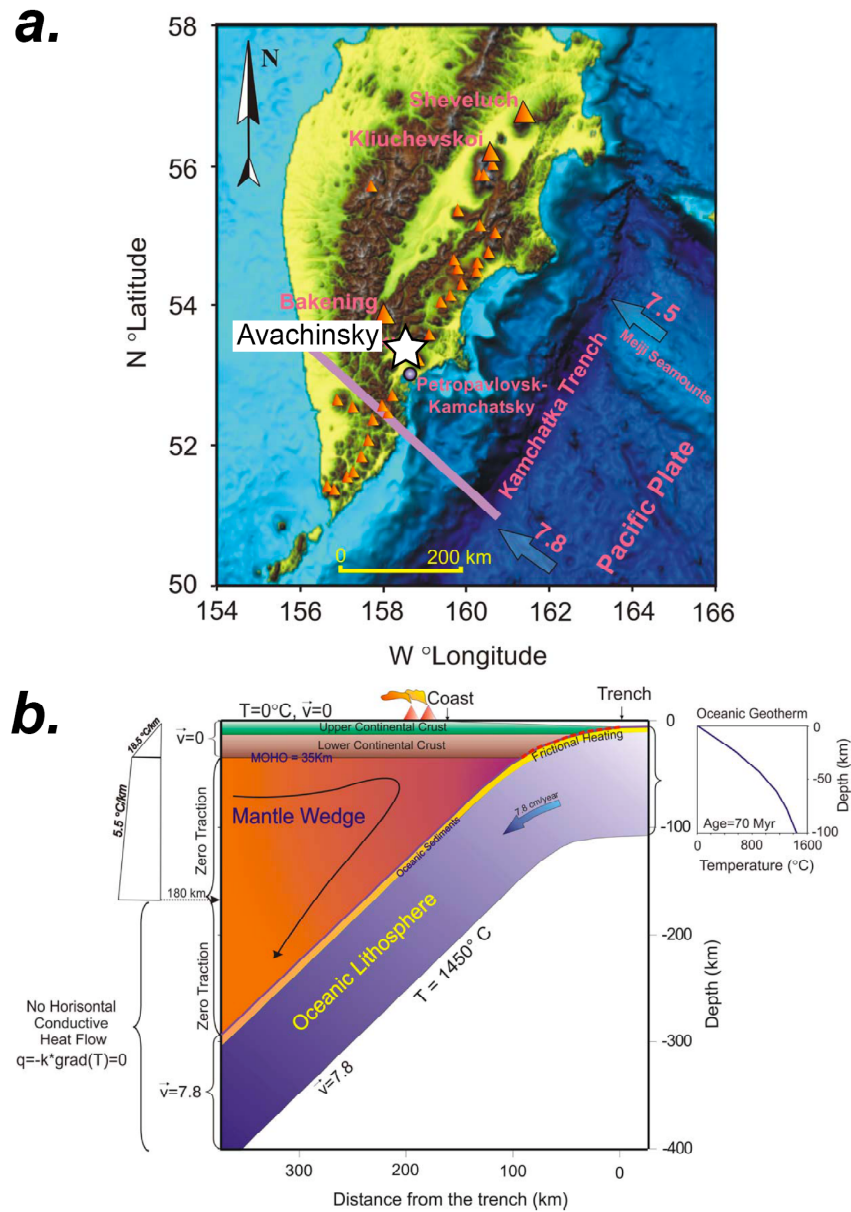


Figure 6. Contexte des modèles thermiques et thermodynamiques réalisés sur l'arc du Sud-Kamchatka. **a.** Position de la section modélisée par Manea et al. (2005) sur une carte tectonique de la péninsule du Kamchatka. Les triangles orange indiquent les positions de certains volcans du front volcanique et de l'arrière-arc, dont Avachinsky (étoile blanche), tandis que les flèches semi-transparentes montrent les vitesses de convergence entre la plaque Pacifique et la lithosphère continentale (plaque Nord-Américaine). **b.** Conditions limites et paramètres géodynamiques utilisés dans le modèle thermodynamique de Manea et al. (2005). Les limites supérieures et inférieures de température sont fixées à 0°C et 1450°C . La plaque continentale est également fixée. Les conditions limites verticales à gauche (vers la terre) sont également fixées: le gradient thermique dans la croûte

continentale (jusqu'à 35 km) est de $18,5^{\circ}\text{C.km}^{-1}$; entre le 35 et 180 km, le gradient thermique est de $5,5^{\circ}\text{C.km}^{-1}$; en-dessous de 180 km, aucun flux thermique conductif n'est spécifié. Également, aucune traction n'est considérée en-dessous du Moho. Les conditions limites verticales à droite (vers la mer) sont fixées avec un géotherme mono-dimensionnel pour la plaque Pacifique (70 Ma). La vitesse de convergence est fixée à $7,8 \text{ cm.an}^{-1}$. La chaleur de friction est appliquée le long de l'interface plaque subductante/manteau sous-arc jusqu'à 35 km de profondeur en utilisant la loi de friction de Byerlee (1978). Figure adaptée à partir de Manea et al. (2005).

Les résultats des modèles en régime permanent appliqués au Sud-Kamchatka sont présentés en **Figure 7**. Les modèles isovisqueux testés par Manea et al. (2005) ne peuvent pas créer des liquides de fusion partielle du manteau sous-arc (**Figure 7a**). Le modèle avec viscosité dépendante de la température prédit une forte augmentation de cette dernière sous l'arc ($>1300^{\circ}\text{C}$, **Figure 7b**). L'ajout de friction à la surface de la plaque plongeante permet de franchir le solidus des sédiments (Manea et al., 2005, **Figure 7c**). À la lumière des données géochimiques obtenues sur les magmas d'arc de la péninsule du Kamchatka (cf. *Section II.2.2.*), la modélisation de Manea et al. (2005) reproduit de façon adéquate (1) la fusion mantellique sous l'arc ainsi que (2) le composant mineur issu des sédiments à <35 km et identifié dans certaines laves (cf. *Section II.2.2.*). En revanche le modèle confirme l'impossibilité de la fusion hydratée de la plaque plongeante à l'aplomb de l'AKK, ce qui est confirmé par l'absence d'évidence géochimique en ce sens dans tout l'arc frontal du Sud-Kamchatka (cf. *Section II.2.2.*).

Les résultats et implications du modèle de Manea et al. (2005) sont de première importance pour la présente étude et sont utilisés ou évoqués à différentes occasions, en termes de (1) structure thermique, mais également de (2) trajets P-T des magmas ascendants dans le manteau sous-arc (cf. *Chapitres III & VI*). La thématique des modes de transfert des magmas dans le manteau sous-arc est par ailleurs discuté plus amplement dans le *Chapitre VI*.

Par ailleurs, la séquence métamorphique affectant la plaque subductante pour le modèle ci-dessus, implique la dévolatilisation d'assemblages successifs avec la profondeur (**Figure 7d**): schiste bleu à lawsonite, schiste bleu à épidote, amphibolite à épidote, amphibolite éclogitisée, amphibolite à grenat, éclobite à zoisite-amphibole et éclobite à zoisite. Notons que l'effet de la chlorite et de la serpentine dans le manteau sous-arc fluant et surplombant la plaque subductante sont également abordés par le modèle de Manea et al. (2005) (**Figure 7c**). Cependant, des études plus récentes ont mis en valeur de nouvelles données expérimentales sur la stabilité de ces minéraux au solidus hydraté des péridotites du manteau sous-arc (Grove et al., 2006). Ce point d'importance primordiale est traité dans la *Section*

VI.2.2., dans le cadre de l'étude des éléments volatils dans les inclusions vitreuses d'Avachinsky.

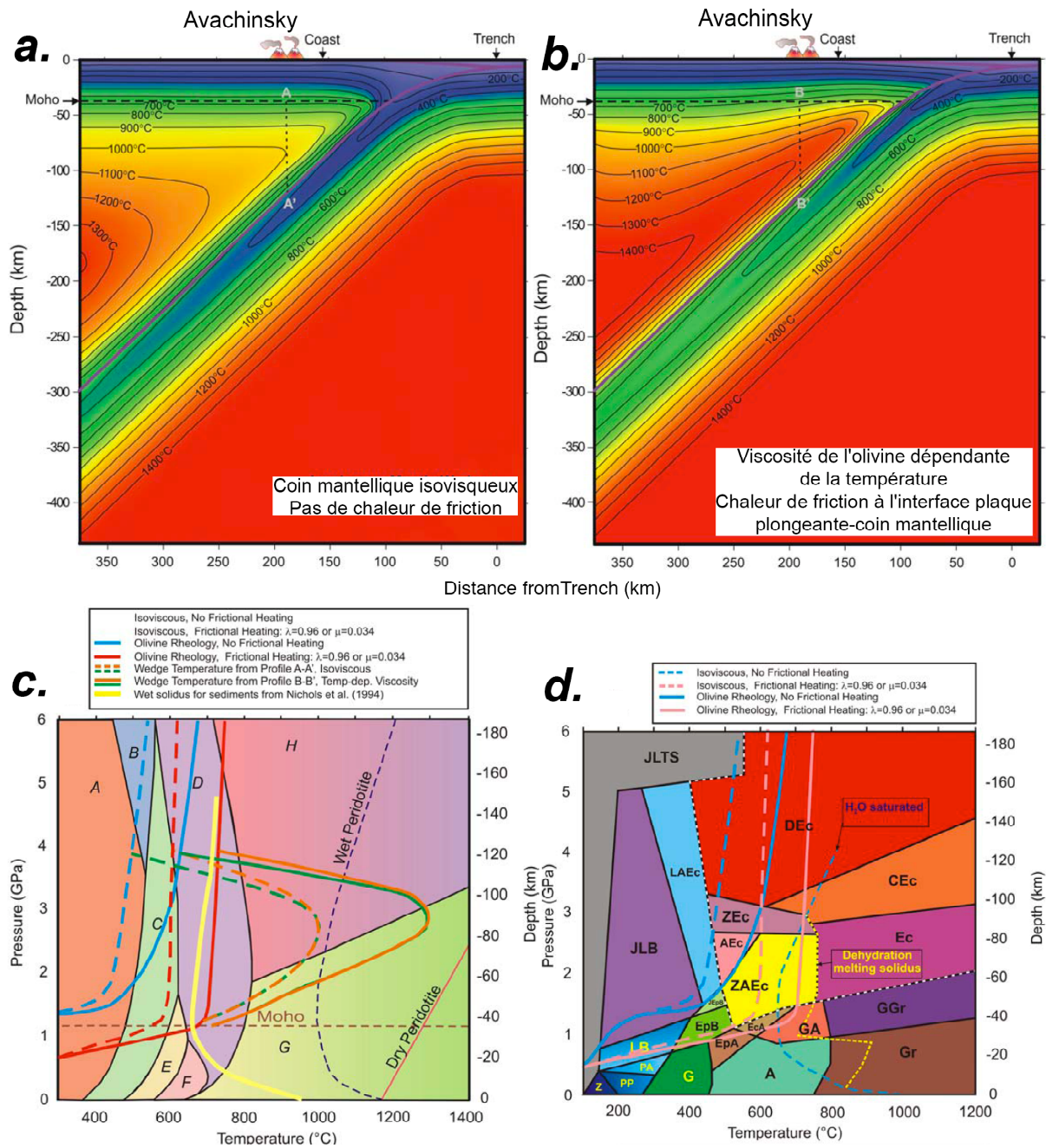


Figure 7. Résultats des modèles thermiques et thermodynamiques réalisés sur l'arc du Sud-Kamchatka. **a.** Champ thermique du manteau sous-arc du Sud-Kamchatka à l'état stationnaire, modélisé par Manea et al. (2005) en mode isovisqueux et sans chaleur de friction le long de l'interface plaque subductante/coin mantellique. A-A' est le profil de température vertical en (c) **b.** Même chose mais avec une viscosité fortement dépendante de T et avec chaleur de friction. La ligne horizontale hachurée est le Moho. B-B' est le profil de température vertical en (c) **c.** Diagramme de phase pour le système harzburgite-H₂O avec la teneur maximale en H₂O indiquée (Hacker et al., 2003). A,

serpentine-chlorite-brucite (14,6 en pourcentage de poids d'oxydes [wt.%] de H₂O); B, serpentine-chlorite-phase Å (1 2 wt.% H₂O); C, serpentine-chlorite-dunite (6,2 wt.% H₂O); D, chlorite-harzburgite (1,4 wt.% H₂O); E, talc-chlorite-dunite (1,7 wt.% H₂O); F, antigorite-chlorite-dunite (1,7 wt.% H₂O); G, harzburgite à spinelle (0 wt.% H₂O); H, harzburgite à grenat (0 wt.% H₂O). **d.** Diagramme de phase pour le système (basalte de ride médio-océanique) MORB-H₂O avec la teneur maximale en H₂O indiquée (Hacker et al., 2003). Z, zéolithe (4,6 wt.% H₂O); PP, prehnite-pumpellyite (4,5 wt.% H₂O); PA, pumpellyite-actinolite (4,4 wt.% H₂O); G, schiste vert (5,4 wt.% H₂O); LB, schiste bleu à lawsonite (5,4 wt.% H₂O); EpB, schiste bleu à épidote (3,1 wt.% H₂O); EpA, amphibolite à épidote (2,1 wt.% H₂O); JEpB, schiste bleu à jadéite-épidote (3,1 wt.% H₂O); EcA, amphibolite éclogitisée (2,4 wt.% H₂O); A, amphibolite (1,3 wt.% H₂O); CA, amphibolite à grenat (1,2 wt.% H₂O); Gr, granulite (0,5 wt.% H₂O); GGr, granulite à grenat (0 wt.% H₂O); JLB, schiste bleu à jadéite-lawsonite (5,4 wt.% H₂O); LAEc, écloquite à lawsonite-amphibole (3,0 wt.% H₂O); JLTS, schiste à jadéite-lawsonite-talc; ZAEc, écloquite à zoisite-amphibole (0,7 wt.% H₂O); AEc, écloquite à amphibole (0,6 wt.% H₂O); ZEc, écloquite à zoisite (0,3 wt.% H₂O); Ec, écloquite (0,1 wt.% H₂O); CEc, écloquite à coésite (0,1 wt.% H₂O); DEc, écloquite à diamant (0,1 wt.% H₂O). Les géothermes sont calculés pour le haut de la croûte océanique subductée et représentés avec les figurés suivants: ligne bleue en pointillés, modèle isovisqueux sans chaleur de friction; ligne bleue continue, modèle avec viscosité dépendante de T sans chaleur de friction; ligne rose en pointillés, modèle isovisqueux avec chaleur de friction; ligne rose continue, modèle avec viscosité dépendante de la température avec chaleur de friction. La profondeur maximale des phases hydratées dans le modèle avec viscosité variable et chaleur de friction est de ~90 km. La ligne jaune épaisse et continue indique le solidus hydraté pour les sédiments (Nichols et al., 1994). Les profils de température A-A' et B-B' montrent que pour une structure isovisqueuse du manteau sous-arc, la fusion hydratée des péridotites n'est pas possible, tandis que la viscosité dépendante de la température permet la fusion sous la chaîne volcanique. Les solidus hydratés et à sec sont pris de Wyllie (1979). Figure adaptée à partir de Manea et al. (2005).

II.2. Nature et origine des magmas de l'AKK

II.2.1. Diversité magmatique dans l'AKK

La plupart des éruptions de l'AKK ont été datées par K-Ar ou ¹⁴C. La majorité des calderas ont été datées à 30000 à 40000 ans et la plupart des cônes actuels des strato-volcans se sont formés durant les 20000 dernières années constituant le Pléistocène supérieur et l'Holocène (Braitseva et al., 1995). Si les laves d'arc dominant dans l'AKK, on peut également trouver des volcanites ayant des caractéristiques intra-plaques au sein de la péninsule du Kamchatka. Au sein même des laves caractéristiques des zones de subduction, les arcs volcaniques de l'AKK sont caractérisés par l'apparition de roches diverses au sein desquelles on distingue classiquement les séries tholéitiques d'arc (arc intra-océanique) et les séries calco-alcalines

plus communes dans les arcs continentaux. Si les andésites basaltiques et les andésites sont plus courantes dans les Kuriles, les complexes volcaniques du Kamchatka sont dominés par les basaltes.

Le complexe Néogène-Quaternaire sur la péninsule du Kamchatka incluant Avachinsky est constitué d'une série allant des basaltes aux rhyolites, avec une composition principalement andésitique basaltique, voire minoritairement alcaline (trachyte et trachyandésite). Six associations volcaniques ont été distinguées au sein des complexes ignés de la zone Sredinnyi et du Sud-Kamchatka: (1) des andésites d'âge miocène, (2) des dacites et rhyolites d'âge miocène-pliocène, (3) des andésites basaltiques d'âge pliocène, (4) des basaltes du Pliocène inférieur, (5) des andésites basaltiques d'âge pleistocène-holocène (incluant les produits éruptifs du volcan Avachinsky) et (6) des basaltes d'âge holocène. Chaque association est généralement constituée de séries différenciées allant des basaltes aux rhyolites alors que les faciès intrusifs tels les gabbros jusqu'aux granites sont communs dans les associations d'âge miocène-pliocène.

Dans le Sud-Kamchatka, les laves montrent tout d'abord des zonations minéralogiques marquées entre les différentes chaînes volcaniques. Les laves de l'arc frontal sont caractérisées par des assemblages à deux pyroxènes plus amphibole et spinelle tandis que certaines laves de la zone arrière-arc (basaltes inclus) contiennent de la biotite. Il existe aussi de fortes différences entre les deux zones en termes de composition des phénocristaux d'olivine, de pyroxènes et de plagioclase (Avdeiko et al., 2006).

II.2.2. Pétrogenèse des magmas de l'AKK dans le manteau sous-arc en lien avec leur géochimie

La structure pétro-géochimique de l'arc du Kamchatka dans son ensemble peut être divisée selon trois segments: (1) le Sud-Kamchatka (=AKK) et (2) le Centre-Kamchatka, tous les deux associés à la subduction de la plaque Pacifique ancienne, et (3) le segment inactif formé par la subduction jeune du bassin Komandorsky (cf. *Sections II.1.2.* et *II.1.3.*), située au nord du « flip-flap » à la jonction Kamchatka-Aléoutiennes (cf. *Section II.1.4.*). Cette dernière section est caractérisée par des adakites (liquides issus de la fusion partielle de la plaque subductante) et des basaltes enrichis en Nb se situant juste au-dessus des MORB du Pacifique dans les diagrammes des isotopes du Pb et ayant de forts rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (0,512976-0,513173) et des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variables (0,70261-0,70356) (Kepezhinskis et al., 1997). En contraste avec le segment nord, les volcanites du front volcanique de l'AKK ont des

compositions plus radiogéniques en termes d'isotopes du Nd et du Pb que celles du segment nord. Les signatures isotopiques des magmas de la partie centrale de la péninsule sont, quant à elles, de type MORB.

Ces résultats ont suggéré un modèle où les laves de la péninsule du Kamchatka sont issues de la fusion d'une source de type MORB hybridisée par (1) des liquides de fusion partielle et des fluides issus de la plaque plongeante au segment nord et (2) des fluides issus de la dévolatilisation de la plaque plongeante aux segments sud (AKK) et central. Les fluides, tant au nord qu'au sud de la péninsule sont évoqués, par Kepezhinskas et al. (1997), comme également responsables de la contamination du manteau sous-arc par une fraction sédimentaire mineure ressemblant aux sédiments typiques du Pacifique. La combinaison des éléments en trace avec les résultats des isotopes radiogéniques a suggéré que les premiers étaient contrôlés par les liquides ou fluides de la plaque plongeante, tandis que les deuxièmes étaient contrôlés par le manteau sous-arc subarc (Kepezhinskas et al., 1997).

En plus des zonations minéralogiques (cf. *Section II.2.1.*), les laves du Sud-Kamchatka présentent des caractéristiques géochimiques contrastées d'une zone à l'autre, caractérisant une variabilité pétrogénétique (c'est à dire propres aux conditions de formation des magmas) dans le manteau sous-arc. Ces différences géochimiques sont discutées dans ce qui suit.

La caractéristique géochimique majeure est le changement drastique depuis le front volcanique vers l'arrière arc. Duggen et al. (2007) a notamment montré (à une latitude très proche de celle du volcan Avachinsky), grâce aux éléments en trace ainsi que les compositions isotopiques O-Sr-Nd-Hf-Pb (**Figure 8a-f**) que le composé dérivant de la plaque plongeante et impliqué dans la pétrogénèse des laves du front volcanique (zone du volcan Avachinsky) était un fluide aqueux dérivant soit de la croûte océanique, soit des sédiments (**Figure 8**). Les mêmes auteurs ont également montré à l'arrière-arc, la prédominance des liquides hydratés issus de la fusion de la plaque plongeante (notamment identifiés par les isotopes Hf-Nd indiquant la fusion de méta-sédiments contenant du zircon, **Figure 8d**). Cette transition géochimique est accompagnée d'une décroissance des taux de fusion de 18% à 10% sur une distance de 15 km (Duggen et al., 2007). Les compositions isotopiques en Nd, Sr et Hf sont toutes moins radiogéniques dans l'arrière-arc que sous le front volcanique (**Figure 8**).

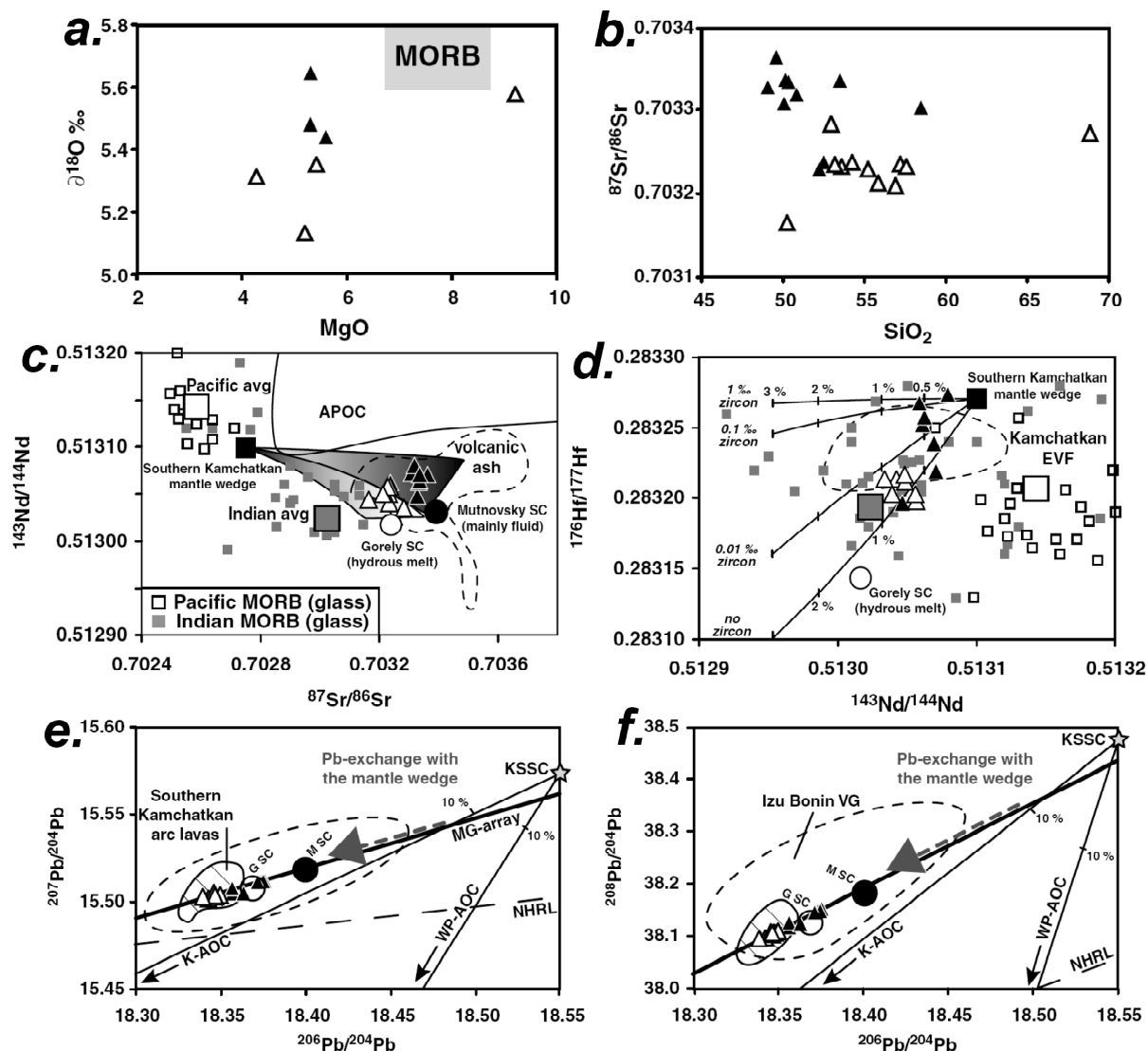


Figure 8. Compositions isotopiques O-Sr-Nd-Hf-Pb des laves de l'arc frontal (volcan Mutnovsky, triangle noir) et de l'arrière-arc (volcan Gorely, triangle blanc) du Sud-Kamchatka (AKK). Les laves des deux volcans vont des basaltes aux rhyolites. Les larges cercles noirs et blancs indiquent les compositions isotopiques des composants issus de la plaque plongeante, respectivement un fluide (noir, volcan Mutnovsky du front volcanique) et un liquide de fusion partielle (blanc, volcan Gorely, arrière-arc). SC, composant de la plaque plongeante. **a-b.** Les données pour les MORB sont issues de Sun & McDonough (1989); Harmon & Hoefs (1995). **c-d.** Pacific avg, moyenne des verres de MORB du Pacifique; Indian avg, moyenne des verres de MORB de l'Indien; APOC, croûte océanique pacifique altérée; Kamchatkan EVF, front volcanique Est-Kamchatka. Les données proviennent de: verres des MORB du Pacifique et de l'Indien (Patchett & Tatsumoto, 1980; Patchett, 1983; Salters, 1996; Salters & White, 1998; Nowell et al., 1998; Vervoort et al., 1999; Chauvel & Blichert-Toft, 2001); laves d'arc du front volcanique du Sud-Kamchatka (=AKK) (Münker et al., 2004); cendres volcaniques draguées au large des arc Izu-Bonin et Kurile-Kamchatka (Cao et al., 1995; Schmidt et al., 2001); croûte océanique pacifique altérée (APOC) (Hauff et al., 2003; Duggen et al., 2007). Les courbes en **d.** représentent le mélange entre le manteau sous-arc du Kamchatka et des liquides de fusion partielle

de sédiments générés en faciès éclogitique (60% de cpx et ~39% de grenat) en présence de monazite résiduelle (0,01‰) et avec des proportions variables de zircon (0-1‰, reflétant la fusion progressive du zircon due à l'acroissement de la température, augmentant en retour la solubilité du zircon avec l'enfoncement de la plaque plongeante). Les coefficients de partage pour la fusion des méta-sédiments sont tirés de Tollstrup & Gill (2005). La colonne des sédiments subductés du Kamchatka est utilisée comme pôle compositionnel dans le modèle. e-f. MG-array, champ de composition isotopique du Pb calculé à partir des laves basaltiques des volcans du front volcanique (Mutnovsky) et d'arrière-arc (Gorely); KSSC, colonne des sédiments subductés du Kamchatka; K-AOC, croûte océanique altérée du Kamchatka; WP-AOC, croûte océanique altérée du Ouest-Pacifique (Hauff et al., 2003); NHRL, ligne référence de l'hémisphère Nord (Hart, 1984); Izu Bonin VG, sédiments marins volcanogéniques de l'arc Izu Bonin (Schmidt, 2001). Les lignes pleines supportant les marques à 10% représentent des droites de mélange entre le pôle KSSC et les pôles K-AOC et WP-AOC, respectivement. Les autres données proviennent de (1) laves de l'arc Sud-Kamchatka (Kepezhinskas et al., 1997; Turner et al., 1998; Bindeman et al., 2004). Figure adaptée de Duggen et al. (2007).

Certaines des différences géochimiques fines observées lors du passage du front volcanique vers l'arrière-arc revêtent une importance toute particulière pour la présente étude et sont donc détaillées ci-suit. En dehors des éléments majeurs qui montrent un enrichissement en Si, K, Na et un appauvrissement en Ti, Al, Fe, Mg et Ca, les éléments en trace montrent des enrichissements en U, Pb et Nb (**Figure 9a**) ainsi que de fortes modifications des abondances en Terres Rares (REE) comme une augmentation du rapport La/Yb accompagnant un enrichissement global en Terres Rares légères (LREE), moyennes (MREE) et lourdes (HREE) (**Figure 9a**). Une nouvelle fois ces changements, cette fois d'abondance des éléments en trace, sont attribués au changement d'agent méatsumatique dérivant de la plaque plongeante, passant d'un fluide sous le front à un liquide de fusion partielle en arrière-arc (**Figure 9b-f**).

Des résultats très similaires à ceux de Duggen et al. (2007) ont été obtenus au préalable par Churikova et al. (2001) mais sur un transect bien plus long de 220 km (13 volcans étudiés) et cela à des latitudes plus élevées (~54°N [en face de la péninsule Kronotsky, **Figure 2**] contre ~51°N pour Duggen et al. [2007]). Néanmoins un élément supplémentaire et important apporté par Churikova et al. (2001) est la caractérisation d'un manteau de type N-MORB sous le front volcanique grâce aux isotopes du Pb dans les laves. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur les xénolithes d'Avachinsky (cf. *Section II.4.4.*).

La prédominance des fluides issus de la plaque Pacifique au Sud-Kamchatka est également attestée par des données sur les isotopes du bore, étudiés selon des sections trans-arcs (Ishiwara et al., 2001). Les fortes ressemblances avec ce qui est observé au niveau des îles

Kurile et de l'arc Izu-Bonin-Mariane (en termes de $\delta^{11}\text{B}$ et de modèle de mélange entre manteau sous-arc sub-arc et agent métasomatique) suggèrent que les fluides dérivent de la croûte océanique altérée ou de péridotites serpentinisées soit dans la lithosphère subductante, soit du manteau sous-arc la surplombant (Ishikawa et al., 2001).

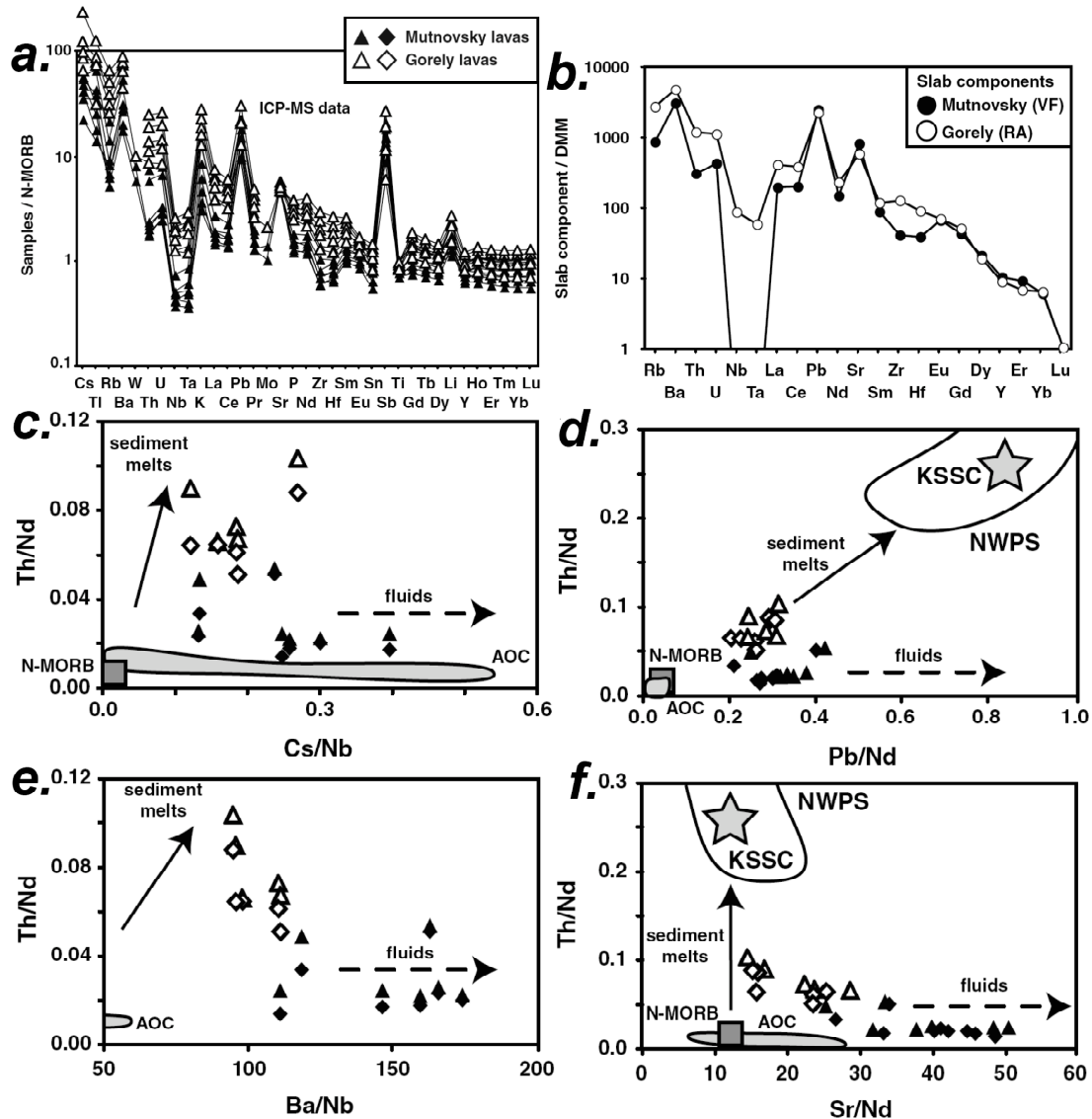


Figure 9. Compositions en éléments en trace des laves et composants métasomatiques de l'arc frontal et de l'arrière-arc du Sud-Kamchatka. **a.** Compositions en éléments en trace des laves de l'arc frontal (volcan Mutnovsky, triangle et diamant noirs) et de l'arrière-arc (volcan Gorely, triangle et diamant blancs) dans le Sud-Kamchatka (AKK). **b.** Composition en éléments en trace des composants issus de la plaque plongeante. **c-f.** Rapports entre éléments en trace mobiles dans les fluides (Cs, Pb, Ba et Sr) sur ceux supposés immobiles (Nb, Nd). AOC, croûte océanique altérée du Kamchatka; NWPS, sédiments du Nord-Ouest-Pacifique (Bailey, 1993; 1996). Les autres données proviennent de: N-MORB (Sun & McDonough, 1989) Tous les autres symboles et références sont

identiques à ceux utilisés en **Figure 8**. Figure adaptée de Duggen et al. (2007).

Pour conclure cette section, notons, que beaucoup des laves d'arc du Sud-Kamchatka (en particulier la zone près du « flip-flap » cf. *Section II.1.4.*) comportent des évidences de contamination crustale pré-éruptive. Ceci est notamment supporté par les isotopes de l'oxygène sur olivines séparées de ces laves qui donnent certaines des plus fortes valeurs identifiées jusqu'à présent dans les magmas d'arc ($\delta^{18}\text{O}=5,65\text{-}6,45\text{‰}$, Bindeman et al., 2005), corrélées positivement avec $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et les valeurs ϵNd , formant ainsi un continuum avec les fortes valeurs identifiées dans les adakites du Nord-Kamchatka.

II.3. Les apports des péridotites de zone de subduction à la compréhension du manteau sous-arc et de sa phénoménologie magmatique

II.3.1. Caractéristiques générales des xénolithes mantelliques de zone de subduction

Si les xénolithes de zone de subduction ont été décrits depuis longtemps, il existe toujours de larges incertitudes sur leur origine exacte dans le système « zone de subduction ». Parmi les échantillons les plus connus et étudiés, on trouve ceux d'Ichinome-Gata (Japon, Aoki et al., 1968) et de Simcoe (USA, Brandon et al., 1999), mais également des échantillons de l'île de Grenade (Antilles). Il n'est pas établi clairement si ces échantillons représentent réellement des parties du manteau sous-arc métasomatisé ou des fragments de lithosphère sans liaison avec les processus des zones de subduction. Ainsi, si les xénolithes sont des fragments lithosphériques du manteau sous-arc, ceux-ci peuvent avoir été formés dans l'asthénosphère par refroidissement sans changement de contexte géodynamique ou bien encore par modification d'un manteau lithosphérique pré-existant, formé dans un autre contexte tectonique (ex. Parkinson et al., 1998). Beaucoup des échantillons étudiés récemment proviennent des zones de subduction circum-Pacifique. Notamment, McInnes & Cameron (1994) ont étudié des xénolithes de l'arc Tabar-Lihir-Tanga-Feni (Papouasie-Nouvelle-Guinée), qui ont été interprétés comme présentant la composition du manteau sous-arc.

D'un point de vue pétrologique, les péridotites du manteau sous-arc sont des lherzolites à spinelles et plus fréquemment des harzburgites à spinelles, présentant un métasomatisme

modal caractérisé par la présence de phlogopite ou de kaersutite. Les péridotites à grenat ou à plagioclase sont extrêmement rares voire inexistantes. Les xénolithes sub-arc *lato sensu* apparaissent fréquemment comme ayant subi de plus forts degrés de fusion partielle (notamment signé par des chromites à forts $Cr\# > 0,5$ [$Cr\# = Cr/(Cr+Al)_{Al}$]) et ayant enregistré de plus fortes fugacités d'oxygène que les péridotites abyssales (Dick & Bullen, 1984; Parkinson & Arculus, 1999). Les températures enregistrées par les assemblages minéralogiques des xénolithes du manteau sous-arc sont globalement basses (900-1000°C), bien que des exceptions existent. Les pressions d'équilibration calculées sont également basses (similaires à celles des xénolithes abyssales), comme ceci est attesté par les faibles teneurs en Na dans les cpx.

Une récente review par Arai & Ishimaru (2008) a permis à ces auteurs de construire un modèle pétrogénétique du manteau lithosphérique sub-arc, basé sur les caractéristiques des xénolithes mantelliques échantillonnés dans les arcs circum-Pacifique. Celui-ci se base sur une augmentation du degré de fusion partielle depuis la zone frontale de l'arc (sub-arc strict) et avant-arc vers l'arrière-arc. Les roches les plus appauvries se retrouvent alors sous la forme de harzburgites, plus appauvries que les harzburgites abyssales. Le métasomatisme, quant à lui, est plus important sous l'arc frontal avec un enrichissement en Si et, selon Arai & Ishimaru (2008), la transformation d'olivine primaire en opx secondaire par le biais de fluides siliceux dérivant de la plaque plongeante. Ces opx qui sont pauvres en CaO, Al₂O₃ et Cr₂O₃ ont également été identifiés dans des xénolithes du plateau du Colorado et interprétés de la même manière que ceux de l'ouest-Pacifique (ex. Smith et al., 1997). Les minéraux hydratés sous le front volcanique sont pauvres en Ti et sont caractérisés par de faibles rapports K/Na, reflétant la chimie des fluides, ce rapport augmentant vers l'arrière-arc. Finalement de fortes fO_2 sont associées à des textures aux grains fins dûes aux fortes contraintes appliquées sous le front volcanique (Arai & Ishimaru, 2008). Néanmoins, beaucoup d'aspects de ce modèle, notamment l'enrichissement en opx et les fO_2 , sont débattus dans le présent manuscrit (cf. *Sections II.4.3. & II.4.4.*). D'autres études portant sur des xénolithes de Papouasie-Nouvelle-Guinée (McInnes et al., 2001) ont montré l'influence de fluides aluminosilicatés et riches en espèces aqueuses carbonées et sulfurées, dérivant de la plaque plongeante, sur la pétrologie du manteau sous-arc.

Il existe peu de données en éléments en trace sur les xénolithes du manteau sous-arc. Classiquement, les cpx sont interprétés comme contrôlant majoritairement le budget des roches totales, présentent de très faibles abondances des HREE (inférieures à celles du manteau primitif [PM, McDonough & Sun, 1995]) et des enrichissements en LREE (ex. Arai

et al., 2007). Les spectres de REE en forme de U ont également été observés, que ce soit en roche totale (ex. Maury et al., 1992; Parkinson & Pearce, 1998) ou dans des minéraux métasomatiques disséminés ou sous forme de veines (ex. Vidal et al., 1989). Cet enrichissement est attribué ou bien à la percolation de magmas produits *in situ*, primaires, ou parents des laves porteuses (ex. Parkinson & Pearce, 1998), ou bien encore de fluides dérivant de la plaque plongeante (Grégoire et al., 2001).

Les données isotopiques sont encore plus rares sur les xénolithes du manteau sous-arc et, souvent ces derniers présentent les signatures des laves porteuses (ex. Fourcade et al., 1994; Maury et al., 1992; Vidal et al., 1989).

II.3.2. Caractéristiques des xénolithes mantelliques de la péninsule du Kamchatka

L'arc du Kamchatka est l'un des rares à travers le monde où les xénolithes ultramafiques sont abondants. Cet arc représente donc une localité clé pour l'étude des processus mantelliques des zones de subduction actives tel le métasomatisme induit par les fluides et/ou liquides issus de la lithosphère subductante ou bien encore la pétrogénèse des magmas d'arc. Au sein même de l'arc du Kamchatka, les xénolithes ultramafiques ont été trouvés dans plusieurs centres volcaniques (Kepezhinskas et al. 1995; Kepezhinskas and Defant, 1996; Bryant et al., 2007; Ishimaru et al., 2007). En adéquation avec les caractéristiques géochimiques majeures des laves des segments nord et sud de l'arc (délimités par le « flip-flap », cf. *Section II.2.2.*), il a été proposé et généralement admis dans la littérature que les modifications du manteau sous-arc étaient induites par l'infiltration de fluides au Sud, tandis que des liquides silicatés, potentiellement accompagnés de fluides, contribuaient principalement à l'hybridation du manteau au Nord (Kepezhinskas et al., 1997; Münker et al., 2004).

Mis à part pour les xénolithes étudiés dans le segment nord du Kamchatka par Bryant et al. (2007), Kepezhinskas et al. (1995) et Kepezhinskas et al. (1996) et pouvant contenir des veines felsiques et des traces de métasomatisme adakitique, il existe très peu d'études d'autres collections, en particulier pour le segment sud du Kamchatka. En dehors des xénolithes d'Avachinsky qui sont décrits en détail en *Section II.4.3.*, nous n'aborderons donc pas les études portant sur d'autres collections qui caractérisent des phénoménologies magmatiques et/ou métasomatiques non appropriées au Sud-Kamchatka, du fait de son contexte géodynamique (cf. *Sections II.1. & II.2.*).

II.4. Cas d'étude: le volcan andésitique Avachinsky (AKS) et ses xénolithes mantelliques

II.4.1. Présentation et activité tectono-magmatique du volcan Avachinsky

Avachinsky est un strato-volcan conique et actif de 2741 m de hauteur. Le large édifice originel fait d'andésites et de basaltes a subi des effondrements et reconstructions périodiques de caldera. Il y a 30000 ans, une explosion latérale majeure a été contrôlée par une faille majeure dans le flanc sud-ouest d'Avachinsky, laissant un dépôt d'écoulement de débris de 150 m d'épaisseur qui affleure désormais sous le nord de la capitale du Kamchatka (Petropavlosk). Le cratère en résultant a désormais été entièrement rempli par un cône plus récent composé d'écoulements pyroclastiques s'étant déroulé sur les 5000 dernières années et qui sont bordés par des andésites basaltiques. Le cratère actuel a connu quatorze éruptions historiques. Un éruption de type vulcanien en 1945 a façonné le cratère actuel faisant 250 m de profondeur et 330 m de diamètre. L'éruption la plus récente s'est produite en 1991 lorsqu'une éruption de lave a rempli le cratère produisant une coulée de plus d'un kilomètre de long sur le flanc sud. Selon la périodicité des éruptions récentes, une explosion des formations bouchant actuellement le cratère est attendue dans les prochaines années. Des données gravitationnelles indiquent par ailleurs que les chambres magmatiques crustales se trouvent seulement 2000 m sous le niveau de la mer (Waltham, 2001).

La base de l'édifice volcanique est principalement constituée d'écoulements pyroclastiques alternant avec des tufs à lapilli stratifiés dont le pendage s'accroît avec l'altitude. Le flanc ouest (**Figure 10**) où ont été échantillonnés les xénolithes de cette étude est constitué essentiellement de tephres oxydés et rouges formés lors de retombées volcaniques aériennes holocènes (<7000 ans) et laissant apparaître les écoulements pyroclastiques sous-jacents. Le cratère sommital a été rempli en 1991 par une coulée andésitique formant un dôme arrondi (bouchon). De la vapeur s'échappe des fissures du dôme tandis que des fumerolles à la jonction entre le dôme et les tephres oxydés caractérisent l'activité récente et actuelle du volcan (Waltham, 2001, **Figure 10**). Par ailleurs plusieurs émanations de vapeur sont caractérisées par l'apparition de cristaux de sulfures à différents endroits le long du dôme et des coulées visqueuses mineures associées qui forment des ensembles de blocs chaotiques.



Figure 10. Photographie du volcan Avachinsky. Est indiqué en champ rouge le lieu d'échantillonnage des xénolithes de la collection du Prof. Dmitri A. Ionov. Notons également l'activité récente caractérisée par des fumerolles au niveau du dôme volcanique.

II.4.2. Nature des magmas du volcan Avachinsky

Les produits éruptifs du volcan Avachinsky sont principalement des andésites basaltiques et andésites appartenant aux séries d'arc pauvres en K (Castellana, 1998), lorsque placées dans le diagramme TAS. Une minorité de dacites et de rhyolites peut également être échantillonnée sur les flancs d'Avachinsky (Castellana, 1998). Les éléments en trace dans les roches totales sont typiques des andésites mondiales (ex. Kelemen et al., 2003) avec peu ou pas d'anomalies en Zr-Hf (Castellana, 1998). Les compositions des andésites et andésites basaltiques sont présentées à plusieurs reprises dans ce manuscrit (cf. *Sections III.2.1. & IV.2.1.*).

Les produits éruptifs du volcan Avachinsky ont été également étudiés à plusieurs reprises du point de vue des isotopes radiogéniques et donnent classiquement des compositions Sr-Nd-Pb typiques des MORBs (Bindeman et al., 2004; Kepezhinskas et al., 1997), ce qui est en accord avec la nature supposée de la source mantellique généralement identifiée sous la péninsule du Kamchatka (cf. *Section II.2.2.*). Ces résultats sont par ailleurs confirmés par nos

données obtenues par le biais des systèmes isotopiques Sr-Nd-Pb (cf. *Section II.4.4.*) sur les amphiboles des laves et les gangues d'amphibole (**Figure 1a**) entourant les xénolithes de cette étude.

De fortes valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ (+6.0 à +7.5) sont enregistrées dans les phénocristaux de certaines laves émises à Avachinsky, ainsi que dans celles de plusieurs autres stratovolcans de composition basaltique à andésite basaltique du sud-kamchatka mais pas dans les équivalents des îles Kuriles (Bindeman et al., 2004). Ces très fortes valeurs n'ont pas été attribuées que spécifiquement aux fluides de dévolatilisation ou liquides de fusion partielle de la plaque plongeante et de ses sédiments associés. De plus, les isotopes radiogéniques dans les stratovolcans basiques présentant ces fortes valeurs de $\delta^{18}\text{O}$, indiquent tous des compositions type MORB, ce qui permet d'exclure l'influence possible d'un composant OIB issu de la subduction de la chaîne Hawaii-Empereurs sur les valeurs en isotopes stables. Une contamination s'effectuant à la base de la croûte inférieure est généralement évoquée pour rendre compte de ces très fortes valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ (Bindeman et al., 2004).

II.4.3. Les xénolithes du volcan Avachinsky

Plusieurs études pétrologiques et géochimiques ont été effectuées sur les xénolithes provenant du volcan Avachinsky au cours des années quatre-vingt-dix, et cela jusqu'au début des années deux mille (Arai et al., 2003; Kepezhinskias & Defant, 1996; Kepezhinskias et al., 2002; Kepezhinskias et al., 1997; Widom et al., 2003). Ces études, sur le plan strictement géochimique, ont notamment porté sur les éléments en trace (ex. Kepezhinskias & Defant, 1996) ou encore les EGP (Kepezhinskias et al., 2002; Widom et al., 2003). Ici, nous présentons les résultats majeurs des études pétro-géochimiques de la littérature portant sur la pétrographie, les éléments majeurs et en trace des roches totales. Les détails des études préalables à la nôtre et portant sur les inclusions vitreuses, les veines pyroxénitiques et le métasomatisme associé, sont décrits et discutés respectivement en *Sections III.1.2.* et *Sections III.1.4., IV.1.2 & V.1.3.b.* De même, le cas spécifique des xénolithes contenant des veines webstéritiques et étudiés à l'Université du Maryland constitue l'un des sujets de discussion de la présente étude et est donc traité en tant que *Résultats* dans les *Sections III.1.4.b. & III.2.2.*

Parmi les xénolithes pouvant être échantillonnés au volcan Avachinsky, les harzburgites à spinelle pauvres en cpx (<2 en pourcentage volumique [vol.%]) sont de très loin les plus prédominantes (ex. Ionov, 2010). Cependant des orthopyroxénites et clinopyroxénites à olivine ont également été identifiées en quantité relativement importante, tandis que les

dunites et les gabbros à hornblende sont plus rares (Arai et al., 2003; Ishimaru et al., 2007). La plupart des xénolithes contiennent des amphiboles en phase accessoire hydratée, bien qu'Ishimaru et al. (2007) aient identifié le phlogopite dans un seul de leurs échantillons (échantillon 375). Aucune phase susceptible de contenir une quantité importante de Nb-Ta-Zr-Hf-Ti (HFSE), comme le zircon ou le rutile, n'a été identifiée dans les péridotites d'Avachinsky. Concernant les textures, la majorité des roches sont à gros grains (jusqu'à 1 cm), avec des textures protogranulaires à porphyroclastiques (Arai et al., 2003; Ionov, 2010), bien que la collection de l'Université de Kanazawa comporte une grande quantité de xénolithes à grains fins (<0,1 mm).

Les harzburgites à spinelle d'Avachinsky ont été interprétées par l'étude pionnière de Arai et al. (2003) comme étant réfractaires, du fait des relations entre le Fo des olivines et le Cr# des spinelles chromifères, ces derniers se plaçant respectivement à 91-92 et 0.5-0.7. Une caractéristique pétrologique importante de la collection de l'Université de Kanazawa et qui constitue la base de l'une des idées les plus marquantes développée par cette équipe, est la présence d'opx interprétés comme secondaires par Arai et al. (2003). Ces opx, dénommés par la suite « opxII-1 » par Ishimaru et al. (2007), forment des agrégats radiaux et comportent de plus faibles abondances de CaO et Cr₂O₃ que les opx dits primaires (Arai et al., 2003). Ces opx ont été interprétés et cités à plusieurs reprises par le groupe de recherche de l'Université de Kanazawa comme étant le produit de l'interaction entre des olivines d'origine mantellique (primaires) et des fluides riches en SiO₂ (mais également, bien que plus rarement, des liquides silicatés), ces fluides et/ou liquides provenant de la plaque pacifique subductante (Arai et al., 2003; Ishimaru et al., 2007; Ishimaru & Arai, 2008). Ce sont des interprétations similaires à celles apportées respectivement concernant les fluides par McInnes et al. (2001) et les liquides par Grégoire et al. (2008) pour les xénolithes de Lihir.

La formation de ces opx fibreux secondaires conduit, selon le groupe de recherche de l'Université de Kanazawa, à deux caractéristiques essentielles du manteau sous-arc: (1) un enrichissement en opx (jusqu'à 40 vol.%, Arai et al., 2003) et (2) un enrichissement en Si du manteau sous-arc dans son ensemble (Arai et al., 2003) et cela à de fortes fO_2 (0,49 unités \log_{FMQ} pour les péridotites peu ou pas métasomatisées, jusqu'à 0,83 \log_{FMQ} pour les péridotites métasomatiques, Arai et al., 2003). Par analogie avec certaines harzburgites sub-cratoniques (ex. Kelemen et al., 1998), Arai et al. (2003) ont suggéré que ces dernières aient pu être formées par transport de péridotites sub-arc métasomatisées (enrichies en opx). Retenons donc que l'enrichissement en opx fibreux par formation métasomatique à partir de

l'olivine est, selon l'interprétation du groupe de recherche de l'Université de Kanazawa, à l'origine des caractéristiques distinctives de la pétro-géochimie du manteau sous-arc.

Ishimaru et al. (2007) ont présenté les premières données en éléments en trace en roches totales sur les péridotites d'Avachinsky. Il s'agit ici de la même collection que celle étudiée par Arai et al. (2003), agrémentée de xénolithes veinés (présentés et discutés en *Section IV.1.2.*). Ishimaru et al. (2007) ont observé que toutes les péridotites de leur collection présentaient des enrichissements en LREE par rapport aux HREE. À partir des teneurs en HREE, Ishimaru et al. (2007) ont établi que leurs péridotites avaient été formées par 15 à 20% de fusion partielle, fluxée par des fluides hydratés dérivant de la plaque plongeante et présentant de forts rapports Fe/Mg et LREE/HREE. De plus, Ishimaru et al. (2007) ont noté des enrichissements en Sr dans une grande partie des péridotites qu'ils ont étudiées, alors que Ba, U et Th ne sont que rarement détectés dans leur analyses et donc présumés présents en faibles abondances. Ishimaru et al. (2007) ont également analysé les éléments en trace dans les opx dits « primaires » de leurs péridotites, ces derniers ne sont pratiquement pas exploitables car seules HREE, La et Ce ont été détectés. Notons cependant les faibles abondances des HREE (inférieures d'un facteur 0.01 à 0.1 à celles du PM) dans les opx des péridotites d'Avachinsky étudiées par Ishimaru et al. (2007), comparées à celles des opx de péridotites fertiles en contexte intra-plaque (ex. Ionov et al., 2005). Les données en éléments en trace sur le cpx et amphiboles disséminés dans les péridotites d'Avachinsky et rapportées par Ishimaru et al. (2007) ne sont pas discutées ici car non-reproduites par Ionov (2010). Notons cependant que Ishimaru et al. (2007) ont avancé la présence d'amphibole primaire d'origine résiduelle, c'est à dire présentes dans le protolithe de leurs péridotites avant l'événement de fusion partielle à haut degré, déduit par ces mêmes auteurs. La présente étude rapporte les premières données en éléments en trace sur les cpx et les amphiboles disséminés dans les péridotites d'Avachinsky de la collection échantillonnée par le Prof. Dmitri A. Ionov qui sont présentées et discutées à la lumière des données de Ishimaru et al. (2007) en *Sections IV.1.2. & IV.2.1.*

Ionov (2010) a présenté des données pétrographiques, en éléments majeurs et en trace, que ce soit en analyses ponctuelles et en roche totale, sur les péridotites hôtes de la collection d'intérêt dans la présente étude. Les xénolithes étudiées par Ionov (2010) sont exclusivement des harzburgites à spinelle contenant très peu de cpx (1,5-3%) et d'amphibole ($\leq 1\%$) interstitiels. Les péridotites d'Avachinsky ne sont peu ou pas affectées par les processus de re-

cristallisation observés initialement par Arai et al. (2003) (« opxII-1 » dans Ishimaru et al. [2007]), sont larges et fraîches (pertes au feu <0,65 wt.%), présentent des grains larges à intermédiaires (0,5 à >1 cm) et des micro-structures proto-granulaires à granoblastiques. Certains xénolithes contiennent des zones à grains fins et de fines veines d'opx et olivine secondaires, qui ont été principalement étudiées dans le présent travail de thèse.

Les zonations observées dans les opx des péridotites étudiées par Ionov (2010), avec les exsolutions de spinelle et de cpx en leurs seins, sont interprétées comme reflétant un refroidissement lent à 900-1000°C dans la lithosphère. Les péridotites étudiées par Ionov (2010) sont très réfractaires avec >44 wt.% MgO, et de très basses concentrations en Al₂O₃ et CaO (0,4-0,9 wt.%), TiO₂ (≤0,01 wt.%), Na₂O (≤0,03 wt.%), K₂O et P₂O₅ (sous la limite de détection). Les relations des éléments majeurs en roches totales suggèrent 28 à 35% de fusion à 1-2 GPa, ce qui est en accord avec l'absence de cpx, les forts Mg# des olivines (0,907-0,918) et les forts Cr# des spinelles (0,53-0,65) (Ionov, 2010 et **Figure 11a**). Une conséquence de ces très forts taux de fusion partielle est que les amphiboles des péridotites étudiées par Ionov (2010) ne sont pas considérées comme résiduelles, contrastant ainsi avec les hypothèses de Ishimaru et al. (2007). Concernant les éléments majeurs, notons que deux générations d'amphiboles aux compositions distinctes ont été identifiées (**Figure 11b**). Cette caractéristique chimique des amphiboles des péridotites étudiées par Ionov (2010) est discutée à la lumière des résultats de la présente étude en *Section IV.2.1*.

La comparaison des péridotites étudiées par Ionov (2010) avec les xénolithes d'avant-arc de l'Ouest-Pacifique suggère de fortes similitudes concernant leur pétrogénèse (**Figure 11a**) et les teneurs en éléments majeurs (**Figure 11c**). Par ailleurs, les fortes proportions modales d'opx (18-30%), avec peu ou pas de cpx distinguent les péridotites d'Avachinsky étudiées par Ionov (2010). En effet, à une teneur en MgO ou une proportion modale en olivine donnée, les péridotites étudiées par Ionov (2010) sont enrichies en opx et en SiO₂ (ainsi qu'appauvries en cpx, Al₂O₃ et CaO) par rapport aux péridotites réfractaires typiques en contexte intra-plaque (**Figure 11d**).

Les éléments en trace en roche totale rapportés par Ionov (2010) sont semblables à ceux de Ishimaru et al. (2007), mis à part le fait que tous les éléments sont largement au-dessus de la limite de détection des techniques de haute-précision utilisées par Ionov (2010). Ceci a permis à Ionov (2010) d'identifier de nettes corrélations entre les proportions modales d'amphibole et les LREE (**Figure 11e**), et entre éléments lithophiles (**Figure 11f**), discutées à la lumière des résultats de la présente étude en *Section IV.2.1*.) Cependant, aucune corrélation n'a été établie entre les éléments lithophiles et soit les proportions modales d'opx, soit

l'enrichissement en Si.

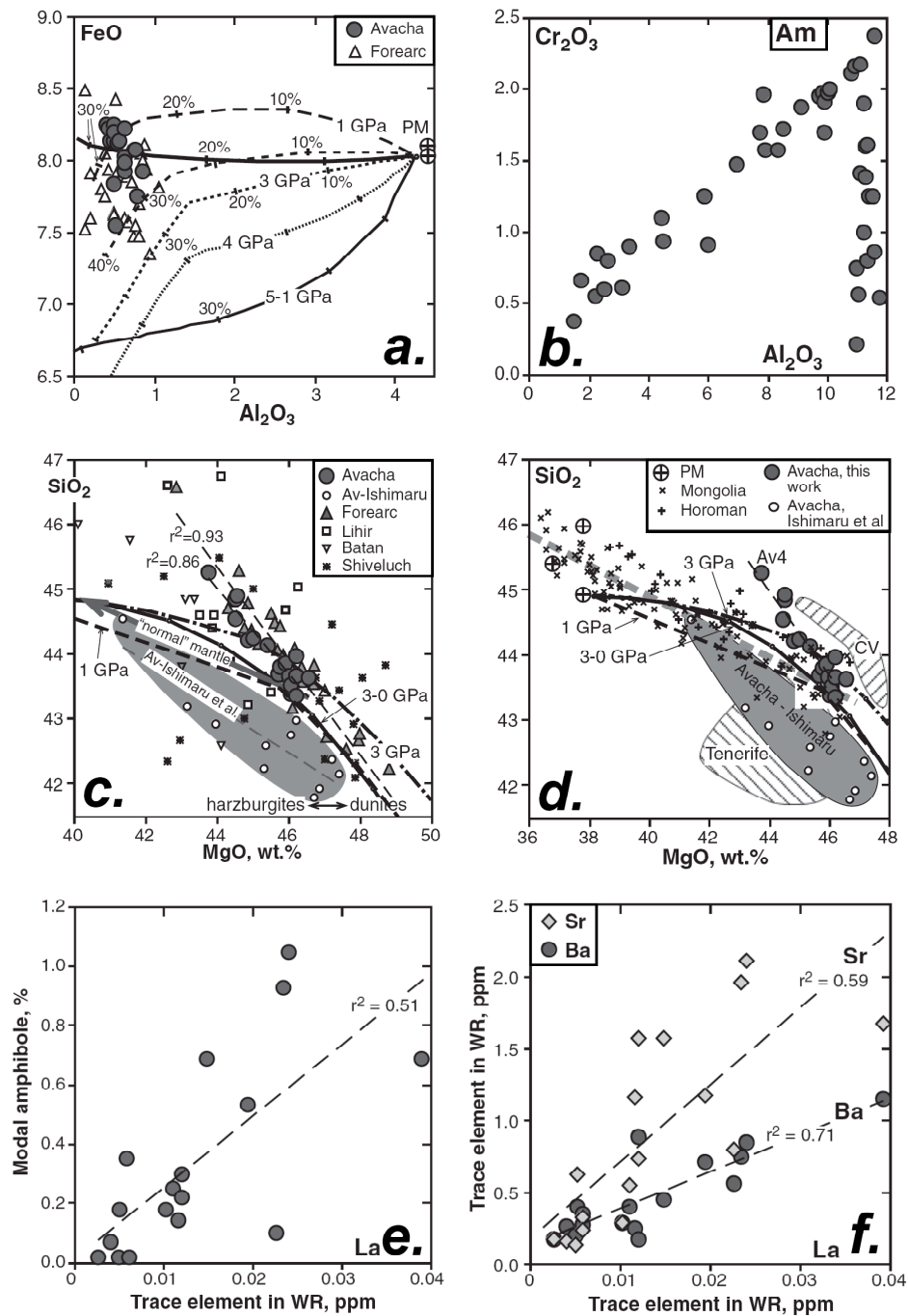


Figure 11. Compositions en éléments majeurs et en trace en roche totale et en ponctuel dans les minéraux des xénolithes de harzburgites à spinelle du volcan Avachinsky, étudiés par Ionov (2010). **a.** FeO versus Al₂O₃ dans les roches totales comparées aux xénolithes de l'avant-arc Izu-Bonin-Marianes (triangles blancs, Parkison & Pearce, 1998). Les lignes épaisses en pointillés montrent les résidus de fusion d'une lherzolite à spinelle fertile à 1-4 GPa et les lignes épaisses continues montrent les résidus de fusion par décompression à 3-0 GPa et 5-1 GPa (Herzberg, 2004). Les données du manteau primitif (croix cerclées) sont issues de Hart & Zindler, 1986; McDonough & Sun, 1995 et Palme & O'Neill, 2003. **b.** Cr₂O₃ versus Al₂O₃ dans les amphiboles disséminées dans les harzburgites

à spinelle. **c.** SiO_2 versus MgO dans les roches totales. Les données sont comparées à celles obtenues sur les xénolithes serpentinisés de l'avant-arc Izu-Bonin-Marianes, recalculés sur une base anhydre (Parkinson & Pearce, 1998) et des xénolithes de péridotites échantillonnés dans des volcans des zones de subduction de l'Ouest-Pacifique: Shiveluch (Bryant et al., 2007), Batan (Maury et al., 1992) et Lihir (Franz et al., 2002; McInnes et al., 2001). Les fines lignes en pointillées sont les corrélations (r^2 = coefficient de corrélation) pour les données sur les péridotites d'Avachinsky (Ionov, 2010) et les péridotites de l'avant-arc Izu-Bonin-Marianes (Parkinson & Pearce, 1998). Les données sont ultimement comparées à celles des péridotites d'Avacha étudiées par Ishimaru et al. (2007) (ronds blancs dans champ gris). Les autres figurés sont les mêmes qu'en **a.** **d.** SiO_2 versus MgO dans les roches totales. Les données sont comparées à d'autres suites de xénolithes réfractaires: xénolithes intra-plaque de Mongolie (Wiechert et al., 1997; Ionov & Hofmann, 2007, croix en diagonale), du massif Horroman (Takazawa et al., 2000, croix), des îles océaniques de Cap Verde (CV) et de Tenerife (Neumann et al., 2002; Bonadiman et al., 2005, champx hachurés). Les autres figurés sont les mêmes qu'en **a.** et **c.** **e.** Proportions modales en amphibole versus La dans les roches totales. **f.** Sr et Ba versus La dans les roches totales.

L'étude de Ionov (2010) est la première à fournir des données de haute qualité sur les péridotites d'Avachinsky. Comparé aux études de Arai et al. (2003) et Ishimaru et al. (2007), le travail effectué par Ionov (2010) implique que la production d'opx fibreux (« opxII-1 » dans Ishimaru et al. [2007]) n'est pas un phénomène métasomatique profond caractérisant le manteau sous-arc. En revanche, les xénolithes d'Avachinsky sont bien enrichis en opx et Si, comparées aux péridotites réfractaires dans d'autres contextes tectoniques. Ceci n'est toutefois pas relié à la production des « opxII-1 », contrairement à ce qui a été annoncé par Arai et al. (2003) et Ishimaru et al. (2007), vu que la collection échantillonnée par le Prof. Dmitri A. Ionov n'en contient peu ou pas. Cet enrichissement en Si n'est d'ailleurs peu ou pas apparent dans la collection de l'Université de Kanazawa, comme l'a mis en évidence l'étude de Ionov (2010) (**Figure 11d**).

Des données pétrophysiques ont également été acquises sur les péridotites d'Avachinsky de la collection échantillonnée par le Prof. Dmitri A. Ionov par Soustelle et al. (2010). La caractérisation pétrophysique a mis en évidence que les textures à grains larges avec des limites de sous-grains fortement espacées et des limites des grains d'olivine sinusoïdales étaient dûes à une déformation par dislocation appliquée par une contrainte cisailante (≤ 13 MPa, Soustelle et al., 2010) avec une contribution significative de la diffusion. Les orientations préférentielles dans les olivines et opx primaires des péridotites indiquent l'activation d'axes cristallographiques à haute T (Soustelle et al., 2010).

Dans la plupart des échantillons, les opx primaires sont allongés suivant la linéation et enferment de petits grains d'olivine, indiquant leur cristallisation à partir de l'olivine du fait de l'infiltration de fluides riches en Si, synchrone de la déformation à haute T. La cristallisation d'opx secondaires sous forme de lentilles, est clairement non-reliée au processus de haute T car elle ne modifie pas les orientations préférentielles dominantes des minéraux des péridotites (Soustelle et al., 2010). Les opx aciculaires en poches (« opxII-1 » de Ishimaru et al. [2007]) ou formant une matrice de grains fins au joints des grains d'olivine (« opxII-2 » de Ishimaru et al. [2007]), ainsi que certaines veinules d'opx (**Figure 1**), sont interprétés comme résultant de la percolation réactive de fluides riches en H₂O sous contraintes isotropes, c'est-à-dire dans la lithosphère (Soustelle et al., 2010). Ceci indique que ce type d'enrichissement en opx est tardif, fortement lié à la présence de fluides et donc ne caractérise pas l'ensemble du manteau sous-arc, contrairement à ce qui a été avancé par Arai et al. (2003) et Ishimaru et al. (2007) pour les opx aciculaires (« opxII-1 »).

Pour résumer, le changement dans le système de percolation depuis un flux pervasif vers la fracturation (ex. formation de certaines veinules) suggère un refroidissement lent, comme cela a été indiqué par Ionov (2010). Les péridotites de la collection échantillonnée par le Prof. Dmitri A. Ionov se sont donc (1) formées dans l'asthénosphère où elles ont enregistré une déformation pervasive, suivie par (2) leur accrétion dans la lithosphère, probablement due au refroidissement du manteau sous-arc. La percolation de fluides riches en Si s'est déroulée lors des deux étapes citées ci-dessus, mais n'a pas modifié les orientations cristallographiques dues à la déformation asthénosphérique à haute T, notamment celles des olivines.

II.4.4. Apports de cette étude sur la pétrogénèse des xénolithes d'Avachinsky: les isotopes radiogéniques et la fO_2

Nous traitons ici succinctement des données en isotopes radiogéniques et en fO_2 obtenues lors de la présente étude (cf. *Sections 1.2.3.a. & 1.2.3.e.*).

Les isotopes radiogéniques dans les gangues d'amphibole et les amphiboles des laves indiquent une signature typique des MORB avec des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,703352-0,703369) et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (0,513113-0,513119) (**Figure 12a**). Il en est de même pour les xénolithes avec une majorité des harzburgites à spinelle homogènes, ayant des rapports similaires en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,703367-0,703419) et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (0,513051-0,513093) (**Figure 12a**). Certains échantillons de harzburgite à spinelle homogènes Av1, Av3, Av9 et Av16 présentent des

rappports plus élevés $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,703626-0,704141) associés à des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ plus faibles (0,512913-0,513067), se situant ainsi dans le champ des OIB (**Figure 12a**).

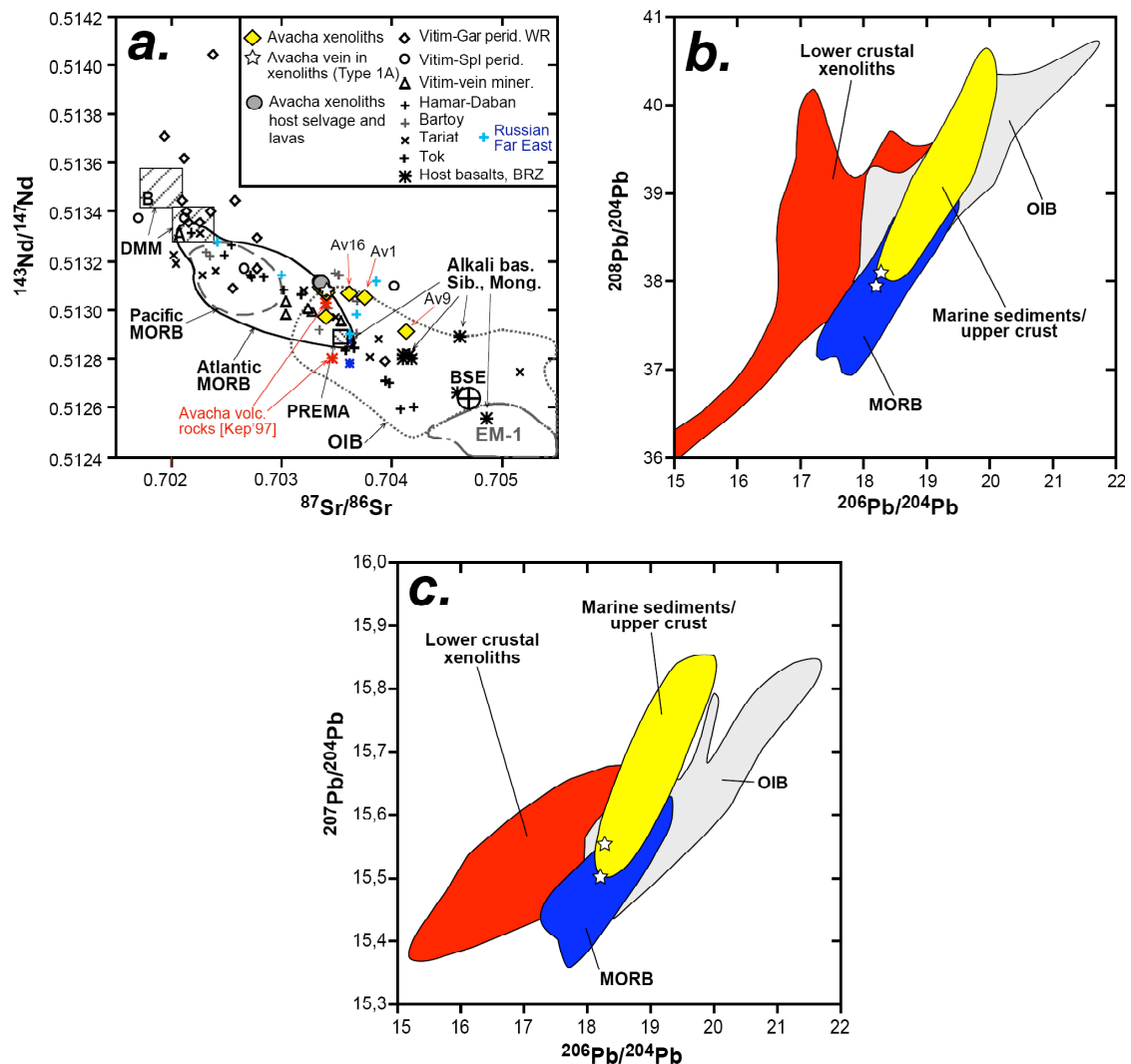


Figure 12. Compositions isotopiques Sr-Nd-Pb des xénolithes d'Avachinsky, des veines séparées (veine pyroxénitique Type 1A, cf. Section IV.2.1.), gangues d'amphibole et amphibole de lave établies lors de cette étude. **a.** Compositions isotopiques Sr-Nd. Les données de la littérature sur d'autres xénolithes et présentées en **a.** ont été obtenues sur les cpx des péridotites à spinelle des régions de Bartoy et Hamar-Daban près du lac Baikal (Ionov et al., 1992; 1995), de la région de Tariat en Mongolie centrale (Stosch et al., 1986), des cpx (péridotite à spinelle, Vitim-Spl.), roches totales calculées (péridotites à grenat, Vitim-Gar.) et veines (Vitim-vein) de la région de Vitim en Sibérie (Ionov et al., 2005) et de la région de Tok en Sibérie (Ionov et al., 2006). Les données isotopiques terre totale silicatée (BSE), le manteau (PREMA) et le manteau appauvri (DMM A et B) proviennent de Zindler & Hart (1986). Les champs des basaltes de ride médio-océanique (MORB), d'îles océaniques (OIB) et du manteau enrichi (EM-1) sont tirés de Hofmann (1997). **b-c.** Compositions isotopiques du Pb dans les veines pyroxénitiques (Type 1A, cf. Section IV.2.1.). Les données isotopiques du Pb

correspondant aux MORB, OIB, aux xénolithes de croûte inférieure (*Lower crustal xenoliths*) et aux sédiments marins (*Marine sediment/upper crust*) sont tirées de White (2009) et des références utilisées par cet auteur.

Les veines pyroxénitiques (Type 1A, cf. *Section IV.2.1.*) montrent des valeurs similaires à celles de leurs xénolithes hôtes, en termes d'isotopes du Sr et du Nd (**Figure 12a**) et des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (18,2033-18,2817), $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (37,9431-38,0979) et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (15,5016-15,5539) les plaçant à la limite entre MORB et les sédiments marins représentatifs de la croûte continentale (**Figure 12b & c**).

Nos données sur les gangues d'amphibole, les amphiboles des laves porteuses et la plupart des xénolithes sont en accord avec la plupart des apports de la littérature sur la source des magmas dans le Sud-Kamchatka, suggérant une source de type MORB (ex. Bindeman et al., 2004; Churikova et al., 2001). Les données sur les xénolithes présentant une composition isotopique Sr-Nd type OIB demandent à être confirmées voire corrigées. En effet, (1) les erreurs associées sur les basses valeurs de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sont importantes (de l'ordre de 0,00002 [2σ]), possiblement associées à de très faibles concentrations de Nd dans ces xénolithes et (2) les rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ sont forts pour les plus basses valeurs de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, suggérant de possibles interférences avec le Sm lors des mesures. Les données en Pb sur les veines pyroxénitiques Type 1A (cf. *Section IV.2.1.*), quant à elles, suggèrent le possible apport d'un agent métasomatique contenant un composé sédimentaire dont l'origine serait associée à la plaque plongeante (**Figure 12b & c**). Cependant ceci n'est pas vu dans les isotopes Sr-Nd (**Figure 12a**) et la quantité des données n'est pas suffisante pour supporter amplement cette hypothèse pétrogénétique.

Le résultat le plus important de notre étude couplant la spectrométrie Mössbauer et la microsonde électronique pour l'étude de la $f\text{O}_2$, est la confirmation des fortes zonations des spinelles chromifères des xénolithes d'Avachinsky en termes de rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$. Ce particularisme a été initialement observé par Ionov (2010) par calcul stoechiométrique avec des valeurs de $f\text{O}_2$ calculées, supérieures de 1-1,5 unités en \log_{FMQ} dans les bordures des spinelles par rapport à leurs cœurs. Par l'intermédiaire de la méthode de Wood & Virgo (1989) à la microsonde électronique utilisant des standards de spinelles mantelliques secondaires caractérisés au Mössbauer (cf. *Section I.2.3.a.*), les mesures que nous avons effectuées ont permis d'augmenter fortement la précision et la justesse des mesures du Fe^{3+} dans les spinelles des xénolithes mantelliques d'Avachinsky. Ceci a été possible grâce à la

relation linéaire entre le rapport $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Cr})_{\text{At}}$ dans les standards secondaires et la différence entre le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ au Mössbauer et celui mesuré par calcul stoechiométrique à partir des données de microsonde électronique (Wood & Virgo, 1989). Cette relation est illustrée en **Figure 13a & b**, qui présentent des cartographies chimiques en Fe et Cr d'un spinelle, réalisées à la microsonde électronique tandis que la **Figure 13c** montre un profil $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ (rapport re-calculé par la méthode Wood & Virgo, 1989) cœur-bord dans un spinelle.

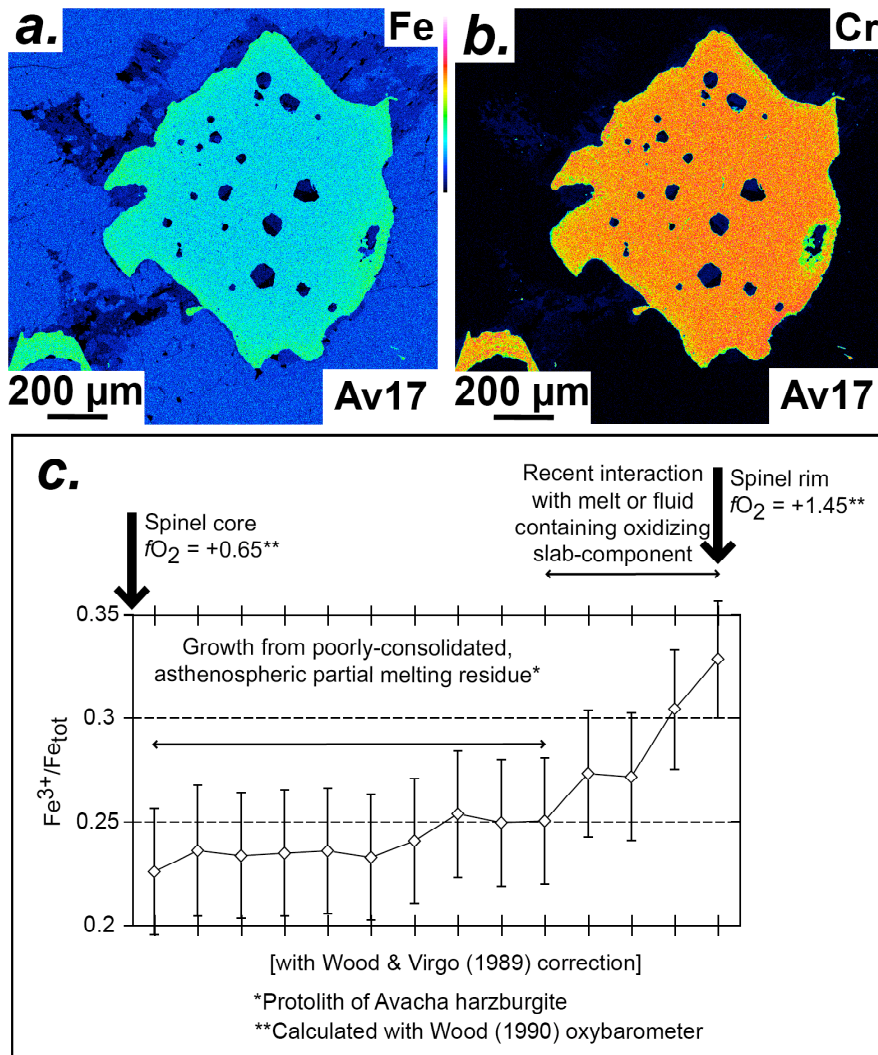


Figure 13. Variations de la $f\text{O}_2$ dans les xénolithes d'Avachinsky, établies lors de cette étude. **a-b.** Cartographies élémentaires en Fe (**a.**) et en Cr (**b.**) réalisées à la microsonde électronique d'une spinelle zonée dans les xénolithes de harzburgite à spinelle d'Avachinsky. **c.** Profil cœur-bord $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ dans une spinelle dans une xénolithe de harzburgite à spinelle d'Avachinsky, après re-calcul par la méthode de Wood & Virgo (1989).

L'interprétation la plus probable pour ces fortes variations est que la $f\text{O}_2$ (calculée avec

l'oxybaromètre de Wood [1990]) enregistrée par le cœur des spinelles soit intrinsèque au processus de fusion partielle dans l'asthénosphère ayant conduit à la formation du protolithe des péridotites d'Avachinsky et de leurs caractéristiques (voir Ionov [2010] et *Section II.4.3.*). Par ailleurs, les fortes fO_2 en bordure (**Figure 13c**) peuvent être attribuées à la percolation dans la lithosphère soit de fluides oxydants (peut être directement issus de la plaque plongeante), soit, et plus vraisemblablement, de magmas d'arc et fluides associés, produits après l'incorporation des péridotites d'Avachinsky dans la lithosphère. En effet, les résultats sur les veines (cf. *Sections III.2.2. & IV.2.1.*) indiquent de fortes fO_2 associées à la percolation des magmas dans la lithosphère. Cette interprétation sera donc celle que nous retiendrons pour l'origine des fortes variations de fO_2 dans les xénolithes d'Avachinsky.

Chapitre III. Caractérisation des magmas dans le manteau sous-arc à l'aplomb d'un arc mature

III.1. Problématiques et apports scientifiques

III.1.1. Les inclusions magmatiques et plages de verre interstitielles dans la lithosphère mantellique

III.1.1.a. Problématique et contexte scientifique général

Les xénolithes mantelliques, en tant qu'échantillons représentatifs de la lithosphère, contiennent très fréquemment du verre silicaté formant des plages interstitielles (réparties aux joints de grains) ou encore sous la forme d'inclusions secondaires dans les minéraux (Draper, 1992; Neumann & Wulff-Pedersen, 1997; Schiano & Bourdon, 1999).

Les plages ou inclusions de verre silicaté dans les échantillons lithosphériques sont généralement riches en SiO₂, enrichies en Al₂O₃, K₂O et Na₂O et appauvries en FeO* et MgO en comparaison avec le magma encaissant (Ishimaru & Arai, 2009). Par ailleurs les liquides des inclusions sont fréquemment enrichis en Cl, CO₂ et LREE. Cependant, ces inclusions et plages de verre interstitielles peuvent être de compositions très diverses en contexte intra-plaque (îles océaniques et rifts intra-continentaux), comme cela a été montré par la revue de Coltorti et al. (2000) avec trois types majeurs: (1) carbonatée, (2) silicatée riche en Na et (3) silicatée riche en K. Les caractéristiques texturales et chimiques de ces inclusions et plages de verre interstitielles sont utiles pour comprendre l'activité magmatique mais également les modifications et l'évolution du manteau lithosphérique. Les enrichissements cryptiques en éléments fortement incompatibles dans les xénolithes hôtes sont en effet fréquemment attribués à la percolation des liquide piégés dans ces inclusions ou présents sous la forme de ces plages de verre interstitielles (ex. Neumann et al., 1995; Schiano & Clochiatti, 1994).

Une grande variété de processus a été évoquée dans la littérature pour expliquer l'origine de verres siliciques dans les xénolithes mantelliques (Andersen & Neumann, 2000). Le plus fréquemment, ils sont interprétés comme des produits (1) de fusion incongruente de l'opx ou de minéraux accessoires (ex. amphiboles) durant le transport des xénolithes vers la surface (ex. Yaxley & Kamenetsky, 1999), (2) de réaction entre les xénolithes et le magma encaissant

durant le transport vers la surface (ex. Klügel, 1998), (3) de réaction entre les péridotites et des magmas mafiques dans le manteau (ex. Neumann & Wulff-Pedersen, 1997), (4) de fusion partielle à l'équilibre sub-solidus en système ouvert ou fermé (ex. Schiano et al., 1998) et (5) de réaction entre les péridotites et des liquides siliceux « exotiques » en déséquilibre chimique (ex. Ionov et al., 1995). Dans le but d'obtenir une information fiable, les inclusions sont virtuellement plus utiles que les plages de verre interstitielles qui peuvent être sujettes au fractionnement ou à la réaction avec l'encaissant péridotitique à basse P (Schiano & Bourdon, 1999), tandis que les inclusions restent protégées par leur minéral hôte. Notamment, le large module élastique de ces dernières protège les inclusions de la décompression.

Il résulte de cette revue rapide de la littérature une constante, qui est le consensus établi dans la littérature sur la nature des inclusions mantelliques. Il est en effet admis que les inclusions mantelliques sont toutes ou presque de type « secondaire », c'est à dire en liaison avec la migration d'un liquide plus ou moins « exotique » dans un assemblage mantellique préalablement cristallisé (ou tout du moins consolidé), conduisant au piégeage lors de la fracturation ou la dissolution partielle de ce dernier dans la lithosphère. Le consensus est donc basé sur le fait que l'immense majorité des liquides lithosphériques ne sont pas en équilibre thermodynamique avec leurs minéraux hôtes lors de leur piégeage. Ceci est principalement lié à nos connaissances sur les modes de circulation des magmas magnésiens *versus* ceux des magmas siliciques (constituant la majorité des inclusions) dans la lithosphère (ex. Harte et al., 1993; Schiano et al., 2006). En conséquence, l'interprétation des inclusions lithosphériques diffère significativement de celle des inclusions dans les minéraux magmatiques. Ces dernières peuvent être « primaires » (c'est à dire formées en équilibre thermodynamique avec leurs minéraux hôtes) et donc fournir des informations sur les liquides parents des magmas hôtes (Schiano, 2003). Par contraste, les péridotites étant fréquemment interprétées comme étant des résidus de haut degré de fusion partielle (ex. Grégoire et al., 2000), les inclusions mantelliques sont donc perçues comme piégeant rarement le magma produit par le protolithe des péridotites hôtes lors de l'événement de haute T.

Notons cependant que des exceptions à la règle générale ci-dessus existent, puisque Schiano et al. (1998) ont rapporté des inclusions contenant 54 wt.% SiO₂ et jusqu'à 8 wt.% MgO, et pour lesquelles l'expérimentation a prouvé qu'elles étaient en équilibre à hautes T et P avec leurs olivines hôtes. Ces mêmes auteurs ont par ailleurs trouvé des inclusions basaltiques dans des cpx mantelliques. L'interprétation de certains liquides très siliceux comme étant des liquides de faible degré de fusion partielle d'un assemblage péridotitique (et donc en équilibre thermodynamique avec ce dernier) est, quant à lui, toujours sujet à une

importante controverse (ex. Draper & Green, 1997).

III.1.1.b. Les inclusions dans les xénolites du manteau sous-arc

La littérature comporte trop peu d'études pour permettre de généraliser la nature et l'origine du verre silicique présent dans des xénolithes de type « sub-arc ». Les données chimiques sur les inclusions ré-homogénéisées en contexte mantellique sub-arc sont encore plus rares et la majorité des données provient des inclusions dans les olivines (porphyroclastes et néoblastes) des xénolithes de Batan (ex. Schiano et al., 1995). Les auteurs de cette dernière étude ont trouvé des compositions à quartz et hypersthène normatifs avec de faibles teneurs en TiO_2 et de fortes teneurs en SiO_2 , (53,6-62,6 wt.%), Al_2O_3 (16,3-18,9 wt.%) et en éléments alcalins (3,2-5,1 wt.% Na_2O et 2,3-4,4 wt.% K_2O). Ces inclusions ont également de fortes teneurs en Cl (1620-7330 ppm) et S (140-2500 ppm) et de faibles totaux analytiques microsonde électronique, suggérant qu'elles sont relativement riches en H_2O . À partir de ses compositions, les inclusions ont été interprétées comme ayant été piégées à basse T (920°C) et leur origine a été reliée à de faibles degrés de fusion partielle de la croûte océanique subductante (Schiano et al., 1995). En se basant sur l'analyse des éléments majeurs et en trace, ainsi que sur la comparaison avec la lave porteuse des xénolithes, Schiano et al. (1995) ont proposé que les liquides piégés dans les inclusions soient génétiquement reliés aux laves de l'île de Batan, par l'intermédiaire de processus d'hybridation du manteau sous-arc. Notons par ailleurs que ces xénolithes de Batan ont été échantillonnés par des andésites basaltiques appartenant à la série des laves d'arc riches en K.

Par la suite, Eiler et al. (2007) ont ré-évalué l'origine des inclusions de Batan par le biais des isotopes de l'oxygène. Le $\delta^{18}\text{O}$ des inclusions de Batan suggère en effet que ces inclusions étaient en équilibre avec le manteau, approximativement à la température de leur liquidus, Eiler et al. (2007) ont ré-interprété ces inclusions comme provenant du piégeage de liquides de faible degré de fusion partielle d'une source péridotitique fluxée par un fluide aqueux dérivant de la plaque plongeante.

Il apparaît, à la lumière des différentes études sur les inclusions de Batan, que l'origine des liquides siliceux identifiés dans les xénolithes péridotitiques sub-arc n'est que peu ou pas contrainte. Cet exemple suggère également que, la majorité des inclusions et plages de verre interstitielles dans des échantillons lithosphériques présentant des enrichissements en LREE et Sr par rapport aux HREE et ce quel que soit le contexte géodynamique (cf. *Section III.1.1.a.*), le terme « adakite » est alors à utiliser avec parcimonie.

III.1.2. Apports des inclusions magmatiques dans les xénolithes d'Avachinsky

III.1.2.a. État des connaissances: Ishimaru & Arai, 2009

Préalablement à la présente étude, les xénolithes d'Avachinsky et les liquides figés qu'ils peuvent contenir ont fait l'objet d'un travail visant à caractériser ces liquides du point de vue géochimique et pétrogénétique. Ishimaru & Arai ont publié en Janvier 2009 dans la revue *Lithos* (Vol. 107, Issues 1-2, pp. 93-106), un jeu de données pétrographiques et géochimiques sur certaines des inclusions également identifiées dans notre étude, toutefois sans aucune ré-homogénéisation de ces dernières, et surtout en se concentrant sur le verre interstitiel qui est très abondant dans les xénolithes de leur collection. Le but de l'étude de Ishimaru & Arai (2009) était de comparer les caractéristiques communes aux plages de verres interstitielles dans les péridotites des zones de subduction à celles des péridotites intraplaques (en contexte océanique ou continental) et de fait, la section finale de l'article est dévolue à cette comparaison.

L'analyse pétrographique de Ishimaru & Arai (2009) (cf. leur figure 2) montre clairement que ces auteurs ont localisé dans leurs échantillons: (1) ce que nous avons par la suite nommé inclusions « de basse température » (Low-Temperature [LT] inclusions, cf. *Sections III.1.4.a. & III.2.1.*), contenant des amphiboles et possiblement des sulfures, (2) les poches de liquide (Melt Pockets [MP], cf. *Sections III.1.4.a. & III.2.1.*), contenant soit des olivines ou des pyroxènes et (3) les inclusions « de température intermédiaire » (Intermediate Temperature [IT], cf. *Sections III.1.4.a. & III.2.1.*), contenant principalement des pyroxènes et plus rarement des amphiboles. Toutefois leurs interprétations sur l'origine et l'évolution de ces liquides diffèrent très sensiblement des nôtres. Notons qu'ils ont également discuté des données provenant de plages de verre interstitielles dans des veines d'opx. Le paragraphe qui suit résume brièvement les observations et conclusions majeures de Ishimaru & Arai (2009).

Aucune conclusion précise et spécifique sur la composition initiale en éléments majeurs des plages de verre interstitielles et inclusions n'a été fournie par Ishimaru & Arai (2009) dans leur article. Les auteurs ont toutefois estimé que le liquide initial devait être « riche en SiO₂, Al₂O₃ et CaO ». En revanche, sur la seule base de fortes similitudes en termes de formes de spectre (et non d'abondances) d'éléments en trace avec les laves hôtes, Ishimaru & Arai (2009) ont conclu que le liquide source des plages de verre interstitielles et inclusions des xénolithes d'Avachinsky provenaient tous d'un processus identique de fusion partielle dans le

coin mantellique.

III.1.2.b. Une ré-évaluation importante des études précédentes et une découverte majeure

Avant de discuter les divergences d'interprétation sur l'origine, l'évolution et la signification des plages de verre interstitielles et inclusions dans les xénolithes d'Avachinsky, faisons un point sur les données géochimiques présentées par Ishimaru & Arai (2009).

On peut observer une large dispersion des données en éléments majeurs dans les inclusions mesurées par Ishimaru & Arai (2009) (cf. leur figure 3). Ceci est probablement dû à la combinaison de trois effets distincts: (1) les auteurs n'ont pas ré-homogénéisé leurs inclusions, (2) les auteurs ont comparé des verres dont le total en pourcentage de poids d'oxydes est très variable (85 à 100%) sans les re-calculer sur une base anhydre et (3) les auteurs ont placé sous la même dénomination et illustré avec les mêmes symboles des inclusions de différentes origines et contenant des minéraux fils très différents (ex. pyroxènes vs. amphiboles). Il apparaît donc sans surprise que seules les poches de liquide (MP dans notre étude), ou encore « verre interstitiel » selon Ishimaru & Arai (2009), présentent les mêmes caractéristiques géochimiques dans notre étude et la leur. En effet, ces plages de verre sont impossibles à ré-homogénéiser et sont les plus pauvres en éléments volatils (càd avec les totaux analytiques en éléments majeurs les plus proches de 100%, cf. *Section III.2.1.*).

Un autre problème émerge, à notre sens, de l'étude de Ishimaru & Arai (2009) du point de vue analytique, concernant cette fois la mesure des éléments trace par LA-ICPMS dans leurs inclusions non homogènes. L'incertitude est peut-être très importante sur la composition d'inclusions établies à la base de l'ablation d'une mixture de verre résiduel et de minéraux fils. Cela introduit en effet des inconnus comme les proportions et compositions de chaque phase ablatées lors de l'anayse, et ceci tout particulièrement à la lumière de la diversité des types d'inclusions vitreuses dans les xénolithes d'Avachinsky. Toutefois, la validité de ces analyses est impossible à tester pour nous.

Concernant les interprétations, plusieurs détails de Ishimaru & Arai (2009) sont remis en cause *de facto* par les données de notre étude. L'analyse systématique du verre dans des inclusions non-homogènes a pour conséquence de donner, entre autres, des valeurs extrêmes (ex. 72% wt.% SiO₂) qui sont interprétées comme représentatives de la nature des liquides en contexte sub-arc par Ishimaru & Arai (2009). Nous avons trouvé des valeurs similaires mais

exclusivement dans des inclusions à pyroxènes presque entièrement cristallisées (cf. *Section III.2.1.*). Ce type de données a donc plus de chance de refléter des modifications post-piégeage dans le cas des inclusions ou, dans le cas du réseau vitreux interstitiel, un processus de fractionnement lors de l'équilibration des xénolithes hôtes à plus basse T dans le manteau sous-arc superficiel. Nos résultats sur les inclusions ré-homogénéisées montrent que les liquides les plus siliceux (LT inclusions, *Section III.2.1.*) ne dépassent pas 63 wt.% SiO₂ et forment un groupe restreint et homogène en termes de composition. Plusieurs autres aspects de la composition des inclusions en éléments majeurs publié par Ishimaru & Arai (2009) peuvent être également remis en cause (cf. *Section III.2.1.*).

En termes de concepts scientifiques, la principale conséquence de la dispersion générale des données en éléments majeurs d'Ishimaru & Arai (2009) est la quasi-impossibilité de différencier les différents types d'inclusions vitreuses entre eux. La base de notre travail et de nos interprétations est justement la distinction entre différents types d'inclusions dont les compositions définissent des champs restreints et nettement distincts (cf. *Section III.2.1.*), pouvant alors refléter différents processus enregistrés dans le manteau sous-arc.

L'autre différence notable entre notre étude et celle d'Ishimaru & Arai (2009) est sans conteste, la découverte des inclusions dites « de haute température » (High Temperature [HT] inclusions, cf. *Section III.2.1.*) et de leurs caractéristiques géochimiques uniques dans le contexte de la lithosphère, une fois ré-homogénéisées. Ces inclusions ont des compositions en éléments majeurs proches de celles d'un basalte d'arc, ce qui est inédit dans le manteau lithosphérique. En effet, ceci implique que les liquides ont été piégés lors d'un processus généralisé de haut degré de fusion partielle du manteau sous-arc asthénosphérique. L'hypothèse la plus adéquate, à la vue de l'étude des xénolithes hôtes (cf. *Section II.3.2.*), est que cet épisode de fusion partielle est la cause des caractéristiques géochimiques du protolithe (résidu de fusion asthénosphérique alors non consolidé) des harzburgites à spinelles d'Avachinsky. Partant du postulat que les échantillons lithosphériques (xénolithes) sont définis (en termes de conditions physiques et de composition) par les dernières conditions ce type d'inclusions sont donc les premières inclusions « primaires » découvertes dans le manteau lithosphérique. Cette découverte va donc à l'encontre des concepts décrits dans la littérature sur les inclusions magmatiques dans la lithosphère (cf. *Section III.1.1.a.*), et est discutée à la lumière des teneurs en éléments volatils en *Section VI.2.2.*

III.1.3. Les pyroxénites et veines pyroxénitiques dans le manteau lithosphérique

III.1.3.a. Problématique et contexte scientifique général

Classiquement, les péridotites sont considérées comme des produits de fusion partielle, potentiellement modifiés de façon synchrone ou par la suite par des agents métasomatiques (ex. Grégoire et al., 2000). Par opposition, les pyroxénites se trouvent fréquemment sous la forme de couches, poches, lentilles ou veines au sein des péridotites mantelliques ou encore sous la forme d'échantillons homogènes et leur origine est plus souvent reliée à l'accumulation ou la circulation de liquides (ex. Berly et al., 2006). L'origine des pyroxénites mantelliques, pouvant représenter jusqu'à ~5% de la lithosphère, est le sujet d'un important débat scientifique (ex. Hirschmann & Stolper, 1996; Bodinier & Godard, 2003). La nature et l'évolution de pyroxénites mantelliques a été étudiée dans différents contextes géodynamiques comme les rides médio-océaniques (ex. Dantas et al., 2007), les îles océaniques (ex. Grégoire et al., 1998, 2001), les massifs ophiolitiques (ex. Garrido et al., 2007; Tamura & Arai, 2006; Varfalvy et al., 1996).

Trois processus majeurs sont proposés dans la littérature pour expliquer l'origine des pyroxénites. Les pyroxénites sont notamment interprétées comme (1) des fragments délamérés de croûte océanique recyclée, (2) des cumulats issus de la ségrégation de cristaux depuis des magmas percolants (cf. *Sections III.2.2. & IV.2.1.*) et mis en place au sein du manteau lithosphérique ou à l'interface manteau-croûte (Moho) et (3) des produits de réaction entre des liquides ou fluides et des péridotites mantelliques. Le modèle du recyclage est basé sur les différences isotopiques entre certaines pyroxénites et leurs péridotites hôtes (ex. Allègre & Turcotte, 1986; Blichert-Toft et al., 1999; Pearson et al., 1993; Polvé & Allègre, 1980). Les deux autres modèles ont été proposés par de nombreuses études pour les pyroxénites et xénolithes hôtes orogéniques, ophiolitiques, abyssales (ex. Dantas et al., 2007; Grégoire et al., 1998, 2001; Garrido et al., 2007; Kelemen et al., 1992; McInnes et al., 2001; Smith & Riter, 1997).

III.1.3.b. L'origine des pyroxénites dans le manteau sous-arc

Les pyroxénites dans les xénolithes mantelliques ou sections ophiolitiques sub-arc apparaissent la plupart du temps sous la forme de veines ou de dikes. Cependant, dans certains cas, elles peuvent également former des couches (bandes) en alternance avec

différents types de lithologies mantelliques (harzburgite et dunite, ex. Tamura & Arai, 2008). Tous types de pyroxénites (webstérite, werlité, clinopyroxénite...) ont été identifiés dans le manteau sous-arc, la plupart contenant de l'amphibole en minéral accessoire (ex. Halama et al., 2009). Des lithologies plus complexes (pyroxénites à plagioclase et/ou magnétite, ex. Kepezhinskas et al., 1996) peuvent être observées localement dans les xénolithes sub-arc. Comme cela va être détaillé ci-dessous, l'origine de la majorité des pyroxénites sub-arc a été attribuée à la cristallisation de liquides magmatiques ou la réaction de fluides et/ou liquides avec le manteau lithosphérique. De ce fait, les particularismes des pyroxénites sub-arc en termes de pétrographie et de composition et d'une localité à l'autre, sont généralement reliés à ceux de leurs liquides parents (ex. Kepezhinskas et al., 1995).

Beaucoup des publications récentes sur les pyroxénites, que ce soit dans les xénolithes ou les sections ophiolitiques, se sont concentrées sur les caractéristiques des pyroxénites en « roche totale » (Berly et al., 2006; Santos et al., 2002; Varfalvy et al., 1997). Cependant, ces données peuvent refléter la superposition de processus complexes (ex. re-cristallisation sub-solidus dans les conditions du manteau lithosphérique, cf. *Section III.2.2.*) et il est préférable de considérer les éléments en trace dans les minéraux individuels. Il est important dans ce cas d'éviter les lithologies à grenat qui peuvent fortement modifier les compositions des éléments en trace dans les minéraux co-existants (ex. REE dans les cpx co-existants). C'est pour ces raisons que dans la présente section, nous ne considérons que les compositions en trace de minéraux individuels dans des pyroxénites sans grenat.

En règle générale, les orthopyroxénites tendent à avoir des teneurs en éléments en trace plus faibles que celles des clinopyroxénites et des webstérites et sont également interprétées comme se formant à plus forte profondeur (Varfalvy et al., 1997). Les pyroxénites sub-arc partagent certaines caractéristiques comme les fortes concentrations en éléments lithophile (LILE), Sr, U et Pb, les faibles concentrations en HFSE et les spectres plats en MREE-HREE. De ce fait, beaucoup d'auteurs ont lié la formation des pyroxénites sub-arc avec la percolation de magmas primaires d'arc et particulièrement aux boninites (Belousov et al., 2009; Garrido et al., 2007, Tamura & Arai, 2006, Tribuzio et al., 2008, Varfalvy et al., 1997). Cependant, la formation par réaction entre la lithosphère sub-arc et des fluides issus de la plaque plongeante a également été évoquée pour des pyroxénites présentant les mêmes particularismes concernant les éléments en trace (Berly et al., 2006, McInnes et al., 2001).

Contrastant avec les liquides, certaines pyroxénites ont été associées à la percolation de liquides de fusion partielle de la plaque plongeante (Ishimaru et al., 2007; Kepezhinskas et al., 1995), et sont identifiables grâce à leurs caractéristiques uniques tels des cpx avec de forts

rappports Sr/Y et Sr/HREE (Kepezinskas et al., 1995). De même, certaines pyroxénites sub-arc ont été interprétées comme étant le produit de réactions entre des liquides gabbroïques et le manteau environnant (Yaxley & Sobolev, 2007) et cela a été démontré notamment dans les massifs orogéniques tels Beni Bousera et Ronda (ex. Downes, 2007). Les minéraux de ces dernières pyroxénites comportent le plus souvent des anomalies positives distinctives en Eu.

La majorité des liquides cités ci-dessus, y compris les liquides primaires, sont souvent qualifiés d' « exotiques », c'ad sans lien pétrogénétique avec les formations mantelliques au travers desquels ils percolent pour former les pyroxénites. Cependant, de rares études ont déduit une formation *in situ* pour les pyroxénites, impliquant que le manteau environnant constituait la source de fusion de leurs liquides parents (ex. Tamura & Arai, 2008).

III.1.4. Apports des veines webstéritiques dans les xénolithes d'Avachinsky

III.1.4.a. État des connaissances: Halama et al., 2009; Ishimaru & Arai, 2011

Halama, Savov, Rudnick & McDonough ont publié en Janvier 2009 dans la revue *Contributions to Mineralogy and Petrology* (Vol. 158, 2, pp. 197-222), une étude portant sur la géochimie du Li à la base de l'étude de deux échantillons de harzburgites à spinelles d'Avachinsky, recoupées par des veines webstéritiques. Les conclusions majeures de cette étude portent sur le comportement du point de vue élémentaire et isotopique et le recyclage du Li dans les zones de subduction. Cependant l'observation pétrographique, les éléments majeurs et traces ainsi que la modélisation géochimique ont permis à Halama et al. (2009) de tirer certaines conclusions que nous allons discuter en amont ici.

Les veines décrites par Halama et al. (2009) sont webstéritiques en termes de composition modale, ne contiennent pas d'olivine ni de grenat mais des amphiboles accessoires type magnésio-hornblende. Les données en éléments majeurs de Halama et al. (2009), tant en ponctuel sur minéraux que sur veine totale, révèlent globalement que le liquide initial percolant devait être très magnésien (Mg# dans les pyroxènes ~0,94) et appauvri en éléments incompatibles (Ti, Al, Na, K...). Les éléments en trace sur cpx et amphibole quant à eux, suggèrent que le magma cristallisant les webstérites devait être très peu concentré en éléments en trace incompatibles, par exemple être appauvri en LREE par rapport aux MREE et HREE, mais révèle un enrichissement sélectif en éléments lithophiles (LILE, U, Pb, Sr) par

rapport à d'autres éléments en trace ayant une incompatibilité similaire.

Sur la base des caractéristiques d'un liquide théorique, calculé à partir des cpx des veines et de coefficients de partage de la littérature, Halama et al. (2009) ont considéré leur veines comme provenant de la cristallisation d'un liquide sommairement nommé « boninite ». Halama et al. (2009) ont clairement stipulé que la composition en élément en trace calculée de ce liquide ne devait pas avoir été affectée par une ré-equilibration sub-solidus de l'assemblage des veines. Par ailleurs, notons que ces auteurs ont utilisé des coefficients de partage de Green et al. (2000), issus d'expérimentations de cristallisation, certes à HP et saturée en H₂O, mais où le grenat a cristallisé. Enfin, il est important de stipuler que Halama et al. (2009) eux-mêmes ont prouvé que tous les minéraux des veines webstéritiques qu'ils ont étudié étaient en équilibre élémentaire et isotopique avec les harzburgites encaissantes, ceci en considérant uniquement Li et ses isotopes.

La modélisation a permis à Halama et al. (2009) d'attribuer les enrichissements en éléments mobiles dans les veines webstéritiques au métasomatisme de la source de fusion du liquide parental par un fluide dérivant de la plaque Pacifique subductante à 700-800°C. Ce fluide aurait été séparé de la partie océanique crustale de la plaque plongeante selon un partage fluide-éclogite proche de celui expérimenté dans les mêmes conditions par Kessel et al. (2005). Notons que cet agent métasomatique envisagé par Halama et al. (2009) est en parfait accord avec notamment les prédictions des modélisations thermiques et thermodynamiques du manteau sous-arc sous le Sud-Kamchatka (Manea et al., 2005; cf. *Section II.1.5.*).

Ishimaru & Arai ont publié en Août 2010 dans la revue *Contributions to Mineralogy and Petrology* (Vol. 158, 2, pp. 197-222), une étude portant sur une collection de xénolithes dont des webstérites à olivine (soit sous la forme de veines dans des harzburgites, soit sous la forme de xénolithes entiers), des clinopyroxénites et des dunites à opx. Une des caractéristiques mises en avant par les auteurs sont les très forts Mg# (0.97-0.99) vus dans certains pyroxènes de ces lithologies. Ceci, avec les textures et les forts rapports LREE/HREE dans les cpx ont suggéré aux auteurs que toutes les pyroxénites provenaient directement de la réaction entre l'encaissant dunitique et un fluide riche en Ca, Mg et Si. La séquence devait alors, selon Ishimaru & Arai (2010), aller des clinopyroxénites aux webstérites à olivine par l'action combinée de (1) différents degrés d'interaction avec les dunites et (2) la cristallisation fractionnée. Enfin, pour expliquer la composition très inhabituelle de tels fluides, Ishimaru & Arai (2010) ont suggéré qu'ils eussent été produits par leur passage dans une zone réduite et

serpentinisée se situant juste au-dessus de la plaque plongeante. Ces fluides seraient ensuite remontés dans des chenaux de péridotites à grains fins jusque vers le manteau sous-arc superficiel et pourraient être incorporés dans le magmatisme en fonction de la position de l'asthénosphère selon Ishimaru & Arai (2010).

III.1.4.b. Une ré-évaluation des études précédentes et de nouvelles pistes concernant la pétrogénèse des boninites riches en Ca

Avant de discuter les interprétations, il est une nouvelle fois important de mettre la lumière sur les données géochimiques des études précédentes. Les analyses en éléments majeurs par spectrométrie de fluorescence X (XRF) sur veine totale fournies par Halama et al. (2009) n'indiquent que peu de chose sur la nature du liquide parent car elles sont entièrement contrôlées par les proportions minéralogiques, elles-mêmes induites par l'accumulation sélective de certains minéraux lors de la migration des magmas dans le manteau sous-arc. En l'occurrence, c'est l'accumulation soit de d'opx, soit du cpx qui contrôle les compositions des veines totales dans les xénolithes d'Avachinsky (ex. les abondances de Zr et Hf des veines totales de Halama et al. [2009]). Par ailleurs l'examen détaillé des analyses en éléments majeurs et en trace *in situ* rapportées par Halama et al. (2009) montre qu'il n'y a pas d'équilibre apparent, notamment entre les amphiboles et les pyroxènes des veines (cf. leur Fig. 4).

Nous avons trouvé les mêmes veines que Halama et al. (2009) dans nos échantillons, cependant avec une gamme de composition en éléments en trace incompatibles bien plus large (ex. HREE). Nous les avons nommés veines Type 3 et avons remarqué que les abondances en éléments en trace sont essentiellement contrôlées par partage à l'équilibre entre opx et cpx. En conséquence, le premier apport de notre travail est de remettre en cause la signature du liquide calculé par Halama et al. (2009) à partir des cpx, notamment les anomalies positives en Zr-Hf ainsi que les spectres de REE en U. Les anomalies en Zr-Hf ainsi que les forts rapports LREE/MREE résultent selon nous de l'équilibration cpx-opx dans les veines, tandis que les forts rapports HREE/MREE sont induits par l'emploi fait par Halama et al. (2009) de coefficients de partage tamponnés par le grenat dans les expériences de Green et al. (2000) (cf. Section III.2.2.). Prenant en compte ces résultats, nous remettons en cause l'utilisation du terme « boninite » par Halama et al. (2009) car (1) elle est basée sur des critères qui sont propres au type spécifique de magmas que sont les boninites pauvres en Ca

(anomalies en Zr-Hf et spectres de REE en forme de U, cf. *Section IV.2.2.*) et (2) faussée par la ré-équilibration sub-solidus de l'assemblage des veines et l'utilisation de coefficients de partage non-adaptés.

Une des caractéristiques majeures des boninites *lato sensu* tient en la nature particulièrement réfractaire de leur présumée source de fusion mantellique (cf. *Sections III.2.2., IV.1.2.b. & IV.2.2.*). Un aspect important pour tester les hypothèses de Halama et al. (2009) est donc de modéliser d'un point de vue thermodynamique dans les conditions du manteau supérieur l'évolution de ce type de liquide et de le comparer aux webstérites des xénolithes d'Avachinsky. Le deuxième apport de cette partie de notre étude des veines webstéritiques sous Avachinsky est cette modélisation permettant l'identification d'un liquide primaire et son fractionnement chromatographique au moment même de l'intrusion. Ceci a été rendu possible grâce à l'identification d'un deuxième type de veines (Type 4) au sein desquelles les formes générales des spectres en éléments en trace sont fortement similaires d'un type de minéral à l'autre (opx, cpx et amphibole). Le liquide initial identifié correspond à celui d'une boninite riche en Ca. Le processus chromatographique permet d'expliquer la gamme d'enrichissement observée dans les minéraux des veines Type 4 ainsi que le léger accroissement du rapport LREE/MREE simultané. Ceci est mis en relation avec l'équilibration conjointe d'un minéral donné avec les phases co-cristallisantes ainsi qu'avec le liquide, fractionnant ainsi que le liquide résiduel produit à une phase de refroidissement donnée lors de la percolation. Il apparaît donc très difficile de modéliser la composition d'un liquide parent (1) avec un seul jeu de coefficients de partage minéral-liquide et (2) à partir d'un seul type de minéral dans une veine (quand bien même se basant sur un assemblage à l'équilibre comme celui des veines Type 4), tel ce qui a été fait dans l'étude de Halama et al. (2009).

Le troisième apport de cette partie de notre étude concerne la pétrogénèse des boninites riches en Ca. Le débat scientifique actuel sur l'origine de ces magmas concerne les conditions PT et le contexte géodynamique de leur formation. Une revue détaillée des différents éléments nourrissant ce débat est fournie dans notre manuscrit (cf. *Section III.2.2.*), il n'en est donc pas fait plus état ici. Notons cependant les apports de notre travail. Tout d'abord la composition du liquide parent des boninites riches en Ca dont la teneur en MgO n'excède peut-être pas les 15-16 wt.%, la T de formation entre 1250 et 1300°C et surtout la possible genèse de ce type de magmas en contexte de subduction mature présentant un géotherme « froid » (cf. *Section I.1.5.*).

À la vue des résultats de notre étude, ceux de Ishimaru & Arai (2010) sont eux-mêmes discutés dans notre manuscrit. Ces auteurs qui semblent également avoir identifié les webstérites Type 4 à la lumière de leurs cpx et amphiboles aux faibles rapports LREE/MREE et aux anomalies négatives en Eu (cf. leur *Fig. 10*). En revanche, nous émettons des doutes sur la nature et surtout l'origine du liquide ou fluide parent. Ishimaru & Arai (2010) ont parlé d'un fluide directement issu de la plaque plongeante et riche en Ca-Mg-Si, ce qui constitue précisément les caractéristiques d'une boninite riche en Ca. Il est par ailleurs peu vraisemblable (1) qu'un fluide ne change pas de composition depuis la plaque plongeante jusqu'au manteau superficiel et (2) que ce fluide, quand bien même riche en Si, transforme complètement la minéralogie du manteau pour produire l'ensemble des lithologies observées par Ishimaru & Arai (2010). Ceci est notamment étayé par des résultats expérimentaux récents d'équilibration fluide-manteau à haute P (Dvir et al., 2011).

En revanche, il est fort probable, comme ce qui est suggéré par Ishimaru & Arai (2010) mais pour le cas d'un fluide, que les boninites réagissent avec le manteau encaissant lors de leur remontée tout en fractionnant, et cela lors d'un processus très similaire à celui décrit en *Sections IV.2.1. & IV.2.2.* C'est également suggéré par nos échantillons et les relations texturales entre les veines webstéritiques et le manteau encaissant (cf. *Section III.2.2., Fig. 2*). Il existe également des clinopyroxénites à olivine et des hornblendites dans la collection du Prof. Dmitri A. Ionov (cf. *Section I.4.1.*). Les résultats préliminaires (données non présentées ici) obtenus sur ces échantillons montrent que les (1) olivines dans les clinopyroxénites sont magmatiques et que (2) les compositions en éléments majeurs et en trace suggèrent une même famille de magmas pour les webstérites Type 4, les clinopyroxénites et les hornblendites. Les modèles effectués (cf. *Section III.2.2.*) montrent que l'on peut obtenir cette famille de lithologies par fractionnement et réaction avec les olivines mantelliques d'une boninite riche en Ca depuis la source de fusion vers une zone sub-Moho. Ce modèle est similaire à celui effectué pour les éléments majeurs dans notre manuscrit (cf. *Section III.2.2.*) et fonctionne également pour les éléments en trace (données non-présentées ici). En vue d'une publication sur ce sujet, une des pistes à suivre serait de coupler ces modèles aux expériences et données en éléments majeurs et en trace acquises en Mars-Avril 2011 sur les inclusions vitreuses dans les spinelles jouxtant les veines webstéritiques d'Avachinsky et les xénolithes de clinopyroxénites et d'hornblendites de la collection du Prof. Dmitri A. Ionov (données non présentées ici, cf. *Sections I.2.2.a. & I.4.1.*).

III.2. Résultats

III.2.1. Les inclusions magmatiques dans les xénolithes d'Avachinsky

Melt evolution in sub-arc mantle: Evidence from heating experiments on melt inclusions in peridotite xenoliths from the andesitic Avacha volcano (Kamchatka, Russia)

IONOV D.A., BÉNARD A., ¹PLECHOV P.YU.

¹Moscow State University, Department of Geology, 119899 Moscow, Russia

(Contributions to Mineralogy and Petrology, 2011, Vol. 162[6]: 1159-1174)

ABSTRACT

Spinel-hosted, glass-bearing inclusions in harzburgite xenoliths from Avacha were homogenized and analyzed for major and trace elements. They are grouped based on homogenization temperatures and daughter minerals into high-T (1200°C; opx+cpx), low-T (900°C; amph) and much larger “melt pockets” (ol+opx). Unlike previous work on interstitial glass and unheated inclusions in xenoliths from Kamchatka, the glass compositions in this study are not affected by low-pressure melt fractionation during transport and cooling or by interaction with host magma. Primary melt compositions determined for each inclusion type differ in major and trace element compositions and were formed by different events, but all are silica-saturated, Ca-rich and K-poor, with enrichments in LREE, Sr, Cs, Rb and Ba and negative Nb anomalies and ultimately stem from fluids produced by dehydration or low-degree melting of slab materials. The HT inclusions sampled liquids produced by ancient high-degree, fluid-induced melting. The LT inclusions are related to percolation of low-T melts or hydrous fluids in the arc mantle lithosphere. Melt pockets formed by localized heating and fluid-assisted melting induced by rising magmas shortly before the entrapment of the xenoliths. Melt inclusions in Avacha xenoliths appear to be unique in preserving evidence of ancient arc mantle events including partial melting and

metasomatism compared to rare published data, which may rather refer to pre-eruption events.

INTRODUCTION

Large-scale upward migration of slab-derived melts and fluids takes place in the mantle wedge above subducting oceanic lithosphere (Stern 2002). These melts and fluids are largely responsible for island arc magmatism, mantle metasomatism and, in a broader context, global recycling of volatiles and fluid-mobile elements (van Keken 2003). Some constraints on slab-derived components involved in melting and metasomatism in the mantle wedge can be obtained from studies of arc volcanic rocks (Nakamura et al. 1985) and relevant experimental data. The pristine slab signatures in magmas erupted on the surface, however, can be “blurred” by a number of factors, like crystallization and contamination in the crust, variable proportions of mantle and slab components during melting, mixing of different slab fluids in the melting zones.

Melt inclusions in magmatic phenocrysts are protected from many of those effects and have been previously studied to get insights into parental melts of arc magmas including those from Kamchatka (Churikova et al. 2007; Kamenetsky et al. 1997; Kamenetsky et al. 2002; Portnyagin et al. 2007; Schiano 2003; Schiano et al. 2004; Sobolev and Chaussidon 1996). An even more direct approach is to study glass-bearing inclusions in minerals of mantle xenoliths from modern arc environments, which trapped and preserved melts generated in, or migrating through, the wedge (Eiler et al. 2007; Schiano et al. 1995). A difficulty with this approach is that mantle xenoliths, in particular those containing appropriate melt inclusions, are very rare in arc magmas. Furthermore, because the xenoliths may re-equilibrate after partial melting or metasomatism (Soustelle et al. 2010), homogenization (heating and quenching) experiments are necessary to determine their liquidus temperatures (T), primary melt compositions and crystallization history.

Glass-bearing inclusions in mantle xenoliths from the andesitic Avacha volcano in Kamchatka, Russia were earlier reported by Ishimaru and Arai (2009), but those authors did not homogenize the inclusions and mainly reported and discussed data on evolved, silica-rich interstitial glasses, which formed shortly before or during the transport of the xenoliths to the surface. Here we report petrographic, major and trace element data on a large number of spinel-hosted melt inclusions from harzburgite xenoliths from Avacha including results of homogenization experiments. This paper provides first data on composition of homogenized melt inclusions hosted by residual, Cr-rich spinel from refractory sub-arc peridotites.

Our chief goal is to explore how the melt inclusion data can be used to better establish the origin of lithospheric mantle in subduction zones and trace its evolution and metasomatism. We identify two major inclusion types based on their daughter minerals and homogenization temperatures; both are silicic, hydrous and related to slab sources. The high-T, Mg-rich inclusions (which to the best of our knowledge have not been previously reported from arc mantle xenoliths) appear to have trapped liquids related to a melting event in the wedge that produced the refractory harzburgitic residues; the low-T inclusions trapped melts related to recent arc magmatism and metasomatism in the lithospheric mantle.

GEOLOGICAL CONTEXT AND SAMPLES

The Avacha strato-volcano is situated in the southern part of the Kamchatka peninsula ($53^{\circ}15'$ N, $158^{\circ} 51'$ E) and is part of the Eastern Volcanic Front (EVF, Fig. 1) (Konstantinovskaya 2001). Avacha is one of Kamchatka's most active volcanoes. Its Holocene eruptions produced ash-falls and pyroclastic flows mainly of basaltic and low-K andesite compositions (Braitseva et al. 1998) as well as rare high-Mg olivine basalts and picrite-like 'avachites' from flank eruptions (Portnyagin et al. 2005). Seismic data indicate a crustal thickness of ~ 37 km beneath Avacha (Levin et al. 2002); low P-wave velocities beneath the Moho were interpreted as indicative of the presence of melt (Gorbatov et al. 1999; Manea et al. 2005). The ~ 80 Ma Pacific plate is subducted beneath the southern Kamchatka arc at a rate of 7-9 cm/a dipping at 55° . Depth to slab is ~ 120 km, slab's thickness is ~ 70 km (Gorbatov et al. 1999).

The xenoliths in this study were collected in recent volcanic ash and lapilli deposits. Samples Av14 and Av17 are from a suite of 17 spinel harzburgites reported by (Ionov 2010) including petrography, major and trace element composition of bulk rocks and minerals. Other work on the same suite addressed mineral orientation, water contents and seismic properties (Soustelle and Tommasi 2010), Li and Fe isotopes (Ionov and Seitz 2008; Weyer and Ionov 2007) and noble gas compositions (Hopp and Ionov 2011). Xenoliths AP-7, AP-15 and Av33 are similar to those reported by Ionov (2010) in terms of microstructures, modal and major element compositions. The samples were selected for this study based on petrographic inspection, which revealed spinel grains with abundant, large glass-bearing inclusions. Such grains are absent or rare in other Avacha xenoliths in our collection. Spinel grains ranging in size from 0.25 to 1 mm were handpicked from crushed and sieved rocks.

EXPERIMENTS

Heating and quenching experiments were done at the Magmatic Petrology laboratory of the

Moscow State University (MSU), Russia. The furnace is mounted inside a firebrick. Its heater represents an alumina cylinder 20 mm in diameter and 50 mm long with 40 winds of 0.5 mm platinum wire. A fused quartz sample stage is placed in the middle of the furnace. The work space (thermo-camera) has a diameter of 18 mm, with a Pt-PtRh₁₀ thermocouple inserted 0.5 mm below the stage. Spinel grains are placed onto a rectangular platinum sample cell, each grain is covered with a graphite cap. This platinum cell is inserted into the furnace, which is heated to a desired temperature (T) in advance. The temperature is controlled by the voltage of the MasTech HY-3020E DC power supply. When a sample is placed into the camera, the T usually drops by 5-10 K and recovers in ≤ 2 min. Samples are quenched by extracting the platinum cell from the furnace (in ≤ 2 sec). The sample is estimated to cool by 400-600 K in the first second. The thermocouples are calibrated with melting T's of pure gold, bismuth, copper, silver and cadmium. Typical errors on experimental T's reported in this study are $\leq 0.5\%$. Horizontal T gradient inside the furnace is ≤ 3 K for the full working diameter at gold melting point.

Heating and quenching experiments were done separately for spinel with grain size of 250-500 μm and >500 μm . Heating steps were 100 °C from 500 to 800 °C, 20°C from 800 to 900 °C and 100 °C from 900 to 1400°C. Experiment duration was 20 min at <900 °C and 6 min at >900 °C.

ANALYTICAL METHODS

Back-scattered electron (BSE) and secondary electron (SE) images were obtained using a scanning electron microscope (SEM) at the MSU; phases were identified with energy-dispersive spectroscopy (EDS) on a JEOL JSM-6480LV with an X-ray INCA-Energy-350 Micro-analyzer. Major element analyses were done by wavelength-dispersive (WD) electron probe micro-analysis (EPMA) on a CAMECA SX100 instrument at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV, Clermont-Ferrand, France) with accelerating voltage of 15 kV and sample current of 15 nA for minerals and 8, 4 or 2 nA for glasses; defocused electron beam (20, 10 and 5 μm in diameter) was used to limit alkali loss in the glass. Counting times were 5-10 s for background and 10-20 s for peaks. Matrix effects were corrected using Phi (r) z Peak Sight[®] software from CAMECA[™]. Typical standard deviations (3σ) are 0.6-0.8% for Si and Ca, 0.4-0.5% for Na and Al, 0.2-0.3% for Fe, Cr and K and 0.1-0.2% for Ti, Mg and Mn.

Trace elements were measured by Laser-Ablation Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry (LA-ICPMS) at the LMV on an Agilent 7500 coupled with a UV (193 nm) Excimer Resonetics M-50E laser system in helium flux. Ablation was done at 1-5 Hz and ~ 12

J cm^{-2} and beam size of 11, 15 and 20 μm . Calibration was done with NIST 612 and 610 glasses and Ca as internal standard. Typical standard deviations (1σ) are 0.1-1 ppm for REE, Y, Nb, Ta, Hf, U, Th; <1-5 ppm for Zr, Pb, Rb, Sc and 10-100 ppm for Ba, Sr, V, Ti.

HOST SPINEL TYPES

We identify three spinel types in the xenoliths based on their morphology, BSE images (shades of grey reflecting local compositional variations) as well as abundances and size of melt inclusions (MI). Type 1 spinel (SpI) makes up cores of large grains and contains rare but large MI (Fig. 2a). Type 2 spinel is most common and either occupies outer parts of grains or makes up whole grains; it contains abundant, small MI and looks lighter in BSE images than adjacent SpI (Fig. 2a, b). Type III spinel follows healed cracks, glass-filled channels and melt pockets (MP) (Fig. 2c-d). We emphasize that this classification only refers to morphology and appearance on BSE images of individual spinel grains and does not imply that each group has distinct chemical compositions.

Spinel next to MI and MP may differ in Cr, Al, Mg, Fe and Ti abundances from ‘normal’ spinel several tens of μm away (Fig. 3d, e) apparently due to interaction with trapped melts. In general, the spinel in this study tends to yield higher Cr# ($\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})_{\text{at}}$) (0.61-0.74 vs. 0.54-0.66), lower Mg# ($\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})_{\text{at}}$) (0.48-0.58 vs. 0.56-0.64) and higher TiO_2 (0-0.4% vs. $\leq 0.06\%$) than inclusion-free spinel in the peridotite suite reported by Ionov (2010) (Fig. 3a-b).

MELT INCLUSIONS AND POCKETS: MORPHOLOGY, BEHAVIOR ON HEATING, MAJOR ELEMENT COMPOSITION

Melt inclusions in spinel are <100 μm in size; they have regular (round or isometric) shapes and smooth concave walls (Figs. 2, 4, 5a-c). Melt pockets in spinel have size up to 300 μm and irregular shapes (Figs. 2c-d, 3c, 5d-f); some are elongated and seem to follow healed cracks (Fig. 2a, b). We subdivide the melt inclusions based on assemblages of their daughter minerals [orthopyroxene (opx), clinopyroxene (cpx), amphibole (amph)] before heating into 3 groups: high-temperature (HT) with opx+cpx (Figs. 2d, 4a), intermediate-temperature (IT) with amph+cpx (Fig. 5c) and low-temperature (LT) with amph alone (Fig. 2b, d; Fig. 5a). The HT inclusions may contain accessory amph. We further note that the HT inclusions are rare and normally occur in SpI (Fig. 2c, d), the LT inclusions occur in SpII while melt pockets are hosted by SpIII. The situation of the IT inclusions is less clear; they tend to occur near the SpI-SpII boundaries in complex spinel grains (Fig. 2c, d) and near MP margins (Fig. 5e).

High-temperature (HT) melt inclusions

Unheated HT inclusions we studied are 10-100 μm in size and have round or curved polygonal shapes (Fig. 4a). Glass is subordinate to daughter minerals and may contain bubbles (on the left in Fig. 4a). Predominant daughter phases are subhedral opx and cpx (Fig. 4a), amph is rare (small anhedral grains). A small (8 μm) melt inclusion with a gas bubble and a submicron daughter spinel crystal is seen in daughter opx in Fig 4a.

On heating to 900 °C, the opx and cpx partially dissolve and become anhedral, amph may still be present; the glass contains small bubbles and may be heterogeneous in the vicinity of the resorbed phases (Fig. 4b). When heated to 1200 °C, large HT inclusions decrepitate but small ones ($\leq 20 \mu\text{m}$) usually remain intact (Fig. 4c); all inclusions are decrepitated at 1300°C (Fig. 5f). The HT inclusions that are intact at 1200 °C consist of homogeneous glass without daughter phases or bubbles. We infer that the entrapment temperature of the HT inclusions is close to 1200 °C.

Glasses in unheated HT inclusions have very low totals (87-89 wt.%; Table 1, Fig. 6a). When re-calculated to 100 wt.% (i.e. volatile-free), they yield extremely high SiO_2 (75-77 wt.%; Online Resource 1), which exceed the highest silica contents (72 wt.%) reported earlier for glasses in Avacha xenoliths (Ishimaru and Arai 2009). Glasses homogenized at 1200 °C have high totals, much lower SiO_2 (56-58 wt.%) and higher MgO (10.5-12 wt.%), 8.5-9.5 wt.% FeO, 12-14 wt.% Al_2O_3 , 4.0-5.2 wt.% CaO, 2-3 wt.% Na_2O , ≤ 0.2 wt.% K_2O (Table 1, Fig. 6b-f). The presence of excess or ‘captive’ cpx or opx in some of the inclusions before heating may contribute to these variations, in particular for Ca, Mg and Fe. Importantly, the MgO contents in HT inclusions are higher than in the majority of volcanic rocks from Avacha (andesites, basaltic andesites and basalts) except for rare olivine basalts (Fig. 6b).

Mg# in opx (0.907-0.918) and cpx (0.908-0.922) from unheated HT inclusions (Table 1; Online Resource 1, 2) are similar to, or slightly lower than, those reported by Ionov (2010) for opx and cpx from Avacha harzburgites. Amphiboles in HT inclusions have high Mg# (0.915-0.935), low Al_2O_3 (6.6-10 wt.%), TiO_2 (0-0.3 wt.%) and alkalis (0.1-1.3 wt.% Na_2O , 0-0.3 wt.% K_2O) (Fig. 7; Table 1 of ES) and are similar to those reported by Ionov (2010). Equilibration T's estimated from pyroxene compositions (Brey and Köhler 1990) range from 1010 to 1160 °C (opx-cpx: 1010-1065 °C; Ca-opx: 1000 to 1160 °C).

Intermediate-temperature (IT) melt inclusions

IT inclusions are smaller ($< 50 \mu\text{m}$) and more common than HT inclusions. Unheated IT inclusions contain anhedral to euhedral cpx and amph, generally in roughly equal amounts

(Figs. 2d, 5c), and rare small (<10 µm) bubbles in glass. On heating to 900 °C, cpx and amph may remain largely intact (Fig. 5c) in some inclusions and seem to disappear in others (Fig. 5e); small bubbles may appear in glass. No completely homogenised IT inclusions have been identified in this study because they are hard to distinguish from more numerous LT inclusions at $900\text{ °C} \leq T \leq 1100\text{ °C}$.

Clinopyroxene in IT inclusions is similar in composition to the cpx in HT inclusions (Online Resource 1, 2); amphibole has lower Mg# (0.78-0.85), higher Al₂O₃ (10.5-13 wt.%) and Na₂O (1.8-2.6 wt.%) and similar TiO₂ and K₂O (Fig. 7; Online Resource 1). Glasses from unheated and heated (900 °C) IT inclusions have EPMA totals of 95-100 wt.%. Analyses re-calculated to 100 wt.% yield moderate SiO₂ (61.5-66 wt.%) and high SO₂ (mainly ~0.3 wt.%).

Low-temperature (LT) melt inclusions

LT inclusions are by far the most common. They are <50 µm in size, some are elongated (Fig. 2b-d). Unheated inclusions contain prismatic to acicular amph, abundant glass (≥50%) and rare, small sulfide globules (Fig. 5a). The glass may contain unidentified sub-micron phases and bubbles (Fig. 5a). Amphiboles in the LT and IT inclusions are similar in composition (Fig. 7). On heating, relict amph may persist at 850 °C (Fig. 5b) but it dissolves entirely at 900 °C (Fig. 5c).

Glasses in homogenised (at 900-1100 °C) LT inclusions yield variable but generally low totals (85-95 wt.%). Analyses re-calculated to 100% show the highest SiO₂ (61-64.5 wt.%) and Al₂O₃ (20-22.7 wt.%) and lowest FeO (≤2 wt.%) and MgO (≤1 wt.%) in this study as well as high SO₂ (mainly ~0.5 wt.%). EPMA mapping of homogenised inclusions shows S-enriched domains 2-3 µm across and strong Na zoning, with 3.5-4.2 wt.% Na₂O at inclusion rims and 2-3 wt.% Na₂O in the core; other elements appear to be distributed homogeneously.

Melt pockets

Melt pockets usually consist of glass with large, round (Fig. 3c) or irregularly shaped vesicles, but may also contain euhedral opx (≤50 µm; Fig. 5d) or subhedral olivine (Fig. 5e). EPMA mapping of glass in unheated MP shows homogeneous major element distribution, with totals close to 100 wt.% (Fig. 6a). Heating to ~1100°C does not appear to affect glass compositions and the totals significantly (Table 1). The MP glass compositions are intermediate between those for HT and LT inclusions for SiO₂ (59-61.5 wt.%), Al₂O₃ (18-21 wt.%), MgO and FeO (2-4 wt.%) and show the highest Na₂O (3.7-5.3 wt.%) and K₂O (0.5-0.9 wt.%); SO₂ is <0.2 wt.%. The MP and HT glasses have high CaO (7-9.5 wt.%), which CaO range in host

volcanic rocks (Fig. 6c). Olivine Mg# in the MP (0.90-0.91) as well as Ni and Mn contents are similar to or slightly lower than for olivine from host rocks (Mg# 0.905-0.92; Online Resources 1, 2). Mg# of opx in the MP is much lower (~0.81, Table 1) than those in the host rocks (0.907-0.924, Plate 3 of ES).

Heating experiments at $\geq 1100^\circ\text{C}$ may yield equivocal results because the liquids produced escape through cracks and mix with those from decrepitated inclusions to form networks of melt channels (Fig. 5f). Glass in MP heated to $>1200^\circ\text{C}$ is low in silica, likely due to reaction with host spinel.

TRACE ELEMENTS

Representative trace element analyses of glasses from homogenized LT inclusions and MP and of cpx from unheated HT inclusions are given in Online Resource 1 and illustrated in Fig. 8. No trace element data has been obtained on homogenized HT and IT inclusions because the LA-ICPMS detection limits are too low when using narrow laser beams necessary to analyze these small ($<20\ \mu\text{m}$) targets.

Cpx from unheated HT inclusions are very low in REE ($\text{REE}_N \sim 0.1-1$ where “N” shows abundances normalized to primitive mantle values after Hofmann (1988)), with LREE-depleted patterns and positive Sr anomalies (Fig. 8a).

The MP analyses show little spot-to-spot variation. The shapes of their patterns are similar to those of two Avacha andesites reported by Ishimaru et al. (2007) (Fig. 8a). The MP glasses, however, have lower Y, Zr, and Ba and tend to have lower REE ($\text{La}_N=5-7.8$, $\text{Er}_N=2.5-3.7$) than the andesites ($\text{La}_N \sim 7.5$, $\text{Er}_N=4.1-4.7$); LREE/HREE values are similar in the MP ($(\text{La}/\text{Er})_N \sim 2$) and the andesites ($(\text{La}/\text{Er})_N 1.6-1.8$). Like the host andesites, the MP glasses are rich in highly incompatible, fluid-mobile elements (Cs, Rb, Ba, with similar $(\text{Rb}/\text{Ba})_N=0.4-0.5$), have Sr spikes ($(\text{Sr}/\text{Nd})_N=3-5$) and negative Nb anomalies ($(\text{Nb}/\text{La})_N=0.2-0.3$), but show no significant Zr and Hf anomalies (Fig. 8a). By contrast, the MP glasses have strong negative Ti anomalies ($(\text{Ti}/\text{Eu})_N=0.3-0.6$) whereas the andesites show Ti spikes ($(\text{Ti}/\text{Eu})_N=1.5-1.9$).

Trace element patterns of homogenized LT inclusions are very similar to those of MP but the concentration range is greater for the former (Fig. 8a). Like the MP, the LT inclusions have negative Ti anomalies ($(\text{Ti}/\text{Eu})_N=0.05-0.4$) and lower LREE ($\text{La}_N=4-7$) and $(\text{Zr}/\text{Hf})_N$ (0.3-0.8 vs. 0.7-0.8) than host andesites. Taken together, the LT inclusion and MP data define positive co-variation trends for Cs, Rb, Ba, Sr and Zr; the MP generally have higher abundances of these highly incompatible elements (Fig. 8 b-c). The contents of Y, Ba and Zr in the LT inclusions and MP are distinctively lower than in Holocene volcanic rocks from

Avacha (Castellana, 1998). The volcanic rocks plot off the MP-LT trends on some of these diagrams (Fig. 8c) indicating that the parental liquids of the MP and LT inclusions cannot be produced by fractionation of the magmas that carried the xenoliths.

RELATION TO EARLIER WORK

Pockets of interstitial silicate glass have been found in many suites of mantle xenoliths worldwide (e.g. Ionov et al. 1994; Neumann and Wulff-Pedersen 1997; Schiano and Bourdon 1999). By contrast, melt inclusions in minerals of peridotite mantle xenoliths are much less common and their preservation may require special conditions. Spinel appears to be an excellent “micro-container” for melt inclusions due to its chemical and physical stability and high elasticity (Kamenetsky et al. 2001; Shimizu et al. 2001). Comparisons with experimental data suggest that the compositions of homogenized melt inclusions in spinel are consistent with P-T equilibration conditions of the host xenoliths and are not significantly affected during the capture and transport of the xenoliths by host magma (Schiano et al. 1998; Schiano et al. 2000). Hence, melt inclusions can be used to infer melt compositions and P-T conditions during melting and metasomatism in the mantle (Schiano et al. 1994). By comparison, interstitial glasses in mantle xenoliths are strongly affected by low-pressure crystal fractionation and melt-rock interaction during their transport to the surface (Schiano and Bourdon 1999).

POST-CAPTURE EFFECTS ON MELT INCLUSION COMPOSITIONS

Glass analyses in this study yield high Cr_2O_3 (0.3-1.0 wt.% in unheated inclusions and up to 1.8 wt.% in homogenized inclusions) whereas Cr_2O_3 contents estimated for trapped melts based on spinel-melt equilibrium models (e.g. Ariskin and Nikolaev 1996) are much lower (0.03-0.07 wt.% at 1200°C, 1 kbar and NNO $f\text{O}_2$ buffer), consistent with data on spinel-bearing natural glasses (Kamenetsky et al. 2001). The Cr_2O_3 measured in the glass may roughly indicate the share of spinel it ‘assimilated’ and thus enable to reconstruct initial melt compositions using analyses of ‘normal’ spinel and assuming its ‘stoichiometric’ assimilation by melt. Typical corrected values for each inclusion type are presented in Online Resource 1. The melt inclusions may have been enriched in Cr_2O_3 by 0.3-1.0 wt.% and in FeO by 0.1-0.4 wt.%, and depleted in Al_2O_3 by ≤ 0.9 wt.%, in MgO by ≤ 0.2 wt.% and in TiO_2 by ≤ 0.04 wt.%. Apart from Cr, Al and Fe, these corrections are minor relative to compositional variations in each inclusion type and MP (Fig. 6) and are neglected below.

EPMA profiles across the walls of unheated melt pockets (Fig. 3c-e) and LT inclusions

show that the contents of Cr in spinel decrease while those of Al, Mg and Ti increase outwards from the boundaries apparently due to melt-host interaction after the entrapment. Variable compositional gradients in opposite inclusion walls (Fig. 3c-e) suggest that the melt-host reaction is a complex, possibly disequilibrium, process and that its effects on glass composition may not be assessed precisely using simple assimilation models. Oxide contents in homogenized inclusions might also be affected by selective (non-stoichiometric) cation exchange with host spinel during heating (e.g. Danyushevsky et al. 2002), in particular for Fe considering its rapid diffusion and an order of magnitude concentration difference (17-23 wt.% FeO in sp vs. 0.7-3 wt.% in glass), with important effects for Mg#.

MELT ENTRAPMENT IN SPINEL AT DIFFERENT EVOLUTION STAGES OF THE MANTLE BENEATH AVACHA

Ionov (2010) and Soustelle et al. (2010) identified several events in the mantle beneath Avacha based on petrological, trace element and micro-structural data on peridotite xenoliths. These events can be grouped in three major evolution stages. (1) The earliest event was an extensive fluid-induced melting (28-35%) in the asthenosphere; the melting residues slowly cooled to ≤ 900 °C and were incorporated into the lithosphere. (2) The lithospheric source region of the xenoliths experienced brittle deformation and infiltration of hydrous fluids and melts, which precipitated accessory amph in peridotites (Ionov 2010) and formed coarse pyroxenite veins (Halama et al. 2009). (3) The latest mantle event recorded in the xenolith suite was a combination of localized heating, re-crystallization (Ishimaru and Arai 2009; Soustelle et al. 2010) and intrusion of thin, quenched magmatic veins (Bénard and Ionov 2010) shortly before the eruption of host magma. Lastly, during the transport to the surface, amph-rich 'selvages' precipitated on the surface of the xenoliths and thin veins formed along cracks inside.

The finding of distinct groups of MI and MP in this study with different trapping T's and compositions is generally consistent with the inferences of the earlier work that the mantle beneath Avacha underwent a multi-stage evolution and reacted with different melts and fluids at different T's in the past. The melt inclusion data can shed more light on relations between the nature of these melts and fluids and the evolution of the arc mantle.

(1) The trapping T for the HT inclusions (~ 1200 °C) estimated in this study falls within the T range of mantle hydrous melting from experimental data. Vapour-saturated melting (in the presence of an H₂O-rich supercritical fluid) of a fertile peridotite begins at 940 °C at 1.2 GPa (Grove et al. 2006) and may proceed to T's of 1100 to 1345 °C (at 1.2 to 2.0 GPa), with up to

12 wt% H₂O dissolved in the liquid (Gaetani and Grove 1998). Towards the upper limit of this T range, such melts are in equilibrium with highly refractory harzburgite (olivine + opx±Cr-spl) residues (Grove et al. 2003), which formed a protolith for the Avacha peridotite suite (Ionov 2010). The homogenization T of the HT inclusions is not particularly high (~1200 °C), yet their parental liquids may have been equilibrated with harzburgitic (cpx-free) residues because melting rates increase roughly linearly with the abundance of water added to the system (Hirschmann et al. 1999), i.e. cpx may be exhausted in the residue at moderate T's if much water is added. Furthermore, the melt was likely trapped by spinel from interstitial liquid when the residues began to solidify, i.e. at somewhat lower T's than at the peak of melting. The HT inclusions may have also trapped liquids produced by reaction of high-T hydrous melts with adjacent less refractory mantle rocks. Lower equilibration T's for the HT inclusions from pyroxene thermometry (1010-1160 °C) reflect crystal fractionation due to decreasing T's after the entrapment; importantly these values are well above homogenisation T's for LT inclusions. Overall, the HT inclusions appear to have sampled liquids produced by high-degree fluid-induced melting in the asthenosphere or by interaction of such melts with mantle wedge rocks. Water (and trace elements) for melting were contributed from slab-derived fluids or melts.

(2) The LT melt inclusions may be related to percolation of hydrous fluids or low-T melts in the arc mantle lithosphere. Lowest T estimates for the Avacha xenoliths from opx and ol-spl thermometry (≤ 900 °C; Ionov (2010)) and for the LT inclusions from heating experiments (850-900 °C) agree well with each other. Refractory harzburgites cannot melt at such low T's; vapour-saturated melting of fertile peridotites at 1.2 GPa begins at 940 °C (Grove et al. 2006). Hence, the LT melt inclusions may have trapped either migrating supercritical hydrous fluids or products of their reaction with host refractory mantle. We speculate that the same slab-derived fluids also produced accessory amph as well as coarse, amph-bearing pyroxenite veins in the Avacha harzburgites (Halama et al. 2009; Hopp and Ionov 2011). The IT inclusions may have formed by mingling of LT-type fluids with existing HT inclusions.

(3) Melt pockets likely formed at a later stage concurrent with localized heating and re-crystallization (Ishimaru and Arai 2009). The texturally non-equilibrated morphology and large size of the MP's suggest an origin due to local, fluid-assisted melting. These phenomena may have been related to heating and fluid circulation related to upward propagation of andesitic melts through the lithospheric mantle shortly before the entrapment of the xenoliths (Ionov 2010).

It is essential to distinguish the melt-rock interaction events that took place in the mantle

(stages 2-3 above) from the effects of host andesitic magma on mantle xenoliths during their capture and transport to the surface (e.g., Kluegel 2001). The surface of mantle xenoliths from Avacha (if present in xenolith fragments collected in the field) is coated with 'selvages' 1-5 mm in thickness made up mainly of euhedral black amphibole rich in Fe and Ti (Mg# <0.75; 1.7-2.1 wt.% TiO₂). Petrographic and EPMA data show the presence of interstitial glasses and Fe-Ti enrichments inside xenoliths several mm from their rims. Some xenoliths also contain sheet-like black amph-rich veins filling cracks linked to the selvages; such veins formed from host magmas (or fluids derived from host magmas) injected into fractures in the xenoliths during their transport. The *in situ* melting and Fe-Ti-enrichments caused by host magmas may be mistaken for mantle metasomatic events when observed in small xenolith fragments. For instance, Ionov (2010) found no interstitial glass in central parts of large and fresh peridotite xenoliths from Avacha whereas Ishimaru and Arai (2009) and Ishimaru et al. (2007) reported common silicate glass in small, re-crystallized xenoliths. Importantly, amph in all inclusion types have much higher Mg# and lower TiO₂ than amph from the selvages and host andesites (Fig. 7). A general advantage of melt inclusion data in this study is that they are not affected by interaction with host magma and other very recent events; we also note that the spinel in this study comes from central parts of large xenoliths that contain no veins.

THE COMPOSITION AND ORIGIN OF PARENTAL MELTS OF HT AND LT INCLUSIONS AND MP

The compositional fields of HT inclusions do not overlap (and usually plot far apart from) those of LT inclusions and MP in Fig. 6, in particular, homogenized HT inclusions have lower SiO₂, CaO, Al₂O₃ and alkalis and higher MgO and FeO (EPMA normalized to 100%) than LT inclusions and MP. These important chemical differences are a major argument for a distinct nature of their parental melts together with the much higher homogenization T, the presence of opx among daughter minerals and consistently high Mg# (≥ 0.91) in the pyroxenes and amph. The parental melts of the HT inclusions may be broadly similar to basaltic andesite liquids produced experimentally by hydrous mantle melting (e.g., Gaetani and Grove 1998; Grove et al. 2003) and may have initially equilibrated with refractory melting residues, like the inferred protoliths of the Avacha harzburgite series (Ionov 2010).

While the LT and MP fields are largely distinct, they may partly overlap on major oxide (SiO₂, alkalis) and trace element co-variation plots (Fig. 6, Fig. 8b-c). It is conceivable that these compositions be linked to evolution from a common source or a series of related melts or fluids. The latter could be produced by dehydration or low-degree melting of slab materials

and may represent metasomatic agents migrating in the cold (~900°C) mantle lithosphere.

All homogenized glass compositions in this study are silica-saturated, with 10 wt.% of normative quartz for HT inclusions and 12-25% for LT inclusions and MP. Such compositions are commonly attributed to hydrous partial melting in the mantle wedge fluxed by slab-derived fluids. Slab signatures are also obvious in trace element patterns of the LT inclusions and MP, notably enrichments in LREE, Sr and fluid-mobile Cs, Rb and Ba as well as a strong negative Nb anomaly (Fig. 8) (e.g., Churikova et al. 2007; Portnyagin et al. 2007). The similarities in the LT and MP patterns (Fig. 8a) and common abundance co-variation trends (Fig. 8b-c) support genetic links between their parental melts inferred from major elements and low homogenization T's. Trace element patterns of the LT and MP mimic those of host andesites from Avacha (Fig. 8a) with an important exception of Zr and Ti, which show minor positive anomalies in the andesites but negative anomalies in the LT and MP. The latter may be an artifact due to the loss of Ti to spinel (Fig. 5e), which together with Fe-Ti oxides can host much Ti and Zr in the mantle (Bodinier et al. 1996; Kalfoun et al. 2002). The similarities in trace element patterns, together with common major oxide affinities, like low alkalis and high CaO (Fig. 6), may suggest that parental melts of the LT inclusions and MP originate from the same source as Avacha volcanic rocks.

Published data on homogenized melt inclusions from arc mantle xenoliths are very rare; nearly all are for xenoliths from Batan (Schiano et al. 1995). The major and trace element compositions of melt inclusions and MP from this study differ greatly from those from Batan (Fig. 9). In particular, the Batan inclusions have much higher abundances of alkalis and incompatible trace elements (LREE, Zr; Fig. 9c-d). The distinct melt inclusion compositions are consistent with petrographic and chemical differences between the two xenolith suites. Contrary to the peridotites in this study (Ionov 2010), the Batan xenoliths are strongly metasomatized, i.e. they contain veins and accessory mica as well as more abundant amph and have higher whole-rock abundances of alkalis, Ti and incompatible trace elements (Maury et al. 1992; Vidal et al. 1989). Hence, the Batan xenoliths may have been more affected by late-stage melt/fluid circulation, likely related to migration of the host volcanic rocks to the surface. The Avacha xenoliths appear to be unique so far in preserving evidence of much earlier mantle events including partial melting (HT inclusions).

CONCLUSIONS

(1) Spinel-hosted glass-bearing inclusions in harzburgite xenoliths from Avacha are grouped, based on homogenization T's and daughter mineral assemblages, into high-T (1200°C;

opx+cpx), low-T (900°C; amph) and larger, irregularly shaped “melt pockets” (ol+opx).

(2) Unlike earlier work on interstitial glass and unheated inclusions from Avacha xenoliths, the glass compositions obtained in homogenization experiments in this study are not affected by (a) low-pressure melt fractionation during transport and cooling or (b) interaction with host magma, which affected xenolith rims and formed Fe-Ti-rich amphibole veins and coatings.

(3) Primary melt compositions determined for the HT and LT inclusions and MP define distinct fields on major oxide co-variation plots. The HT inclusions appear to have sampled liquids produced by high-degree fluid-induced melting in the asthenosphere or by interaction of such melts with mantle wedge rocks. The LT inclusions are related to percolation of hydrous fluids or low-T melts in the arc-mantle lithosphere. Melt pockets formed later, shortly before the entrapment of the xenoliths, due to localized heating and fluid-assisted *in situ* melting in the deep lithosphere induced by rising magmas.

(4) All homogenized inclusions and melt pockets are silica-saturated and ultimately stem from slab-derived fluids produced by dehydration or low-degree melting of slab materials. Slab signatures are also seen in trace element patterns, notably enrichments in LREE, Sr, Cs, Rb and Ba and strong negative Nb anomalies.

(5) Melt inclusions in Avacha xenoliths may be unique in preserving evidence of ancient arc mantle events including partial melting (HT inclusions) and metasomatism compared to published data, which may mainly document pre-eruption events.

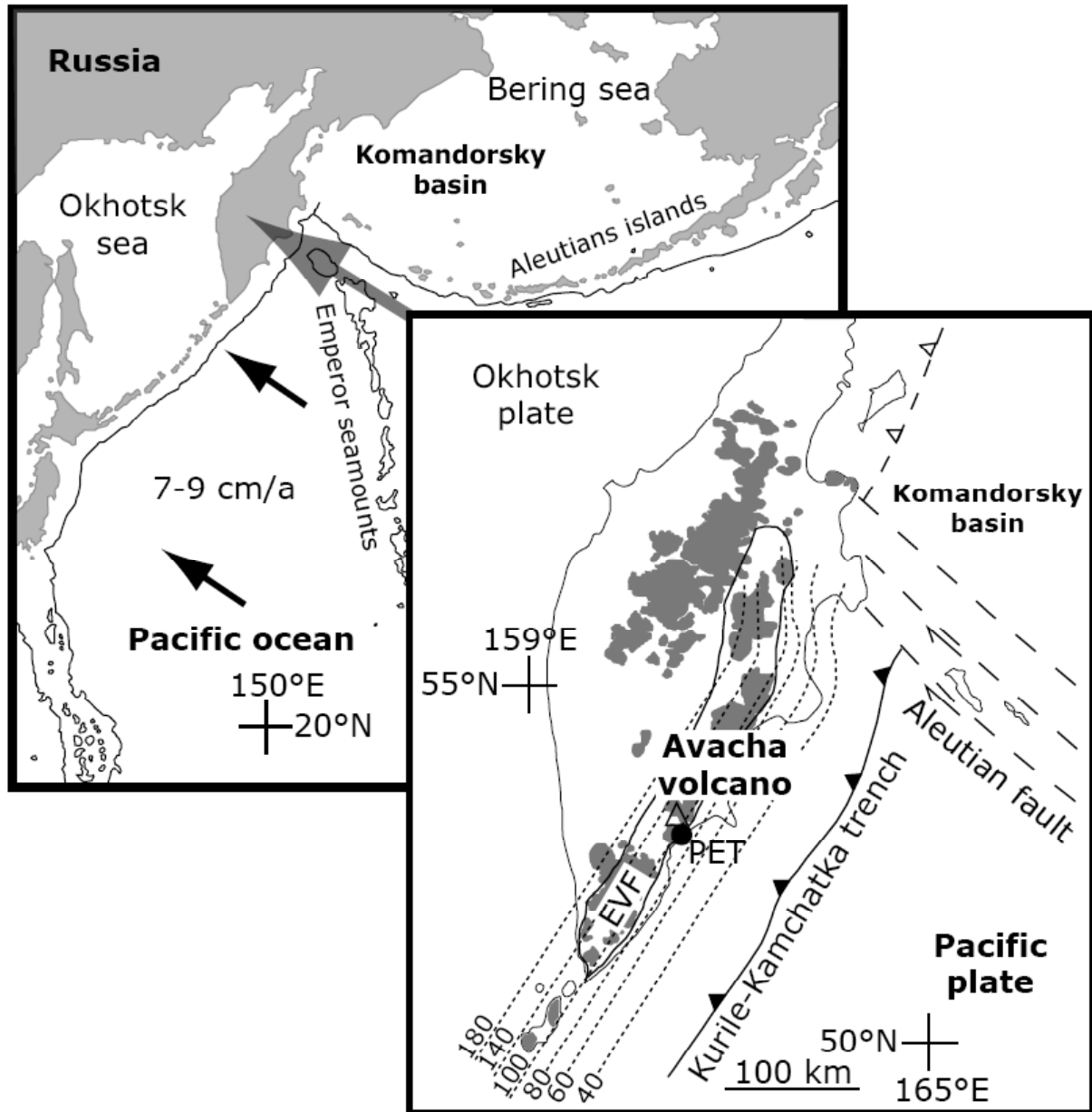


Fig. 1. Location maps for the Avacha volcano. Continuous line in (a) shows position of subduction trenches in western Pacific; dotted lines with numbers in (b) show the depth to the top of the slab in km. EVF, Eastern Volcanic Front; PET, the city of Petropavlovsk-Kamchatsky. Modified after Portnyagin et al (2007).

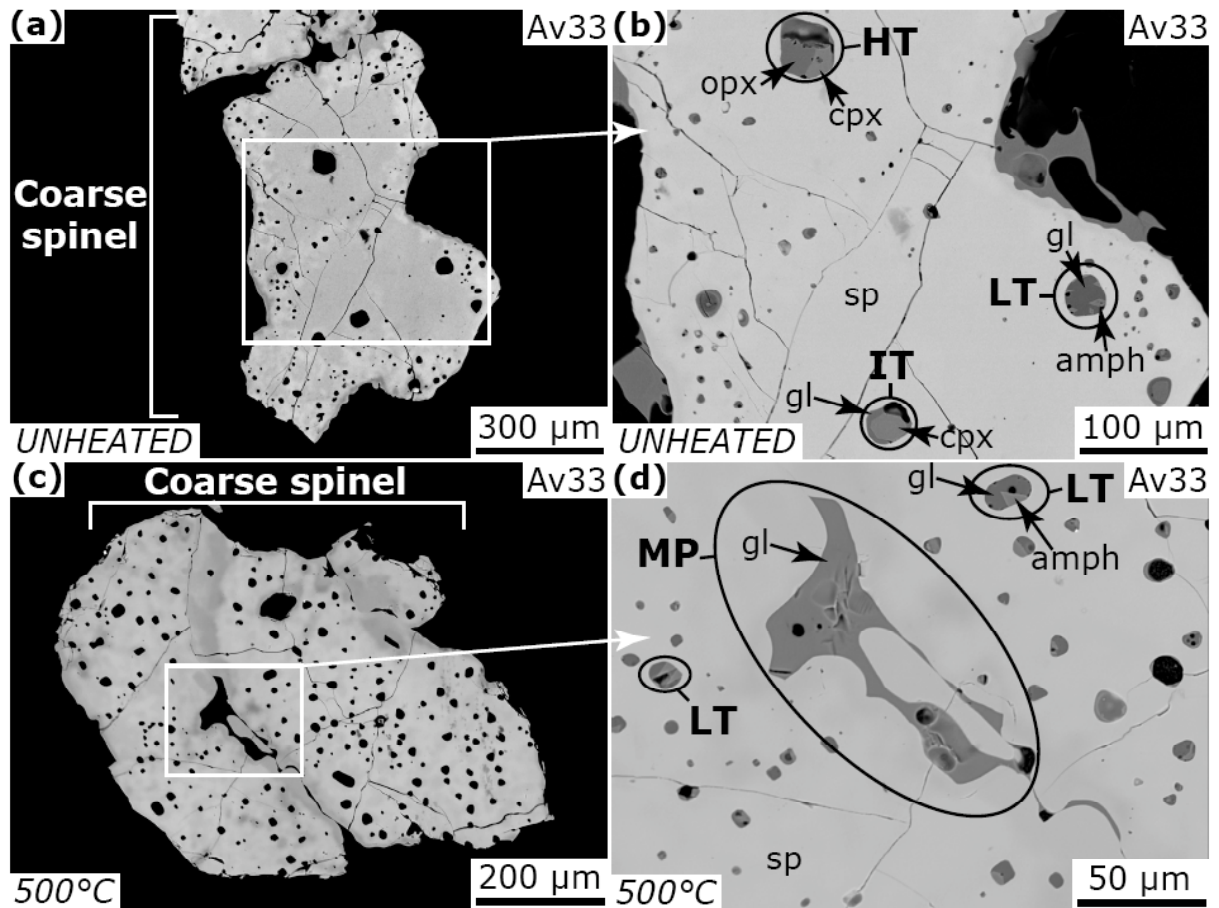


Fig. 2. Back-scattered electron (BSE) images of spinel from Avacha xenoliths containing melt inclusions and melt pockets (MP). HT, high-temperature inclusion; LT, low-temperature inclusion; IT, intermediate-temperature inclusion; amph, amphibole; gl, glass; sp, spinel; opx, orthopyroxene; cpx, clinopyroxene. Each plate has sample number in upper-right corner and a scale bar in lower-right corner. See text for discussion.

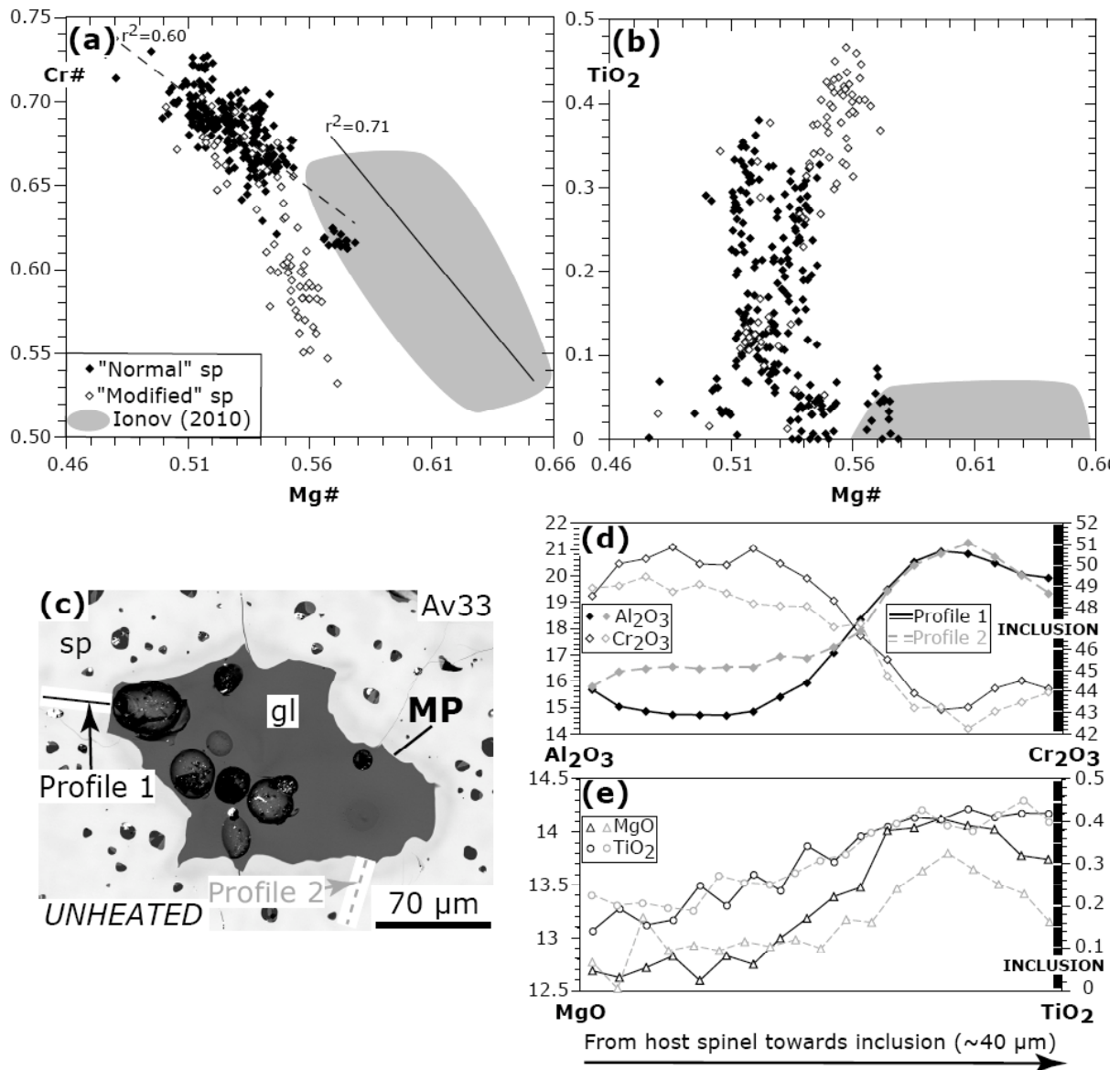


Fig. 3. (a-b) Co-variation plots for spinel in xenoliths from this study analyzed far from inclusions ('normal' sp) and close to inclusions and MP ('modified' sp). Grey field outlines spinel compositions (cores of coarse, normally inclusion-free grains) in 17 harzburgite xenoliths from Avacha after Ionov (2010). (c) An BSE image of melt pockets with positions of two EPMA profiles. (d-e) Concentrations (wt. %) of Al_2O_3 , Cr_2O_3 (d), MgO and TiO_2 (e) determined by EPMA in two profiles of spinel adjacent to melt pocket shown in (c).

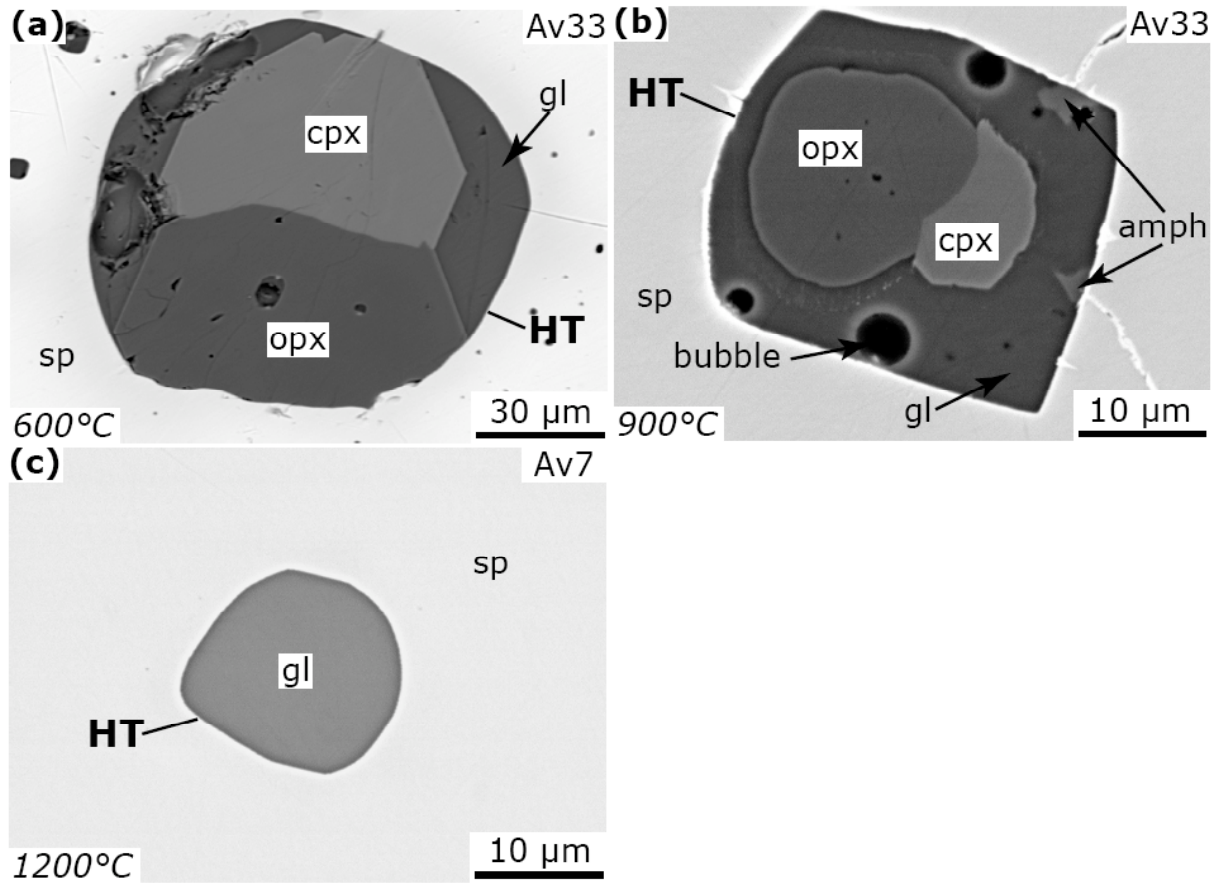


Fig. 4. BSE images of HT inclusions. (a) An opx+cpx+gl inclusion heated to 600°C; the glass (on the left) contains vesicles, the opx has a prismatic melt inclusion with a bubble and daughter sp. (b) Resorbed, unhedral opx and cpx in an inclusion heated to 900°C. (c) A small, fully homogenized inclusion at 1200°C. Each plate has sample number in upper-right corner and a scale bar in lower-right corner.

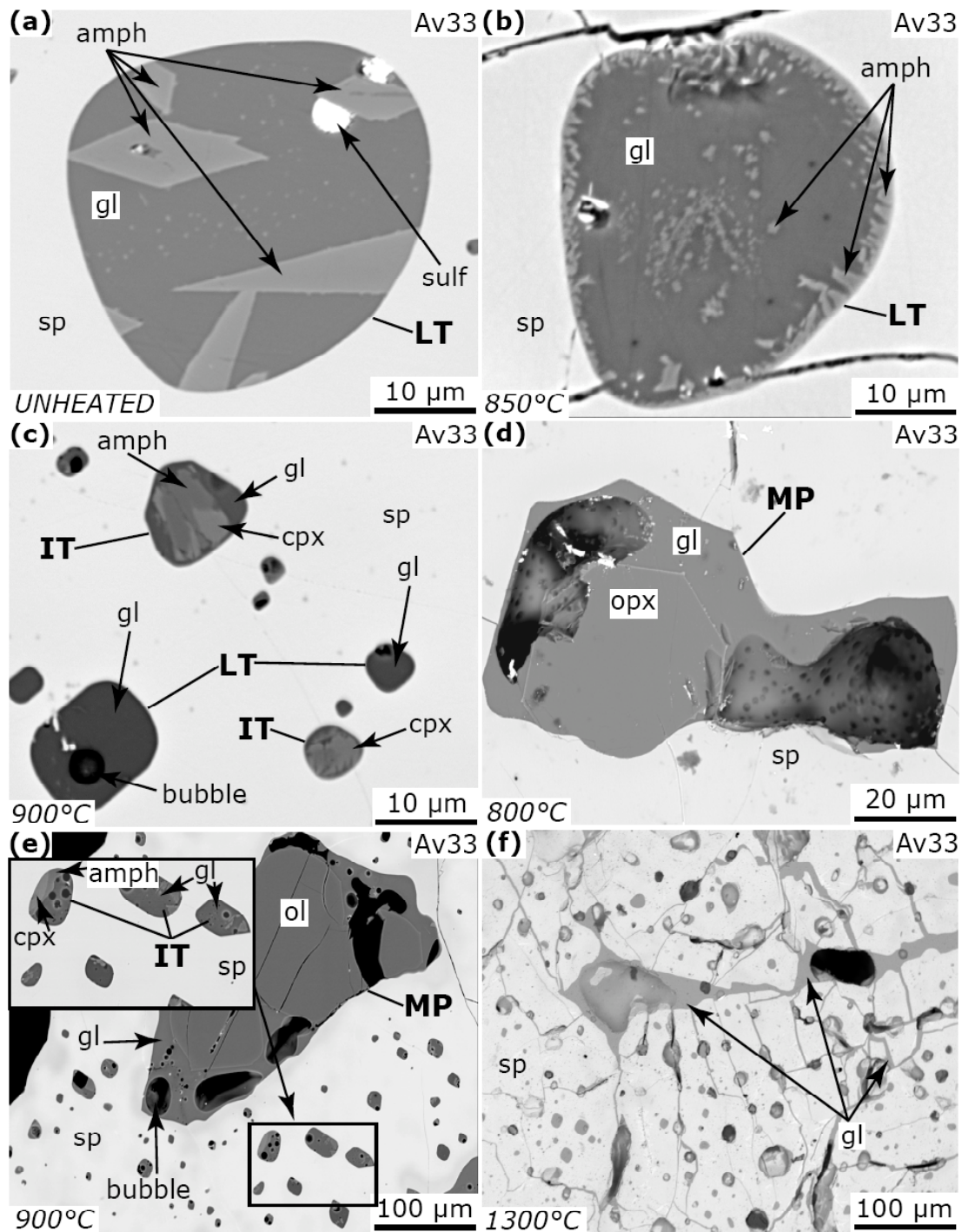


Fig. 5. BSE images of LT and IT inclusions and melt pockets. Abbreviations are the same as in Fig. 2. (a) Euhedral amph and sulfide globules in an unheated LT inclusion. (b) Small, unehedral amph grains in an LT inclusion at 850°C. (c) Homogenized LT inclusions and cpx±amph-bearing IT inclusions at 900°C. (d) A melt pocket with euhedral opx and vesicles in glass at 800°C. (e) An olivine-bearing melt pocket and nearby IT inclusions containing cpx+amph (900°C). (f) Decrepitated inclusions and melt pockets at 1300°C. Each plate has sample number in upper-right corner and a scale bar in lower-right corner.

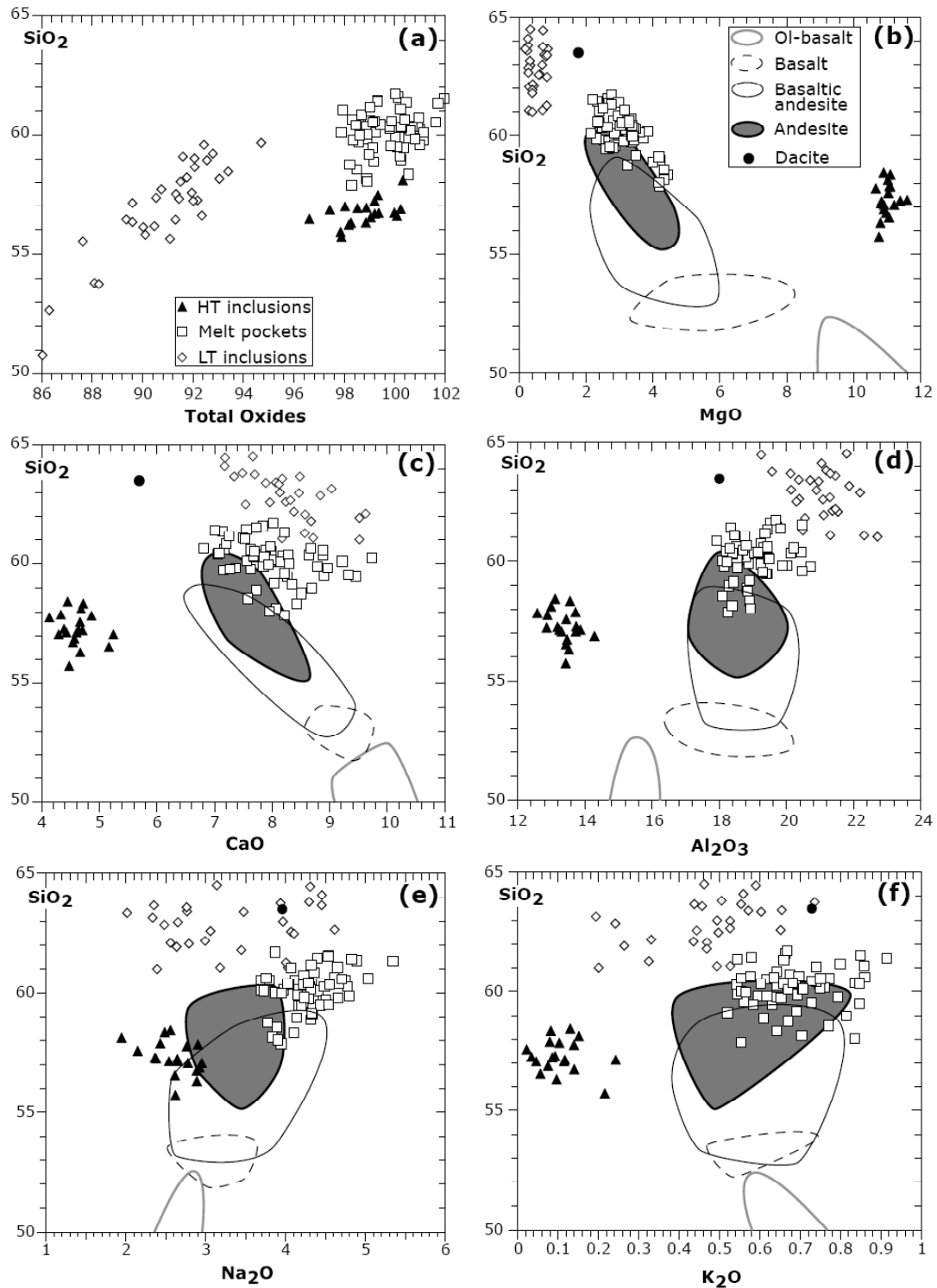


Fig. 6. Co-variation plots of EMPA (wt. %) of homogenized inclusions (HT, filled triangles; LT, empty rhombs) and melt pockets (empty squares). No data for IT inclusions are plotted because no fully homogenised IT inclusions have been identified with certainty. Also shown are fields for volcanic rocks from Avacha after Portnyagin et al. (2005). (a) SiO₂ vs. EMPA totals. (b-f) SiO₂ vs. MgO, CaO, Al₂O₃, Na₂O and K₂O concentrations normalised to 100% (volatile-free).

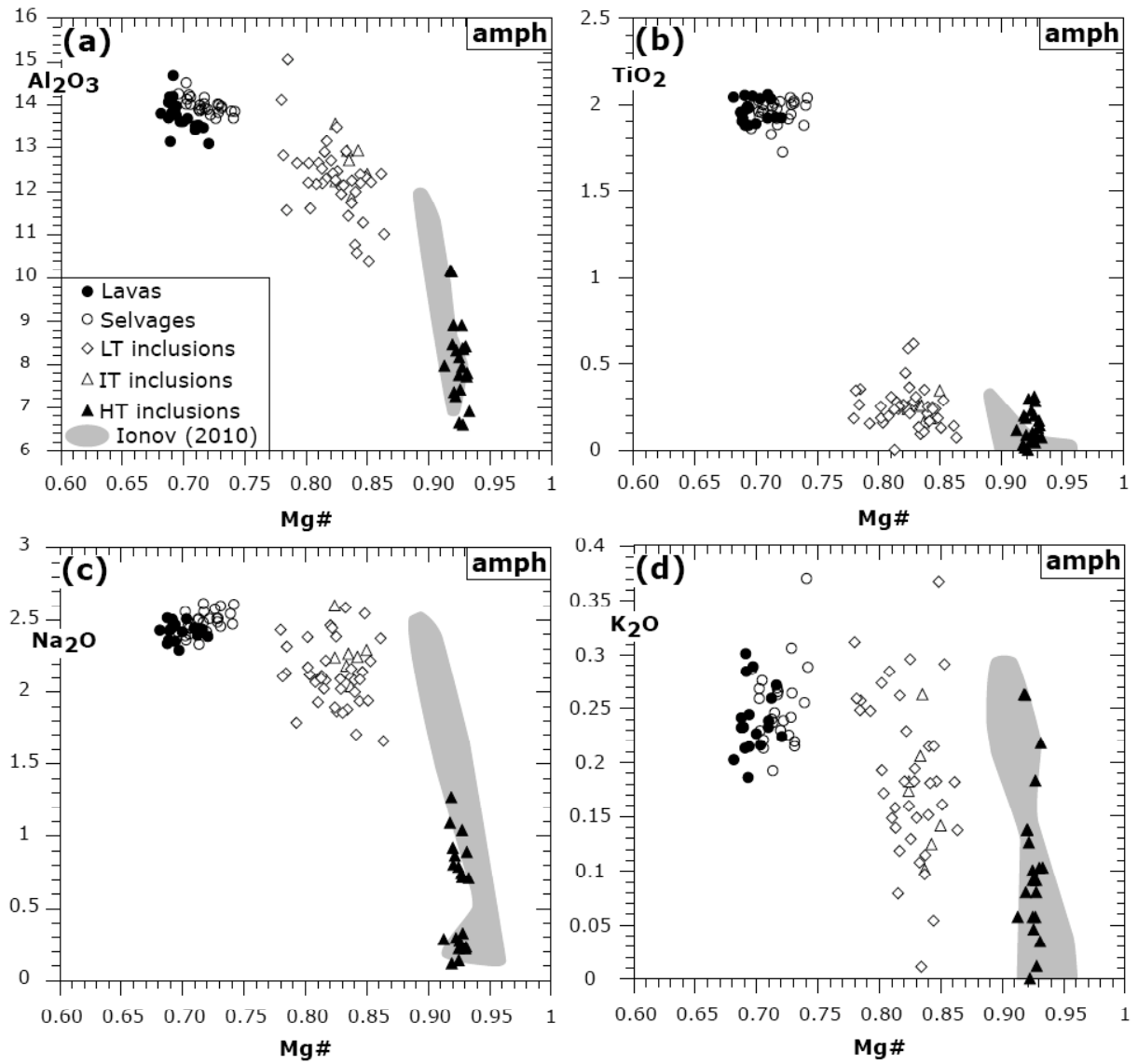


Fig. 7. Co-variation plots of EMPA data on amphibole from host lava (filled circles), selvages (empty circles), LT (rhombs), IT (empty triangles) and HT (filled triangles) inclusions. Grey field outlines amphibole compositions in Avacha harzburgite xenoliths after Ionov (2010).

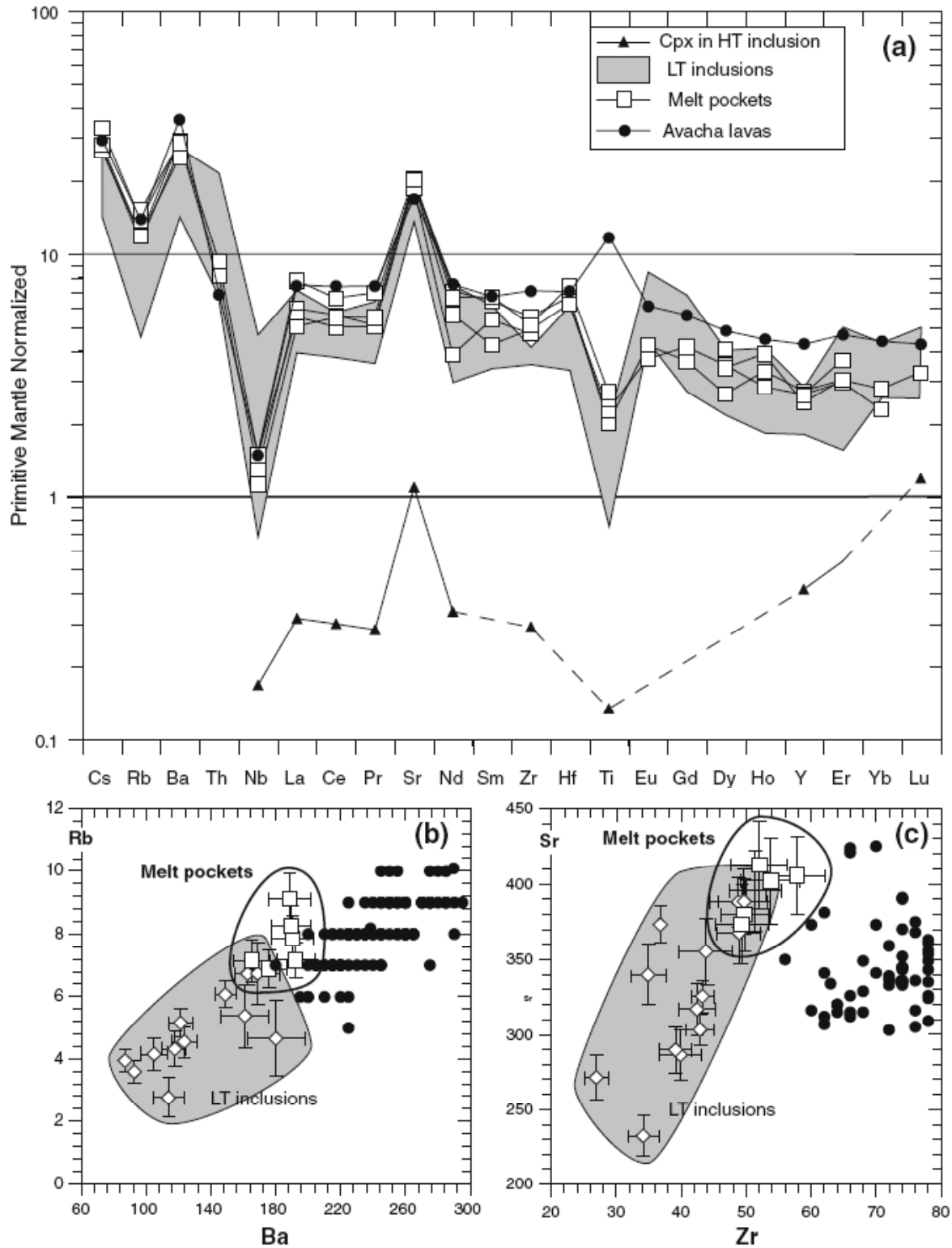


Fig. 8. (a) Primitive mantle-normalized (Hofmann 1988) trace element patterns for melt pockets (empty squares), LT inclusions (grey field) and a daughter cpx (filled triangles) from this study and host lavas (black dots) after Ishimaru et al. (2007); see discussion in text. (b-c) Co-variation plots of element abundances (in ppm) for LT inclusions, melt pockets and host lavas (Castellana 1998; Ishimaru et al. 2007) (symbols are same as in Fig. 6).

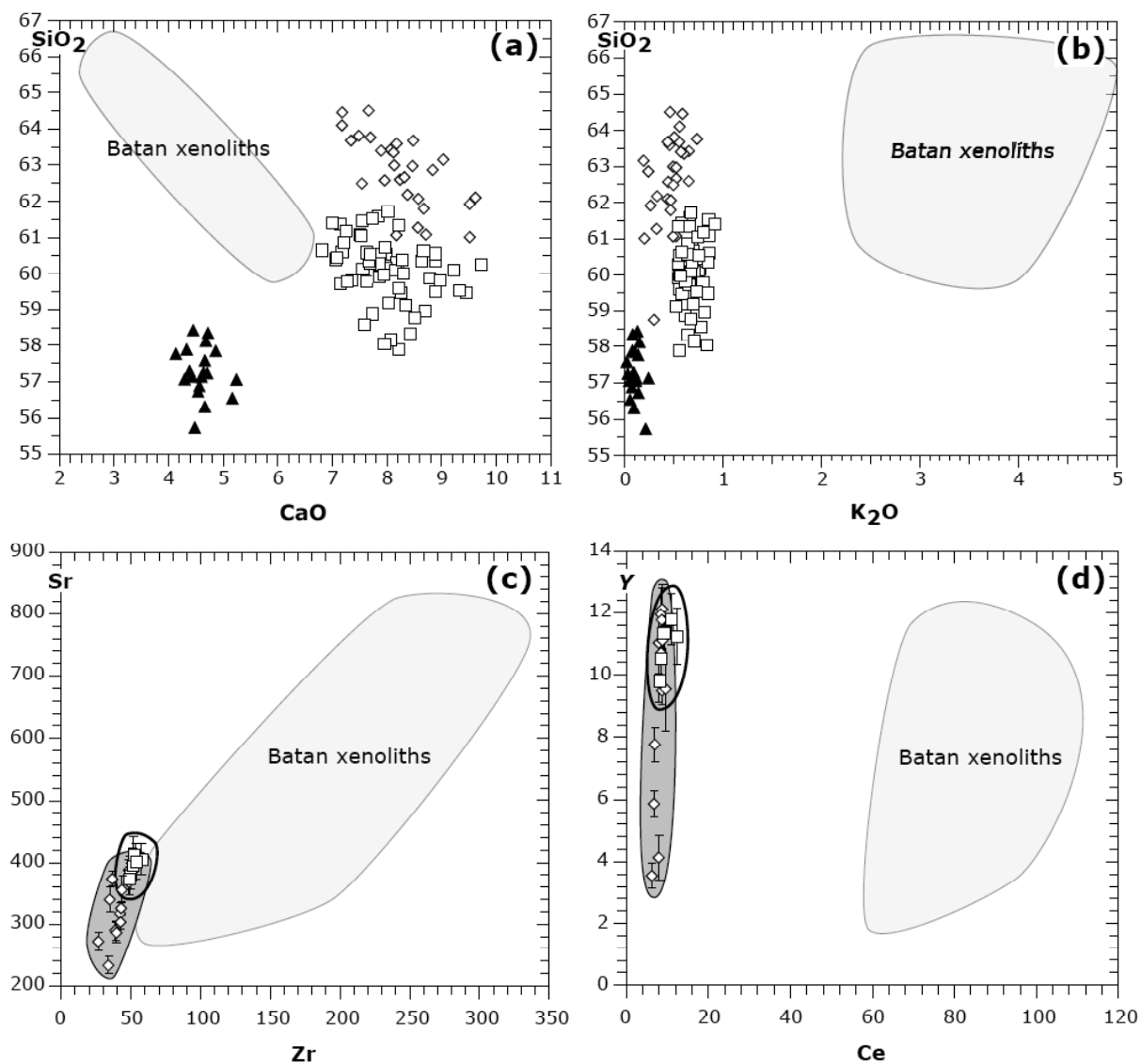


Fig. 9. Element co-variation plots for melt inclusions from this study (symbols are same as in Fig. 6) compared with the field for melt inclusions in xenoliths from Batan in the Philippines (Schiano et al. 1995). Major oxides are normalised to 100% totals (volatile-free).

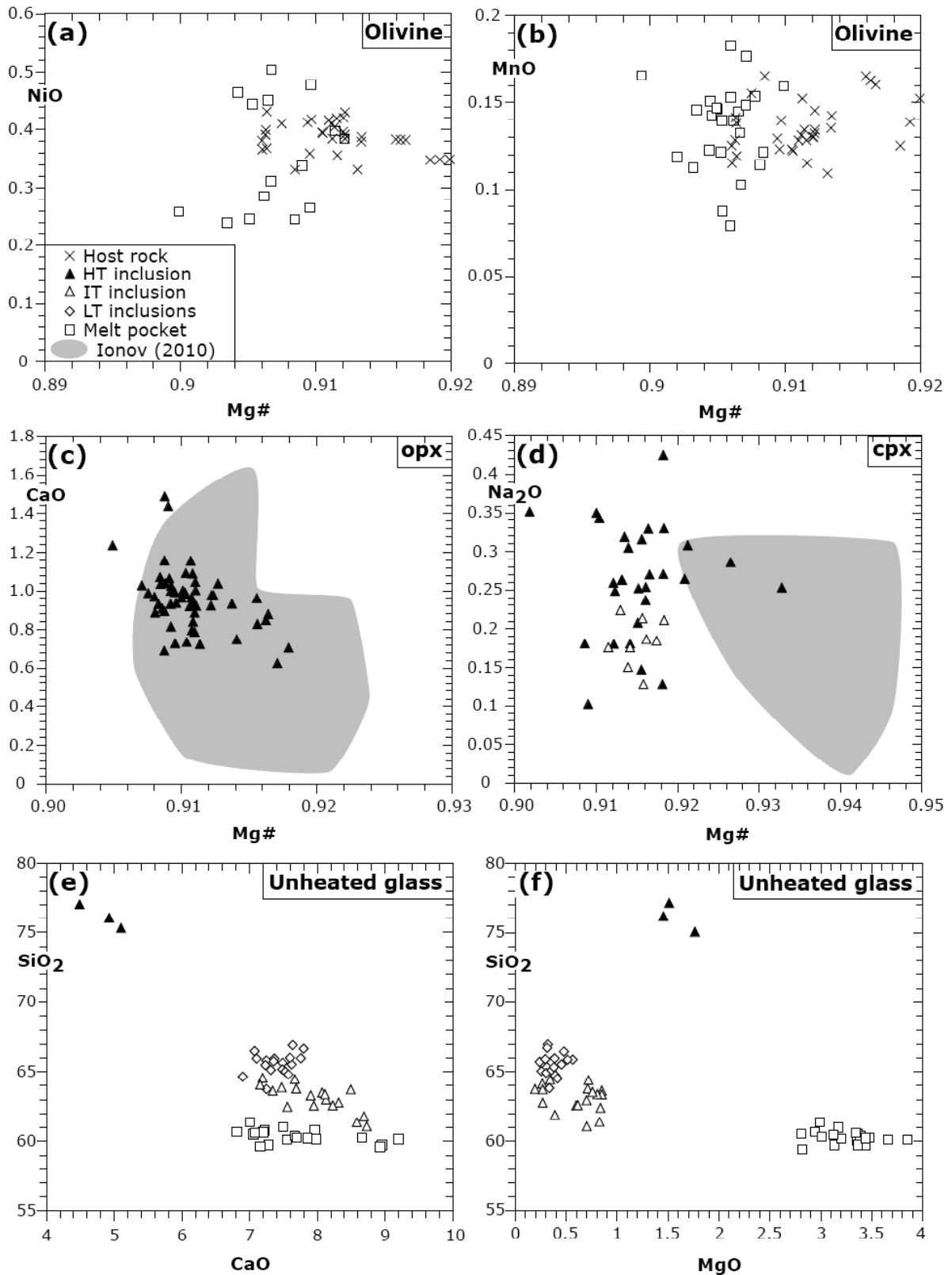


Plate 3. Major element (wt.%) co-variation plots for: (a-d) minerals in melt inclusions and pockets compared to those in host peridotites (Ionov 2010): (a-b) NiO and MnO vs. Mg# in olivine, (c) CaO vs. Mg# in opx and (d) Na₂O vs. Mg# in cpx; (e-f) SiO₂ vs. CaO and MgO normalized to 100% (volatile-free) in unheated glasses.

III.2.2. Les veines webstéritiques dans les xénolithes d'Avachinsky

Primary arc melts from the Kamchatkan mantle wedge: websteritic veins in andesite-hosted harzburgite xenoliths and their significance for the petrogenesis of high-Ca boninite

BÉNARD, A.

ABSTRACT

Subarc mantle samples are scarce, yet they are an essential source of information on the genesis of primary arc magmas and their earliest evolution stages. We present new petrological and geochemical data on fresh subarc spinel harzburgite xenoliths from the andesitic Avacha volcano (Kamchatka, Russia), crosscut by two types of websteritic veins of magmatic origin. 'Type 3' veins were described by Halama et al. (2009) and interpreted as 'boninites'. 'Type 4' veins were not previously reported in these xenoliths and their minerals are in major and trace element chemical equilibrium. Type 4 vein minerals have generally higher Mg# ($Mg/[Mg+Fe]_{at}$, where 'at' refers to atomic ratio), heavy Rare Earth Elements (REE), lower Al, alkalis and light REE (LREE) content than those in Type 3 veins. Type 4 vein minerals have also Zr and Nb negative anomalies and U, Pb and Sr spikes.

Modelling suggest that a melt with ~16 wt.% MgO produced Type 4 veins that crystallized at mantle pressure (P , >1.5 GPa) and high temperature (T , 1300-1350°C). These features, together with the spikes in mobile elements in the Type 4 veins parental melt, are consistent with an origin related to the melting of an harzburgitic source fluxed by a slab-derived fluid. The overall trace element signature of the modelled parental melt of Type 4 veins is indential to that of High-Ca Boninitic (HCB) magma, which provide arguments against models requiring >20 wt.% MgO and very high T (~1480°C) for generation of HCB primary melts.

By comparison to Type 4, Type 3 veins have very variable trace element patterns that originate from multi-stage processes leading to the final trace element re-equilibration of their parental melt with the mantle wedge. Hence, Type 3 veins may provide uncertain information on the nature of primary arc melts.

Type 4 websterites in the light of pyroxenitic veins from worldwide suprasubduction

settings suggest that HCB are important magmatic end-products, possibly generated all along arc lifetime.

INTRODUCTION

Large volume of magma are produced in subduction zone setting. Fluids and/or melts expelled from the subducting slab during metamorphism-driven devolatilization processes result in the hydration and partial melting of the mantle wedge (Peacock, 1993). The geochemical signatures of arc magmas are thought to primarily reflect the contribution of the sinking oceanic crust and/or sediments, added by slab-derived agents (Gill, 1981, Hawkesworth et al., 1993). However, little information is available on the chemistry of the primary melts of arc lavas, i.e. their parental melts that are in equilibrium with the mantle wedge, though they can provide the most reliable information on the mantle source, the slab component and the physical conditions of partial melting. This lack of information persists because most cases of study are erupted arc lavas, which are end products of melting, possibly melt-rock reaction (Kelemen et al., 2003) and/or crystal fractionation (Grove et al., 2003) in the lithosphere.

Boninites are volcanic rocks that are important magmatic end-members produced in subduction zone setting. Boninites are characterized by higher SiO₂, H₂O and lower TiO₂ than island arc tholeïte suites (Falloon and Danyushevsky, 2000). Distinction is made between low- and high-Ca boninites (HCB), using an Al₂O₃/CaO threshold of 0.75 in bulk lava rocks (Crawford et al., 1989). HCB contain highly magnesian olivine phenocrysts (Fo₉₄) and both high- and low-Ca pyroxenes. It is most commonly admitted in the literature that HCB originate from shallow melting (30 to 50 km) of depleted cpx-poor lherzolite, fluxed by an H₂O-rich component (Crawford et al., 1989) such as a slab-derived fluid (König et al., 2010 and refs therein).

However, as for other arc lavas, the scientific debate persists on the nature of the HCB primary melt and especially on its MgO and H₂O content. One view is based on experimental data supporting melting *T* of 1150 to 1350°C under anhydrous to H₂O-saturated conditions with an initial 7-16 wt.% MgO in the melt (Tatsumi and Maruyama, 1989; Umuro and Kushiro, 1989; van der Laan et al., 1989). The other view is supported by Melt Inclusions (MIs) in magnesian olivine (Fo₉₄) from Tonga trench HCB (Sobolev and Danyushevsky, 1994) and Troodos HCB (Portnyagin, 1997). These authors inferred that HCB primary magmas have 19-24 wt.% MgO and 1-2 wt.% H₂O and form at unusually high-*T* (1450-1550°C) if considering mantle wedge geophysical models (~800°C at 50 km, Van Keken,

2003 and refs therein). The latter inference outline the importance of the debate as it has direct implications on the nature of the most appropriate setting for HCB petrogenesis as well as on the thermal structure and/or geodynamics of subduction zones.

Peridotite xenoliths provide a unique opportunity to investigate primary melt generation and migration, virtually at mantle depth, though they are very scarce in subarc setting. Most of the subarc xenoliths come from the Western Pacific (e.g. Ionov, 2010; Kepezhinskias et al., 1995; Parkinson and Pearce, 1998; Vidal et al., 1989). Subarc mantle xenoliths may contain veins, which are considered as crystallization products of percolating melts or fluids (Bénard and Ionov, 2009; Harte et al., 1993; Pilet et al., 2010). Especially, previous studies of veined arc xenoliths or ophiolitic mantle section provided important information on boninitic melt formation, migration and role in the sub-arc mantle (e.g. Garrido et al., 2007; Parkinson and Pearce, 1998).

Bulk rock data were recently reported on fresh sub-arc spinel harzburgite xenoliths from the Avacha volcano (South Kamchatka, Russia) (Ionov, 2010) as well as mineral analyses on fine-grained orthopyroxene- ('Type 1') and amphibole-rich ('Type 2') veins that may cut these samples (Bénard and Ionov, *submitted*; Bénard and Ionov, 2010a; 2010b; Ishimaru and Arai, 2008; Ishimaru et al., 2007). Halama et al. (2009) provided data on coarse-grained websteritic veins in two mantle xenoliths from Avacha and suggested that they were 'boninites' isotopically re-equilibrated with the surrounding mantle. More recently, Ishimaru and Arai (2010) evoked a 'peculiar' Mg-Ca-Si slab-derived fluid for the formation of Avacha websteritic veins.

Here we report petrographic, major and trace element data on a new collection of websteritic veins in Avacha spinel harzburgites. We found websteritic veins ('Type 3') that are similar to those described by Halama et al. (2009) but with a wider and erratic trace element compositional range in their minerals. The discrepancy of trace element data between Type 3 vein minerals result from partial sub-solidus inter-mineral re-equilibration and is unlikely to give reliable information on the original percolating melt. By contrast, we found another type of websteritic vein ('Type 4') with minerals that have equilibrium-distributed trace element abundances, controlled by the original melt signature. This latter is very similar to that of High-Ca Boninites (HCB). We use inferences from Type 4 veins to achieve the key objectives of our work that are to: (1) constrain the nature of the primary mantle melts produced in the shallow lithosphere underneath Avacha, (2) infer on physical conditions of their genesis and (3) discuss the general petrogenetic implications on HCB primary melts, their mantle sources and relations with erupted lavas by considering the Avacha volcano case.

In the light of modelling results on Type 4 veins, we argue that HCB primary melts may have ~16 wt.% MgO and may be generated by partial melting of an hybridized harzburgitic source at 1300-1350°C in a mature arc.

GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLE SELECTION

The Kamchatka peninsula is made up of three subparallel volcanic chains situated respectively at 200, 320 and 400 km in the NE of the Kurile-Kamchatka trench (Fig. 1, Tatsumi et al., 1994) where the Pacific plate (~80 Ma) is fast subducting (7 to 9 cm/year) with a dipping of 55°.

The Avacha strato-volcano (53°15' N, 158° 51' E) is situated on the east coast of the southern part of the Kamchatka peninsula, near the middle of the active Eastern Volcanic Front (EVF, Fig. 1). Avacha is one of Kamchatka's most active volcanoes; it formed in late Pleistocene and its Holocene eruptions produced ash-falls and pyroclastic flows of picritic to dacitic compositions with predominant low-K andesites (7250-3500 ¹⁴C years BP) and basaltic andesite (Braitseva et al., 1998). Rare high-Mg basalts and picrites from Avacha (Avachites, Portnyagin et al., 2005a; 2005b) are unique in Kamchatka.

Seismic data from underneath Avacha indicate a crustal thickness of ~37 km (Levin et al., 2002) and tomography outline low P-wave velocity domains beneath the Moho, consistent with melt generation at high temperature (Gorbatov et al., 1999, Manea et al., 2005). Seismic tomography data reveal the presence at 70 to 130 km of the asthenospheric mantle wedge beneath eastern Kamchatka (Nizkous et al., 2006). Depth to slab's upper surface is ~120 km (Gorbatov et al., 1997) and slab's lithospheric thickness is ~70 km (Gorbatov et al., 1997; Gorbatov et al., 1999).

The xenoliths in our study (Av21, 23, 24 and 25, Table 1) were sampled in recent (<7250 ¹⁴C years B.P.) andesitic volcanic ash and scoria on the western slope facing Koriaksky volcano together with those studied by Ionov (2010) and Bénard and Ionov (2009; 2010a; 2010b). The samples are angular in shape (Table 1), light-grey coloured (Fig. 2a), well cemented and may be coated by millimetre-thick selvages made up of dark brown amphibole (amph, Table 1).

Sample selection was made according to: (1) the occurrence of various types of fine- to coarse-grained websteritic veins (Table 1, Fig. 2b and c) (2) the large size of the xenoliths (up to 15 cm, Fig. 2a) and (3) the absence of reaction with host magma or post-eruption alteration.

ANALYTICAL METHODS

Major element abundances in minerals were measured on thick polished sections (120 μm) by Wavelength-Dispersive (WD) Electron Probe Micro-Analysis (EPMA). They were run on CAMECA SX100 instruments at the Service Microsonde Sud, Montpellier II University (France) and at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France).

Analyses in Montpellier were performed at an accelerating voltage of 15 kV and a current of 10 nA. Counting times for background were of 30 s for Cr and Ni and of 20 s for all elements. Counting times on peaks were between 15 and 20 s. Computer correction program from Merlet (1994) was applied for data reduction. Analyses in Clermont-Ferrand were performed at an accelerating voltage of 20 kV and a current of 15 nA. Counting times on background were 20 s long for all elements. Counting times for peaks were 20 s for Ni, 15 s for Ca and Ti and 10 s for all other elements. Matrix effects were corrected using Phi (ρ) z modelling available on Peak Sight[®] software from CAMECA[™]. Standards were re-analysed after each day of work on the EPMA to estimate analytical drift that is negligible.

Trace element abundances in minerals were determined on thick sections (120 μm) by Laser-Ablation Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectrometry (LA-ICPMS). Analyses were run at the Géosciences Montpellier laboratory of the Montpellier II University. Instrumentation used was a THERMOFinnigan[™] Element2 ICPMS coupled to a Microlas (Geolas Q+) platform using a far UV (193 nm) Excimer CompEx 102 laser operating under helium flux. Ablation was conducted at 8 Hz and 12 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ and laser beam size of 51 and 77 μm for amphibole or clinopyroxene (cpx) and 51, 102 and 122 μm for opx were used. The NIST 612 and NIST 610 glasses standards were used for calibration. CaO and SiO₂ were commonly used as internal standards. Standard and sample surfaces were cleaned up with 6-7 laser pulses of a 122 μm large beam before starting analytical protocol. For each laser ablation run, 90 to 120 s were counted on the carrier gas to establish background, followed by 60 s for ablation and finally, 30 s for signal fallout to background level. Typical standard deviations (1σ) for those analyses fall in the range of 0.001-0.05 ppm for rare earth elements (REE), Ta, U, Pb, Th, Rb, up to 0.01-5 ppm for some high field strength element (HFSE, Zr, Hf, Nb) and Y, Ba, Sr and 1-100 ppm for Sc, V, Zn, Ti, Ni, Co.

RESULTS

Petrography

A picture of a hand specimen spinel harzburgite xenolith cut by a coarse-grained websteritic vein (Type 3) is shown in Fig. 2a. Microphotographs and Back-Scattered Electron (BSE) images of the websteritic veins and their relations with host harzburgites are presented in Fig. 3. Supplementary images and element maps are respectively given in Online Resources 1 and 2.

Host rock petrographic features resemble those of fresh peridotite xenoliths from Avacha studied in details by Ionov (2010). Host rocks are spinel harzburgites containing coarse opx (≤ 0.5 mm) with cpx exsolutions (see Fig. 4c in Ionov, 2010) and no primary cpx. An important feature in the xenoliths from this study is the presence of ubiquitous irregular cracks in the host peridotite. When cut by a websteritic vein, these cracks may contain neo-formed metasomatic minerals and are referred to here as ‘filled cracks’. Cracks contain micron-scaled anhedral opx when cutting host peridotite olivine (Fig. 3a). Filled cracks may connect all websteritic vein types to metasomatic pockets located in the host peridotites. Metasomatic pockets contain fine-grained (< 50 μm), anhedral opx and medium-grained anhedral amph (up to 250 μm) that generally crystallize in the vicinity of host xenolith spinel (‘sp I’ in Fig. 3a and elsewhere). This latter is re-crystallized (‘sp II’ in Fig. 3a and elsewhere) when directly at contact with amph (Fig. 3a).

The amph-bearing and olivine-free websteritic veins are subdivided in two types according to their structure and/or relations with the host. Type 3 veins, as those described by Halama et al. (2009), are > 5 mm thick, have fine- to medium-grained central parts surrounded by distinctive coarse opx-rich diffuse margins (mm- to cm-scaled thickness) spreading towards the host xenoliths (Fig. 2a and b). Type 4 veins are thinner than Type 3 (< 5 mm) and are made up of fine- to medium-grained minerals with almost no coarse opx-rich margins (Fig. 2c).

Type 3 websteritic veins

Type 3 vein central parts have variable texture from one sample to another. This led us to make the distinction between two sub-types: 3a and 3b (Table 1). Type 3a vein central parts are made up of anhedral to subhedral grains of pyroxenes and amphiboles with size varying between 100 and 250 μm (Fig. 3b). Sometimes, ~ 100 μm thick coronitic cpx overgrow opx in Type 3a veins (Fig. 3c). In contrast, Type 3b veins contain subhedral to euhedral opx with

amphibole, exclusively present as anhedral crystals growing upon cpx (Fig. 3d). No olivine, plagioclase or garnet appear in Type 3 vein central parts. BSE reveals that minerals in Type 3b vein central parts are zoned, which is confirmed by element mapping (Online Resource 2).

There is no clear petrographical distinction between Types 3a and 3b vein margins, which are both referred in the text as ‘Type 3 vein margin’. The contact between Type 3 veins and host xenolith is irregular, gradational and most of the petrographic features described by Halama et al. (2009) in their websteritic veins apply to Type 3 vein margins. These are made of coarse subhedral opx (0.5-1 cm) with numerous cpx exsolutions. Large opx frequently enclose rounded olivine (Online Resource 1). Individual cpx and amph grains in Type 3 vein margins are present as interstitial anhedral crystals (~100 µm) between opx rims or aligned along trails in fractures cutting coarse opx (Online Resource 1). Abundant coarse (up to 1 cm) and shredded-shaped spinels are located inside Type 3 vein margins (Online Resource 1) or at the outer limits of the vein systems (Fig. 2b). BSE images reveal no significant zoning of host rock minerals (olivine) adjacent to the edges of Type 3 veins margins.

Type 4 websteritic veins

Type 4 veins are made up of anhedral to subhedral cpx (~100 µm) surrounded by anhedral opx (Fig. 3f). Amphiboles are coarse (up to 200 µm) subhedral crystals coexisting with abundant vugs (Fig. 3f). Micrometer-sized anhedral oxides are identified in Type 4 veins but, as for Type 3, no olivine, plagioclase nor garnet can be found. If no significant and systematic intra-mineral zoning is recognized, opx in Type 4 veins is more or less reflecting at vein scale as seen in BSE, being generally darker in the inner part of the vein than at the border adjacent to the host rock (Fig. 3f).

Textural relationship between Type 4 websterites and Avacha host-rocks is characterized by more or less irregular vein margins (Figs 2c and 3f) with vein-related opx possibly crystallizing upon host rock olivine and forming discontinuous and thin (~100 µm thick) apophysis (Fig. 3f). Only few coarse opx, containing numerous cpx exsolutions, very much alike those of Avacha host peridotites (Ionov, 2010), are observed locally at Type 4 vein boundaries (Fig. 2c). Zoning of host olivine crosscut by Type 4 websterites is observed in BSE; they are darker beside the vein margins than towards the host xenoliths (Fig. 3f).

Major elements

Representative major element analyses of minerals are given in Table 2 and illustrated in

Figs 4 and 5. No distinction is made between Types 3a and 3b veins, based on major element data in the diagrams from Figs 4 and 5. Profiles in host olivine against Type 4 veins reveal Mg# decrease from the contact with the vein (>0.90), towards the host harzburgite, but no significant Mg# variation against Type 3 veins (Fig. 4a). Rare olivine crystals in Type 3 vein margins or those cut by Type 3 vein-related filled cracks have similar to slightly lower Mg# (0.890-0.895) at similar NiO relative to those in host rocks (0.895-0.92, Fig. 4b).

All opx are low in CaO (≤ 0.8 wt.%, Fig. 4c) and Al₂O₃ (≤ 2 wt.%, Fig. 4d). Opx in Type 4 veins have higher Mg# (0.924-0.94) and dissimilar Al-Cr relation relative to those in host rocks (Fig. 4c-d). Opx in Type 3 vein central parts have markedly lower Mg# (0.88-0.92) than those in Type 4 (Fig. 4c) and lay approximately along the Al-Cr host rock opx trend (Fig. 4d). Opx in Type 3 vein margins, related filled cracks and metasomatic pockets have also lower Mg# (0.894-0.91, Fig. 4c).

All cpx are Mg-rich and low in Al₂O₃ (≤ 2 wt.%, Fig. 4e). Al-Cr relations from Types 3 and 4 vein cpx are distinct from those of the host xenoliths reported by Ionov (2010) (Fig. 4f). Mirroring opx inter-vein compositionnal relationships, cpx in Type 4 veins have higher Mg# (0.941-0.951) than those in Type 3 veins (0.93-0.946) and vein-related metasomatic pockets (0.915-0.93) (Fig. 4e). There is a rough negative Al-Mg# correlation, considering all the data set on vein and filled cracks cpx (Fig. 4e).

All amphiboles are Mg-rich and Ti-poor (≤ 0.35 wt.% TiO₂) (Fig. 5a-d). Vein amph lay most of the time out of the host rock trend defined by Ionov (2010) (Fig. 5a-d). One observe similar inter-vein compositionnal relationships as for cpx but with a much more patent negative Al-Mg# correlation at roughly constant Cr content (~ 2 wt.% Cr₂O₃) from Type 4 (Mg# = 0.908-0.938; 6.8-10.7 wt.% Al₂O₃) to Type 3 veins (Mg# = 0.895-0.900; 10.8-11.3 wt.% Al₂O₃) and finally vein-related metasomatic pockets (Mg# = 0.875-0.884; 11.7-12.4 wt.% Al₂O₃) (Fig. 5a-b). Similar inter-vein relationships are observed through negative Na-Mg# and positive Na-Ti correlations (Fig. 5c-d). Type 4 veins have distinctive Na-Ti compositional field (Fig. 5d).

Coarse spinels in host xenoliths have low Ti (< 0.06 wt.% TiO₂) and Fe-enriched rims, as reported by Ionov (2010) (Fig. 5e). Both types of spinels from veins and related metasomatic pockets fall towards lower Mg# from the trend defined by host spinels (Fig. 5f). Spinel in Type 4 veins were too small to be analyzed and those in Type 3 vein margins and related metasomatic pockets (sp I) have distinctively higher Ti (0.08-0.18 wt.% TiO₂) even relative to fine-grained spinels reported by Ionov (2010) (Fig. 5f). Re-crystallized spinels in metasomatic pockets related to websteritic veins (sp II) have even lower Mg# (0.41-0.44) and are strongly

enriched in Cr ($Cr\# = 0.768-0.862$) relative to sp I (Fig. 5f).

Trace elements

Representative trace element analyses of minerals are given in Table 3. Representative analyses for Type 3a and 3b vein pyroxenes and mean analyses for Type 4 vein minerals are respectively illustrated in Figs 6 and 7. Representative trace element analyses for metasomatic pockets are illustrated in Fig. 8. All vein minerals (Figs 6 and 7) have incompatible trace element abundances, mostly ranging between 0.1 and 1 time primitive mantle (PM, McDonough and Sun, 1995) values, being very low relative to those commonly found in intraplate or even suprasubduction peridotites (e.g. Coltorti et al., 2007; Ionov et al., 1997; Ionov and Hofmann, 1995).

All opx in Type 3 veins have similar REE patterns with depleted Light-REE ($LREE_N$, where 'N' shows abundances normalized to primitive mantle values after McDonough and Sun, 1995) close to that in host rocks (Fig. 6a). Opx in Type 3 websterites share other common features like Nb negative anomalies, Ti, U and Pb spikes with those in host rocks (Fig. 6a). Cpx patterns are markedly distinct between Type 3a (Fig. 6b) and Type 3b (Fig. 6b) and from those in host rocks (Bénard and Ionov, *submitted*), but are all progressively depleted from heavy-REE ($HREE_N$) to $MREE_N$. Coronitic cpx in Type 3a vein central parts show a strong LREE enrichment towards the opx located at the center of the coronitic structure (Figs 3c and 6b), which is similar to that observed from core to rims of cpx in Type 3b (Fig. 6c). However, Type 3b vein cpx have much lower HREE abundances than those in Type 3a central parts (Fig. 6b and c). REE patterns of cpx in Type 3 vein margins are similar to those of most LREE-rich cpx in the central parts (Fig. 6c). Importantly, all cpx in Type 3 vein systems have pronounced Zr-Hf negative anomalies (Fig. 6b and c). Cpx cores in Type 3b veins have highly similar trace element patterns to those reported by Halama et al. (2009) in their websterites (Fig. 6c).

Middle-REE ($MREE$) abundances are higher in Type 4 veins opx than in all Type 3 veins (Fig. 7a). Type 4 vein opx have also distinctive Sr negative anomalies ($[Sr/Nd]_N = 0.04-0.6$, Fig. 7b), unseen in Type 3 vein opx. The HREE content of Type 4 cpx is close to that of cpx in Type 3a veins. However, Cpx in Type 4 are more LREE-depleted than all those in Type 3 central parts ($[La/Gd]_N = 0.04-0.25$ in Type 4 veins and $0.34-0.94$ in Type 3 vein central parts). Also Type 4 vein cpx have distinctive, pronounced Eu negative anomalies ($[Eu/Eu^*]_N = 0.25-0.65$, where $[Eu^*]_N = [Sm + Nd]_N/2$, Fig. 7c), which are unseen in all Type 3 vein cpx. All Type 4 vein cpx have Nb and Zr negative anomalies (e.g. $[Nb/La]_N = 0.11-0.54$ and

$[Zr/Sm]_N = 0.17-0.46$) and U, Pb and Sr spikes (e.g. $[Pb/Ce]_N = 4.70-8.99$ and $[Sr/Nd]_N = 1.01-2.44$) (Fig. 7d). Apart from those in Type 3b veins and hence, those reported by Halama et al. (2009), Type 4 vein cpx can be easily discriminated from host rock cpx (Bénard and Ionov, *submitted*) that have slightly convex downward patterns ($[La/Dy]_N = 1.23-1.54$) and pronounced Zr-Hf negative anomalies ($[Hf/Eu]_N = 0.14-0.39$) (Fig. 7c and d).

Trace element patterns of Type 4 vein amphiboles mimic those of cpx, i.e. depleted LREE ($[La/Gd]_N = 0.20-0.44$) and Eu negative anomalies ($[Eu/Eu^*]_N = 0.71-1$), Nb and Zr negative anomalies ($[Nb/La]_N = 0.17-0.70$ and $[Zr/Sm]_N = 0.44-1$) and U, Pb and Sr spikes ($[Pb/Ce]_N = 1.39-6.42$ and $[Sr/Nd]_N = 2.09-6.17$) (Fig. 6e and f). This suggests that cpx and amph are well equilibrated in Type 4 veins. Once more, this is contrasting with Type 3a vein amph (Fig. 8a) that have mildly sinusoidal and enriched REE patterns ($[La/Gd]_N = 0.47-0.66$ and $[Nd/Gd]_N = 1.26-1.61$, Fig. 8b) relative to those in Type 4, which do not support LREE-equilibrium partitioning with Type 3a vein cpx core. Type 3a vein amph are also enriched in Nb, Ta and Zr (by a factor of 3 up to 5) relative to those in Type 4 veins but have similar LILE, Pb and Th abundances (Fig. 8b). All vein amph can be distinguished from those we reported in the host rocks (Bénard and Ionov, *submitted*), as these are more HREE-depleted ($Lu_N = 1.19-1.36$ in host-rocks and $1.60-2.48$ in vein, Fig 7e and f). We note that Halama et al. (2009) reported totally distinct amphibole trace element patterns for their websterites, with slightly U-shaped REE patterns similar to that we reported from the host rocks (Bénard and Ionov, *submitted*) but with strong Zr-Hf spikes (Fig 7e and f). As for Type 3b veins, this latter trace element composition is unlikely to be in equilibrium with the cpx Halama et al. (2009) reported from their websterites.

Amphiboles in metasomatic pockets related to cracks filled by Type 3a vein-derived material (Fig. 8a) are enriched in LREE-MREE relative to those in Type 3a vein central parts and margins at similar HREE abundances ($[La/Gd]_N = 0.51-0.75$ and $[Nd/Gd]_N = 1.75-2.26$, Fig. 8b). Nb and Ta are also enriched (by a factor of ~ 2), contrasting with relatively constant Ti, LILE and Pb abundances (Fig. 8b). The latter differences are alike those between Type 4 vein amphiboles and those in Type 3 vein central parts and margins.

Pressure, temperature and oxygen fugacity estimates

Physical conditions estimates are summarized in Table 1. The absence of garnet or plagioclase in both Type 3 and 4 veins, despite the presumably high Ca and Al contents in their original melt, if considering their high cpx and Cr-spinel modal abundances, suggest crystallization pressure between 1.2 and 1.6 GPa (Webb and Wood, 1986). Another

estimation can be made from the metasomatic amphibole in the host rock pockets associated to the veins, which gives an upper stability limits of 1025°C at 2 GPa during melt intrusion and related pervasive metasomatism in the peridotites (Frost, 2006; Sen and Dunn, 1994). This P range is also consistent with the T of equilibration for host xenoliths that mostly range from 900 to 1000°C (Ionov, 2010) implying an origin from depths not greater than 70 km as estimated by Halama et al. (2009) on similar samples. To sum up, websteritic vein formation certainly occurred in the shallow subarc lithosphere.

Following the evidence for equilibrium between websteritic veins and surrounding mantle reported by Halama (2009), T estimates were done at 1.5 GPa for the Type 3 websteritic veins with the Ca in opx and cpx-opx equilibrium methods of Brey and Köhler (1990) and the pyroxene thermometer of Wells (1977) (Table 1). Ca content in opx grains from veins is relatively constant (0.5-0.8 wt.% CaO) but this is not the case for Mg# (Table 1) with frequent appearance of rims of distinct reflectivity at mineral contacts (Online resource 1) Consequently, we used solely EPMA analyses of cores of coexisting cpx and opx in the calculation. Supplementary T estimates were done for Type 3 vein margins at 1.5 GPa and with the ol-opx-sp method of Ballhaus et al. (1991), based on average EPMA analyses of mineral cores. Temperature results for Type 3 veins are generally in the range of equilibration T for host peridotites (867-1014°C).

There is no evidence for equilibrium of Type 4 vein pyroxenes and surrounding mantle olivine and spinels. For this reason, we didn't use the Brey and Köhler (1990) and Wells (1977) as the chemistry of olivine virtually in equilibrium with Type 4 vein pyroxenes remains unknown. Alternatively, and according to the apparent trace element equilibrium between Type 4 vein pyroxenes, we calculated T estimates for Type 4 veins following calibration of the T -dependency of the REE partition coefficient between cpx and opx ($D_{REE}^{cpx/opx}$) by Witt-Eickschen and O'Neill (2005). This is done for most immobile (Dy to Lu) elements and by using the relation:

$$\ln D_{REE}^{cpx/opx} = a_0 + (a_1 + a_2 \cdot N_{Na}^{cpx}) \cdot T \quad (1)$$

where a_0 , a_1 and a_2 are REE-dependant constants, N_{Na}^{cpx} is the number of atoms of Na in cpx per formula unit of six oxygens. We used the most depleted opx and cpx from Type 4 veins, generally with highest Mg#, for which it appears reasonable to assume that their parental liquid was the closest to equilibrium with the mantle. This calculation is also done for Type 3

vein central parts. Results give significantly higher T (1044-1250°C) for Type 4 veins than for Type 3 veins (843-1170°C).

fO_2 values [oxygen fugacity relative to the Quartz-Fayalite-Magnetite (QFM) buffer] are calculated solely in the Type 3 vein margins and websteritic vein-related metasomatic pockets. For this purpose, we use Ballhaus et al. (1991) and Wood (1991) methods and using the complete range of spinel composition in each samples (Mg# and Cr# indicated in Table 1), stoichiometry to estimate Fe^{3+} and Fe^{2+} in spinel and T from the ol-sp method of Ballhaus et al. (1991) at 1.5 GPa. According to Ballhaus et al. (1991) oxybarometer, calculated fO_2 for Type 3b vein systems are in the range of those calculated from host xenoliths by Ionov (2010) (-0.95 to 0.16 \log_{FMQ}), while the metasomatic pockets record significantly higher fO_2 (0.67-1.22 \log_{FMQ} , Table 1).

DISCUSSION

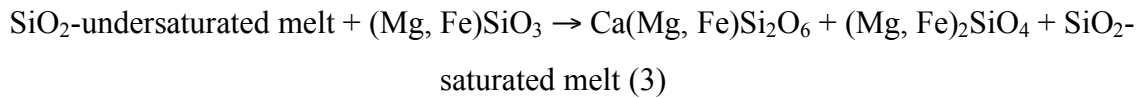
Origin of Type 3 veins: a complex multi-stage formation

Trace element discrepancies between cpx in Types 3a and 3b veins are keys to understand the origin and the relationships of these two vein subtypes (Fig. 6b and c). (i) Type 3b vein cpx are strongly enriched in LREE and possibly Zr-Hf at their rims relative to their cores (Fig. 6c). Coronitic cpx in Type 3a veins show same enrichment (Fig. 6b) but at contact with resorbed opx (Fig. 3c). (ii) Type 3 vein cpx are not all depleted to the same extent in MREE-HREE relative to those in Type 4 veins and the degree of depletion is correlated to the textural features of the veins as follows: less depleted Type 3a vein cpx form coronitic structures around opx showing diffusion fronts (suggesting disequilibrium replacement, Fig. 3c), while more depleted Type 3b vein cpx have euhedral textures that suggest textural equilibrium.

One plausible explanation for the previous observations is that the variability of Type 3 vein cpx patterns result from (i) disequilibrium multi-stage fluid- or melt-assisted reactions developing in the vicinity of the vein channel with LREE enrichment in secondary products (coronitic, Type 3a) cpx (Fig. 6b), leading with time to (ii) the complete re-crystallization and subsequent re-equilibration of the polymineralic vein assemblage with surrounded opx-enriched mantle, engendering depletion in MREE-HREE in (euhedral, Type 3b) cpx (Fig. 6 c).

The injection of several generations of fluids and/or melts in the Type 3 vein conduits is attested by both the gradationnal opx-rich margin containing residual olivine, then formed

after a derivate of reaction (2) and the evidence of opx to cpx conversion according to reaction (3) in the vein central parts (coronitic structure, Fig. 3c) or along fractures in the opx from vein margins (Online Resource 1).



The SiO₂-undersaturated melt in reaction (3) may be locally produced in association with the olivine to opx conversion in Type 3 vein margins according to reaction (2). Peridotite-melt reaction at decreasing melt mass will progressively decrease Mg# in the percolating melt ('percolative-fractional crystallization', Harte et al., 1993) and hence in the ultimate reaction products crystallizing in the vein conduits and host peridotites. This is a possible explanation for the Fe-enrichment trends observed in all Type 3 vein minerals (Figs 4 and 5) and especially the gradual Fe-increase in opx from the central part to the margins for reaction (2) (Fig. 4c). Such global Fe-enrichment is well documented in lithosphere rocks produced by reactive melt percolation (e.g. Ionov et al., 2005). On the other hand, opx to cpx conversion in reaction (3) lead to the preferential incorporation of most incompatible elements, such as LREE, in the cpx neoblasts (e.g. coronitic cpx, Fig. 3c) during opx/cpx equilibration.

The ultimate re-crystallization stage characterized by Type 3b veins features, is likely to take place at *T* close to that, or slightly higher than that of the host peridotite equilibration (up 1170°C, Table 1). This should occur under sub-solidus conditions or at least with an interstitial fractionated Fe- and REE-residual melt, which should (1) facilitate element diffusion and (2) explain the strong major and trace element zoning of the euhedral crystals in Type 3b veins (Online Resource 2).

The formation model above implies that cpx and opx are equilibrated in Type 3 veins in terms of major and trace elements. Hence, to test our hypothesis, we calculated the cpx in equilibrium with the opx in Type 3 veins using $D_{REE}^{cpx/opx}$ calculated from Avacha host xenoliths minerals and found in the recent literature (Green et al., 2000; Lee et al. 2007) (Fig. 9). We found, that according to our model, trace element features of both cpx in Type 3 vein margin (Fig. 9a) and in Halama et al. (2009) veins (Fig. 9b) corresponds exclusively to equilibrium partitioning of REE with coexisting opx when using the $D_{REE}^{cpx/opx}$ calculated from Avacha host

xenolith minerals. On the other hand, the cpx calculated from Type 4 veins differs in terms of LREE (Fig. 9c) from the measured one, which suggests that these minerals recorded the signature of a parental melt or another coexisting mineral.

To sum up, Type 3 veins recorded the migration of various generations of reacting melts in vein conduits. As a major consequence, the resulting trace element patterns of individual minerals in the veins are erratic since they are primarily driven by the vein inter-mineral chemical re-equilibration together with phases of host xenoliths or (e.g. opx from Type 3 vein margins). The mineral trace element signature, especially in Type 3b veins (identical to Halama et al. (2009)), have poor relation with the original percolating melt, which may be close to that of Type 4 veins in the light of cpx in the HREE-enriched « intermediate » Type 3a vein (Fig. 6b).

Inferences for the work of Halama et al. (2009)

Halama et al. (2009) discussed the origin of coarse websteritic veins in Avacha harzburgite xenoliths, which constituting minerals strongly resemble those in Type 3b veins from our study (e.g. cpx in Fig. 6c). We agree with Halama et al. (2009) on the Avacha websterites derivation from high-*P* crystallization of a primitive melt, especially when considering their major element features (e.g. high Mg#, high Ni and Cr content). Furthermore, Halama et al. (2009) study of Li isotopes revealed that the websterite material was re-equilibrated with the surrounding mantle wedge, which could agree well with our Type 3b vein formation model (see above). Based on the trace element (U-shaped REE patterns and Zr-Hf spikes) of their calculated melt from vein cpx, Halama et al. (2009) argued that the original melt was a 'boninite'. We first note that U-shaped REE patterns with Zr-Hf spikes are features of low-Ca boninites (e.g. König et al., 2008; 2010; Reagan et al., 2010). We think that an interesting point to discuss in the light of the Halama et al. (2009) work is the meaning of comparison between calculated bulk veins and theoretical equilibrium melts from vein minerals in mantle rocks.

Let us assume that the REE patterns of Type 3b vein minerals and those reported by Halama et al. (2009) are primary features controlled by the initial melt chemistry. We first note that Halama et al. (2009) used $D^{cpx/melt}$ from Green et al. (2000) to calculate the original melt of the websterites. However, the $D^{cpx/melt}$ in Green et al. (2000) are $D^{cpx/matrix}$ and may be rather suitable to calculate a polymineralic assemblage in equilibrium with cpx than a parental

melt. Second, Halama et al. (2009) used $D^{cpx/matrix}$ from run 1787 in Green et al. (2000) where garnet crystallized at high- T (1200°C), P (3 GPa) and H₂O content (10 wt.%), buffering HREE-MREE and HFSE incorporation in coexisting cpx and hence lowering the calculated $D^{cpx/matrix}$ (see Table 3 of Green et al., 2000). For instance the calculated melt of Halama et al. (2009) has very unusual Nb spike (Fig. 9d), which is due to $D^{cpx/matrix}$. Third, 10 wt.% H₂O, which is the content of the 1787 run from Green et al. (2000), is unusually high for crystallization conditions of a primitive mantle melt, even in sub-arc environment. Measurements in inclusions and glasses give 1.2-2.5 wt.% H₂O in island arc tholeiite or 1.2-3.2 wt.% H₂O in all boninite types (Dobson et al., 1995; Sobolev and Chaussidon, 1996) while experiments suggest not more than 3 to 4 H₂O wt.% during boninites formation (Umino and Kushiro, 1989; Van der Laan et al., 1989). Higher a_{H_2O} in a system decreases the $D_{REE}^{cpx/melt}$ value (Wood and Blundy, 2002). As a comparison, we used $D^{cpx/matrix}$ from run 1802 in Green et al. (2000) where only cpx and opx crystallized at lower T (1080°C), P (2 GPa) and H₂O content (5 wt.%), as these latter conditions may be the most suitable for the Avacha garnet-free websteritic veins. The assemblage calculated in equilibrium with Halama et al. (2009) cpx has then much lower REE absolute content (not comparable with any erupted boninite types, e.g. data by Reagan et al., 2010) with lower HREE/MREE ratio or Zr-Hf positive anomalies (Fig. 9d). It also does not come as a surprise that the calculated assemblage using the run 1802 $D^{cpx/matrix}$ has MREE-HREE abundances in the order of magnitude of that of calculated bulk vein (Fig. 9d). Halama et al. (2009) mentioned ‘crystal accumulation’ as a possible process affecting the bulk vein chemistry, this process is then likely to be controlled by opx magmatic or metasomatic (reaction [1]) crystallization in Type 3 vein conduits.

If both relative LREE-enrichment and HREE-depletion in Halama et al. (2009) and Type 3b vein minerals are secondary features, as we suggest, any inferences on a hypothetical original melt from constitutive minerals would be inconclusive. Individual mineral signature would rather reflect the progress of the secondary reactions (2) and (3) in the vein system and the sub-solidus inter-mineral partitioning (e.g. formation of cpx exsolutions during long-term cooling at $T \leq 900-1000^\circ\text{C}$). For instance, very marked Zr-Hf negative anomalies in Type 3b vein cpx may be directly attributed to $D^{cpx/opx}$ rather than $D^{cpx/melt}$ (Green et al., 2000; Ionov and Hofmann, 1995).

To sum up, we consider that the conclusions brought by Halama et al. (2009) on the Li isotopic equilibrium between Type 3b veins minerals and with the surrounding mantle also apply to their trace element features. Type 3b veins bulk and mineral chemistry represents

overprinting of several primary (i.e. concomitant with the melt intrusion) or secondary processes that may have nothing or little to do with the original melt signature.

Origin of Type 4 veins: products of the high-pressure crystallization of a high-Ca boninitic melt

Nature, source and evolution in the mantle of the parental melt

The consistency of the major and trace element features of the Type 4 vein minerals reveal that these latter recorded a complete magmatic near-equilibrium assemblage. This is quite scarce in mantle rocks and allows us to infer directly on the nature and origin of the parental melt. Predominant cpx and accessory amphiboles, these minerals being the most Mg-rich in this study (Figs 4e-f and 5a) and the most Al-, Na- and Ti-depleted (Figs 4f and 5b-d) strongly suggest that the Type 4 veins crystallized from a Ca-rich primitive melt derived from a refractory mantle source. The melt must also be highly hydrous, as it contains amphiboles, abundant vugs (Fig. 3a-b), probably originating from exsolved fluid phase at decreasing T , and as it crystallizes abundant amphibole and no plagioclase or garnet at high cpx to opx ratio (Müntener et al., 2001). Depleted LREE at very low MREE-HREE abundances in Type 4 vein minerals indicate that the mantle source was depleted, while high content of LILE, U, Pb and Sr and ubiquitous Zr and Nb negative anomalies (Fig. 7) imply modification of this source by an aqueous slab-derived agent (Keppler et al., 1996; Kessel et al., 2005).

The original melt of Type 4 veins reacted to a small extent with the surrounding mantle rock and more probably throughout a multi-stage process that characterize its crystallization and migration mode in the mantle. Some cpx have similar to higher Mg# than coexisting opx in Type 4 websterite (Fig. 4c, e and Table 1) and this latter mineral is generally found as anhedral crystals, surrounding subhedral cpx-amphibole pairs, with highly variable Mg# at vein scale (Fig. 3f) that is unrelated to cpx grain zoning. These features indicate that cpx and most magnesian opx (usually in the inner vein parts) are the liquidus phases of the percolating melt. It also implies that Mg-rich amph appearance quickly followed pyroxene crystallization at decreasing temperature. On the other hand, the Mg# profiles in host olivine (Fig. 4a) suggests that solid-state diffusion (Fe-Mg exchange in host olivine structure) occurred at Type 4 vein margins. Fe-enriched opx at vein margins frequently form apophysis overgrowing host rock olivine (Fig. 3f) are likely to be produced by the peritectic reaction (2) between host olivine and the residual melt produced by opx + cpx fractionation.

This scenario is coherent with experimental data on high-pressure crystallization of

primitive Si-rich hydrous magmas (Müntener et al., 2001) and implies that theoretical liquids calculated from well-equilibrated trace element compositions in Type 4 vein inner minerals may be conclusive.

Thermodynamic modelling and inferences on the melt type

Based on the inferred trace element equilibrium between Type 4 vein minerals, one of the methods we employed to identify the parental melt is batch crystallization modelling by using *adiabat_1ph* program (Smith and Asimow, 2005) with pMELTS thermodynamic algorithm (Ghiorso et al., 2002). The initial melt we used in the model is hydrous (~5 wt.% H₂O), silicic (52 wt.% SiO₂), highly magnesian (16 wt.% MgO) with 8.5 wt.% CaO and low in Ti (0.2 wt.% TiO₂) and alkalis (≤ 2 wt.% of [Na₂O + K₂O]). This major element composition is of particular interest because of its similitude with that of products of H₂O-undersaturated boninite-harzburgite reaction 1.5 GPa (Falloon and Danyushevsky, 2000). These *P*, [H₂O] and mantle source (harzburgite) conditions are likely to be the most appropriate, considering the meaningful Type 4 vein features outlining their crystallization pressure, their relatively high water content and their refractory and depleted source (see above). To be consistent with our previous inferences, we place the melt in an initial superliquidus state to model batch equilibrium crystallization in isobaric conditions at a mantle wedge pressure of 1.5 GPa and $fO_2 = +1 \log_{QFM}$.

The modelling results are summarized below. (i) The model correctly reproduce the crystallization sequence inferred for Type 4 veins (opx + cpx \pm spinel crystallization from <1200°C followed by Mg-amph (hornblende) at ~1150°C, Fig. 10a) as well as their modal abundances (similar proportions of opx and cpx with ~0.1 % spinel and ~5 % amph). (ii) The trace element pattern of the initial melt calculated during modelling is LREE-depleted, has distinctive Rb, Ba and Sr spikes and possible Nb-Zr negative anomalies (Fig. 10b). This trace element pattern is identical to that obtained when calculating equilibrium melt from cpx in Type 4 veins compositions using the Al-dependant $D^{cpx/melt}$ partitioning coefficients from Sobolev et al. (1996) (Fig. 10b).

The modelled compositional field of Type 4 vein original melt overlap that of HCB from Cyprus ophiolite reported recently by König et al. (2008) (Fig. 10b) and equivalent to lavas from 'Group I' in Cameron (1985). In addition, the Type 4 vein cpx are highly similar to those reported in clinopyroxenite from Troodos ophiolitic mantle by Batanova and Sobolev (2000), which argued that the pyroxenites recorded percolation of ultra-depleted Troodos HCB.

Some simple general inferences can be made from the modelling. First, vein minerals, if unaffected by sub-solidus re-equilibration, are both controlled by equilibration with a melt produced at a specific T and importantly, with the co-precipitating phases. Second, we note that, when calculating bulk Type 4 veins based on modal estimates on thick sections, this latter best matches the 1150°C modelled assemblage trace element composition. It implies that even for scarce and simple equilibrium batch crystallization systems, mineral accumulation as stated currently in literature (e.g. Harte et al., 1993), is an omnipresent process affecting bulk calculated mantle veins.

General implications for high-Ca boninite petrogenesis

Water-undersaturated, harzburgite-HCB reaction experiments by Falloon and Danyushevsky (2000) reproduced melt compositions of all estimated or calculated parental melt of Tonga and Troodos HCB and lavas, with MgO varying from 16 to 26 wt.% in the melts produced. The melt we used to reproduce Type 4 veins, mineralogy and major and trace element features in our modelling, is close in major element composition to that experimented by Falloon and Danyushevsky (2000) through HCB-Peridotite reaction experiments with 16 wt.% MgO. Tonga HCB (with the exception of the eastern group, Sobolev and Danyushevsky, 1994), for which very high-MgO (>20 wt.%) parental melts were suggested, even through experiments (Falloon and Danyushevsky, 2000), are distinct from other worldwide HCB in terms of trace element. Furthermore, their isotopic composition suggested OIB refractory mantle source associated with the Samoan plume (Danyushevsky et al., 1995; Falloon and Crawford, 1991). In the following discussion, Tonga and Troodos HCB and MIs will refer respectively to the eastern group and Group I of Cameron (1985).

The funding of Avacha Type 4 websterites, having trace element patterns both similar to Troodos Group I (Fig. 8b) and Tonga trench eastern group HCB (Sobolev and Danyushevsky, 1994) support, in the light of our modelling, the first view of HCB parental melt features, i.e. with the lowest 15-16 wt.% MgO (Tatsumi and Maruyama, 1989; Umuro and Kushiro, 1989; van der Laan et al., 1989). Modelling outlines that Avacha HCB are not olivine-saturated on the liquidus of their mantle source; it is primary related to high a_{SiO_2} in the melt at the moment of their formation. A possible process for the formation of high-Mg olivine and their bearing MIs in erupted HCB is reaction of the relatively Si-rich (>52 wt.% SiO₂) ascending HCB melt (i.e. the one sampled by Avacha veins) with peridotite. This is likely to produce

derivative liquids close to saturation in mantle olivine with high Mg# and high Ni content. However, mantle olivine assimilation is not necessary and a closed system is also possible as hydrous silicate melt phase relationships at decreasing P favour stability of olivine relative to pyroxenes (Kelemen et al., 1995 and refs therein).

The mantle source of Type 4 veins should be significantly less refractory (e.g. higher CaO with presence of primary cpx and lower modal opx) than Avacha host harzburgite (Ionov, 2010). A depleted cpx-poor lherzolitic source has been severally proposed in the literature on HCB (see et König al., 2010 and refs therein). In the light of our modelling, and on the reaction experiments of Fallon and Danyushevsky (2000), Avacha HCB source is more likely an hybridized, H₂O-undersaturated harzburgite. Si-, Al- and Ca-enrichments with little modifications of Fe and Mg budget in the hybridized harzburgite relative to residual harzburgite (e.g. Avacha harzburgite, Ionov, 2010) is expected from the composition of the original melt of Type 4 veins and the experiments of Falloon and Danyushevsky (2000). These enrichments are qualitatively consistent with the relative solubilities of these major elements in aqueous aluminosilicate polymers of subduction-zone fluids (Manning, 2004). To test this hypothesis, we performed isobaric batch hydrous (1.5 wt.% H₂O) melting at 1300-1350°C and 1.5-2.5 GPa of the modified source experimented by Falloon and Danyushevsky (2000) with pMELTS and found a melt composition close to the parental melt of Type 4 veins used in the modelling (Fig. 11a and b). We also used the thermodynamic algorithm of Parman and Grove (2004) for harzburgite melting and find differences of less than 1 wt.% for all major element oxides in the produced melts relative to the pMELTS modelling. Trace element also support that the slab-related metasomatic component implied in the hybridization of the harzburgitic source must be fluid-dominant as suggested for instance by high Ba/Th (80-400) at low Th (0.05-0.4 ppm) in the original melt of Type 4 veins (values calculated from amphiboles with Brenan et al. (1995) $D^{amph/melt}$), as well as high U/Th in all vein minerals (Fig. 7b, d and f). Fluid-rich metasomatic agent were also suggested for most HCB elsewhere (e.g. Troodos, König et al., 2008).

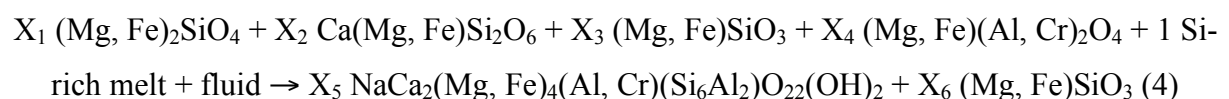
In turn, the major and trace element features of residual, opx-rich Avacha harzburgites are likely to be produced during fluid-fluxed melting at high- T in the asthenospheric part of the mantle wedge (1.5-2.5 GPa), i.e. at $T > 1200^\circ\text{C}$ (Ionov, 2010). Ionov et al. (2011) recently outlined the presence in Avacha harzburgite of spinel-hosted melt inclusions with major element composition close to that of Island Arc Basalt (IAB) generated by hydrous melting of an asthenospheric lherzolite-type source. When taking together all these conjectures, highly depleted Avacha HCB were likely produced during late stages of high-degree hydrous

melting (~15-20% of melting) of a source located on the top of the ‘corner flow’/asthenospheric upwelling part of the mantle wedge and that have undergone previous extraction of IAB.

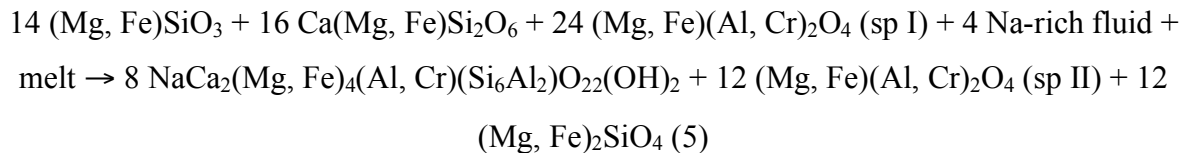
To sum up, our data give a direct evidence of recent HCB-type melt generation in a mature supra-subduction setting at T (1300-1350°C) and by 15-20% of H₂O-undersaturated to H₂O-saturated melting of a hybridized harzburgitic source. The refractory nature of the source was initially formed after extraction of IAB in the asthenospheric mantle wedge. Subsequent hybridization of this source by aluminosilicate polymers in subduction fluids led to its enrichment in SiO₂, Al₂O₃, CaO and alkalis. The initial melt produced at 1300-1350°C has 16 wt.% MgO. The likely P (1.5-2.5 GPa) range of melting inferred from the veins, surrounding xenoliths and modelling is consistent with geophysical data, indicating the presence at 70 to 130 km of the asthenospheric mantle wedge beneath eastern Kamchatka mature arc (Nizkous et al., 2006). This latter geodynamical setting has never been proposed for HCB petrogenesis (see König et al., 2010 and refs therein) and suggests that this type of magma may be generated in the mantle wedge of active arc systems all along their lifetime and thus be more widespread than previously thought.

Impact of websteritic veins formation on the sub-arc mantle lithosphere: metasomatic pocket formation

Filled cracks are characterized by volatile-bearing mineral (amph) crystallizing upon host spinel (metasomatic pocket, Fig. 3a). Associated large vugs (Figs 3a) support their origin by reaction with a fluid-rich metasomatic agent. Lower Mg#, higher Na, Al and LREE content in these amphiboles relative to the vein ones (Figs 5b, c and 8b) and the coexistence of Fe-enriched opx and spinel (sp II, Figs 3a, 4c and 5f), suggest that they derive from a fractionated supercritical fluid-rich melt produced as a consequence of HCB melt crystallization in the vein conduits. Alternatively, amph in metasomatic pockets are not enriched in more compatible MREE-HREE relative to those in the associated veins, which implicate buffering of these elements in the vein-derived supercritical fluid. This is likely to occur during local equilibration in the metasomatic pocket chemical system, i.e. with predominant mass balance effect of depleted minerals from the host rocks (pyroxene and spinel) in the reaction:



where X_i are the mass balance coefficients of phase 'i', depending on the T (900-1000°C) and P (1.5 to 2 GPa) ranges for amphibole formation (Sen and Dunn, 1994). If melt to fluid ratio is high in the metasomatic supercritical liquid, reaction (4) will be favoured leading to production of secondary Fe-enriched opx (Figs 3a and 4c). If the opposite occurs, the following reaction (5) will be favoured:



This clears up the presence of Fe-enriched and Al-depleted sp II (Figs 3a and 5e and f) as possible reactive products of the metasomatic agent ingress and is consistent with other metasomatic reactions producing amphibole inferred from mantle xenoliths (e.g. Francis, 1976).

Enriched LREE in amphiboles from metasomatic pockets relative to those in veins, also suggest that short range 'advective chemical fluxes' such as chromatographic effect, where melts or fluids develop enrichment fronts in incompatible elements (Nielson and Wilshire, 1993), can have significant effect on the transport of incompatible elements even at very small scale; i.e. in the vicinity of intruding melts.

Comparison with the work by Ishimaru and Arai (2010)

Recently, Ishimaru and Arai (2010) reported major and REE data on dunitic-websteritic-wherlitic bands in composite, fine-grained mantle xenoliths as well as olivine websterite and clinopyroxenite from Avacha. Some of the constituting minerals of a websteritic band in one of their sample (Avx42) share similarities with those of Type 4 veins, for instance depleted LREE and Eu negative anomalies, though as no extended trace element data sets were reported in this article, the assumption of a genetic relationship remains uncertain. However, they reported olivine-bearing websterite with equigranular texture, coarse opx-rich margins and evidence for disequilibrium Mg-Fe partitioning between olivine and pyroxenes. This, together with our results and modelling, may indicate that these authors reported a crystallization product of derivative fluids and/or melts of a HCB generated in the shallow sub-arc lithosphere and that reacted with mantle olivine.

This is in contradiction with the authors' conclusions that depict websterites as products of

interaction between ‘peculiar’ Mg-Ca-Si-rich slab fluids and uppermost mantle lithologies. We think that this latter hypothesis is difficult to reconcile with (i) the presence of Cr-spinel instead of garnet in the veins and bands suggesting a shallow depth of crystallization (1.2-1.5 GPa, Müntener et al., 2001 and our modelling in Fig. 10), (ii) the implied straightforward transfer of slab component up to shallow mantle by Ishimaru and Arai (2010), while geophysical evidence support the presence of a melting zone underneath Avacha (Gorbatov et al., 1997), (iii) the high Ni and Cr in Avacha websterites that characterize primary mantle melts (Halama et al. 2009; Müntener et al., 2001), and (iv) the low LREE to HREE ratios in minerals from sample Avx42 (Ishimaru and Arai, 2010) and Type 4 veins (Fig. 7), which would imply a very unusual trace element signature for slab-derived, Si-rich fluids (e.g. Kessel et al., 2005).

In turn, all of these features together with the Sr, U and Pb spikes in minerals may be better explained by the derivation of Type 4 vein original melt from the melting of depleted mantle source hybridized by slab fluids. All other REE patterns in websterites reported by Ishimaru and Arai (2010) are similar to those in Type 3 veins, their olivine-bearing margins (especially cpx in their samples 672 and 232) and the related filled cracks in their sample 232.

High-Ca boninite petrogenesis as a precursor of arc lavas?

We reproduce the evolution upon ascent of the parental HCB melt of Type 4 veins by using pMELTS to model P - T path combined with perfect Fractional Crystallization (FC) along a normal geotherm, corresponding to that of a melt ‘blob’ in the thermal models constructed by Manea et al. (2005) for the South Kamchatka mantle wedge (Fig. 11a). This P - T path implies that the melt ‘blob’ thermally re-equilibrates upon ascent in the mantle lithosphere while it is deviated by the mantle wedge flow (Manea et al., 2005).

When projected into the ‘basalt tetrahedron’ (Falloon and Green, 1988), the end-products of the liquid lines of descent of the parental melt of Type 4 veins along the P - T path combined with perfect FC falls into the field of Avacha lavas (Castellana, 1998) (Fig. 11b). Furthermore, most characteristics of this latter compositionnal field can be reproduced if we add the effects of various proportions of assimilation of mantle olivine during the initial stages of the evolution of the melt along the P - T , i.e. at high- T (1100-1200°C) and high- P (2-2.3 GPa) (Fig. 11b). Assimilation of olivine classically changes the phase stability relations upon decompression in the models. However, all models show typically the formation of spinel websterites at high- T (1100-1350°C) and high- P (2-2.5 GPa), while garnet clinopyroxenites and possibly garnet hornblendites form at lower P - T conditions, up to the

Moho transition (Fig. 11b).

Websterites, and pyroxenites in general, having the composition of HCB (e.g. Ishimaru & Arai, 2010) and being re-crystallized or not (e.g. Halama et al., 2009), seem to be widespread in the lithospheric mantle wedge located below Avacha volcano. These observations, together with our modelling, suggest that the Avacha HCB, which are products of the flux-hydrous melting of hybridized harzburgite, may be a reliable precursor (primary melt) for the typical Avacha arc-lava suite.

CONCLUSIONS

Avacha spinel harzburgite xenoliths contain two types (Types 3 and 4) of olivine- and garnet-free and amphibole-bearing websteritic veins. They represent recent intrusion of mantle-derived magmas in the shallow lithosphere.

Type 4 websteritic veins are constituted of minerals with higher Mg# (0.91-0.94), lower LREE and higher HREE abundances (at 0.1 time primitive mantle values) than Type 3 veins. Type 4 vein minerals also have Zr, Nb negative anomalies and LILE, U, Pb spikes. Type 4 websterites were not observed to date in Avacha xenoliths, while Type 3 veins were primarily described in Avacha xenoliths by Halama et al. (2009), who concluded that they resulted from the crystallization of a boninitic melt. We demonstrate that Halama et al. (2009) attributed the effects of the surimposition of a Fe and LREE-rich fluid-driven re-crystallization process to the primary magmatic features of Type 3 veins.

Type 4 veins result from the high-pressure crystallization of a High-Ca Boninitic (HCB) melt. This melt originates from the hydrous melting of a refractory and depleted asthenospheric mantle source that has previously encompassed large extraction of island arc basalt and selective enrichment in LILE, U, Pb by a slab-derived fluid. The discovery of HCB in Avacha mantle wedge indicates that this type of melt may be produced at lower T than previously thought in a mature arc setting. These melts may be a valid precursor (primary melt) for the typical arc-lava series of the Avacha volcano.

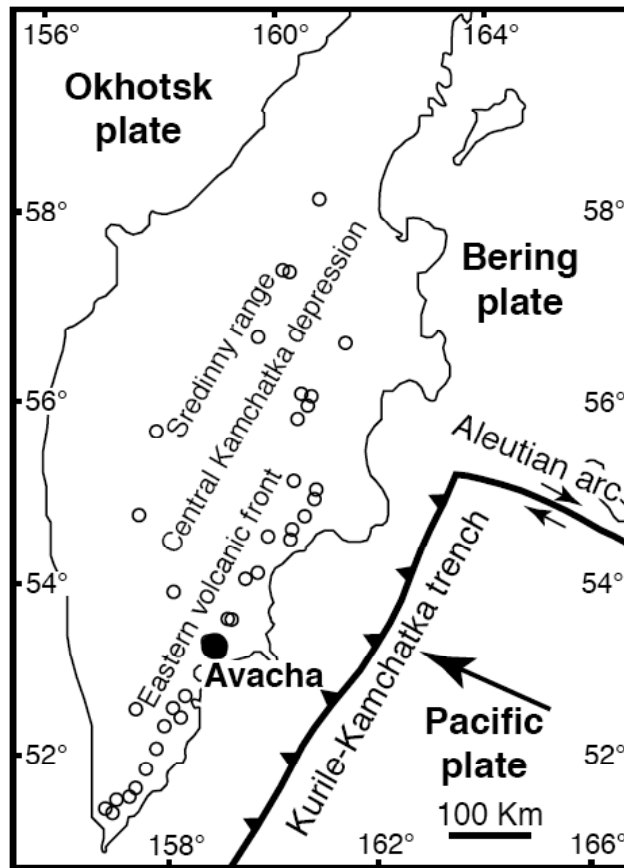


Fig. 1. Location map for the Avacha volcano in Kamchatka peninsula with major tectonic units and volcanic chains. Modified after Ionov (2010).

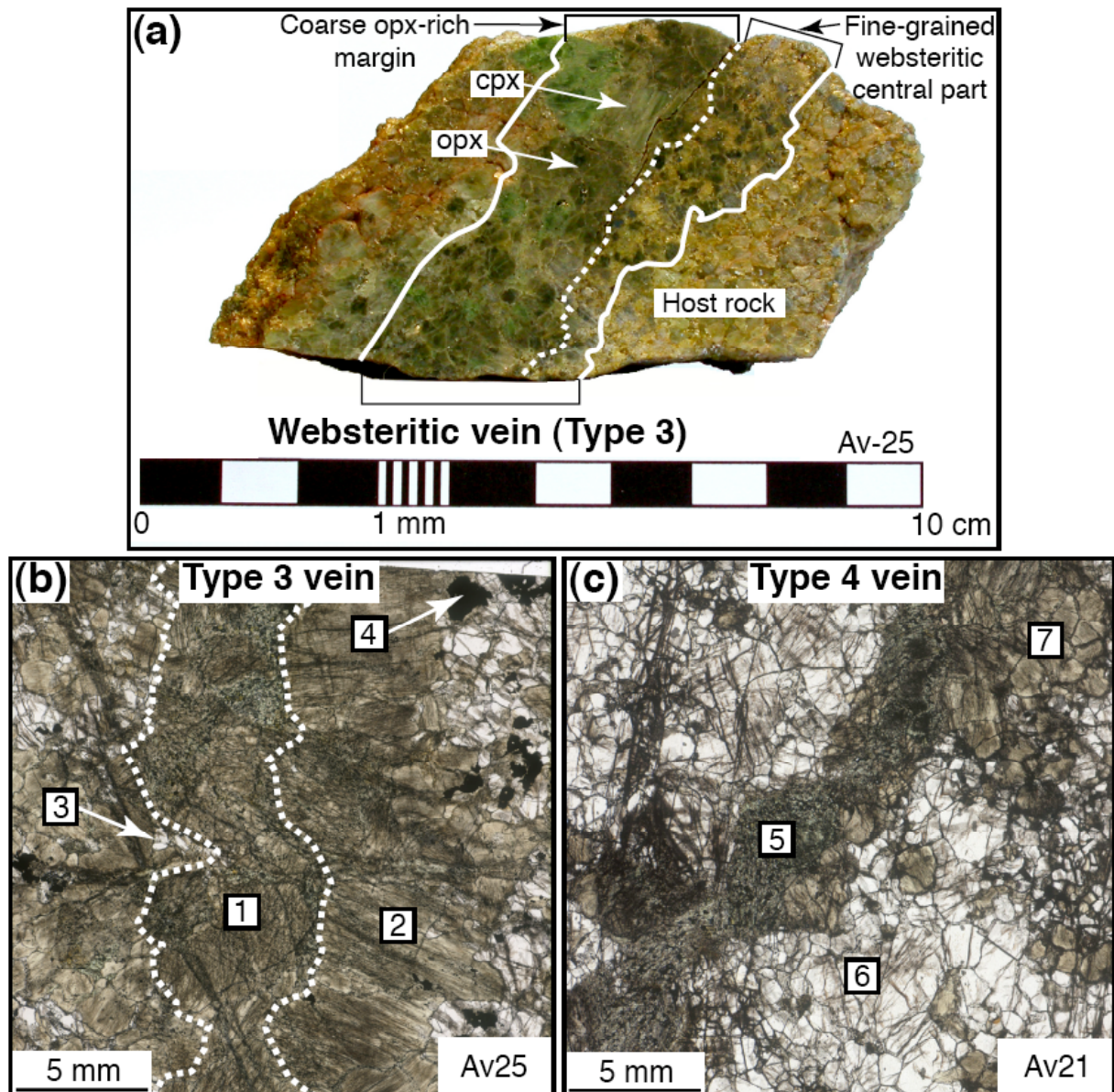


Fig. 2. (a) A sawn and polished hand specimen photography of an Avacha xenolith (sample Av25) cut by a Type 3b websteritic vein. *opx*: orthopyroxene, *cpx*; clinopyroxene. (b-c) Photomicrographs in transmitted light of 120 μm -thick sections of Avacha xenoliths cut by websteritic veins. (b) Sample Av25 is cut by a Type 3b vein with [1] fine-grained websteritic central part and [2] a large and diffuse coarse opx-rich margin containing [3] rounded host rock olivine and bordered by [4] coarse spinels. (c) Sample Av21 is cut by [5] a fine- to medium-grained Type 4 vein that have irregular contact with [6] the host olivines and [7] little and localized coarse opx crystallization at margins. Each plate has sample number in the lower-right corner and a scale bar in the lower-left corner.

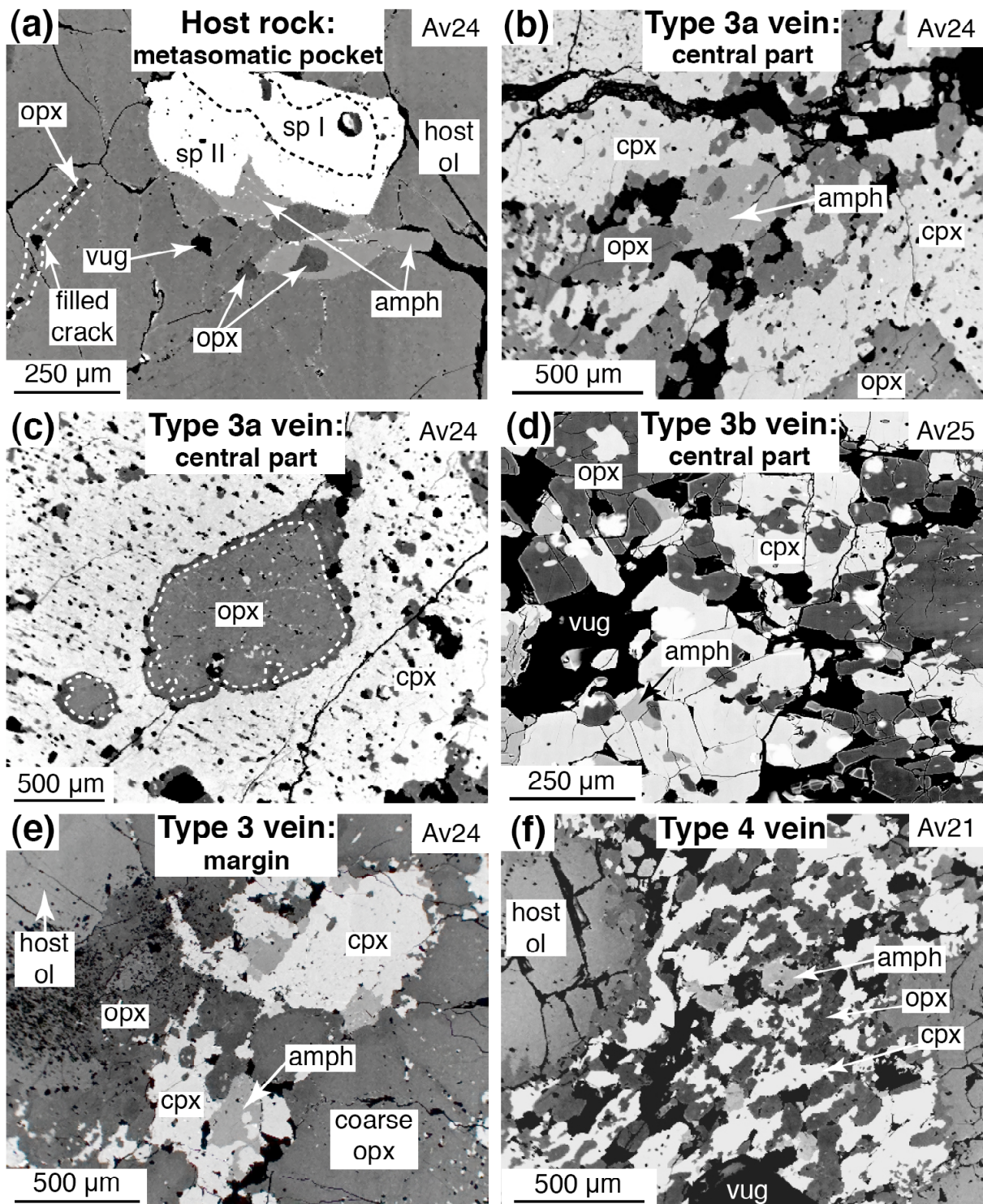


Fig. 3. Back-Scattered Electron (BSE) images of 120 μm -thick sections of Avacha xenoliths containing (a) a filled crack and a metasomatic pocket and (b-f) websteritic veins. Ol, olivine; amph, amphibole; sp, spinel and other acronyms are the same as in Fig. 2. (a) Cracks are partially filled by fine-grained opx when cutting host olivine. Metasomatic pockets commonly contain amph overgrowing partially recrystallized host spinel. (b) A Type 3a vein central part containing anhedral cpx and subeuhedral amphibole. (c) A coronitic cpx overgrowing opx in a Type 3a central part, note that darker rims of the opx at contact with cpx. (d) A Type 3b vein central part with subhedral to euhedral cpx plus opx and

amph as interstitial anhedral crystals or as overgrows upon cpx. (e) A Type 3 vein margin with anhedral coarse cpx and amph overgrowing coarse opx. (f) A Type 4 vein with subhedral cpx and amph surrounded by anhedral opx forming irregular contacts with small apophysis on host ol. Vein opx are darker in vein inner part than at margins and host ol are darker next to the vein. Note the abundant vugs in both vein types. Supplementary BSE images and photomicrographs are in Online Resource 1, major element distribution maps are in Online Resource 2.

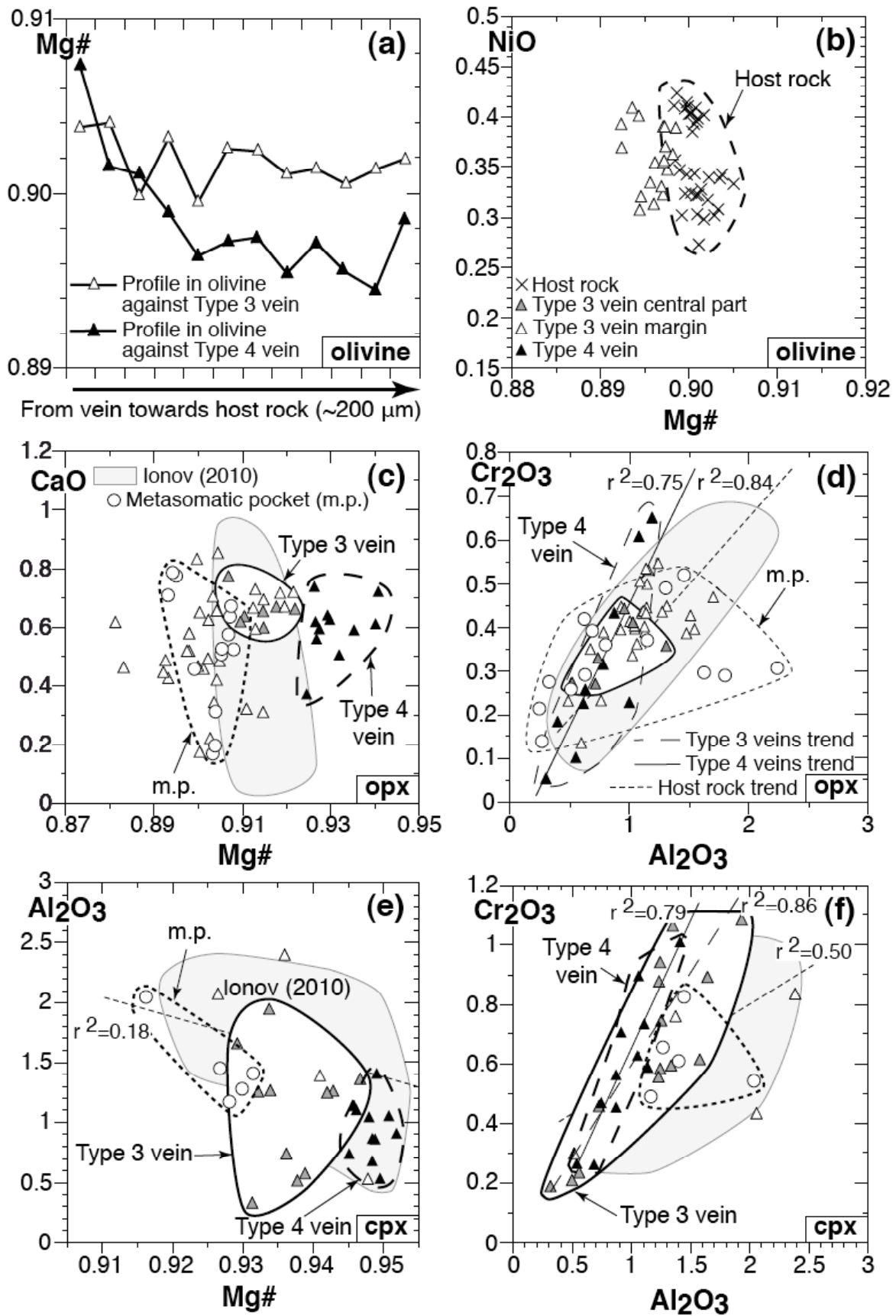


Fig. 4. (a) Mg# [$Mg/(Mg+Fe)_{Al}$] profiles in host rock olivine across Types 3 and 4 vein margins. (b-f) Co-variation plots of EPMA analyses (wt.%) of minerals in Avacha host xenoliths (this study, crosses;

Ionov [2010], grey field; filled cracks and metasomatic pockets (m.p.), white rhombs). Also shown are the vein data (Type 3 vein central parts, grey triangles; Type 3 vein margins, white triangles; Type 4 veins, black triangles). (b) Mg# vs. NiO in olivine. (c) Mg# vs. CaO in opx. (d) Al₂O₃ vs. Cr₂O₃ in opx. (e) Mg# vs. Al₂O₃ in cpx. (f) Al₂O₃ vs. Cr₂O₃ in cpx. See text for discussion and Table 1 for representative analyses.

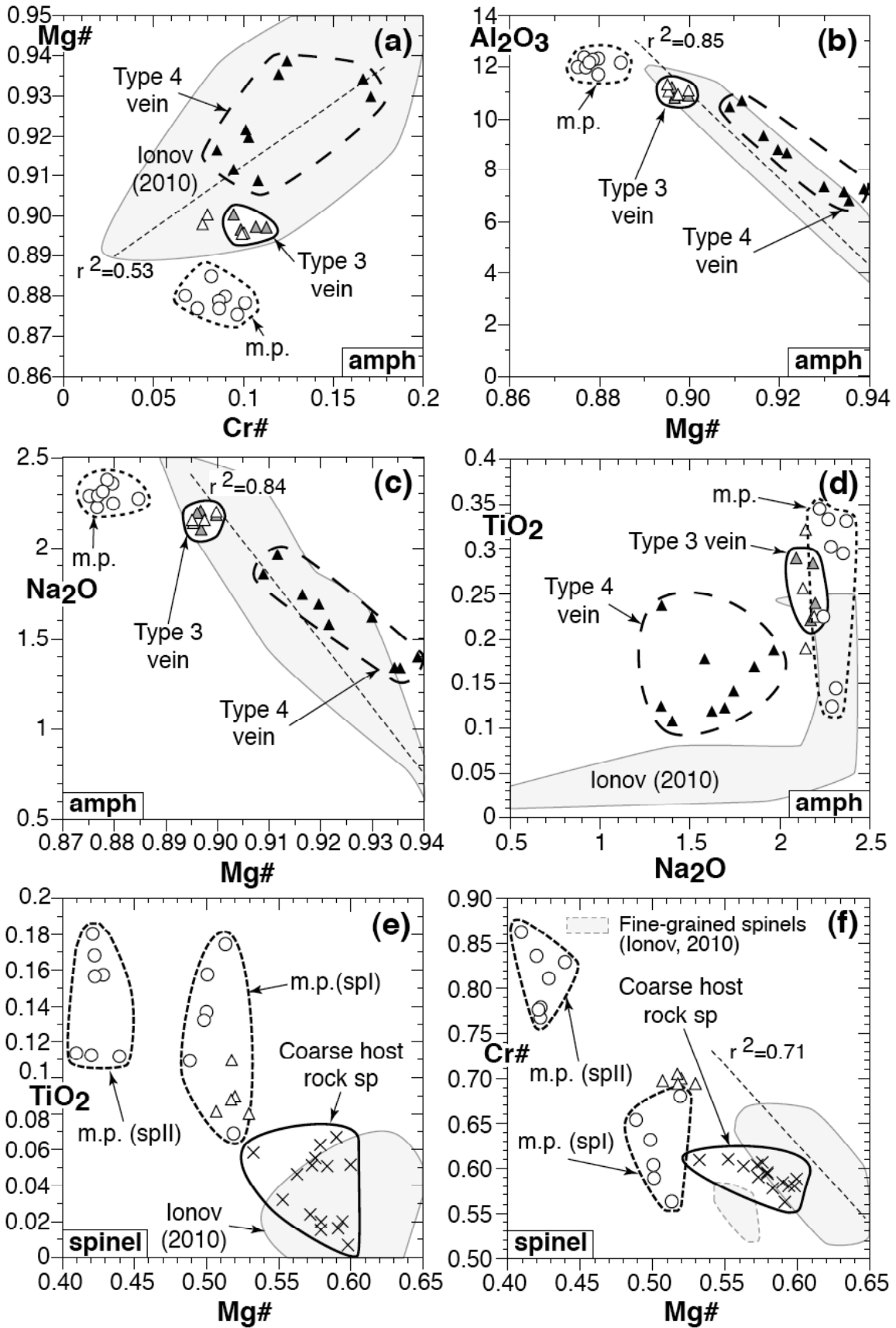


Fig. 5. Co-variation plots of EPMA analyses (wt.%) of (a-d) amphibole and (e-f) spinels in Avacha host xenoliths and veins. Fine-grained spinels from Ionov (2010), dotted grey field and other symbols are

the same as elsewhere. No data for Type 4 vein spinels are plotted because they were too small for analysis. (a) Cr# $[Cr/(Cr+Al)_{Al}]$ vs. Mg# in amph. (b) Mg# vs. Al_2O_3 in amph. (c) Mg# vs. Na_2O in amph. (d) Na_2O vs. TiO_2 in amph. (e) Mg# vs. TiO_2 in spinels. (f) Mg# vs. Cr# in spinels. See text for discussion and Table 1 for representative analyses.

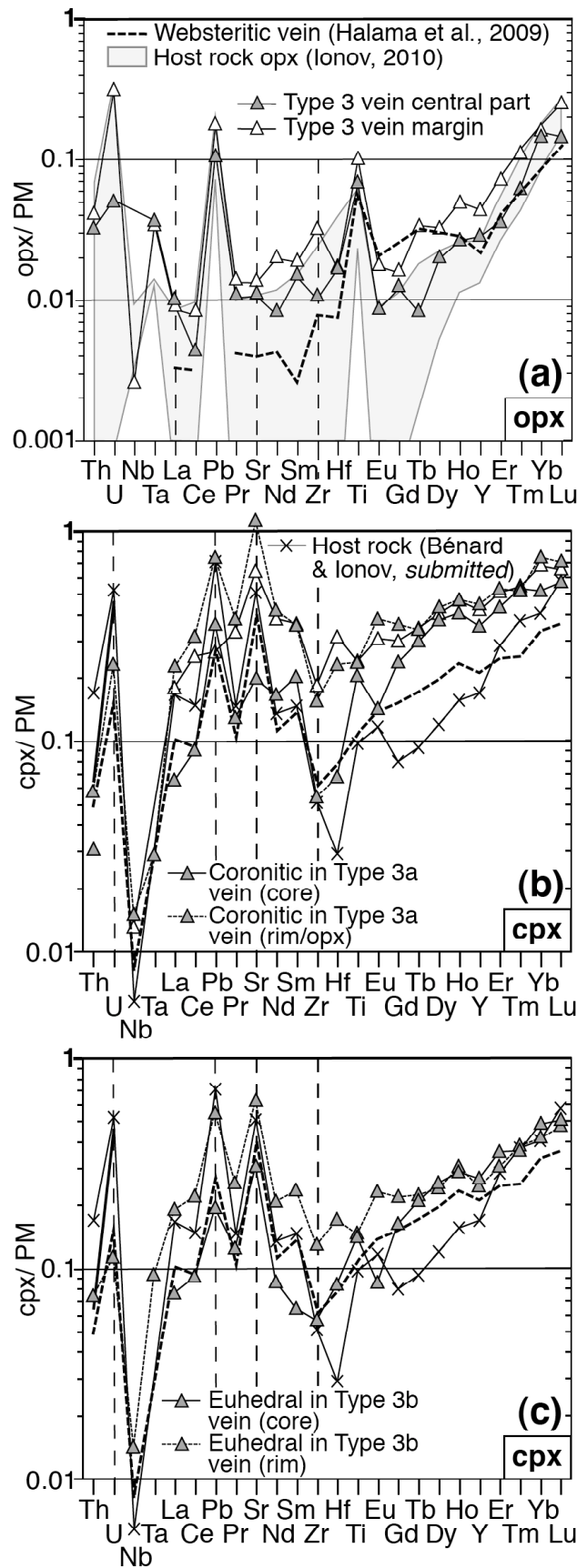


Fig. 6. Primitive mantle-normalized (PM, McDonough and Sun, 1995) multi-element patterns of representative individual grains of (a) opx in Type 3 veins central parts and margins, (b) cpx in Type

3a veins central parts and margins and (b) Tpe 3b veins central part. Vein minerals data are compared to opx and cpx in websteritic veins from Halama et al. (2009) and cpx in Avacha host xenoliths from Bénard and Ionov, submitted (black crosses). Other symbols are the same as elsewhere. See text for discussion and Table 2 for representative analyses.

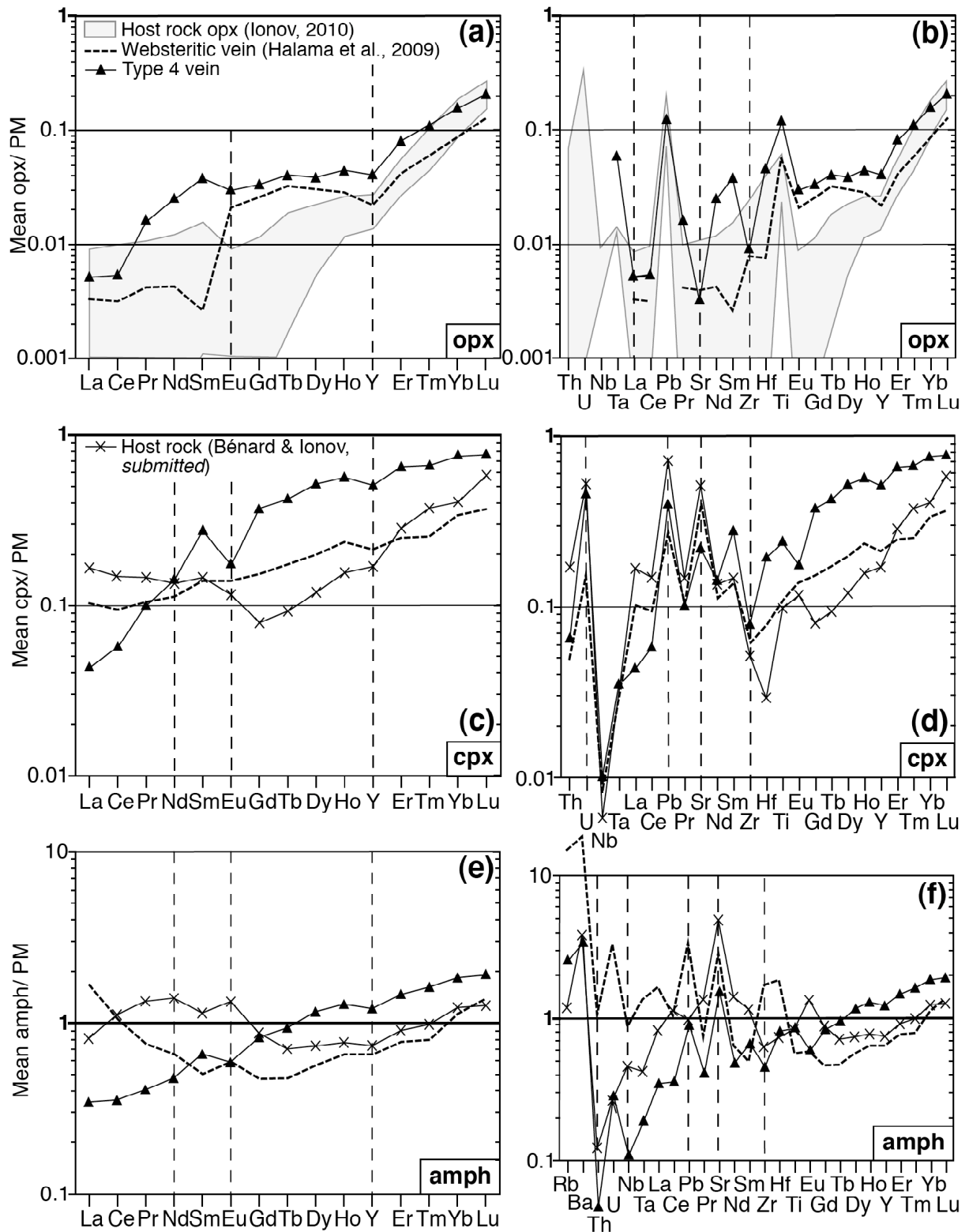


Fig. 7. Primitive mantle-normalized (PM, McDonough and Sun, 1995) (a, c, e) REE plus Y patterns and (b, d, f) multi-element patterns of (a-b) mean opx, (c-d) mean cpx and (e-f) mean amphibole in Type 4 veins. All symbols are the same as elsewhere. See text for discussion and Table 2 for representative analyses.

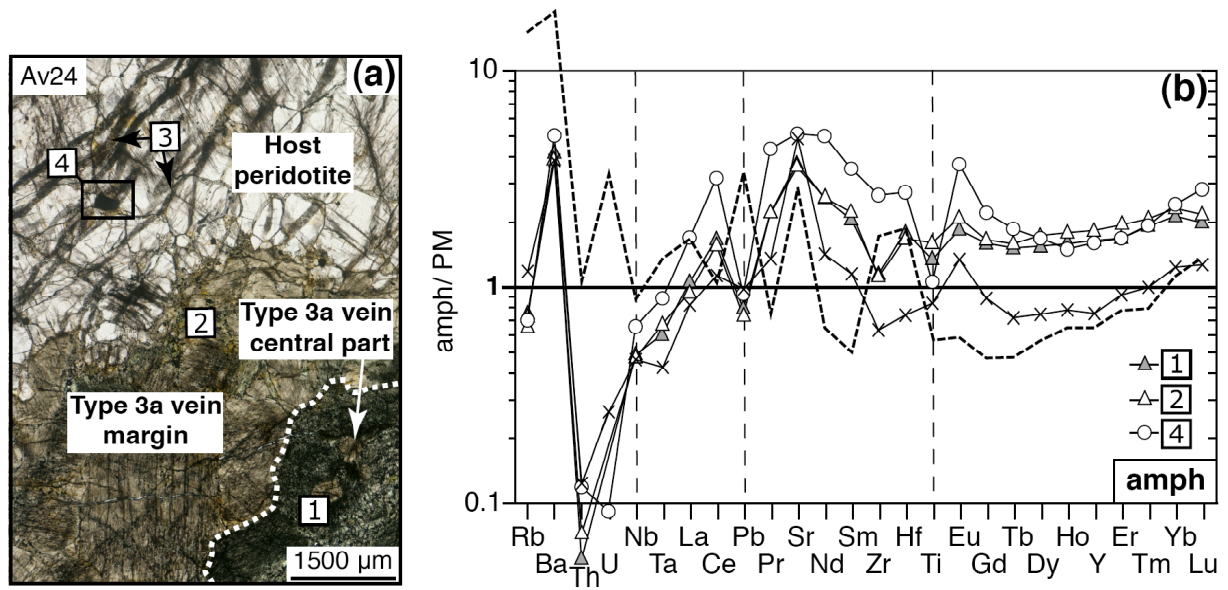


Fig. 8. *Metasomatic pocket in relation with Type 3a vein in sample Av24. (a) A photomicrograph in transmitted light of a 120 μm -thick section of sample Av24 showing a Type 3a vein [1] central part, [2] margin and [3] related filled cracks with [4] metasomatic pockets. (b) PM-normalized (McDonough and Sun, 1995) multi-element patterns of amph in Type 3 vein central part, margin and related metasomatic pocket. All symbols are the same as elsewhere. See text for discussion and Table 2 for representative analyses.*

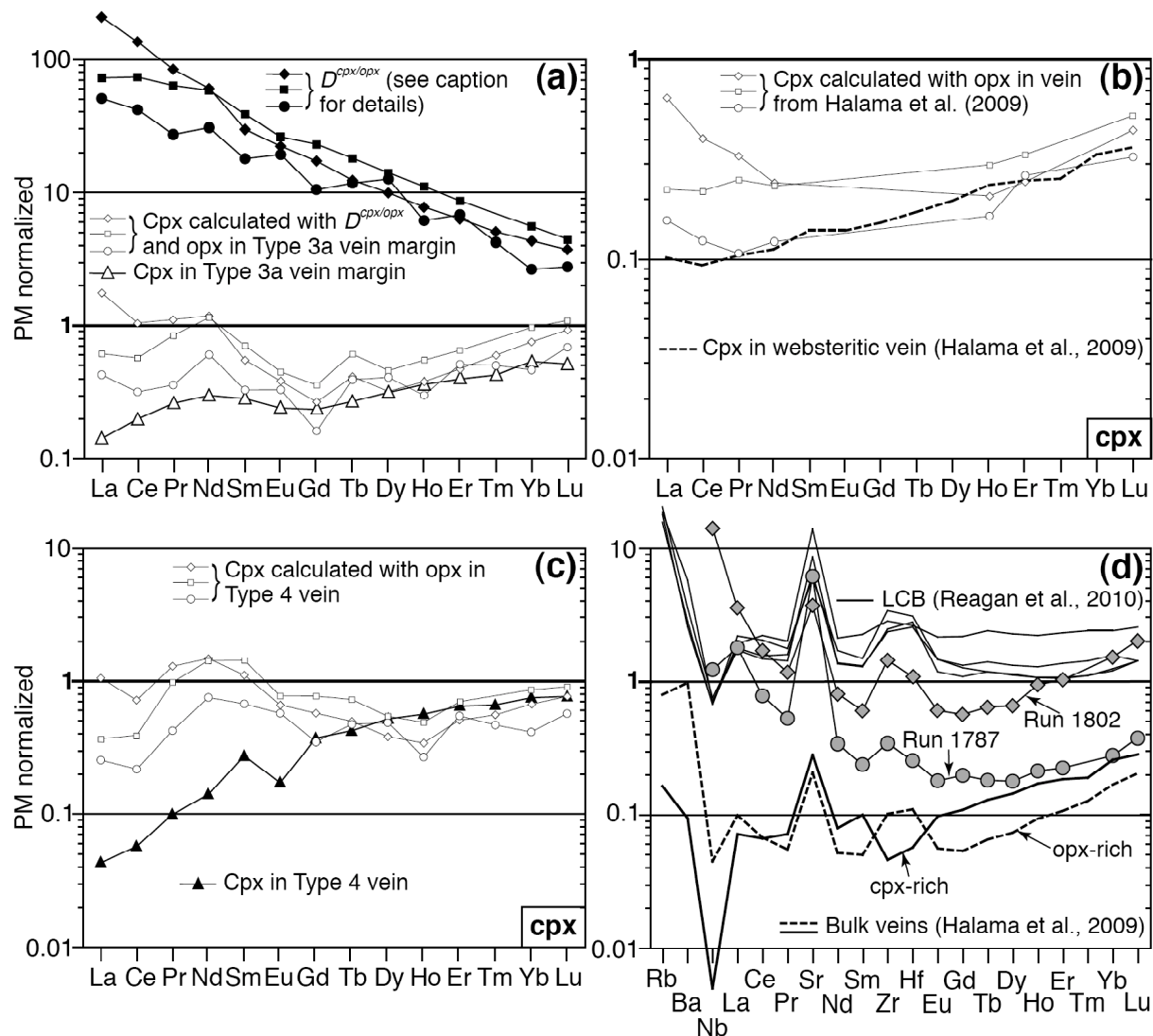


Fig. 9. (a-c) PM-normalized (McDonough and Sun, 1995) REE plus Y patterns of calculated cpx. $D_{REE}^{cpx/opx}$ used are from the literature: Lee et al. (2007) (calculated at 1200°C, black diamond), Green et al. (2000) (run 1802, black square), and calculated from Avachinsky host xenoliths with the data from Bénard and Ionov, submitted (black rhomb). The respective calculated cpx are indicated with the same symbols as the $D_{REE}^{cpx/opx}$ but in white. (a) Cpx calculated in equilibrium with opx in Type 3 vein margin, (b) cpx calculated in equilibrium with opx in vein from Halama et al. (2009) and (c) cpx calculated from Type 4 vein opx. (d) PM-normalized (McDonough and Sun, 1995) multi-element patterns of Halama et al. (2009) bulk websteritic veins, calculated melt from websteritic vein cpx in Halama et al. (2009) using $D^{cpx/matrix}$ from run 1787 (garnet-bearing run, grey diamond) and run 1802 (garnet-free run, grey rhomb) in Green et al. (2000). The data are compared recent data on low-Ca boninites the Mariana fore-arc reported by Reagan et al. (2010) (thin black patterns). All other symbols are as elsewhere.

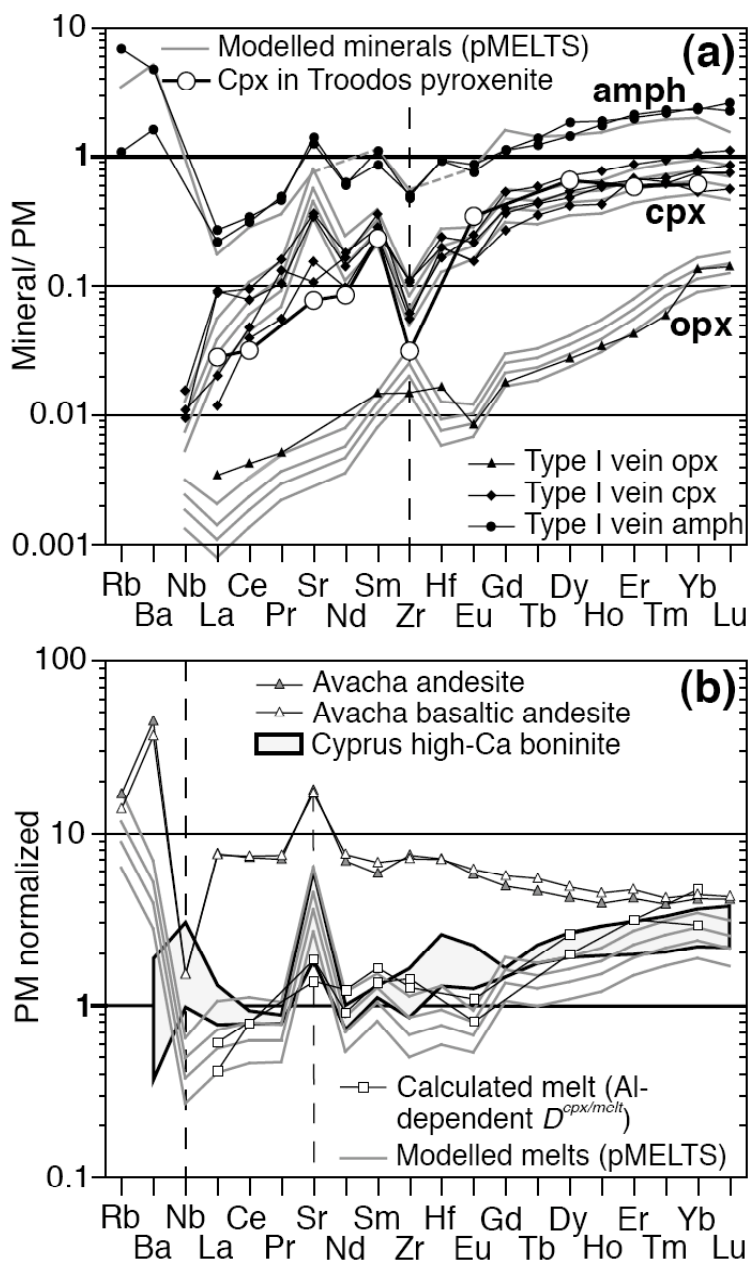


Fig. 10. (a) PM-normalized (McDonough and Sun, 1995) multi-element patterns of modelled (pMELTS) minerals (grey patterns) compared to representative analyses of opx (black triangle), cpx (black rhombs) and amph (black circles) in Type 4 veins from this study. Cpx in pyroxenite veins from supra-subduction mantle section of the Troodos ophiolite (Batanova and Sobolev, 2000, large white circles) are also shown. (b) PM-normalized (McDonough and Sun, 1995) multi-element patterns of modelled (pMELTS) Type 4 vein parental melt compared to calculated equilibrium melts from Type 4 vein cpx compositions with Al-dependant $D^{cpx/melt}$ from Sobolev et al. (1996) (white squares) and Troodos high-Ca boninite (König et al., 2008, light-grey field). Also shown for comparison in (b) are the Avacha andesites and basaltic andesites from Ishimaru et al. (2007). See text for discussion.

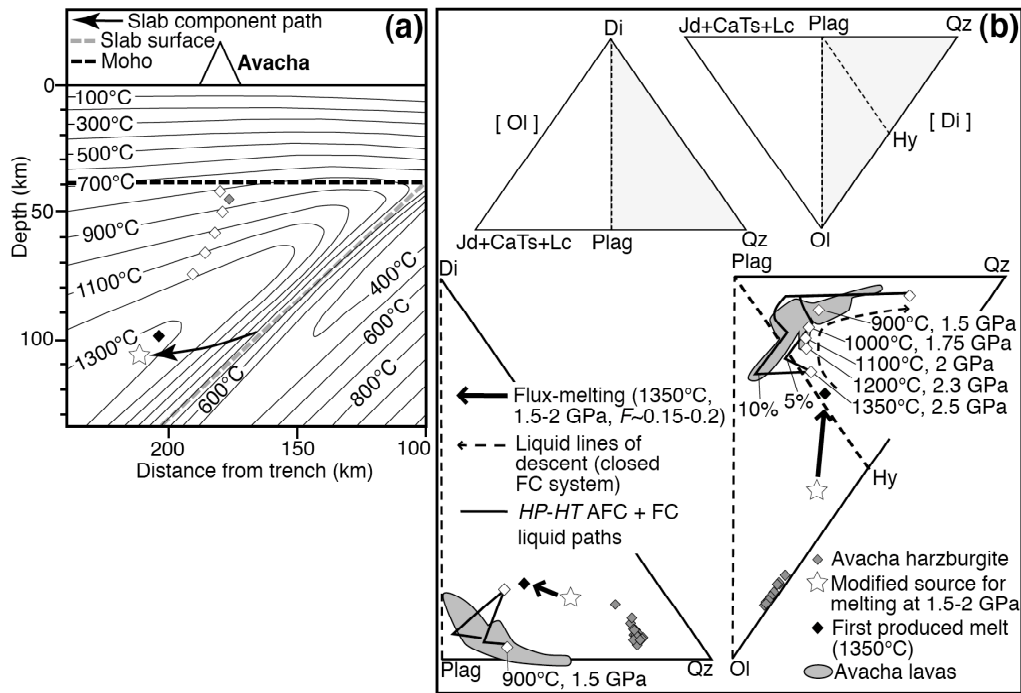
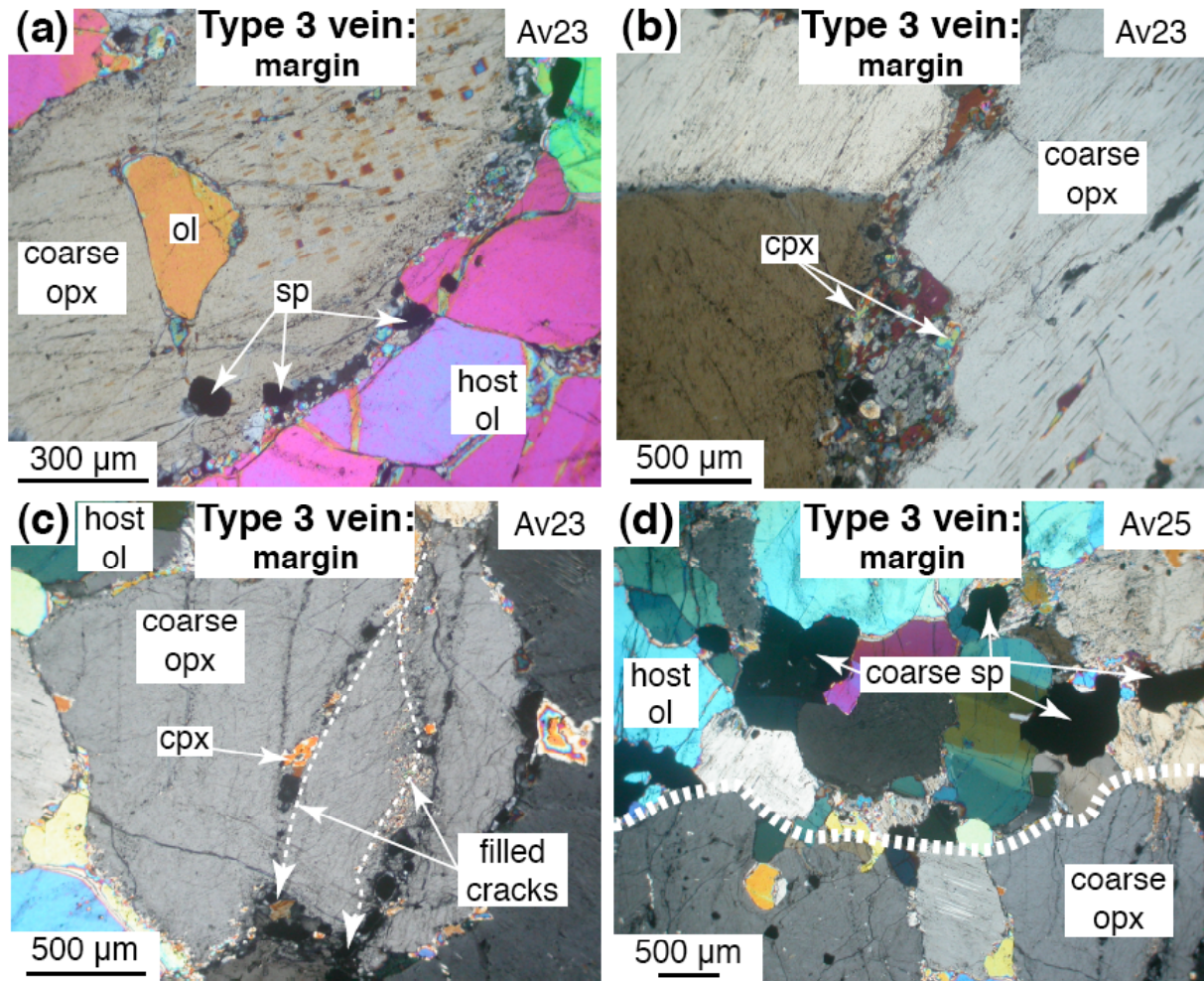
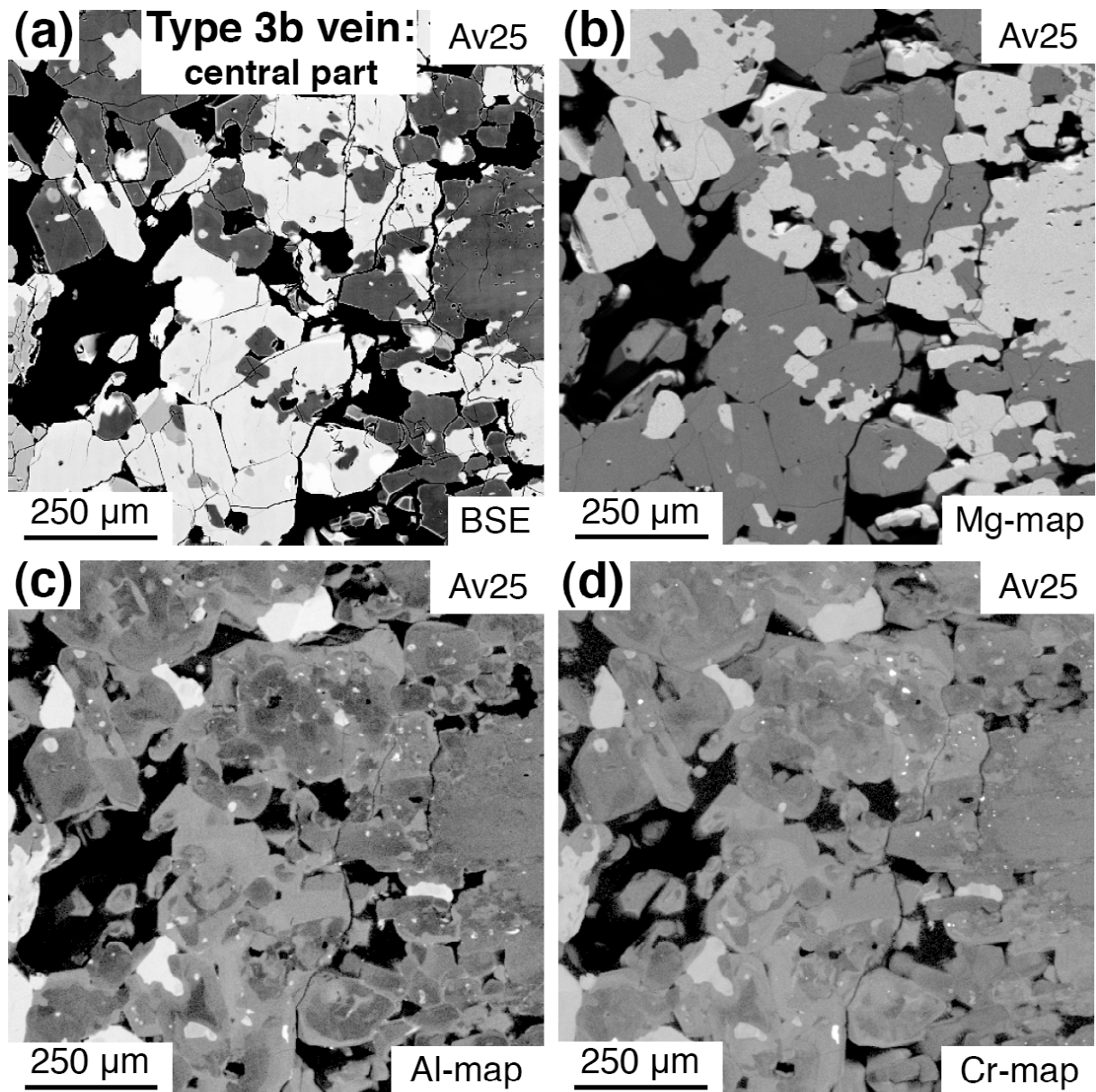


Fig. 11. (a) Cross-section of the mantle wedge below Avacha volcano. The isotherms are from the T -dependant thermal model of Manea et al. (2005) with frictional heating at the slab/mantle interface, applied to South Kamchatka arc. The white star indicates the zone of hydrous partial melting of the modified source and the black diamond the first produced melt. The white diamonds show the P - T path calculated by Manea et al. (2005) for a primary melt ('blob', Manea et al., 2005) ascent along the normal geotherm taking into account the thermal re-equilibration with host mantle and mantle wedge flow effects. The grey diamond indicates the possible zone of Avacha harzburgite final equilibration, in agreement with data reported by Ionov (2010). (b) Molecular normative projections from Ol onto the face of $[Jd + CaTs + Lc]$ -Di-Qz and from Di onto $[Jd + CaTs + Lc]$ -Qz-Ol of the 'basalt tetrahedron' (Falloon & Green, 1988) of the modelled ascent (p MELTS) of the parental melt calculated from Type 4 vein minerals features (see Fig. 10) along the P - T path presented in (a). Avacha harzburgites from Ionov (2010) are shown on the projections (grey diamonds). Effects of flux-hydrous melting of the modified source close to that produced by Fallon and Danyushevsky (2000) are indicated by a bold black arrow. P - T conditions during ascent are indicated for a closed system with pure Fractional Crystallization (FC, thin dashed arrow). Also modelled and shown are liquid lines of descent with Assimilation Fractional Crystallisation (AFC) taking into account assimilation of olivine (with mass % assimilated) from the surrounding mantle at high- T (1200-1100°C) and high- P (2-2.3 GPa), followed by pure FC at lower PT conditions (thin black lines). Also projected is the compositional field of Avacha lavas (Castellana, 1998).



Online Resource 1. Photomicrographs in cross-polarized transmitted light of 120 μm -thick sections of Avacha xenoliths cut by websteritic veins. (a) A host rock olivine relic included in a coarse opx from the margin of a Type 3 vein. (b) Interstitial fine-grained opx + cpx between coarse opx in the margin of a Type 3 vein. (c) A coarse opx in Type 3 vein margins cut by a crack filled with cpx. (d) Coarse Cr-spinels at the edge of a Type 3 vein margin.



Online Resource 2: (a) Back-Scattered Electron (BSE) image, (b) Mg- elemental map, (c) Al- elemental map and (d) Cr- elemental map of a Type 3 vein central part with subhedral to euhedral cpx plus opx and amph as interstitial anhedral crystals or as overgrows upon cpx. Note the strong zoning in Al and Cr in the pyroxenes.

Chapitre IV. Évolution des magmas primaires lors de leur ascension dans le manteau sous-arc: le cas des éléments majeurs et en traces

IV.1. Problématiques et apports scientifiques

IV.1.1. L'interaction magma-roche et fluide-roche dans la lithosphère

IV.1.1.a. Problématique et contexte scientifique général

Depuis plus d'une trentaine d'années, la formation de dykes et veines dans les sections mantelliques et/ou xénolithes a été étudié en conjonction avec les processus d'interaction magma- et fluide-roche (Gurney & Harte, 1980; Harte, 1983; Wilshire, 1987). Néanmoins, la majorité des études sur échantillons naturels ou expérimentales ont porté sur des veines traversant des péridotites et formées par la percolation de magmas d'affinité alcaline (Conquéré, 1977; Bodinier et al., 1987; Fabriès et al., 2001; Lorand & Grégoire, 2010; Pilet et al., 2010).

Beaucoup des relations texturales observées ont suggéré une mise en place des veines et dykes par fracturation hydraulique de l'encaissant (ex. Wilshire et al., 1980). Les systèmes de veines et dykes montrent également des évolutions modales avec des assemblages minéralogiques dominés soit par le pyroxène, soit par les minéraux hydratés (Wilshire et al., 1980; Wilshire, 1987). Le plagioclase et le grenat peuvent également apparaître, en particulier dans les pyroxénites, mais ceci est généralement attribué à des lithologies de plus basses P (ex. Frey, 1980). Si il est difficile de faire une liaison directe avec les laves encaissantes, les liquides migrant dans les veines et dykes parcourant les péridotites mantelliques ont parfois été considérés comme des analogues chimiques des produits éruptifs, tout du moins pour ce qui est des basaltes alcalins (ex. Dawson, 1987). Les textures dans ces veines et/ou dykes témoignent de processus variés allant de la cristallisation de phases automorphes à interstitielles (ex. Frey & Prinz, 1978), certaines suggérant l'accumulation de minéraux ou un haut degré d'équilibration texturale, jusqu'à d'autres (textures de remplacement) pouvant résulter de multiples injections de liquides et de fluides dans les chenaux (ex. Wilshire et al.,

1980, cf. *Section III.2.2.*).

Les minéraux métasomatiques dans les péridotites encaissantes peuvent fréquemment être retrouvés dans les veines et dykes les recoupant et/ou en association spatiale avec ces derniers. Ces mêmes minéraux métasomatiques présentent d'ailleurs souvent des compositions chimiques similaires à ceux des veines et/ou dykes ou graduelles et intermédiaires entre celles de la roche encaissante et celles des veines et/ou dykes. Généralement les phases métasomatiques hydratées sont majoritaires dans la roche encaissante. Ces minéraux (amphibole ou mica) présentent alors fréquemment des textures suggérant un remplacement partiel des phases pré-existantes (ex. Erlank et al., 1987).

Harte et al. (1993) ont réalisé une des premières revues des interprétations de la formation de veines et de dykes dans la lithosphère mantellique, de la migration de liquides dans ces conduits et de l'interprétation des modifications modales et fractionnements chimiques associés. Cette étude a tout d'abord noté la possibilité du métasomatisme par des liquides ultrabasiques. Initialement, ces liquides sont attendus comme formant un réseau tridimensionnel interconnecté aux joints de grains des olivines des roches mantelliques. Cependant, la viscosité des liquides ultrabasiques peut également leur permettre de se mouvoir du fait de la compaction par gravité des assemblages cristaux + liquide formés par de forts taux de fusion partielle. Et de fait, les processus d'interaction liquide-roche et le métasomatisme, comme noté par l'observation ci-dessus, sont souvent structurellement et texturalement associés avec de multiples générations de veines et de dykes mantelliques. Ces veines et dykes sont typiquement formés de produits de cristallisation partielle de liquides migrant le long de ces chenaux. La question est donc posée de la représentativité en tant que « roche totale » de ces veines et/ou dykes par rapport au liquide parent. Tandis que ce processus de cristallisation partielle a pour effet de fractionner les liquides percolant, ces derniers vont maintenir un équilibre partiel à total avec l'assemblage mantellique encaissant. Ainsi les colonnes chromatographiques et les effets de la percolation vont contrôler le transport des composants chimiques par le liquide migrant (Harte et al., 1993). Par ailleurs, l'occurrence de minéraux métasomatiques dans l'encaissant associé à la formation des veines et/ou dykes et des textures de remplacement ont été attribués souvent au métasomatisme pervasif par un liquide magmatique (ex. Harte et al., 1987) ou un fluide (Wilshire et al., 1987) dérivant de celui ayant cristallisé dans les chenaux.

L'utilité des éléments en trace dans les modèles de formation de veines et/ou dykes et métasomatisme pervasif associé est controversé. En effet, l'interprétation de ces derniers doit dépendre fortement de l'étendue des mécanismes de percolation et de ré-équilibration discutés

ci-dessus. Classiquement, les études suggèrent des enrichissements en éléments les plus incompatibles (ex. LREE *versus* HREE, Harte et al., 1993) par cristallisation de phases le long des conduits. Par le biais des coefficients de partage, les signatures calculées des liquides à l'équilibre et produits par le fractionnement et la réaction avec l'encaissant, conduisent le plus souvent à des gammes de composition, possiblement produites à des conditions P-T variées. Dans le cas du métasomatisme pervasif, l'interprétation des signatures en éléments en trace sont à considérer dans le cadre spécifique d'équilibres locaux (plus ou moins atteints) dans des systèmes poly-minéraliques avec de possibles effets cristalochimiques.

La majorité des autres modèles d'interaction entre liquide- et/ou fluide-roche ont été appliqués à des problèmes à plus grande échelle, généralement à celle de la centaine de mètres dans les massifs de péridotites. De plus, ces processus caractérisent le plus souvent le métasomatisme pervasif à proximité de veines et/ou dykes et dans un encaissant péridotitique (ex. Bodinier et al., 1990) et très peu souvent l'évolution du liquide dans les chenaux, ce qui reste un sujet bien moins abordé dans la littérature scientifique en général. Néanmoins, à la vue de certains fronts d'enrichissement observés près des veines webstéritiques recoupant les xénolithes d'Avachinsky (cf. *Section III.2.2.*), nous faisons un rapide résumé de l'état des connaissances et des processus évoqués.

Pour expliquer l'enrichissement en éléments incompatibles observé depuis les veines et/ou dykes vers les zones métasomatisées dans le manteau encaissant, plusieurs processus ont été évoqués (Dungan & Ave'Lallement, 1977; Menzies et al., 1987; Bodinier et al., 1990). (1) Le premier de ces processus est l'ajout simple d'une signature métasomatique à un encaissant, impliquant peu ou pas de réaction liquide- ou fluide-roche, ce qui peut arriver lorsque de petites quantités de liquide percolent dans un encaissant froid. La cristallisation ici se produit avant la diffusion. (2) Le deuxième processus est le flux advectif où le liquide percole depuis les veines en quantités discrètes avec ré-équilibration continue par diffusion entre le liquide et la roche encaissante. De ce fait, la modification est d'autant plus importante que la distance entre la veine et la zone métasomatisée est grande. Ce processus inclut le fractionnement chromatographique où les éléments compatibles du liquide réagissent avec la matrice encaissante avant les éléments incompatibles (Navon & Stolper, 1987; Bodinier et al., 1990). (3) Le troisième processus est le flux diffusif où les limites de grains sont « mouillées » par un réseau interconnecté de fluide ou liquide au front de percolation où les cations diffusent en réponse aux gradients chimiques dans le fluide ou le liquide, formé par interaction avec la matrice (Conquéré, 1977; Bodinier et al., 1990). (4) Le quatrième processus est le

remplacement par des réactions de résorption et remplacement (Dungan & Ave'Lallement, 1977; Kelemen et al., 1990, cf. *Section IV.1.1.*). (5) Le cinquième et dernier processus est la diffusion à l'état solide qui est restreint à quelques centimètres aux contacts entre veine et roche encaissante et uniquement observé pour les éléments compatibles (ex. Bodinier et al., 1988).

Notons, que les phénomènes naturels peuvent rendre compte d'une combinaison en proportions variables de ces cinq processus. Par ailleurs, jusqu'ici aucune évidence claire n'a été apportée pour le déroulement des processus cités ci-dessus (mis à part la diffusion à l'état solide) à l'échelle du mm ou du cm dans des roches mantelliques. L'apport de notre étude sur les processus de réaction entre veines pyroxénitiques et encaissant péridotitique dans les xénolithes d'Avachinsky se situe donc ici, puisque nous avons exclusivement examiné des processus à petite échelle (cf. *Section IV.2.1.*).

IV.1.1.b. Un rôle majeur pour les processus d'interaction dans la pétrogénèse des magmas d'arc?

Ce paragraphe ne fait pas un état détaillé de la littérature, car ceci est discuté à la lumière des résultats sur les xénolithes d'Avachinsky dans notre manuscrit en *Section IV.2.1.* Il s'agit plutôt ici d'un court résumé des notions importantes.

Les observations initiales de Kelemen & Ghiorso (1986), ainsi que les modèles thermodynamiques de ces mêmes auteurs et de Kelemen (1986) ont montré que l'assimilation d'olivine mantellique par des magmas d'arc ascendants (type diorite, Kelemen & Ghiorso, 1986) pouvait produire des webstérites et des dunites au cours de réactions exothermiques accroissant le volume total de solide produit. La combinaison de l'assimilation et de la cristallisation fractionnée (AFC, cf. *Section III.2.2.*) a par la suite été démontrée comme étant un processus peut être essentiel pour reproduire les caractéristiques des magmas d'arc échantillonnés dans les plutons ou dans les produits éruptifs de surface (Kelemen & Ghiorso, 1986). Les processus d'interaction ont été finalement généralisés à tous les liquides siliceux pouvant être produits dans les zones de subduction (liquide de fusion partielle de la plaque plongeante ou liquide de fusion partielle hydratée du manteau sous-arc) pour expliquer les caractéristiques pétro-géochimiques de certaines andésites et de la croûte continentale (Kelemen, 1995).

Ce concept de réaction et assimilation a été également appliqué à l'évolution des éléments en trace dans les magmas d'arc ascendants. Kelemen et al. (1992) a montré par la

modélisation que l'origine de l'appauvrissement en HFSE dans les magmas d'arc par rapport aux MORB pouvait être due à l'équilibration de magmas d'arc avec des péridotites (hazburgites) durant leur ascension. Ceci est à relier avec les plus forts coefficients de partage cristal-liquide pour les HFSE dans l'olivine, l'opx et les spinelles, que pour les éléments d'incompatibilité similaire ou plus incompatibles (Kelemen et al., 1992). Le modèle de ces auteurs implique également que l'appauvrissement en HREE, Cr et Ni et l'enrichissement en LREE des magmas d'arc proviendrait du même mécanisme. Ces résultats ont été développés plus en avant par Kelemen et al. (1993), mais sans incorporer les HFSE les moins incompatibles (Zr, Hf et Ti). Notons d'ailleurs que les données mondiales sur les magmas d'arc (ex. Kelemen et al., 2003) montrent que tous les HFSE ne sont pas appauvris par rapport aux MORB, ou tout du moins ne présentent pas d'anomalies négatives, en particulier les HFSE les moins incompatibles (Zr, Hf et Ti).

Certaines évolutions des signatures des liquides, observées dans les xénolithes d'Avachinsky (concernant les REE), sont peut-être à mettre directement en relation avec les résultats de Kelemen et al. (1992; 1993) (cf. *Section IV.2.1.*). En ce cas, cela constituerait la première observation de ce processus sur un objet naturel. Il reste cependant les problèmes d'échelle des processus et du comportement des HFSE les moins incompatibles (Zr et Hf), qui est radicalement différent de celui attendu par Kelemen et al. (1992; 1993) (cf. *Section IV.2.1.*). Une mise au point sur le comportement des HFSE dans les zones de subduction est donc nécessaire.

IV.1.1.c. Le cas des HFSE

Ce paragraphe est voué à introduire une problématique spécifique, en liaison avec les résultats présentés dans ce *Chapitre IV*, portant sur le comportement des HFSE dans les zones de subduction et notamment sur ce qui a été induit à partir des caractéristiques géochimiques des laves de l'arc du Kamchatka et des îles Aléoutiennes.

Les modèles évoqués pour expliquer les anomalies négatives des HFSE dans les magmas d'arc, et cela par rapport aux éléments d'incompatibilité similaire, sont basés sur des processus distincts: (1) la présence de minéraux tels que le grenat ou des accessoires (ex. rutile ou zircon) pouvant être résiduels et contenir de grandes quantités de HFSE dans la plaque subductante après dévolatilisation, ou même être présents lors de la fusion partielle dans le manteau sous-arc (ex. Brenan et al., 1995), (2) la faible solubilité avérée des HFSE en général dans les fluides aqueux et supercritiques (Keppler, 1996; Kessel et al., 2005), (3) l'effet des coefficients de partage lors de la fusion partielle hydratée, fortement contrôlés par

ceux de l'opx au solidus et ces derniers étant plus élevés pour Zr-Hf que pour les MREE par exemple (McDade et al., 2003), ou finalement (4) l'effet de réactions liquide-roche dans la lithosphère (Kelemen et al., 1993, cf. *Section IV.1.1.b.*).

D'autre part, les magmas de zone de subduction enrichis en HFSE (peu ou pas d'anomalies négatives) ont pu être identifiés dans de nombreux arcs de par le monde, y compris l'arc du Kamchatka (Kepezhinskias et al., 1997; Münker et al., 2004; Duggen et al., 2007). Basé essentiellement sur des résultats expérimentaux (ex. Klemme et al., 2002), ce particularisme a été attribué à l'apport de ces éléments dans la zone de fusion induit par des liquides issus de la fusion partielle de la plaque plongeante. C'est l'explication notamment apportée pour l'origine des basaltes riches en Nb du nord de la péninsule (Kepezhinskias et al., 1997, cf. *Section II.2.1.*), mais également dans les îles Aléoutiennes où tous les HFSE apparaissent comme se comportant de façon conservative (Münker et al., 2004). De manière similaire, la réduction des anomalies en Zr-Hf par rapport aux MREE de compatibilité proche peut être également observée très nettement depuis le front vers l'arrière-arc (cf. *Section II.2.1.*), aussi en liaison supposée avec l'apparition de liquides issus de la fusion partielle de la plaque plongeante dans la source mantellique des magmas d'arrière-arc (Duggen et al., 2007).

Le cas des magmas éruptant au volcan Avachinsky, comme cela a été décrit en *Section II.4.2.*, est intermédiaire et caractéristique de la majorité des d'andésites mondiales situées dans des arcs frontaux (Kelemen et al., 2003). Les andésites et andésites basaltiques du volcan Avachinsky comportent en effet une anomalie négative en Nb très prononcée mais peu ou pas d'anomalies négatives en Zr-Hf (cf. *Sections II.4.2., III.1.4.a. & IV.1.2.a.*).

IV.1.2. Apports de l'étude des veines pyroxénitiques et amphibolitiques

IV.1.2.a. État des connaissances: Ishimaru et al., 2007; Ishimaru & Arai, 2008

Ishimaru et al. ont publié en 2007 dans la revue *Journal of Petrology* (Vol. 48, Number 2, pp. 395-433), une étude pétrographique détaillée et des données en éléments majeurs et en traces sur des veines et poches métasomatiques et/ou magmatiques associées, contenues dans des xénolithes d'Avachinsky. La première partie de cette article traite de la pétrologie des péridotites hôtes et est discuté en *Section II.4.3.* Ici, nous nous focalisons sur les données acquises sur les veines et minéraux métasomatiques et/ou magmatiques disséminés.

Ishimaru et al. (2007) ont analysé des grains de cpx et d'amphibole qu'ils ont interprétés comme étant d'origine résiduelle, notamment selon ces auteurs du fait d'enrichissements en LREE dans cpx. Par ailleurs, Ishimaru et al. (2007) ont identifié, selon leurs dires, trois types de métasomatisme dans les xénolithes d'Avachinsky de leur collection, en dehors de celui ayant assisté la fusion partielle du protholite des péridotites d'Avachinsky (cf. *Section II.4.3.*).

Un premier type de métasomatisme est caractérisé par des veines pyroxénitiques à amphibole et pentlandite (cf. leurs veines « opx II-1 ») où les amphiboles présentent des abondances et des anomalies positives en Zr-Hf très similaires à celles de nos veinelettes Type 2 (cf. *Section IV.2.2.*). Néanmoins, ces amphiboles présentent de très larges variations d'abondance en éléments en trace, ce qui est discuté en *Section IV.1.2.b.* Les opx et cpx de ces veines présentent, quant à eux, des spectres en éléments en trace très proches de ceux de nos fines veines Type 1B (cf. *Section IV.2.2.*). Les auteurs ont attribué la formation de ces veines à la percolation d'un fluide aqueux dérivant de la plaque plongeante et riche en SiO₂, du fait (1) des faibles teneurs en HREE et (2) de « l'association » des veines type « opx II-1 » avec les opx fibreux du même nom, que Ishimaru et al. (2007) voient comme remplaçant les olivines primaires des péridotites d'Avachinsky. Cependant, Ishimaru et al. (2007) n'ont pas présenté une image présentant clairement la texture d'un opx dans les veines qu'ils ont appelé « opx II-1 ».

Le second type de métasomatisme identifié par Ishimaru et al. (2007) est en relation avec des veines, cette fois imagées dans leur manuscrit (cf. leur Fig. 4e-f), contenant du verre et de l'opx. Sur la base de forts rapports LREE/HREE et de fortes teneurs en Th, U et Sr dans le verre de ces veines, Ishimaru et al. (2007) ont conclu que le liquide parent de ces veines était d'affinité adakitique et donc dérivait de la plaque plongeante. Les auteurs ont donc, tout du moins suggéré, que la plaque Pacifique plongeante avait subi un épisode de fusion partielle en dessous du volcan Avachinsky.

Le troisième type de métasomatisme identifié par Ishimaru et al. (2007) est caractérisé par la recristallisation de fins grains d'opx (cf. leurs grains dénommés « opx II-2 »), qui selon eux est induite par l'infiltration d'un magma parent de celui transportant les xénolithes d'Avachinsky. Comme, nous n'avons observé ces grains « opx II-2 » dans aucun des échantillons de la collection du Prof. Dmitri A. Ionov, ce point de comparaison est ignoré dans cette partie de la présente étude.

Ishimaru & Arai ont publié en 2008 dans la revue *Geological Society, London, Special Publications* (Vol. 48, Number 2, pp. 395-433), une étude pétrographique détaillée et des

données en éléments majeurs et en traces, focalisées sur les amphiboles des veines et poches métasomatiques et/ou magmatiques associées, contenues dans des xénolithes d'Avachinsky. Les veines étudiées par Ishimaru & Arai (2008) sont essentiellement des orthopyroxénites contenant des cpx, amphiboles et sulfures en minéraux accessoires, ce qui correspond à la description de nos veines Types 1A et 1B (cf. *Section IV.2.2.*). Comme dans leur précédente étude (Ishimaru et al., 2007), aucune image de détail pouvant éclairer les relations texturales et la minéralogie de ces veines n'est présentée par Ishimaru & Arai (2008). Similairement, certaines des amphiboles analysées par Ishimaru & Arai (2008) couvrent une gamme de teneur en éléments en trace très large, comme cela a été observé une première fois dans l'article de Ishimaru et al. (2007).

Toutes les données en éléments en traces fournies par Ishimaru & Arai (2008), que ce soit dans les opx, cpx ou les amphiboles des veines ou des parties fortement métasomatées de leurs échantillons (cf. leurs péridotites « type F »), correspondent à celles obtenues dans nos veines Type 1B (cf. *Section IV.2.2.*). Ishimaru & Arai (2008) ont conclu que les veines et le métasomatisme associé examinés dans leur étude résultait du métasomatisme induit par un liquide silicique et sulfuré dérivant de la plaque plongeante, soutenant donc une nouvelle fois l'hypothèse de la fusion de la plaque plongeante dans le Sud-Kamchatka.

IV.1.2.b. Une ré-évaluation importante des études précédentes concernant la nature des liquides et le processus de « fractionnement-percolation réactive » et ses applications

Avant de discuter les divergences d'interprétation sur l'origine, l'évolution et la signification des veines et des minéraux métasomatiques et/ou magmatiques disséminés dans les xénolithes d'Avachinsky, faisons un point sur les données géochimiques présentées par Ishimaru et al. (2007) et Ishimaru & Arai (2008).

Tout d'abord, la plupart des spectres en éléments en trace présentés par Ishimaru et al. (2007) sont incomplets, sans doute en liaison avec un problème de limite de détection lors de l'analyse par LA-ICPMS. Le deuxième point concerne la gamme de concentration (s'échelonnant parfois sur un facteur 10) rapportée par Ishimaru et al. (2007) et Ishimaru & Arai (2008) et qui est surtout présente dans les minéraux de petite taille (ex. les minéraux métasomatiques ou interstitiels tels les cpx et l'amphibole). Nous n'avons jamais trouvé ces variations qui semblent toucher tous les éléments en trace dans les minéraux de Ishimaru et al. (2007) et Ishimaru & Arai (2008). En revanche, nous avons observé des variations très

similaires dans des analyses LA-ICPMS défectueuses (cf. *Section IV.2.1.*) où plusieurs minéraux étaient ablatés en même temps, notamment de fins minéraux métasomatiques comme le cpx ou l'amphibole remplaçant partiellement de l'opx. Nous pensons qu'il est possible que Ishimaru et al. (2007) et Ishimaru & Arai (2008) aient rapporté un certain nombre d'analyses « diluées » par l'ablation multi-minérale dans leurs données. Pour cette raison, dans les lignes qui suivent et en *Section IV.2.*, nous ne considérons à titre comparatif et par groupe ou type de minéraux, que leurs analyses les plus riches en éléments en trace.

Nous avons classifié les veines recoupant les xénolithes d'Avachinsky suivant leur minéralogie et leurs relations avec l'encaissant, des différences entrevues lors de l'observation microscopique (cf. *Section II.4.3.*). Les veines Type 1 sont des orthopyroxénites avec soit des bordures franches (Type 1A), soit des bordures irrégulières (Type 1B). Les veines Type 1B peuvent être larges ou fines. Les veines Type 2 sont des veines à opx et amphibole au bordures franches mais qui peuvent former des apophyses sous forme de veinelettes (également appelées Type 2). Les veines Type 1 sont pauvres en éléments en trace et sont d'origine mantellique, tandis que les veines Type 2 sont enrichies (d'un facteur 10 par rapport aux Type 1) et proviennent des gangues d'amphibole bordant les xénolithes (cf. *Section II.4.3.*). Dans tous les minéraux sans exception, nous avons observé la même évolution des signatures des éléments en traces depuis les veines Type 1A aux veines Type 1B fines (en passant par les veines Type 1B larges) et depuis les veines Type 2 aux veinelettes Type 2. Cette évolution se caractérise par la transition depuis (1) des spectres de REE plats aux anomalies négatives en Zr-Hf à (2) des spectres de REE en forme de U avec des anomalies positives en Zr-Hf. Cette évolution constatée dans les minéraux constitutifs des veines, caractérise donc une évolution similaire de la signature de leurs liquides parents.

Nous attribuons ces modifications aux processus d'interaction péridotite-liquide couplé au fractionnement des liquides. Ce processus est caractérisé d'une part par des enrichissements en éléments les plus incompatibles dans le liquides percolants et d'autre part par leur ré-équilibre avec la roche hôte en ce qui concerne les éléments compatibles. Le processus est complexe, possiblement assisté par des réactions de dissolution-précipitation en présence de fluides et notamment, n'affecte pas Zr et Hf, au contraire de Ti. Nous émettons l'hypothèse que cette dernière observation soit liée aux constantes de diffusion de ces éléments dans l'olivine contrôlant la ré-équilibre du liquide avec l'encaissant; en effet celles-ci sont similaires pour les MREE et le Ti mais bien plus faibles pour Zr et Hf à haute T. Le processus, que nous avons dénommé « fractionnement-percolation réactive », similairement

aux travaux précédents de Harte et al. (2003), est donc susceptible d'affecter tout type de liquide percolant dans un encaissant mantellique.

Notons qu'en vue des commentaires émis lors de la revue de l'article à *Journal of Petrology*, la construction d'un modèle d'interaction magma-roche permettant de recréer à la fois les spectres en forme de U des REE et le comportement conservatif de Zr-Hf serait souhaitable et est à l'étude actuellement. Ce modèle devrait être basé (1) sur le fractionnement du magma percolant et (2) sur la diffusion différentielle des deux groupes d'éléments chimiques (MREE-HREE d'un côté et Zr-Hf de l'autre) lors de la ré-équilibration avec les olivines mantelliques.

Les résultats de notre étude dévoilent sous un nouveau jour ceux de Ishimaru et al. (2007) et Ishimaru & Arai (2008). Il apparaît tout d'abord que ces auteurs ont attribué la formation de leurs veines « opx II-1 » (équivalent à nos veines Type 2) à des fluides dérivant de la plaque plongeante, tandis que les observations et nos analyses suggèrent qu'elles sont issues d'un liquide issu du magma encaissant (gangues d'amphiboles) ayant subi le processus de « fractionnement-percolation réactive ». Il serait par ailleurs surprenant de retrouver des anomalies positives en Zr-Hf dans des minéraux métasomatiques cristallisant sous l'effet de la percolation d'un fluide à la lumière (1) de la faible solubilité de ces éléments dans ce type d'agent (cf. *Section IV.1.1.c*) et (2) du jeu des coefficients de partage qui devrait les concentrer dans les opx plutôt que dans les cpx ou les amphiboles (cf. *Section IV.1.1.c*).

Par ailleurs, Ishimaru et al. (2007) et Ishimaru & Arai (2008) ont attribué la formation des veines pyroxénitiques (équivalentes à nos fines veines Type 1B) à la percolation de liquides dérivant de la plaque plongeante. Tout d'abord, nous avons précédemment montré que les études détaillées des laves de l'arc frontal du Sud-Kamchatka (cf. *Section II.2.2.*), ainsi que les modèles (cf. *Section II.1.5.*) contre-indiquent la fusion de la plaque plongeante à l'aplomb du volcan Avachinsky. De plus, les résultats de notre étude montrent que les liquides parents des fines veines pyroxénitiques Type 1B (équivalentes à celles observées par Ishimaru & Arai [2008]), et ce avant modification par le processus de « fractionnement-percolation réactive » (donc cristallisant les veines Type 1A), ne présentent aucune caractéristique pouvant suggérer une telle origine. En effet, les veines Type 1A présentent des spectres de REE plats avec des anomalies négatives en HFSE fortement prononcées (cf. *Section IV.2.1.*), ce qui ne correspond en rien aux apports des données expérimentales sur le partage des éléments en traces lors de la fusion de la croûte océanique (ex. Kessel et al., 2005; Klemme et al., 2002). En revanche, nous montrons que la fusion à haute T d'une source réfractaire peut produire les

caractéristiques en éléments majeurs et en traces de ces mêmes veines Type 1A. Ceci est par ailleurs confirmé par les modèles thermodynamiques utilisés dans le cadre de l'étude du comportement de F et Cl en *Section VI.2.1.*

Nous avons noté dans notre manuscrit en *Section IV.2.1.*, que la signature en éléments en traces des fines veines Type 1B, résultant donc du processus de « fractionnement-percolation réactive », ressemblait trait pour trait à celles des boninites pauvres en Ca. Ces dernières roches présentent en effet fréquemment des spectres de REE en forme de U, accompagnés d'anomalies positives en Zr-Hf (ex. Reagan et al., 2010).

Nous avons fait une revue des hypothèses concernant la pétrogénèse de ses roches dans la littérature dans notre manuscrit en *Section IV.2.2.* Il résulte de cette dernière qu'il n'existe pas réellement de consensus sur l'origine des boninites pauvres en Ca à la base des données en éléments majeurs, en traces et isotopes radiogéniques, ceci étant dû à la variabilité de leurs composition d'une localité à l'autre (cf. *Section IV.2.2.*). Notamment plusieurs types de sources ont été évoquées (ex. OIB, Danyushevsky et al., 1995) tandis que nos données en isotopes radiogéniques suggèrent que la source des veines Type 1A est de type MORB (cf. *Section II.4.4.*). Par ailleurs, l'enrichissement en LREE et Zr-Hf a été souvent attribué récemment à l'effet d'un liquide de fusion partielle de la plaque plongeante dans la source des boninites pauvres en Ca (ex. König et al., 2010), tandis qu'aucun indice ne permet de supporter cette éventualité dans le Sud-Kamchatka (cf. *Sections II.1.5. & II.2.2.*). Et pourtant, lorsque le liquide initial cristallisant les fines veine Type 1B est modélisé, son degré d'enrichissement correspond trait pour trait à celui du seul magma primaire identifié dans la littérature pour les boninites pauvres en Ca (Kamenetsky et al., 2002).

Nous émettons l'hypothèse selon laquelle, si les boninites pauvres en Ca peuvent avoir subi les effets de liquides de fusion partielle de la plaque plongeante (ex. König et al., 2010) ou encore d'un composant de type OIB (ex. Danyushevsky et al., 1994) dans leurs sources, leur signature en élément en traces distinctive peut être également produite par le processus de « fractionnement-percolation réactive » lors de leur remontée dans la lithosphère.

IV.2. Résultats

IV.2.1. Le processus de fractionnement-percolation réactive

Melt-Rock Interaction in Supra-Subduction Lithospheric Mantle: Evidence from Andesite-Hosted Veined Peridotite Xenoliths

BÉNARD, A. & IONOV, D.A.

(soumis à Journal of Petrology)

ABSTRACT

Many geochemical aspects of peridotite-melt interaction on mm-cm scale in the mantle are poorly known. We report petrographic, major and trace element data on xenoliths from the andesitic Avacha volcano hosting orthopyroxene (opx)-rich veins of mantle origin formed either by rapid crystallization of initial liquids or by their interaction with host harzburgites. Studies of such veins may give better insights into sub-arc mantle processes than those of (i) arc xenoliths that do not preserve initial metasomatic agents, (ii) massif peridotites, likely modified during their emplacement, or (iii) arc magmatic rocks, which provide indirect information. We seek to identify the composition of initial melts and fluids in the shallow mantle wedge lithosphere, trace the evolution of these agents as they react with the host and assess their impact on the wall rocks.

The veins cross-cut spinel harzburgites and consist almost entirely of opx with minor clinopyroxene (cpx) and/or amphibole. We identify “quenched” veins that cut wall-rock olivine without petrographic evidence of reaction, and “reactive” veins subdivided into “thick” (0.5-1 mm) and “thin” (<0.5 mm). The “quenched” veins are low in Heavy Rare Earth Elements (HREE) and High-Field-Strength Elements (HFSE) and are enriched in Light REE (LREE) and fluid-mobile elements relative to HREE. Minerals in the “reactive” veins have higher Ti, Al, Cr and alkalis, and highly variable trace element abundances, especially in “thin” veins and related melt pockets, with common U-shaped REE patterns and Zr and Hf spikes. The “quenched” veins crystallized at 1300-1400°C from a silicic, fluid-rich liquid derived by fluid-fluxed melting of a refractory (cpx-free), low-HREE mantle source. A slab-derived, silicate-rich, HFSE-depleted aqueous fluid carried highly incompatible elements to

the melting zone. The “reactive” veins formed at lower temperatures from fractionated hydrous derivatives of liquids that crystallized the “quenched” veins. These liquids re-equilibrated with the host through diffusion and fluid-assisted dissolution-precipitation reactions, whose end-products are “thin” “reactive” veins and melt pockets.

Metasomatic pockets of cpx and amphibole replacing coarse opx and spinel in the host peridotites commonly occur in the vicinity of fractures that lead to “reactive” veins; these fractures contain discontinuous clusters of metasomatic minerals and empty vesicles. The amphibole and cpx in the fractures show progressive LREE-MREE depletion from the veins towards the pockets indicating that residual fluids expelled from the source veins enriched the wall-rock peridotites in incompatible elements but were progressively modified by reactions with the host with increasing percolation distance. This porous flow produces disseminated pockets of metasomatic minerals with a broad range of compositions from a single initial liquid. Some Avacha xenoliths contain thin veins of Fe-Ti-rich amphibole deposited from the host magma that penetrated fractures in the peridotite fragments during their capture and transport to the surface. Trace element abundances in such veins and their wall-rocks are higher than for “thin” “reactive” veins of mantle origin but pattern shapes in all the thin veins are similar suggesting that “fractionation-reactive percolation” took place during their formation.

Overall, we show that melts and fluids are likely to undergo profound transformation as they travel through and react with host refractory mantle even on a mm-cm scale, and that such processes may affect chemical signatures of arc magmas. Furthermore, compositions of initial metasomatic agents obtained from those of metasomatic minerals in mantle rocks and partition coefficients can only be reliable if they are based on well equilibrated rocks located close to fluid sources.

INTRODUCTION

Large amounts of melts are produced in subduction zones as fluids expelled from dehydrating slab trigger partial melting in the mantle wedge. An essential task of geochemical studies in subduction zones is to elucidate the compositions of the slab-derived components and of primary mantle wedge melts. These are commonly inferred from studies of arc-related rocks (e.g. Nakamura et al., 1985; Defant & Drummond, 1990; Ishikawa & Nakamura, 1994) and melt inclusions (e.g. Schiano et al., 2001). The initial compositions of both slab-derived agents and primary arc melts, however, remain elusive because arc magmas are affected by fractional crystallization or contamination during ascent in the crust as well as by melt-rock

interaction in the mantle wedge above the melting zone (Kelemen et al., 1990; 1993). The latter process may also profoundly affect the composition of the lithospheric mantle (Hawkesworth et al., 1993). Thus, the knowledge of interaction of migrating melts and fluids with host mantle may provide better insights into the origin and evolution of arc lithosphere and magmatism. This can be addressed by studies of direct samples of sub-arc mantle, i.e. xenoliths in volcanic rocks from active arcs in order to: (1) determine the composition of primary melts/fluids and (2) explore their interaction with host peridotite.

A relatively large amount of data has been reported on mantle xenoliths from presumed ancient arc (Varfalvy et al., 1996; Bédard, 1999; Santos et al., 2002; Berly et al., 2006; Bali et al., 2007; Dhuime et al., 2007; Garrido et al., 2007; Ackerman et al., 2008), back-arc (Franz et al., 2002; Arai et al., 2006) and fore-arc (Parkinson & Pearce, 1998) settings. These samples, however, may have been affected by processes irrelevant to arc settings, like metamorphism, non-arc magmatism and alteration. Arc-related signatures in xenoliths from continental margins (e.g. Peslier et al., 2002; Mukasa et al., 2007; Wang et al., 2008) may be hard to tell from those produced in continental settings. Mantle xenoliths in oceanic arcs are thought to give the most reliable insights into the sub-arc processes but these samples are rare.

The majority of mantle xenoliths from modern arcs in the literature are from the northern and western Pacific (e.g. Takahashi, 1980; Kepezhinskias et al., 1995; Vidal et al., 1989; Arai, 2004). These samples commonly show evidence for reaction with host magma (Takahashi, 1986, Parkinson et al., 2003), contamination by arc crust material (e.g. Fourcade et al., 1994), re-crystallization (Arai et al., 2004; Bryant et al., 2007) and surface alteration, which affect signatures of earlier processes. Such samples may not be adequate to explore melt-rock interaction in the mantle.

Mantle models of melt-rock reaction are difficult to constrain because, in most cases, the original compositions of percolating melt and wall-rock matrix are unknown (Nielson & Wilshire, 1993). Pyroxenite veins in peridotite xenoliths may be very useful to constrain the compositions of migrating melts and fluids and their evolution in the mantle. Specifically, pyroxene-rich veins in sub-arc xenoliths were interpreted as resulting from crystallization of highly magnesian and silicic primary magmas (Halama et al., 2009), slab melts (Kepezhinskias et al., 1996; Ishimaru et al., 2007; Ishimaru & Arai, 2008) or from interaction of mantle rocks with water-rich fluids (Grégoire et al., 2001; McInnes et al., 2001).

Veined arc mantle xenoliths were earlier reported from the Kamchatka peninsula, Russia (Kepezhinskias et al., 1995; Kepezhinskias & Defant, 1996; Arai et al., 2003; Bryant et al., 2007) but most of these samples come from currently inactive volcanism related to

subduction of the Bering plate in northern Kamchatka (Fig. 1). Recently published data on xenoliths from active andesitic Avacha volcano in southern Kamchatka suggest that veining may play an important role in arc lithosphere. Halama et al. (2009) reported coarse veins re-equilibrated with host peridotites whereas Ishimaru et al. (2007) and Ishimaru & Arai (2008) studied fine-grained, metasomatized peridotites, which underwent extended, late-stage recrystallisation. Finally, Ionov (2010) characterized petrology and geochemistry of lithospheric mantle beneath Avacha based on mainly unveined, large and fresh harzburgite xenoliths while Hopp and Ionov (2011) reported their noble gas compositions.

This study presents detailed petrographic, major and trace element data for nine veined peridotite xenoliths from Avacha. These xenoliths contain vein types, which have not been previously reported from subduction-related mantle xenoliths, in particular veins formed by rapid crystallization of fluid-rich, silicic melts. The peridotites that host the veins are very similar to those described by Ionov (2010). Our major objectives are to: (a) constrain the origin of melts that formed the veins, (b) trace melt evolution during its percolation in the host mantle on mm-cm scale, and (c) explore the impact of veining and melt-rock interaction on refractory mantle peridotites. Our results demonstrate that initial signatures of arc melts and fluids can be profoundly transformed in the shallow mantle wedge on the way to the crust.

GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLES

The Kamchatka peninsula includes three sub-parallel volcanic chains situated respectively 200, 320 and 400 km NE of the Kurile-Kamchatka trench (Fig. 1) (Tatsumi et al., 1994). In the southern part of the Kamchatka arc, the Pacific plate (~80 Ma) is subducting almost orthogonally at a rate of 7 to 9 cm/year and dipping at 55°. This contrasts with the northern part of the peninsula situated above the Aleutian arc-Kamchatka junction (Fig. 1). Relatively young (~9 Ma) Komandorsky basin lithosphere subducted there between 2 Ma and 1.5 Ma ago (Hochstaedter et al., 1994) at a lower, ~35° dipping (Gorbatov et al., 1997).

The Avacha strato-volcano (53°15' N, 158° 51' E; summit elevation 2741 m) is situated near the east coast of the southern Kamchatka peninsula, near the middle of the Eastern Volcanic Front (EVF, Fig. 1). Avacha is one of Kamchatka's most active volcanoes; it formed in late Pleistocene and recently erupted in 1991 and 2001. Its Holocene eruptions produced ash-falls and pyroclastic flows, with reported compositions ranging from picritic to dacitic, mainly from low-K andesites (7250-3500 ¹⁴C years B.P.) to basaltic andesite (Braitseva et al., 1998). Seismic data indicate a crustal thickness of ~37 km (Levin et al., 2002) and show low P-wave velocity domains beneath the Moho consistent with the presence of melt (Gorbatov et

al., 1999). Depth to slab's upper surface is ~120 km, slab thickness is ~70 km (Gorbatov et al., 1997, 1999; Jiang et al., 2008).

The xenoliths in this study were sampled in volcanic ash and scoria together with those reported by Ionov (2010). The samples are light-grey coloured (Fig. 2), contain opx-rich and amphibole-opx veins and show no significant reaction with the host magma and no post-eruption alteration.

ANALYTICAL METHODS

Major elements in minerals were determined in polished sections by Wavelength-Dispersive (WD) Electron Probe Micro-Analysis (EPMA) on CAMECA SX100 instruments at "Service Microsonde Sud", Université Montpellier II and at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand). Analyses in Montpellier were done at an accelerating voltage of 15 kV and a sample current of 10 nA. Counting times for background were of 30 s for Cr and Ni and of 20 s for all elements. Counting times on peaks were between 15 and 20 s. Computer correction program from Merlet (1994) was applied for data reduction. Analyses in Clermont-Ferrand were performed at an accelerating voltage of 20 kV and a sample current of 15 nA. Counting times were 20 s on background, 20 s for Ni, 15 s for Ca and Ti, and 10 s for other elements. Matrix effects were corrected using Phi (ρ) z modelling available on Peak Sight[©] software from CAMECA[™]. Beam size is ~4 μm^2 . Typical standard deviations (3σ) for those setups are 0.3% for Si and Mg, 0.2% for Fe, 0.1-0.3% for Ca, 0.05-0.1% for Na, Al and Cr and 0.05% for K, Ni, Ti and Mn. Standards were re-analysed after each day of work at Clermont-Ferrand to estimate analytical drift which was negligible. Inter-laboratory comparisons gave no significant differences.

Trace element in minerals were determined in 120 μm -thick sections by Laser-Ablation Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectrometry (LA-ICPMS) at Université Montpellier II with a THERMO-Finnigan[™] Element2 ICPMS coupled to a Microlas (Geolas Q+) platform using an UV (193 nm) Excimer CompEx 102 laser operating under helium flux. Ablation was at 8 Hz and 12 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ and laser beam of 51 and 77 μm for amphibole (amph) or cpx and 51, 102 and 122 μm for opx. For each laser ablation run, 90 to 120 s were counted on the carrier gas (background) followed by 60 s for signal and 30 s for fallout to background level. NIST 612 glass standards were used for calibration. Standard and sample surfaces were cleaned up with 6-7 laser pulses of a 122 μm large beam before analyses. CaO and SiO₂ were used as internal standards. Typical standard deviations (1σ) for those analyses are in the range 0.001-

0.05 ppm for REE, Ta, U, Pb, Th, Rb, up to 0.01-5 ppm for Zr, Hf, Nb, Y, Ba and Sr and 1-100 ppm for Sc, V, Zn, Ti, Ni, Co.

PETROGRAPHY

Host peridotites

Petrographic data on the xenolith suite are summarized in Table 1. All the veined xenoliths are spinel (sp) harzburgites. At the contacts with host magma they are coated with thin (≤ 5 mm) dark selvages of euhedral to subhedral amphibole enclosing rounded olivine, cpx and oxides (Fig. 3 and Plate 1 of ES). Under the microscope, the veined Avacha peridotites resemble the samples described by Ionov (2010). They are medium- to coarse-grained, with protogranular microstructure and kink-banded olivine and opx (Fig. 4a and b). The coarse opx commonly have cpx and spinel exsolution lamellae in the cores and are rimmed with fine-grained opx (see Ionov, 2010); the latter is referred to here as “opx II”. Opx grains that have no cpx exsolutions and fine-grained rims are referred to here as “opx I” (Plate 2 of ES). Fine-grained opx pockets interpreted as resulting from late-stage re-crystallization by Ionov (2010) or by replacement of olivine by Ishimaru et al. (2007) are not common (Plate 1 of ES). Spinel is found as clusters of coarse (up to 1 mm) anhedral grains (“sp I”; Fig. 4a) or as fine-grained ($\sim 10 \mu\text{m}$) euhedral grains (“sp II”; Fig. 4c). Rare coarse cpx and amph, referred to as “I”, may occur next to coarse spinel (cpx I; Fig. 4a).

The veined harzburgites are cut by networks of sub-parallel micro-fractures (Fig. 3b). Tiny ($\sim 1 \mu\text{m}$) grains of euhedral spinel and small ($\leq 10 \mu\text{m}$) fluid inclusions occur along these fractures when cutting host olivine (sp II; Fig. 4c). The fractures may also contain discontinuous trails of metasomatic minerals (cpx + amph \pm opx) if they are cut by the veins; such features are referred to here as “veins filling fractures” (vff; Fig. 4b).

The harzburgites contain disseminated fine-grained pockets, which we group in two types. (1) “Type F” pockets are exclusively located near coarse opx and along veins filling fractures (Fig. 4c); they contain fine-grained ($\sim 10 \mu\text{m}$) anhedral cpx and amph overgrowing host opx while secondary opx (opx II rim; Fig. 4c) may overgrow host olivine. Sulfides (sulf) and euhedral spinels (5-100 μm) may also be present (sp II; Fig. 4c). (2) “Type L” pockets are located between host olivine. They contain subhedral to prismatic of cpx and amph ($\leq 100 \mu\text{m}$) near abundant empty vesicles (“vugs” in Fig. 4d) and anhedral opx overgrowing host olivine (Fig. 4d). Type L pockets may contain glass.

Vein types and vein-rock relations

Two major vein types are identified. Type 1 veins are opx-rich and 0.1-2 mm thick (Figs 5 and 6). Type 2 veins mainly consist of Fe-Ti-rich amphibole, are connected to amph selvages and are similar in thickness to Type 1 veins (Fig. 7); they have been found in a single xenolith (Av27). The opx-rich veins are subdivided into two subgroups based on their relations with the host and their mineralogy. (1) Type 1A (or “quenched”) veins have straight, crosscutting contacts with host rock (hr) olivine; they are olivine-free, sulfide-rich and >0.5 mm thick (Figs 3a and 5a). (2) Type 1B (or “reactive”) veins may contain olivine and are sulfide-rich; they have irregular contacts with host olivine and may be “thin” ($\leq 500 \mu\text{m}$; Figs 3b, 5c and 6c) or “thick” ($\geq 500 \mu\text{m}$; Figs 3b, 5d and 6e).

“Quenched” opx-rich veins (Type 1A)

Type 1A veins are almost exclusively made of subhedral and elongated to prismatic opx ($\leq 500 \mu\text{m}$) oriented obliquely to the vein axis in the central parts and anhedral to acicular fine-grained opx ($\sim 10 \mu\text{m}$) at vein margins (Fig. 5a). Small amounts of anhedral cpx (Fig. 6a) as well as subhedral amph and spinel may appear in Type 1A veins. The veins contain abundant empty vesicles and tiny sulfide globules ($5\text{-}10 \mu\text{m}$) at margins (Fig. 6a); rare coarse sulfides (up to $\sim 40 \mu\text{m}$) may occur in their central parts. Type 1A veins contain no olivine, garnet or glass. BSE images show strong zoning in all vein minerals but none in adjacent host rock olivines (Fig. 6a).

When a Type 1A vein cuts a host opx, it may contain subhedral amph and cpx ($\leq 100 \mu\text{m}$), but no sulfides at vein margins (Fig. 6b); trails of secondary opx and anhedral cpx±amph (up to $100 \mu\text{m}$) embay fractures in the host opx (Figs 5b and 6b). When a Type 1A vein cut a host opx, it may be connected by vff to Type F pockets containing sulfides.

“Reactive” opx-rich veins (Type 1B)

Type 1B “thick” veins ($\geq 500 \mu\text{m}$) have irregular margins when cutting host olivine (Figs 5c and 6c); they contain more amph and cpx than Type 1A as well as accessory anhedral olivine in their central parts. Opx are prismatic grains (up to $300 \mu\text{m}$; Fig. 6c) and amph and cpx occur together in localized aggregates with abundant vesicles. Sulfide globules ($5\text{-}10 \mu\text{m}$) form trails near vein margins (Fig. 5c). BSE images show strong zoning in all vein minerals (Fig. 6c) and only minor zoning in adjacent host rock olivine.

Opx from Type 1B “thick” veins may form coarse ($\sim 1 \text{ mm}$) aggregates located at vein

margins. The aggregates, referred to below as “reaction zone”, enclose rounded ($\leq 10 \mu\text{m}$) olivine and contain abundant anhedral cpx and amph overgrowing anhedral spinels (Fig. 6c). Type 1B “thick” veins, when cutting host opx encounter same mineralogical modifications as Type 1A veins, and abundant vff, filled with cpx, amphiboles and sulfides connect Type 1B “thick” veins to Type F pockets in host rock (Fig. 6d).

The Type 1B “thin” veins ($\leq 500 \mu\text{m}$; Fig. 5d) have also irregular margins and may form discontinuous trails of minerals surrounded by abundant empty vesicles and melt inclusions in olivine (Fig. 6e). When forming discontinuous trails, Type 1B “thin” veins are linked to Type L pockets. Type 1B “thin” veins are made up of anhedral opx, rare tiny anhedral amph or cpx and coarse rare sulfide globules in opx (Fig. 6e). Abundant vff, connected obliquely to Type 1B “thin” veins, contain tiny crystals (5-10 μm) of opx, cpx, amph or sulfides.

Selvage-related amphibole-rich veins (Type 2)

Type 2 veins follow straight fractures in host harzburgite (Fig. 7a). They are made up of subhedral to prismatic amph (up to 200 μm) in the central parts and fine-grained ($\sim 10 \mu\text{m}$), anhedral to acicular opx oriented at right angles to vein margins (Fig. 7b). The veins contain abundant vesicles and rare sulfide globules (10-20 μm). BSE images reveal strong zoning of the vein amph and of host olivine at vein contacts. The textures and relations with the host are very similar to those of Type 1A veins.

Veinlets may originate from Type 2 veins. The veinlets consist of anhedral opx and subhedral amph and contain no sulfides; they have irregular margins with host rock olivine (Fig. 7a and c). Type F pockets may be connected to Type 2 veinlets by vff. Late-stage opx and cpx overgrow coarse opx, and amph overgrows coarse spinel when these minerals are cut by Type 2 veinlets (Fig. 7c). Textures and relations with the host of Type 2 veinlets are very similar to those of Type 1B “thick” and “thin” veins.

RESULTS

Major elements

Representative major element analyses of minerals are given in Table 2 and illustrated in Figs 8 to 12. Olivines from Type 1B veins have lower Mg# (0.898-0.902) and NiO content (down to 0.21 wt.%) than those from the host rocks (Fig. 8a). Profiles in olivine cut by Type 1A veins show no Mg# variation whereas those hosting Type 1B veins show Mg# decrease

towards vein margins. No distinction is made between opx I and opx II in the major element plots (Fig. 9). Opx in Type 1A veins have lower Cr_2O_3 (<0.06 wt.%) than in Type 1B veins and Type L pockets; the latter plot along the trend for host rock opx (Fig. 9b and d). Opx in Type 1B “thin” veins from Type 1B “thick” veins have intermediate Cr_2O_3 contents (Fig. 9d). Amphiboles from Type 1A veins have higher Mg# (0.92-0.93) and lower Na_2O and Al_2O_3 (6.4-8.4 wt.%) than those in Type 1B veins (Fig. 10a-c). Amphiboles from Type 1A-related vff (Type F pockets) have lower TiO_2 than amphibole inside Type 1A veins as well as lower TiO_2 and Na_2O than those related to Type 1B veins (Fig. 10b). Amphiboles from Type 1A-related vff can also be distinguished from those related to Type 1B veins situated in the host rock, thanks to their specific Al-Cr and Mg#-Na compositional fields (Fig. 10c and d). Amphiboles in Type F pockets show some fine chemical variations following those in related Type 1B veins, such as distinct Mg# for amphiboles in Type 1B vein and related Type F pockets between samples Av18 and Av19 (Fig. 10a and d). Importantly, the distinct compositional fields for amph, in relation with the veins in our results, match those of the chemical end-members identified by Ionov (2010) in non-veined Avacha harzburgites. Compositions (Mg#-Cr#, Fig. 11a) of spinels located along vff originating from Type 1B veins are similar to those of fine-grained sp from Ionov (2010). Note that spinel grains present in some Type 1A and 1B veins contain higher TiO_2 (up to 0.18 wt.%) than those situated in the host rocks (Fig. 11b). Supplementary data on cpx from Type 1 veins and in host rocks are given in Plate 3 of ES.

Representative major element analyses of minerals from selvages and selva-related veins (Type 2) are given in Table 2 and shown in Fig. 12. Opx and amph from Type 2 veins tend to have lower Mg# (respectively 0.880-0.910 and 0.830-0.900; Fig. 12a and c) than opx and amph in Type 1 veins and host rocks. Opx and amph from Type 2 veins have low Cr_2O_3 , like those in Type 1A veins (Fig. 12b and f). Amphiboles from Type 2 veins have higher TiO_2 (up to 1.10 wt.%) than those in Type 1 veins (Fig. 12d).

Trace elements

Mantle-related veins (Type 1)

Representative trace element analyses of opx are given in Table 3 and illustrated in Fig. 13. Supplementary data on opx I are given in Plate 2 of ES. Opx II from host rock cut by Type 1A vein have significantly LREE content than those reported in non-veined samples by Ionov (2010) (Fig. 13a). Opx II cut by Type 1B veins and veins filling fractures have higher LREE and Middle REE (MREE) content than opx I (Plate 2 of ES) and have similar patterns when

compared to the most REE-rich opx from Ionov (2010) (Fig. 13a). Opx from the central parts of Type 1A veins have much higher LREE and MREE in the rims than in the cores (Fig. 13b). Opx from Type 1A veins central parts have HREE (~ 0.1 Primitive Mantle [PM; McDonough & Sun, 1995] value for Lu; Fig. 13b) and HFSE content, sharp Sr negative anomalies ($[\text{Sr}/\text{Nd}]_N = 0.01-0.34$) and high Th, U, Pb content with $\text{U}/\text{Th} > 1$ (Fig. 13c and Table 3). Opx in Type 1B “thick” veins have a trace element signature very similar to the core of opx in Type 1A veins central parts (Fig. 13d and e), although Zr-Hf abundances are more variable (see Table 3). Opx in Type 1B “thin” veins have lower abundances than those in Type 1B “thick” veins for some MREE (Fig. 13d) and, importantly, distinctive strong Zr and Hf positive anomalies upon elements of similar compatibility (Fig. 13e).

Representative trace element analyses of cpx are given in Table 4 and illustrated in Fig. 14a and b. Cpx from Type 1A veins show a gradual decrease from HREE to LREE (see Table 4) and thus may not be in equilibrium with vein opx whereas the cpx from Type 1B “thick” veins have nearly flat REE patterns (Fig. 14a). HFSE in Type 1B “thick” veins form negative anomalies relative to REE of similar compatibility ($[\text{Zr}/\text{Sm}]_N \sim 0.55$; Fig. 14b). Importantly, cpx from the interaction zones in Type 1B “thick” veins have slightly U-shaped REE patterns ($[\text{Tb}/\text{Lu}]_N \sim 0.3$) with slight positive Eu anomalies ($[\text{Eu}/\text{Eu}^*]_N = 1.4$; Fig. 14a) and Zr-Hf spikes ($[\text{Zr}/\text{Sm}]_N \sim 2.3$; Fig. 14b). Cpx patterns in “thin” Type 1B veins are distinct from those in the “thick” Type 1B veins, in particular they have strongly U-shaped, MREE-depleted ($[\text{Tb}/\text{Lu}]_N \sim 0.10$) patterns with positive Eu ($[\text{Eu}/\text{Eu}^*]_N = 1.3-1.6$; Fig. 14a) and Zr and Hf anomalies; the latter is due to lower MREE (Fig. 14b). To sum up, patterns of Type 1B “thin” veins and reaction zones from Type 1B “thick” veins share common features (U-shaped REE with Zr-Hf spikes) although these are strongly accentuated in Type 1B “thin” veins. Trace element patterns in cpx from Type L pockets are similar to those for cpx from Type 1B “thin” veins except for $\text{Th}/\text{U} > 1$ (Fig. 14b). Cpx I differs from the vein cpx in that, they have pronounced negative Zr and Hf anomalies ($[\text{Zr}/\text{Sm}]_N = 0.26-0.45$) but their gradual decrease from HREE to MREE mimics those of Type 1B “thin” veins and Type L melt pockets.

Representative trace element analyses of amphiboles are given in Table 5 and illustrated in Fig. 14c and d. Amphiboles in Type 1A and “thick” 1B veins have mildly sinusoidal REE patterns, but the former have slightly lower REE abundances, pronounced positive Eu anomalies ($[\text{Eu}/\text{Eu}^*]_N = 1.5-1.9$) and negative HFSE anomalies ($[\text{Zr}/\text{Sm}]_N = 0.12-0.15$, $[\text{Ta}/\text{La}]_N = 0.12-0.21$; Fig. 14d), with the exception of Ti. Importantly, amphiboles from “thin” Type 1B veins and Type L pockets have strongly U-shaped REE patterns, Zr, Hf positive anomalies, thus having the same signature as cpx at the same places (Fig. 14c and d).

Representative trace element analyses of cpx and amphiboles in Type F pockets are respectively given in Table 4 and in Table 5. Trace element data on cpx and amph in Type F pockets distributed along a fracture oblique in a Type 1B “thick” vein conduit are illustrated in Fig. 15. The two most outstanding features observed in amphiboles along the profile and towards the host rock are a progressive depletion in MREE ($[La/Tb]_N$ decreasing from 0.78 to 4.08) and Zr and Hf (e.g. $[Zr/La]_N$ decreasing from 0.96 to 0.64) at roughly constant LREE and Large Ion Lithophile Element (LILE) content (Fig. 15d-h). On the other hand, cpx along the profile are characterized by a progressive depletion in LREE, MREE and HFSE towards the host rock (Fig. 15b and c).

Selvage-related veins and veinlets (Type 2)

Representative trace element analyses of amphiboles from selvages and related Type 2 veins are given in Table 5 and illustrated in Fig. 16. Amphiboles from selvages have slightly convex upward REE patterns ($[La/Tb]_N=0.02-0.08$; Fig. 16c) at much higher MREE abundances than those in Type 1 vein systems (~5 times PM [McDonough & Sun, 1995] values for Tb), strong negative anomalies of Zr and Hf ($[Zr/Sm]_N=0.19-0.24$) and high $(Ba/Rb)_N$ (~7) and Sr positive anomalies (Fig. 16d). Compared to the amphiboles from selvages, those in Type 2 veins have very similar trace element patterns at REE plus Nb, Ta, Zr and Hf global content three to four times higher and roughly constant LILE abundances (Fig. 16d). Amphiboles from Type 2 veinlets have lower MREE and HREE ($[Pr/Tb]_N=2.61-5.68$) and higher LREE (slightly U-shaped REE patterns; Fig. 16c), Nb, Ta, Zr, Th and U than the amphiboles in Type 2 veins (Fig. 16d). Overall, the trace element patterns for the amphiboles in Type 2 veinlets have Zr-Hf positive anomalies, similar to amphiboles and cpx in Type 1B “thin” veins and Type L pockets. Importantly, amphiboles from selvages and Type 2 veins have restricted compositional fields while those in the veinlets have a broad range of LREE/MREE-HREE ratios and Zr-Hf/MREE ratios.

DISCUSSION

Melt types and sources

Initial melt of Type 1A veins

Before getting into geochemical considerations on the nature of the initial melt percolating through Avacha harzburgite, we examine the petrographic evidence that we use as the basis of our discussion.

(1) The texture of Type 1A veins (fine-grained opx at margins and prismatic zoned opx in central parts) and their straight margins suggest that the veins precipitated from a magmatic liquid flowing along channelways and intruding Avacha harzburgite by hydraulic fracturing. The zoned prismatic opx crystals together with the absence of interstitial glass, indicate that the melt intrusion was followed by very rapid and complete crystallization of the melt.

(2) There is very little evidence for reaction of the parental melt of Type 1A veins with host peridotites considering their straight margins at host rock olivine (Fig. 5a) and the near absence of compositional gradients in the olivine (Fig. 6a). Furthermore, Type 1A amph form compact fields on Mg#-Al-Cr-Na co-variation plots, which are distinct from all other amph types in the veins and host peridotites (Fig. 10) while Type 1A opx have low Cr relative to those from the host rocks (Fig. 9b). These features indicate an origin from a melt, which preserved its specific chemical signature because of rapid crystallization with little reaction with its olivine-rich host.

(3) The absence of plagioclase (low-pressure mineral) and garnet (high-pressure mineral) in the pyroxenite veins implies crystallization in the pressure range of 1.5 to 1.7 GPa (Ho et al., 2000; Müntener et al., 2001; Bodinier et al., 2008), characteristic of shallow mantle wedge lithosphere.

(4) Type 1A veins are not re-crystallized (i.e. retain their “quenched” character), indicating that they may have formed in the mantle wedge shortly before the transport of their host xenoliths to the surface.

These constraints lead us to the following inferences on the parental melt of Type 1A veins. Type 1A veins have an unusual, near mono-mineral and olivine-free, modal composition with particularly Mg-rich minerals relative to pyroxenite veins reported from mantle sections in subduction-related settings (e.g. Varfalvy et al., 1996; Garrido et al., 2007). The abundance of vugs in Type 1A veins (Fig. 5a) indicates that a fluid phase separated during crystallization while accessory amphiboles that the initial melt contained water. Crystallization experiments of H₂O-saturated, Mg-rich silicic melts (enstatite-like bulk composition) at 2.5 GPa (Stalder, 2002), in line with most of phase equilibrium data on (H₂O)-MgO-SiO₂ systems at >1.5-2 GPa (Inoue, 1994; Thompson et al., 2007), show that enstatite may be the only phase to crystallize from liquidus (>1400°C) to solidus (1100°C) at mantle wedge pressures. Olivine crystallization in Mg-rich melts may be strongly limited by the silicic and volatile-rich nature of the melt as well as by the high pressures. We consider the Type 1A veins to be crystallization products of a volatile-rich, S-saturated, Mg-rich silicic

mantle melt with minor Al, Ca and Na (likely ~1 wt.% each).

The fact that the abundances of moderately incompatible lithophile trace elements in opx and amphibole in Type 1A veins (Figs 13-14) are low relative to those minerals in common magmatic rocks and mantle xenoliths (e.g. Ionov, 2002) indicates that the melt source was highly depleted. Furthermore, the combination of negative HFSE anomalies and high Rb, Ba and U (Figs 13-14) in the opx, amph and calculated equilibrium melts (Fig. 17) suggests a source selectively enriched in highly incompatible, fluid-mobile elements because these patterns cannot be produced by hydrous melting (Gaetani et al., 2003; McDade et al., 2003).

Low Sr/Nd, Sr/Ba and Th/U, in combination with relatively low LREE and MREE, in the Type 1A amphiboles suggest that the source of Type 1A melt was metasomatised by silica-rich aqueous fluids expelled from the “basaltic” portion of the slab at 700-800°C at 4-5 GPa (Kessel et al., 2005). These types of fluids may be generated by medium to low dehydration rates of a fast-subducted slab along a cold geotherm (~700°C at 120 km depth) (Schmidt & Poli, 2003). Depth to the slab below Avacha is approximately 120 km (Fig. 1) while Davaille & Lees (2004) and Manea et al. (2005) inferred from seismic data and/or thermal modelling that the slab temperature beneath Avacha is 600-700°C. These data are in line with our hypothesis on the nature of the metasomatic agent. Furthermore, Sr-Nd-Pb isotopic signature of Avacha andesites (Kepezhinskas et al., 1997), indicate no significant contribution of sediment fluid and/or melt in their genesis, consistent with inference in this that the subduction-related fluids and/or melts underneath Avacha are mostly derived from the MORB part of the slab.

Initial melt of Type 2 veins

Because the selvage and Type 2 vein amphiboles have much lower Mg# (0.68-0.74), higher Ti and Al (Fig. 12c-f) and higher REE than amphiboles from Type 1 veins they must have crystallized from much more evolved, amphibole-saturated melts. The slightly convex upward REE patterns, negative HFSE anomalies and LILE enrichments in their amphiboles (Fig. 16c, d and Table 3) indicate that the selvages are crystal segregates from evolved hydrous arc-type magmas. Amphibole-rich, plagioclase-bearing magmatic rocks were reported by Klügel (1998) from the Canary Islands as coatings on mantle xenoliths and interpreted as host magma products at crustal depths. No plagioclase occurs in the selvages from our samples, indicating a formation at higher pressures and possibly higher water contents in the melt (Müntener et al., 2001). The similarity between the REE patterns and Rb/Ba ratios of the amphiboles in the selvages and in Type 2 veins, the latter with REE

abundances three to four times higher than the former, lead us to conclude that Type 2 veins are fractionation products of the same magma that crystallized the selvages. Crystallization of the selvages at depth may have produced residual fluid-rich liquids that filled fractures in the xenoliths during their ascent to form Type 2 veins.

Melt-rock interaction processes (“fractionation-reactive percolation”)

In the following section, we examine the key topic of our paper that is the modifications suffered by percolating melts in sub-arc lithosphere. To characterize these processes, we start from the inferences on the original liquids from the previous section and use data on Type 1B veins and Type 2 veinlets to argue that the percolating melts show a combination of (1) differentiation caused by crystal fractionation and (2) reactions to maintain equilibrium with the intersected host rock phases. We show that the overall process, referred to here as “fractionation-reactive percolation”, profoundly transform the geochemical characteristics of the percolating liquids in a way that is independent of their initial signatures.

Melt fractionation

Several lines of evidence suggest that Type 1B veins formed from a more evolved melt than Type 1A veins. Type 1B “thick” veins are made up of polygonal grains, suggesting higher degrees of textural equilibration (Harte et al., 1993 and refs therein) than for Type 1A veins, probably due to lower temperature (T°C) of the melt at the time of intrusion. “Thick” Type 1B veins are opx-rich as Type 1A veins but contain more abundant accessory and cpx and amph that crystallize at lower T°C than opx and have higher incompatible major element abundances, e.g. higher Na and Al in 1B amph than in 1A amph (Fig. 10b and c). Pronounced positive Sr anomalies in Type 1B amphiboles and cpx (Fig. 14d), together with much higher Zr and Hf relative to 1A amphiboles, are consistent with crystallization of 1B amphibole from residual liquids produced by massive fractionation of opx, which has negative Sr and Zr-Hf anomalies (Fig. 13) and can be considered as the major “liquidus” phase in all Type 1 veins. Thus, similar trace element patterns of opx in “thick” Type 1B and 1A veins (Fig. 13c and d) are consistent with similar origins of their initial melts while greater REE abundances in 1B cpx and amph than in 1A are in line with important crystal fractionation producing the residual liquid from which they crystallized (Fig. 14a and c). All these distinctive textural and chemical features of Type 1B “thick” veins may be due to slower cooling and crystallisation with greater residual liquid production during melt percolation that proceeds to lower temperatures.

Higher water content in Type 1B vein residual liquid may also play an important role. Recent experiments show that continuous differentiation of anhydrous melt at decreasing temperature and high pressure can lead to mineral assemblages evolving from almost anhydrous to hydrous (Pilet et al., 2010). Higher $a_{\text{H}_2\text{O}}$ in the residual liquid may increase HFSE (Zr-Hf) partition coefficients for silicate phases without significantly affecting other elements, like REE (Keppler, 1996). This is relevant to the precipitation of strongly Zr-Hf- and moderately REE-enriched amph and cpx in 1B “thick” veins relative to the same minerals in 1A veins.

Melt reactive percolation

Unlike for Type 1A veins, assimilation and re-equilibration reactions with the host rock phases played a significant role in the origin of Type 1B veins geochemical signature. Cpx from the reaction zones of the “thick” 1B veins have V-shaped REE patterns, with much lower MREE than in cpx from central parts of the veins; amph in the reaction zones could not be analysed because of their small grain size. REE patterns of opx, cpx and amph from “thin” Type 1B veins and related Type L pockets are V-shaped as well and have even deeper negative MREE anomalies (Figs 13 and 14h). This remarkable, systematic evolution of mineral trace element compositions from the cores of the “reactive” 1B veins across their contacts to the vein-related metasomatic minerals in the host peridotites is one of the most spectacular findings in this study. We think that some residual Si- and fluid-rich melts formed from Type 1B veins were expelled to the host rocks through fractures, cracks and possibly grain boundaries in the outer limit of the percolation front (i.e. reaction zones) to produce “thin” Type 1B veins and disseminated Type L melt pockets.

In the following subsection we discuss the evidence for assimilation and other re-equilibration reactions and their respective controls on the distinctive REE patterns of Type 1B thin vein and Type L melt pockets.

The Type 1B “thick” veins irregular margins suggest that the rounded olivine and anhedral spinels in reaction zones (Figs 6c) are host-rock relics and hence that the melt selectively assimilated some host-rock minerals during percolation. The assimilation rate by a dissolution-precipitation reaction depends on under-saturation of the melt in host rock components (e.g. olivine in the case of Avacha peridotite), as well as on temperature of the melt and the surrounding rock (Bédard, 1989; Vasseur et al., 1991; Van Den Bleeken et al., 2010). Liquidus phase relationships up to 3 GPa (Milholland & Presnall, 1998) show that Cr-

spinel and olivine are strongly in disequilibrium with SiO₂-rich melts, such as the one inferred from Type 1A veins. Concerning the T°C parameter, one can assume that local dissolution-precipitation reactions may be assisted by the abundant residual fluid production inferred for the formation of Type 1B vein. In this context, some specific major element variations like the Cr-enrichment of the 1B vein opx may be related to host Cr-spinel assimilation while greater Mg# variation range in the Type 1B vein minerals (Figs 8a, 9a and Plate 3 of ES) could be related either to greater in situ fractionation degrees of the percolating melt and/or to different degrees of reaction with the host, e.g. olivine and Cr-spinel assimilation rates.

Nevertheless, if olivine and spinel assimilation may have a diluting effect for elements like MREE-HREE in the reacting silicic melt (MREE are under detection limits in Avacha harzburgite olivine or spinel, Ionov 2010), the observed large amplitude of the MREE depletion in the reaction end-products would require unreasonable mass proportions of assimilated host rock material. It is then more appropriate to invoke a combination of assimilation and continuous re-equilibration of the melt with host olivine and host opx that are both depleted in incompatible lithophile elements (MREE-HREE). We propose that the interconnected system of Si- and fluid-rich residual melt expelled from “thick” Type 1B veins (1) exchanged through cation diffusion in response to chemical gradients in it formed by reaction with the olivine-opx peridotite matrix (diffusive flux process, McPherson et al., 1996) accompanied and/or followed by (2) fluid-assisted dissolution of host olivine and spinel with final precipitation of opx + cpx±amphibole. If the MREE-HREE depletion may be explained by host-buffering, the maintained LREE high abundances in the reaction zones should result from the ingress of the residual fluid at the percolation front (advective chemical flux, McPherson et al., 1996). The LREE enrichment in the end-products of melt-host rock reaction (Type L pockets), relative to reaction zones (Fig. 14) may be related to the fractionation of the melt at lower T°C and decreasing melt fraction.

Zr-Hf behaviour during melt reactive percolation

The abundances of Zr-Hf-Nb do not (or little) vary in the melt-host rock interaction end-products, contrasting with REE of similar compatibility and Ti. Zr, Hf, Nb and Ta are under LA-ICPMS detection limits in wall-rock harzburgite olivine or spinel (Ionov 2010). Zr-Hf are enriched in host primary opx (opx I, Plate 3 of ES) but this mineral is not strongly under-saturated in the percolating melt. Consequently, we can consider that the diffusive flux is likely to be the driving force in the re-equilibration process and hence, in the specific

behaviour of Zr-Hf-Nb. Experimental data at adequate T°C for the percolating melt crystallizing Type 1 vein (1300°C) show that diffusion of REE and Y is isotropic in olivine while anisotropic for Zr-Hf in olivine, e.g. the diffusion coefficient (D) is slightly to much lower for Zr relative to Gd from the [001] to the [010] olivine axis (Spandler & O'Neill, 2010). On the other hand, the highly charged and relatively large radius Zr^{4+} and Hf^{4+} cations are then expected to occur only in octahedral sites in olivine (Spandler & O'Neill, 2010). This contrasts with Ti^{4+} that is a smaller cation, which can occupy both octahedral and tetrahedral sites in olivine, largely increasing the density of diffusion pathways for this element relative to other tetravalent ones (Spandler & O'Neill, 2010 and refs therein). Consequently, we believe that variable D explain the contrasting behaviour of these elements during the diffusive flux process driving the partial re-equilibration of the melt.

Type 2 veins: melt-rock interaction processes analogy

The results on the Type 2 vein system outline the fact that a melt with drastically different initial trace element signature can encompass highly similar inter-element fractionations as those reported above and induced by analogous reaction processes with a peridotitic matrix. The undisputable petrographic evidence of a link between the “quenched” Type 2 veins and “reacted” Type 2 veinlets (Fig. 16b) strongly support our melt-rock interaction model.

Fine-grained opx at straight vein margins attest to the absence of reaction of the melt that crystallized central parts of the veins with host olivine and only localized reactions with host opx (Figs 6a, b and 15b), like for Type 1A veins. The Type 2 veinlets textures (Fig. 7c and e) might be related to amph crystallization coeval with or rapidly followed by the formation of opx by a peritectic reaction between host olivine and a residual Si-rich melt. Amphiboles from the veinlets have slightly U-shaped REE patterns with Nb, Ta, Zr at similar to slightly higher abundances than amphiboles in Type 2 veins (Fig. 16d). We conclude that a process close to that for Type 1B vein systems, that is a combination of re-equilibration and re-equilibration with the host rock, took place during the formation of Type 2 veinlets from an initial melt which crystallized Type 2 veins. The variability of the MREE-HREE depletion in close (sub-millimetre scale) amphiboles in Type 2 veinlets outline the fact the melt-rock interaction we describe is strongly dependant on the local availability of reacted fluid-rich melt in turn depending on the local porosity of the host rock. This agrees well with our hypothesis concerning a diffusive flux process triggered by the ingress of a fluid-rich melt and leading finally to partial dissolution and assimilation of olivine and spinel from the host. Small enrichments in Zr, Hf, Nb and Ta in Type 2 veinlets amphibole relative to those in the Type 2

veins might also be related to higher a_{H_2O} in the melt.

To sum up this section, Type L pockets, “thin” 1B veins and Type 2 veinlets appear to be end-members of a multi-stage melt-host interaction process characterized by (a) strong fractionation of the initial melt, (b) reaction of the melt with the host and its fluid-assisted assimilation at percolation fronts, (c) injection of residual, volatile- and silica-rich liquids into the host and (d) continuous re-equilibration of the ejected liquids with host materials with subsequent assimilation as they percolate and finally crystallize as L-type pockets (and possibly as individual amph and cpx grains disseminated in the peridotites). Importantly, if the effects of fractionation and reactive percolation on the melt may be slightly delayed (Type 1) or unified (Type 2) in time, the finally resulting inter-element fractionations are similar and independent of the original melt signature.

Processes of vein-related metasomatism and its impact on the sub-arc lithosphere

Processes of vein-related metasomatism

We found that when veins cut pre-existent fractures in the host peridotites, these latter may be filled with Type 1A veins- or Type 1B veins-related metasomatic minerals usually located in opx-rich metasomatic pockets (Type F, Fig. 15a). In the following subsection we discuss the processes of trace element fractionation occurring during pervasive vein-related metasomatism. We use a continuum spectrum of processes, listed below, to model the reactive percolation mechanism through fractures and at grain boundaries.

(1) There is some geochemical evidence to attest that the metasomatic agent flowing in the host rock fractures is a volatile-rich fluid. Some of the most outstanding evidence are the lower Ti in the amph from the vff and Type F pockets related to Type 1A veins than in the veins themselves (Fig. 10b) as well as the progressive HFSE depletion in amph in Type F pockets at constant, most incompatible (LREE, Sr) and/or fluid-mobile elements (LILE, Pb, U) with increasing percolation distance (Fig. 15b and c). This is primary related to the relative solubilities of these elements in fluids, which are HFSE-depleted and LILE-enriched relative to their source liquid according to experimental fluid/melt partitioning data (e.g. Keppler, 1996). Note that, H₂O-rich fluids extracted through fractures could also in turn affect the composition of the veins or melt batches they originate. For instance, the specific Th/U>1 in the reaction end-products (Type L pockets) could be related to the strong U⁶⁺ affinity for H₂O-bearing fluids. This scenario is in agreement with model of mantle metasomatism by

residual fluids escaping from a vein network filled with crystallising melts (Wilshire, 1987). If major chemical fractionation is thought to occur when the fluid is separated from the veins at decreasing T°C, cpx and amphiboles from Type F pockets may give us further insights on the processes taking place in the peridotite matrix.

(2) Both cpx and amph in Type F pockets are progressively depleted in MREE with increasing distance from their vein source (Fig. 15b and c). We attribute this chemical behaviour to the progressive re-equilibration of the vein-derived fluid with a MREE-depleted peridotite matrix with increasing percolation distance. This is likely to be due to diffusional exchange between fluid and wall rock minerals during porous flow (e.g. Bodinier et al., 1990 and refs therein), which will imply fluid buffering by the harzburgite mineralogy at distance >0.5 mm (Fig. 14a).

(3) It seems that there is a strong difference in the behaviour of LREE between amph and cpx as the relative abundances in those two coexistent minerals in Type F pockets suggest apparent disequilibrium partitioning (Fig. 15). Supposing that the amphibole and cpx neoblasts precipitated from the same fluids, the distinct behaviours of the LREE in the two minerals could be driven by cpx/fluid and amph/fluid partitioning coefficients for these elements, ranging respectively from 1 to 10 at shallow mantle P-T°C conditions (Brenan et al., 1995; Ayers et al., 1997), as the peridotitic matrix retain almost no trace element. This indicates that a supplementary spatial fractionation of the trace elements, depending on the matrix mineral/fluid partitioning coefficients and thus on the pre-existent mineralogy, is likely to occur during the fluid percolation mechanism. In the case of Avacha harzburgites, the pre-existent mineralogy is believed to be nearly unchanged from one Type F pocket to another according to petrographic observation, so that we can assume roughly constant matrix mineral/fluid partitioning coefficients.

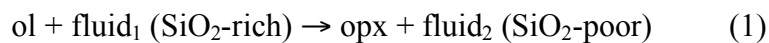
Importantly, the results brought above strongly support the assumption from Bodinier et al. (1990) that REE-enriched silicate melts or silicate-rich fluids percolation may explain some of the apparent mineral disequilibrium features in mantle xenoliths.

Impact of vein-related metasomatism on the sub-arc lithosphere

To date, there is only few direct evidence of sub-arc lithosphere enrichment by melts and/or fluids carrying the signature of a slab component. The replacement textures identified for opx II rims upon olivine as well as cpx and amphiboles upon opx in Type F pockets (Fig. 4c) suggest that we have an opportunity to discuss the impact of cryptic and modal metasomatism related to the veins on the sub-arc lithosphere. For this purpose, we compare

our results to recently published data on vein-free Avacha harzburgites (Ionov, 2010).

The patterns of host opx cut by Type 1A or 1B veins show variable LREE enrichments compared to the opx that are not cut by the veins (Fig. 13a and Plate 2 of ES). This may indicate that melts whose source has been modified by slab fluids enriched refractory lithospheric peridotites in the shallow mantle wedge in incompatible elements (cryptic metasomatism). Type 1B veins filling fractures cut coarse opx producing re-crystallization of opx rims on coarse olivine (opx II rims in Fig. 4c). REE contents of these opx rims are similar to those in the opx with highest REE reported by Ionov (2010) (Fig. 13b). We argue that a part of the opx enrichments (modal metasomatism) observed in some Avacha xenoliths (Ishimaru et al., 2007) may be produced by SiO₂-rich fluids separated from the melts crystallizing in vein conduits at decreasing T°C and expelled into the host (especially from Type 1B) according to reaction (1) in Kelemen et al. (1998):



Thus, if opx enrichment may be common in shallow mantle wedge peridotites, it must be related to local availability of melts and fluids. On the other hand, Si enrichment in bulk rocks (cryptic metasomatism) from Avacha (Ionov, 2010) cannot not be due to percolation of vein-related fluids as these fluids are likely to co-precipitate low-Si minerals like cpx and amph (see Fig. 4), presumably from fluid₂ in equation (1).

There are several episodes involving the crystallization of minerals hosting incompatible elements in Avacha harzburgites. We clearly distinguish amph and cpx referred as “I” in our study and attribute their formation to an older event than those in the vein systems. These minerals may crystallize from interstitial melt batches located near coarse residual spinels after the fluxed melting event identified in vein-free Avacha harzburgites by Ionov (2010).

Cpx from Type F pockets are quickly and strongly depleted in LREE-MREE, HFSE and LILE with increasing percolation distance of the fluid (Fig. 15a and c) so that LILE and REE metasomatism involving cpx in Type F pockets is thought to play a minor role on the chemistry of Avacha harzburgites. Modal metasomatism is clearly related to amphiboles which grow upon opx (Fig. 14a) and transport, at least at the centimetre scale, the most incompatible elements; Ba, U, Sr and LREE that have higher percolation distance than HFSE and MREE (Fig. 15d and e). Ionov (2010) reported spikes in fluid-mobile elements Sr, U, Rb, Ba and flat MREE-LREE in some bulk-rock analyses. Ionov (2010) found robust positive

correlation between proportion of modal amph and LREE and Sr in bulk rocks. This lead us to say that a great part of the enrichment in incompatible elements in host peridotites may be due to Type 1B-derived amphiboles. It results that metasomatic amphiboles seem to be much more efficient incompatible element containers in the mantle wedge than metasomatic cpx.

One can observe Type L pockets not only strictly along the percolation paths of Type 1B “thin” veins but also disseminated in the host. The dispersion of such pockets may be facilitated by the capability for the reacted melt type (Mg- and volatile-rich) to circulate at grain boundaries (Harte et al., 1993). Type L pockets may affect wall-rock bulk chemistry in LREE as well as Zr-Hf by imposing the fractionated patterns of the reacted melt on small scaled volumes of the initial depleted harzburgites. Petrographic features of Type L pockets, which constitute isolated melt batches, allow us to require a simple addition process to characterize their impact on the mantle rocks chemistry.

Comparison with previous studies on veins in Avacha peridotites

Recent studies (Ishimaru et al., 2007; Ishimaru & Arai, 2008; Halama et al., 2009) reported opx-rich veins in Avacha peridotite. Halama et al. (2009) focus on coarse-grained websteritic veins which are not considered here. Ishimaru et al. (2007) reported sulfide-free, opx veins (“opx II-1”). Hornblendes analyzed by Ishimaru et al. (2007) in their “opx II-1” veins have highly variable trace element abundances but similar pattern shapes. Ablation of mixtures of amphibole with adjacent minerals during LA-ICPMS analyses might be responsible for these broad variations, as we observed when amph and opx are ablated simultaneously (Plate 4 of ES). For this reason, we will consider below only the amphiboles with the highest trace element contents from Ishimaru et al. (2007). The pronounced Zr and Hf positive anomalies and MREE vs. LREE depletion in hornblendes in the “opx II-1” veins from Ishimaru et al. (2007) are very similar to those in Type 2 veinlets in our study. This leads us to conclude that these minerals reported by Ishimaru et al. (2007) crystallized from the end-products of reaction between a selvage-derived melt and the peridotitic minerals (olivine and opx). This is also in line with low Cr in the “opx II-1” of Ishimaru et al. (2007), which is a characteristic of Type 2 veins and veinlets minerals in this study (Fig. 12). Ishimaru et al. (2007) interpreted “opx II-1” veins as resulting from an adakitic melt infiltration. The extremely low alkalis and Al as well as trace element data in the vein minerals reported by Ishimaru et al. (2007) are not in line with slab-melt affinity (e.g. Kepezhinskis et al., 1995 & 1996; Rapp et al., 1999; Prouteau et al., 2001). We infer that the “opx II-1” veins are reaction end-products similar to Type 2 veinlets; if this correct, their trace element patterns cannot be used to obtain the

original melt signatures, by contrast to the Type 2 veins in our samples. Trace element ratios, like Sr/Y~1 and La/Y~0.02 in the amphibole from Type 2 veins (Table 5), yield Sr/Y~3 and La/Y~0.1 in calculated equilibrium liquids when using $D^{\text{amph/L}} \sim 0.3$ for Sr, $D^{\text{amph/L}} \sim 1$ for Y and $D^{\text{amph/L}} \sim 0.2$ for La (see Tiepolo et al., 2007). These results cannot be reconciled with typical adakitic signatures. Although many rocks can acquire high Sr/Y and La/Y through a variety of petrologic processes as recently outlined by Moyen (2009), the initial threshold at Sr/Y=40 proposed by Defant & Drummond (1990) appears to be adequate to identify true adakites. Furthermore, adakite formation is attributed to melting of oceanic crust, which is restricted to young or torn subducted oceanic plates (Peacock et al., 1994; Yogodzinski et al., 2001); this is unlikely to occur underneath Avacha (Fig. 1) according to geophysical data (Gorbatov et al., 1999) or thermal modelling (Davaille & Lees, 2004; Manea et al., 2005).

Ishimaru & Arai (2008) described amph-bearing opx veins and “highly metasomatized” host peridotites. The vein from their Avacha sample 530 is texturally and chemically similar to Type 1B veins, e.g. Sr and Zr-Hf spikes, U-shaped REE patterns and Eu positive anomalies in amphiboles. Trace element patterns of calculated melts in equilibrium with Type 1A vein minerals are distinct from those of Phanerozoic slab melts like adakites (Fig. 17). In consequence, we do not agree with the hypothesis of Ishimaru & Arai (2008) that these veins crystallized from of an S-bearing silicic melt derived from the slab. While the initial melt is certainly Si- and S-rich, we think that it rather originates from melting of a metasomatized source in the mantle wedge as we proposed for Type 1A veins.

Implications for the origin and evolution of melts and fluids in sub-arc and other mantle settings

While it is often difficult to fully reconstruct mantle processes from scarce pieces of evidence obtained from mantle xenoliths, our samples enable to constrain a consistent scenario for the petrogenesis of some arc melts through fractionation and reaction of initial melts with wall-rock peridotites. This scenario can be applied to the origin of diverse melt types such as primitive arc basalts or low-Ca boninites as discussed below.

Type 1 veins formed from primary melts with subduction-like signatures while Type 2 veins represent more evolved liquids, both from active sub-arc setting. We consider HFSE negative anomalies and LILE, Th, U enrichments in their minerals as reflecting the slab component (silicate-rich aqueous fluid). Such fluid types may be produced in equilibrium with residual refractory phases that retain HFSE in the slab, e.g. rutile (Brenan et al., 1994). The inferred high melt temperatures (1300-1400°C) indicate localised strong heating beneath

a mature active arc with a “cold” subduction geotherm.

Our results on Type 1 and 2 veins suggest that the “fractionation-reactive percolation” (Fig. 18) can considerably reduce negative Zr-Hf anomalies in subduction-related melt, and possibly somewhat modify initial Nb and Ta anomalies (Figs 14 and 16). The evolution of trace element composition in minerals along veins filling fractures indicates progressive HFSE depletion (Fig. 15), consistent with lower solubilities of these elements in H₂O-rich fluids. Thus, the diversity of the HFSE re-mobilization processes above a melting zone argues against the hypothesis that HFSE depletion in arc lavas reflects hybridization of the melting source by HFSE-depleted slab fluids and/or melts (e.g. Tatsumi et al., 1986). On the other hand, all trace HFSE are believed to be strongly fractionated into residual phases (garnet and/or rutile) from the eclogitic slab during equilibration with a fluid (Brenan et al., 1994). This is coherent with the signature of Type 1A veins but much less so for Avacha andesites which only have Nb negative anomalies (Fig. 17b). The contrasting behaviour of Nb versus LREE and Zr-Hf versus MREE during reaction of arc melts with mantle rocks (Figs 14 and 16) could explain that Nb negative anomalies alone are seen in Avacha arc magmas at surface (Fig. 17b).

U or V-shaped REE patterns in (Type 1B) opx, cpx and amph are produced by re-equilibration and partial assimilation of a fractionating melt with host mantle peridotites. Slightly U-shaped REE patterns also develop in evolved melts crystallizing Type 2 veinlets. Our observations are consistent with modelling results of Kelemen et al. (1990) on the evolution of an ascending melt with flat MREE-HREE patterns interacting with a depleted harzburgite. The direct evidence from mantle wedge xenoliths presented in our study supports the hypothesis that large-scale reaction of arc magmas with peridotite is likely to be one of driving forces producing the distinctive MREE- and HREE-depleted patterns of primitive arc basalts (Kelemen et al., 1993; Kelemen et al., 2003). This is an important point as the MREE-HREE depletion in arc magmas is also commonly attributed to magma mixing, crustal melting or crystal fractionation (Yogodzinski & Kelemen, 2003 and refs therein).

Low-Ca boninites are interpreted as products of low-pressure partial melting of a highly depleted mantle wedge (Bédard, 1999 and refs therein). Flat to U-shaped patterns in bulk rocks or cpx as well as Sr, Zr and Hf spikes (Crawford, 1989) are distinctive chemical features of low-Ca boninites and usually interpreted as solely due to the addition of a component with an unusual trace element signature to a refractory mantle source (e.g. Hickey & Frey, 1982). This component is thought to derive either from a slab (Van der Laan, 1989) or from a mantle plume (König et al., 2010 and refs therein). Type 1A and 1B vein minerals

have major element similarities with those in low-Ca boninites, like low Ti, high Mg# and, importantly, similar trace element patterns, which we interpret to be produced by the “fractionation-reactive percolation” mechanism (Fig. 18). We suggest that low-Ca boninitic melts may acquire their distinctive chemistry through this latter process in the shallow mantle wedge above a large-scale melting zone. The inference on the presence of a low-Ca boninitic melt underneath Avacha further suggests that traditional settings proposed for the petrogenesis of those melts, like fore-arc mantle (Van der Laan, 1989), may be re-evaluated.

Importantly, our results on Type 1 and 2 veins show that melts with different trace element abundances can react with a surrounding depleted peridotite in the same manner. The initial melt crystallizing amphiboles in Type 2 veins undergoes synchronous enrichment in some HFSE and depletion in MREE and HREE through a single-stage evolution from a closed system (“quenched” Type 2 veins) to an open system (“reactive” Type 2 veinlets). Similar trace element fractionations occur through a two-stage evolution for Type 1 veins: (1) Zr-Hf enrichments take place when the melt evolves from a closed system (“quenched” Type 1A veins) to a semi-open system (“reactive” Type 1B “thick” veins) and (2) MREE-HREE depletion occurs when the melt further evolves to an open system (“reactive” Type 1B “thin” veins). Given that a percolating melt is initially out of equilibrium with the major components of a host depleted peridotite, one could expect trace element fractionations similar to those described here in other sections of the lithospheric mantle.

CONCLUSIONS

(1) Harzburgite xenoliths from Avacha contain opx-rich veins resulting from recent intrusion of magma in sub-arc mantle. Some veins (Type 1A) do not react with host olivine whereas others (Type 1B) re-equilibrate with and partially assimilate host peridotitic minerals. Such veins have not been previously reported in arc xenoliths.

(2) Low HREE and Sr, negative HFSE anomalies and enrichments in fluid-mobile elements in Type 1A minerals suggest an origin from liquids generated by melting of a depleted source metasomatized by slab-derived aqueous fluids. Type B veins have higher Ti, Na, Zr-Hf and LREE and formed from more fractionated liquids than Type 1A veins. Interaction of these liquids with depleted host harzburgites produced U-shaped REE patterns in “thin” veinlets and metasomatic pockets associated with Type 1B veins.

(3) This type of magma-host interaction is referred to here as “fractionation-reactive percolation” and includes the following mechanisms: (i) diffusion of elements from the percolating melt (diffusive flux), (ii) fluid-assisted dissolution-precipitation reactions with

host olivine and spinel at percolation front, and (iii) fluid extraction from the vein to the host harzburgites.

(4) Fluids escaping from the veins enriched the host harzburgites in LREE and LILE and precipitated cpx and amphibole; trace element signatures in these minerals are distinct from those in cpx and amph in parental veins only a few mm-cm away. Thus, a broad range of major and trace element compositions in disseminated metasomatic minerals in the vicinity of a melt conduit may be produced from a single initial liquid. If this is the case, compositions of initial metasomatic agents cannot be assessed from those of accessory minerals in peridotites.

(5) Thin amph-bearing veins formed in some Avacha peridotites by intrusion of host magma. Their trace element abundances are higher than in veins of mantle origin but some features are similar (MREE-HREE depletion, Zr-Hf enrichment) probably because both patterns in their initial liquids and melt-rock interaction processes are similar. Crystallisation products of the andesite-related veins may be mistaken for veins of mantle origin.

(6) The “fractionation-reactive percolation” process may be responsible for the origin of U-shaped REE patterns and Zr-Hf spikes in low-Ca boninitic lavas and the distinctive relative MREE-HREE depletion of primitive arc basalts and andesites.

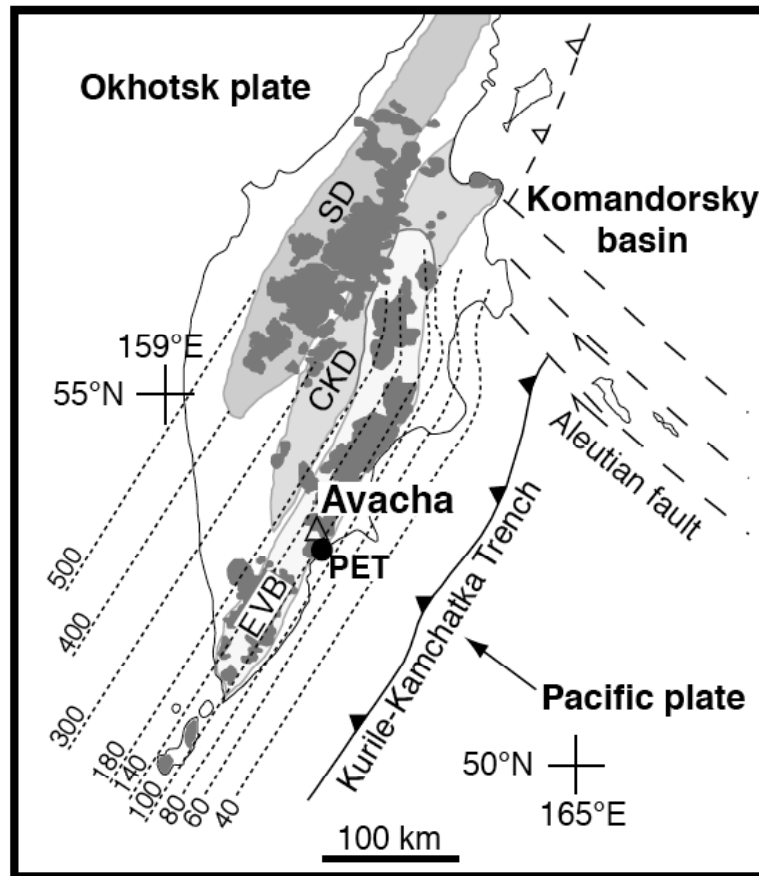


Fig. 1. Location map of the Avacha volcano in the Kamchatka peninsula, NE Russia (modified after Portnyagin et al. [2007]). Major tectono-volcanic zones are shown by light grey patterns (SD: Sredinny Range; CKD: Central Kamchatka Depression; EVB: Eastern Volcanic Belt) and quaternary volcanics by dark grey patterns. The Avacha volcano is situated near the city of Petropavlosk-Kamchatsky (PET). Dashed lines show depth to the Wadati-Benioff zone after Gorbatov et al. (1997).

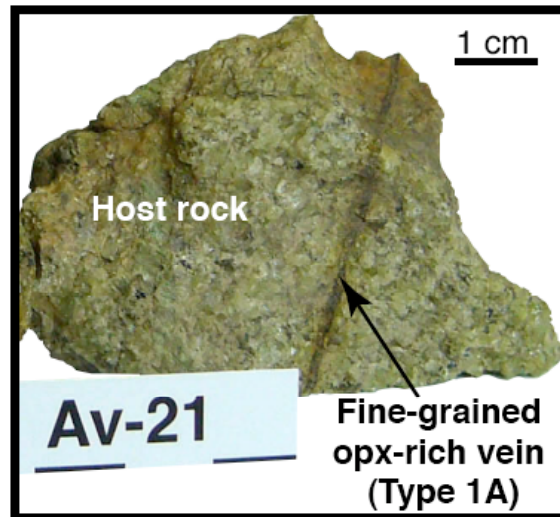


Fig. 2. A hand specimen photograph of harzburgite xenolith Av21 cross-cut by an orthopyroxene-rich magmatic vein (Type 1A); *opx*, orthopyroxene.

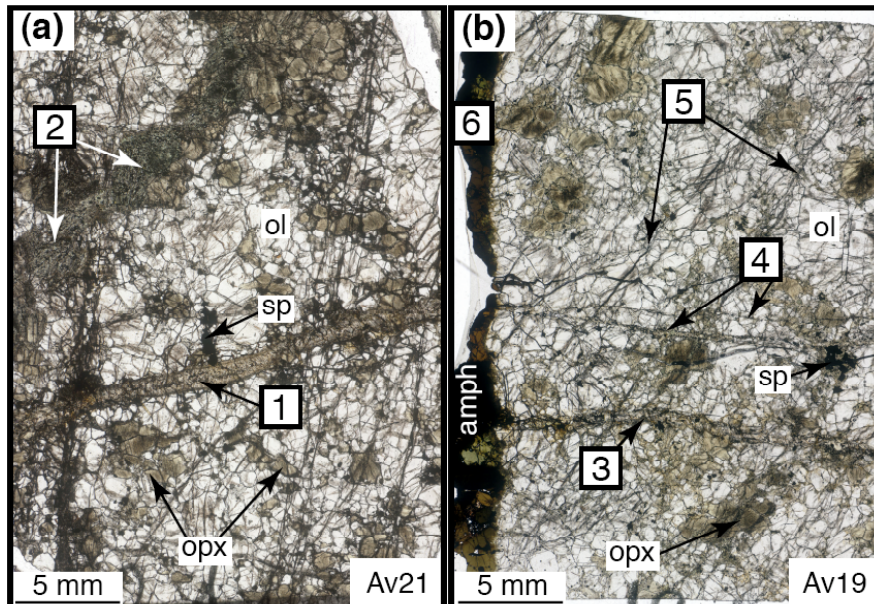


Fig. 3. Photomicrographs in transmitted light of 120 μm -thick sections of harzburgite xenoliths from Avacha cut by *opx*-rich veins of mantle origin (Type 1). *Ol*, olivine; *opx*, orthopyroxene; *amph*, amphibole; *sp*, spinel. (a) Sample Av21 contains: [1] a thick (≥ 0.5 mm) *opx*-rich vein with straight margins (Type 1A, “quenched”) and [2] a coarse, irregular websterite vein. (b) Sample Av19 is cut by [3] a thick (≥ 0.5 mm) *opx*-rich vein with irregular margins (Type 1B, “reactive”), [4] thin (< 0.5 mm) Type 1B veins, [5] fractures partly filled with vein material (“veins filling fractures”, vff) and has [6] an amphibole selvage at the contact with host magma. Photomicrographs of other veined xenoliths from this study are shown in Plate 1 of Electronic Supplement (ES).

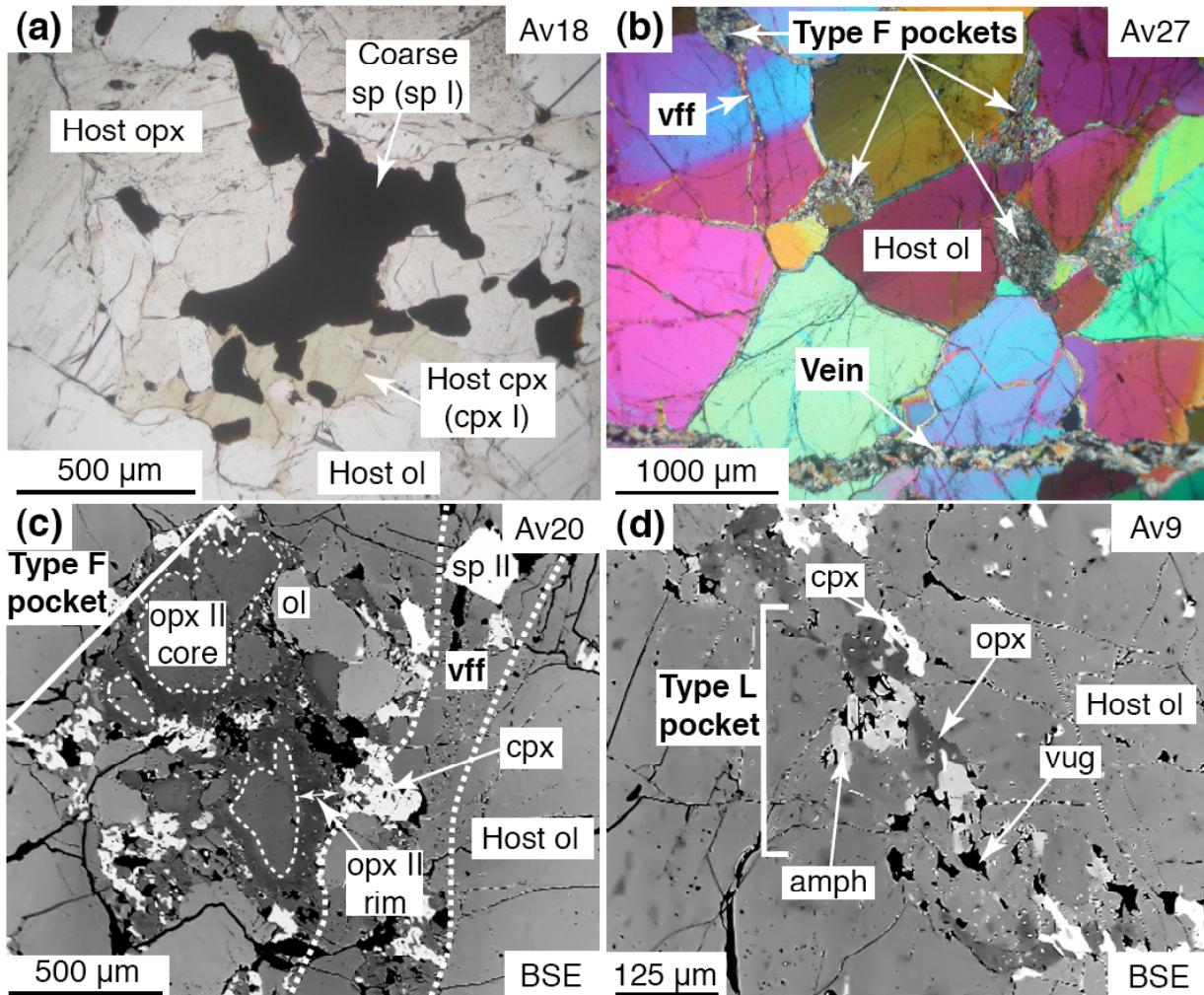


Fig. 4. Photomicrographs in Plane-Polarized (PPTL) and Cross-Polarized Transmitted Light (CPTL) and Back-Scattered Electron (BSE) images of 120 mm-thick sections of harzburgites from Avacha showing some key petrographical features of xenoliths hosting veins. Cpx, clinopyroxene; other symbols are as in Figs 2-3. (a) Coarse cpx (“cpx I”) adjacent to a coarse spinel (“sp I”) (PPTL). (b) A vein cutting a harzburgite with abundant disseminated metasomatic pockets (Type F), some of them are connected by vff (CPTL). (c) A BSE image of a Type F pocket crosscut by a vff containing fine-grained euhedral spinel (“sp II”). The pocket is made up of host opx that have darker rims than their cores and of anhedra and fine-grained cpx overgrowing locally host opx. (d) A BSE image of a Type L melt pocket made up of subhedral to euhedral amphibole, surrounded by abundant vugs and anhedra, with cpx overgrowing host olivine and opx overgrowing host rock olivine.

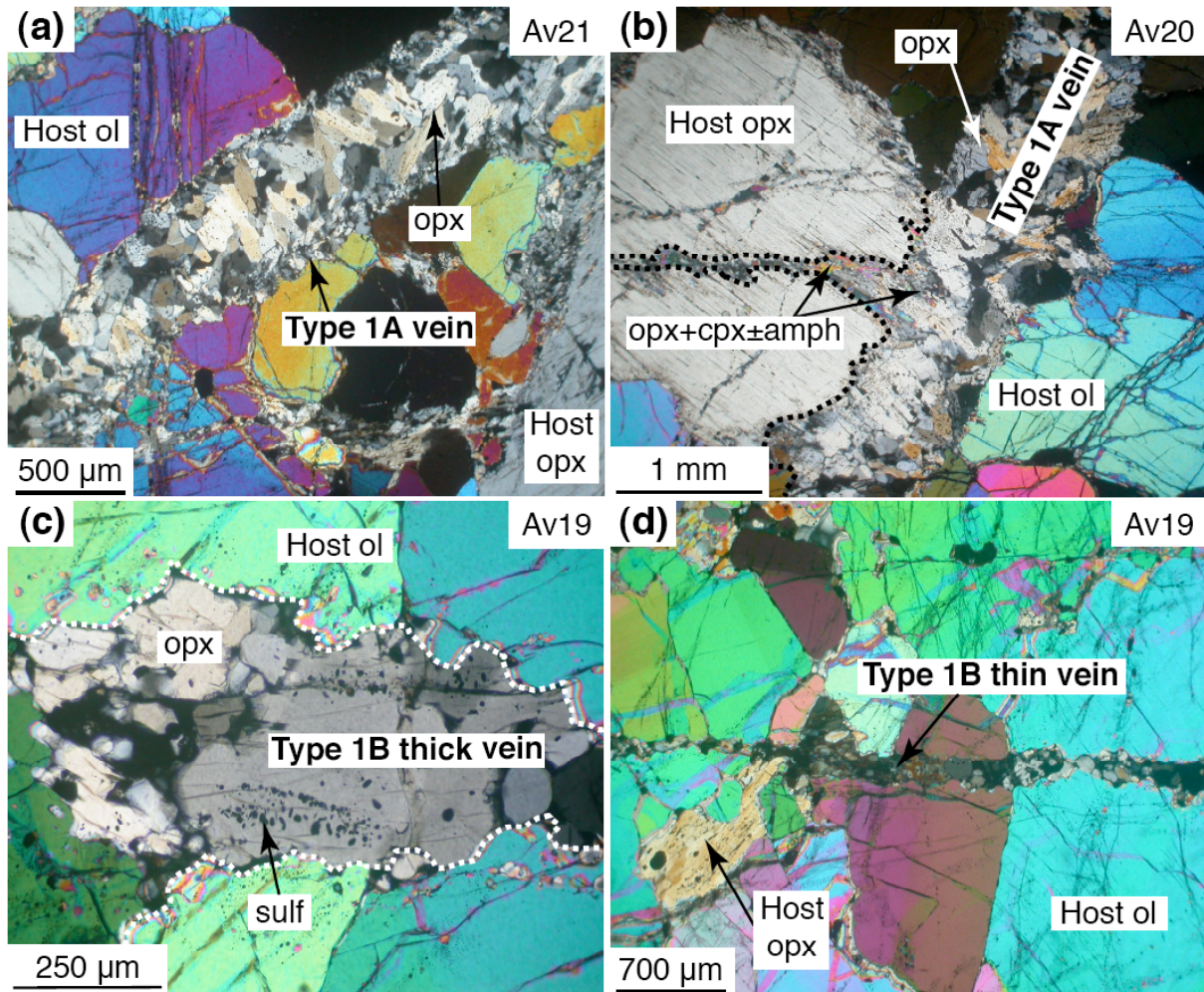


Fig. 5. Photomicrographs in CPTL of Type 1A and 1B veins, showing their relations with the host, textures and mineral associations. Sulf, sulfide; other symbols are as in Figs 2-4. (a) A thick (≥ 0.5 mm) “quenched” (Type 1A) vein with clear-cut, reaction-free contacts with host olivine; the vein has fine-grained opx at margins and sub-prismatic opx oriented obliquely to the vein axis in the centre. (b) Type 1A vein material embays a fracture in coarse opx to produce a metasomatic opx + cpx ± amph assemblage. (c) A thick (≥ 0.5 mm) “reactive” opx-rich vein (Type 1B) showing irregular contacts with host olivine. The vein is made up of subhedral opx with sulfides. (d) A “reactive” (Type 1B) opx-rich thin (< 0.5 mm) vein has relations with host, texture and mineralogy similar to those in Type 1B thick (≥ 0.5 mm) veins. Supplementary images are given in Fig. 4.

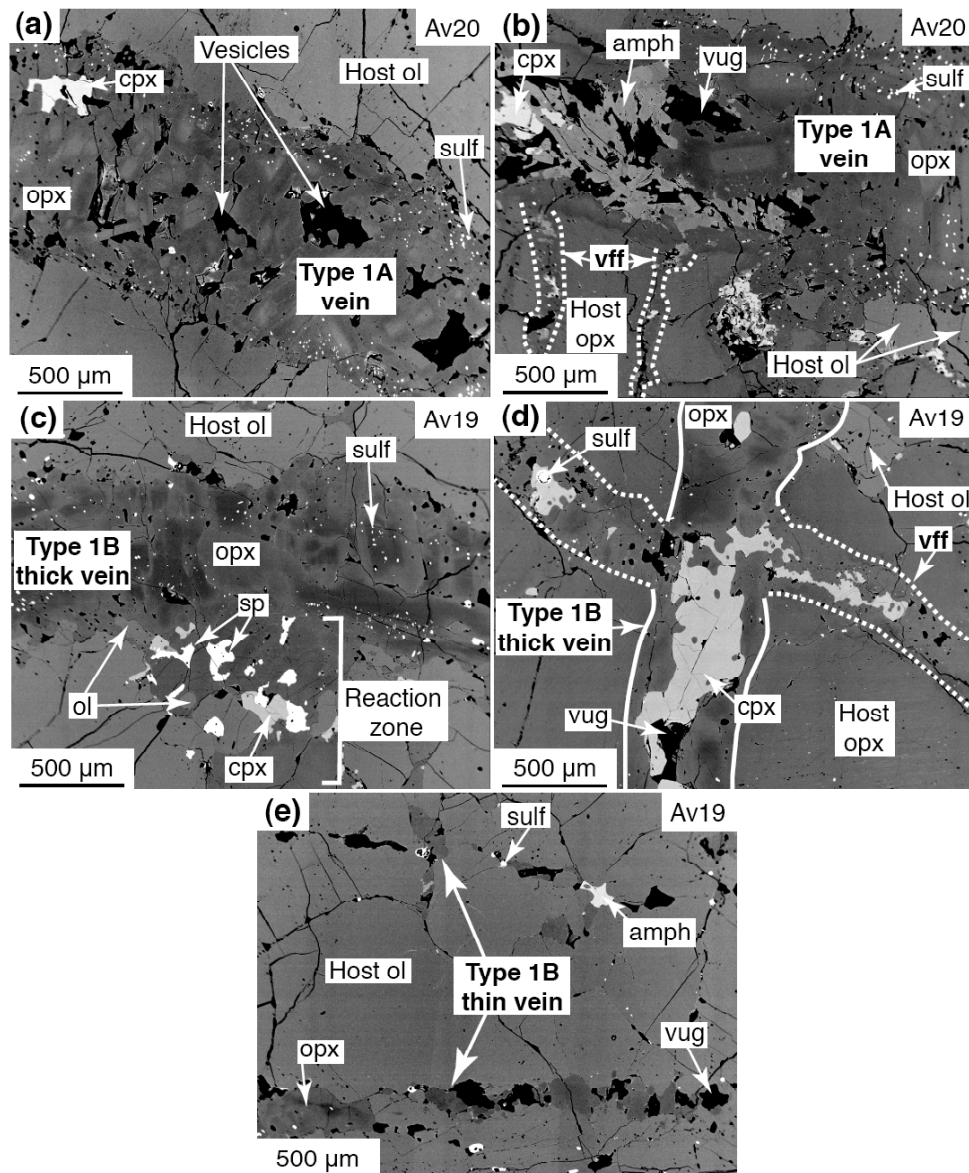


Fig. 6. BSE images of Type 1 veins (sub-types A and B) of mantle origin, showing their relations with the host, textures and mineral associations. Symbols are as in Figs 2-5. (a) A Type 1A vein with abundant sulfides near rims; absence of reaction with host olivine is to be noted. (b) A section in a Type 1A vein containing empty vesicles (“vugs”) as well as cpx and amph precipitated from late-stage fluid-rich melts. Note the absence of sulfide in the zones with abundant cpx and amph in veins as well as the metasomatic assemblages (cpx + amph) in fractures in adjoining host opx and pockets. (c) A sulfide-bearing, Type 1B vein with a sulfide-free reaction zone made up of host olivine relics as well as anhedral cpx, amph neoblasts growing upon sp relics. (d) A sulfide-free reaction zone of a “reactive” (Type 1B) thick vein with an host opx and a branching fracture filled with cpx and sulfide (vff). (e) A network of sub-parallel “reactive”, opx-rich thin veins (Type 1B) with sulfide globules and vesicles. Supplementary images are given in Fig. 4.

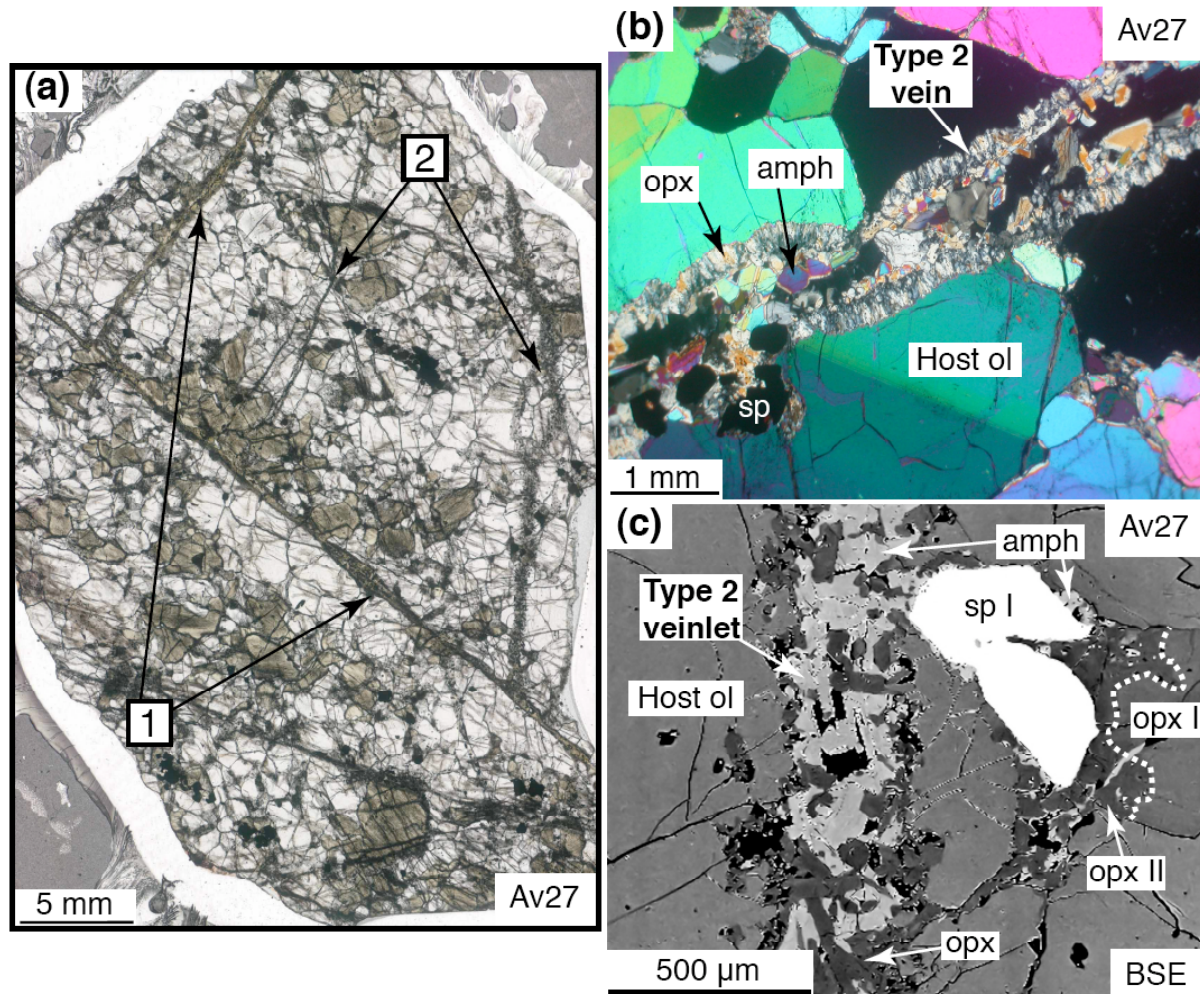


Fig. 7. Amph-rich veins related to selvages on xenolith rims (Type 2). Symbols are as in Figs 2-6. (a) A photomicrograph in transmitted light of the sample Av27 cut by selvage-connected [1] amph-rich “quenched” veins with straight margins and [2] associated veinlets with irregular margins. (b) A “quenched” Type 2 vein made up of fine-grained acicular opx at margins and euhedral and prismatic opx + amph in the centre (CPTL). Note the mineralogical zoning and the texture, which is similar to that of Type 1A veins. (c) BSE image of a Type 2 veinlet made of subhedral opx + amph originating from a Type 2 “quenched” vein and cutting irregularly the host olivine along reactive margins (similar to those of Type 1B veins). The Type 2 veinlet reacts with host spinel to form amphibole at sp rims.

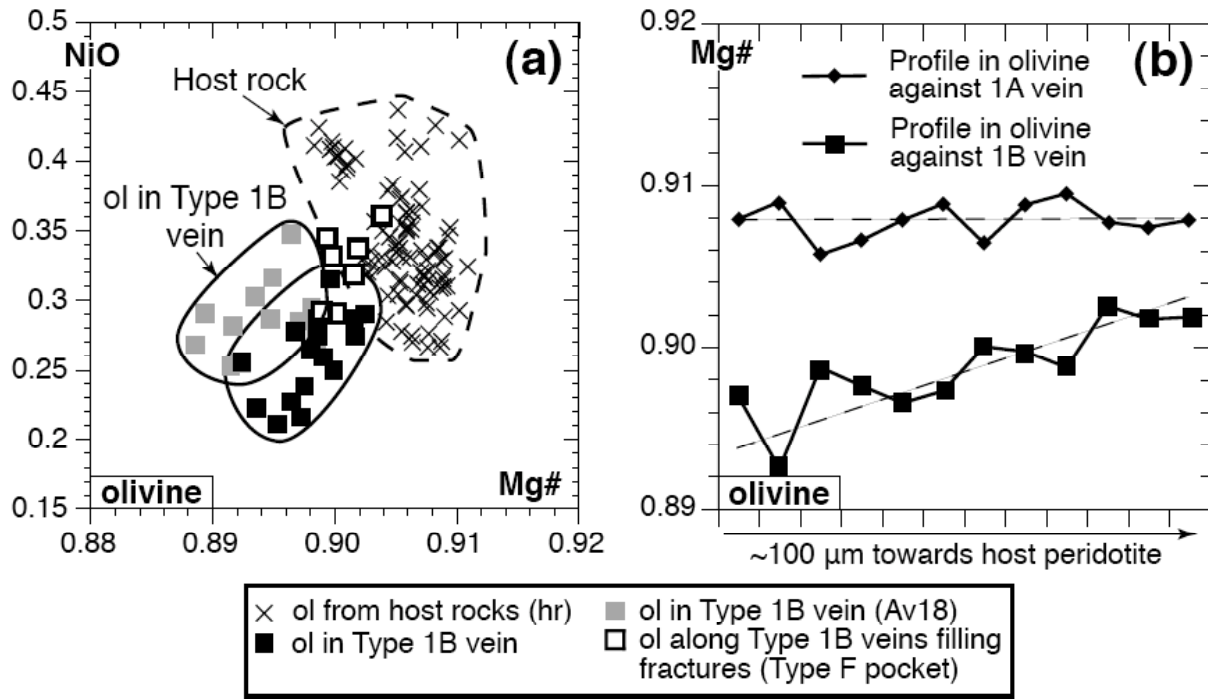


Fig. 8. Olivine compositions. (a) Co-variation plots for host rock (hr) olivine (dashed field) and olivine in Type 1B vein systems (black field). Olivine compositions in Type 1B veins lay along a Ni-Mg depletion trend relative to host olivine compositional field. (b) mg# profiles in host rock olivine across Type 1A and 1B vein margins. No variation in host olivine composition is observed across Type 1A vein margins whereas they are Fe-enriched along those of Type 1B veins. See Table 2 for representative analyses.

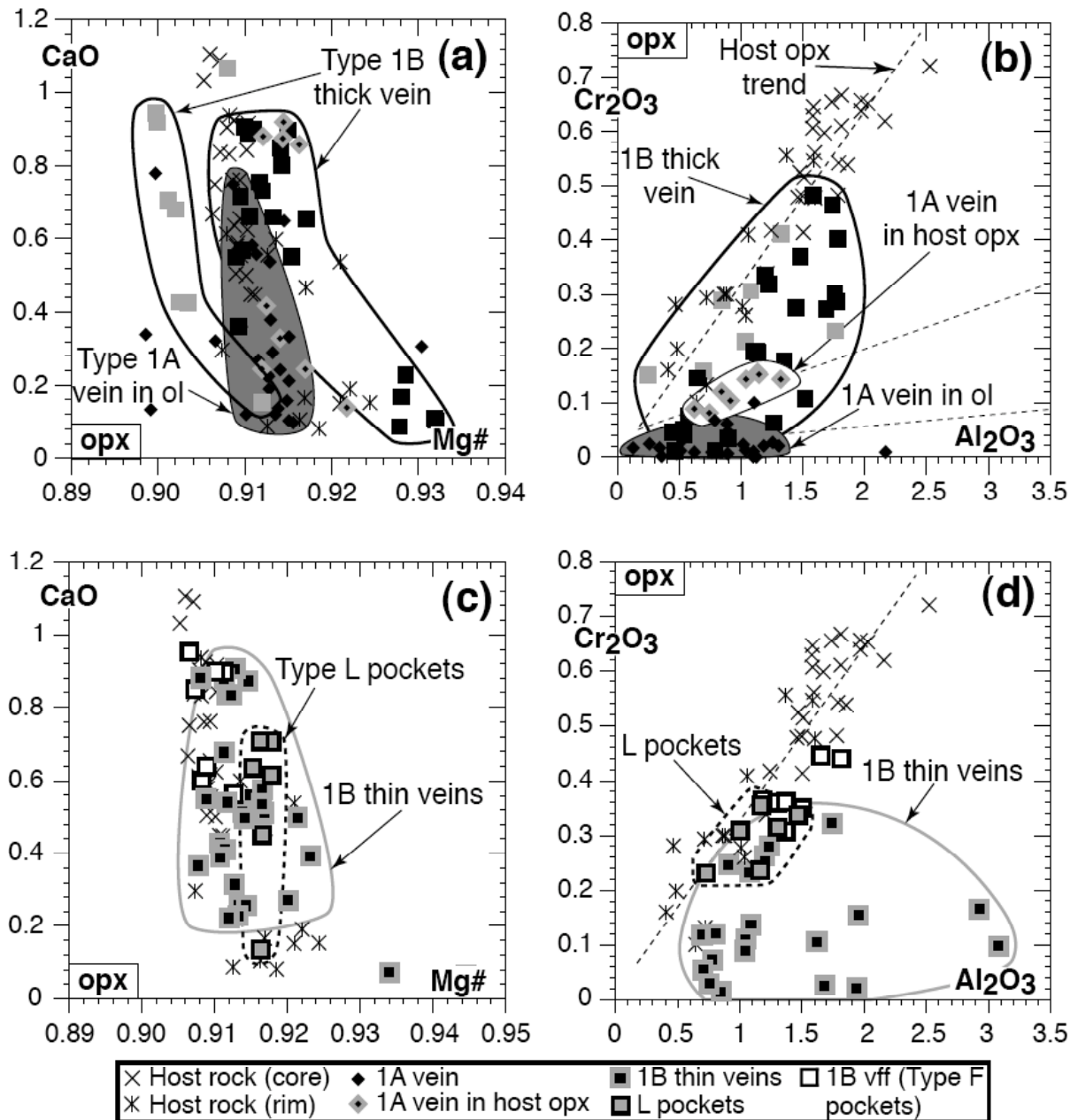


Fig. 9. *Opx* compositions in host rocks and veins of mantle origin (Types 1A and 1B). (a, b) Co-variation plots for *opx* from host rocks, Type 1A veins (dark-grey field), Type 1A veins in host *opx* (thin black field) and thick Type 1B veins (thick black field). Note the Mg# variability in the Type 1B *opx* from one sample to another and that these *opx* tend to lay along the Cr-Al host *opx* trend. (c, d) Co-variation plots for *opx* from thin Type 1B veins (grey field) and Type L pockets (dotted field). See Table 2 for representative analyses and Plate 2 of ES for complementary data on host *opx* (*opx* I).

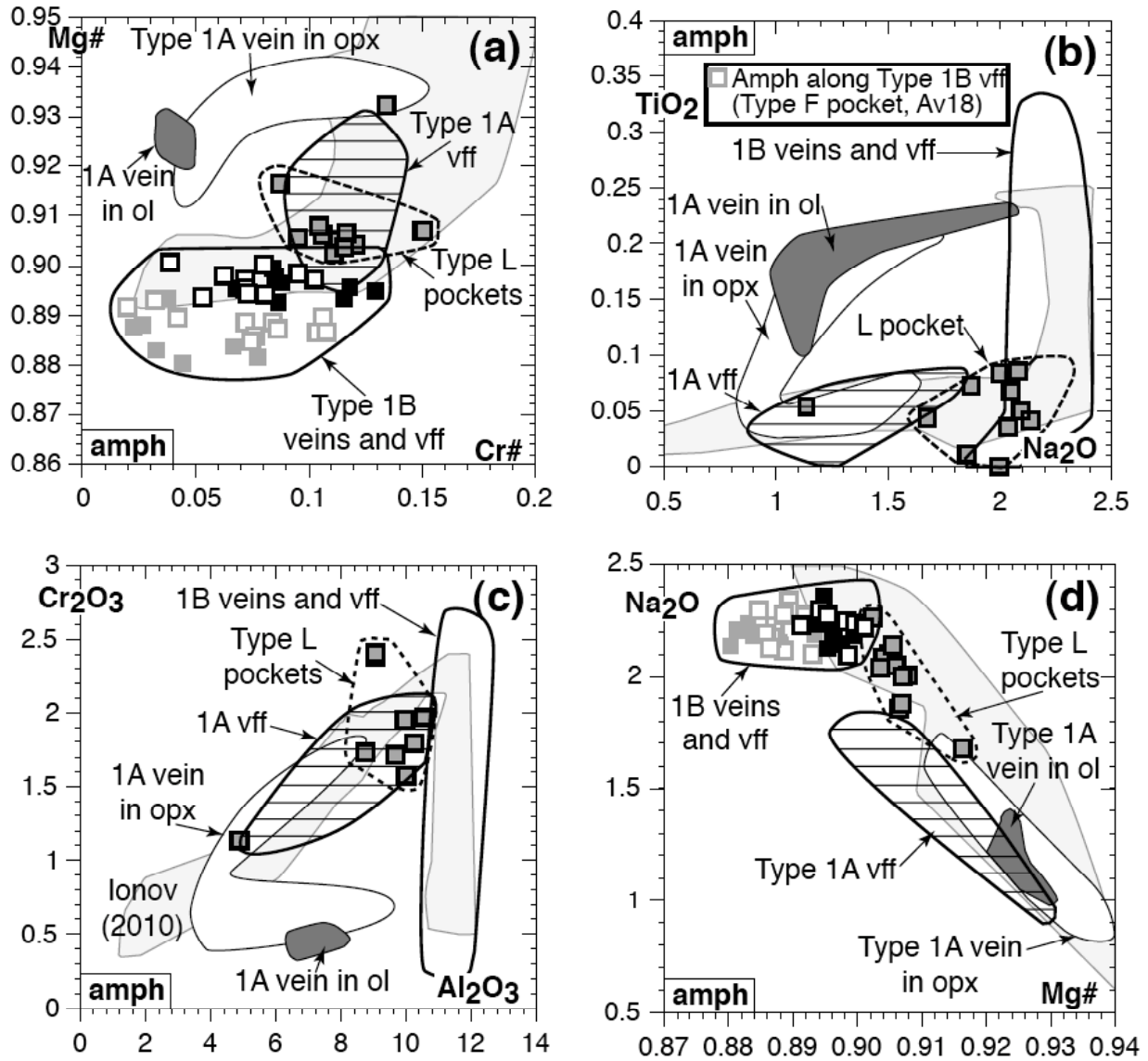


Fig. 10. Amphibole compositions in host rocks and veins of mantle origin (Types 1A and 1B). (a-d) Co-variation plots for amph from Type 1A veins, Type 1A veins in host opx, and related veins filling fractures (hatched field), Type 1B veins, thin veins and related vein filling fractures and Type L pockets compared to data from Ionov (2010) (light-grey field). Other fields and symbols are the same as in Figs 2-8. Very distinct compositional fields are observed for each amph. Note the little compositional variation for amph in Type 1A veins relative to others and that amph from Type 1B veins and related vff are the highest in Fe, Na and Al. See Table 2 for representative analyses.

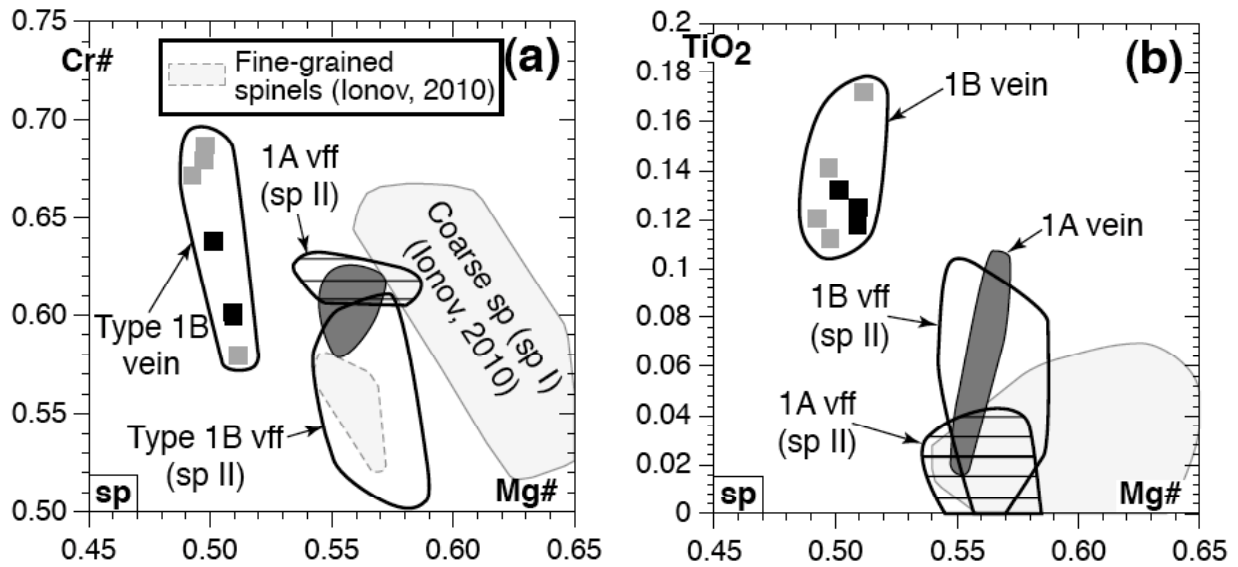


Fig. 11. Spinel compositions in host rocks and veins of mantle origin (Types 1A and 1B). (a, b) Co-variation plots for sp from Type 1A veins and related vff and Type 1B veins and related vff, compared to data from Ionov (2010), including those on fine-grained spinels (dotted grey field). Other fields and symbols are the same as in Figs 2-9. The spinels in vff have broadly the same compositions as fine-grained spinels reported by Ionov (2010) while those in Types 1A and 1B veins tend to have higher Ti content. See Table 2 for representative analyses.

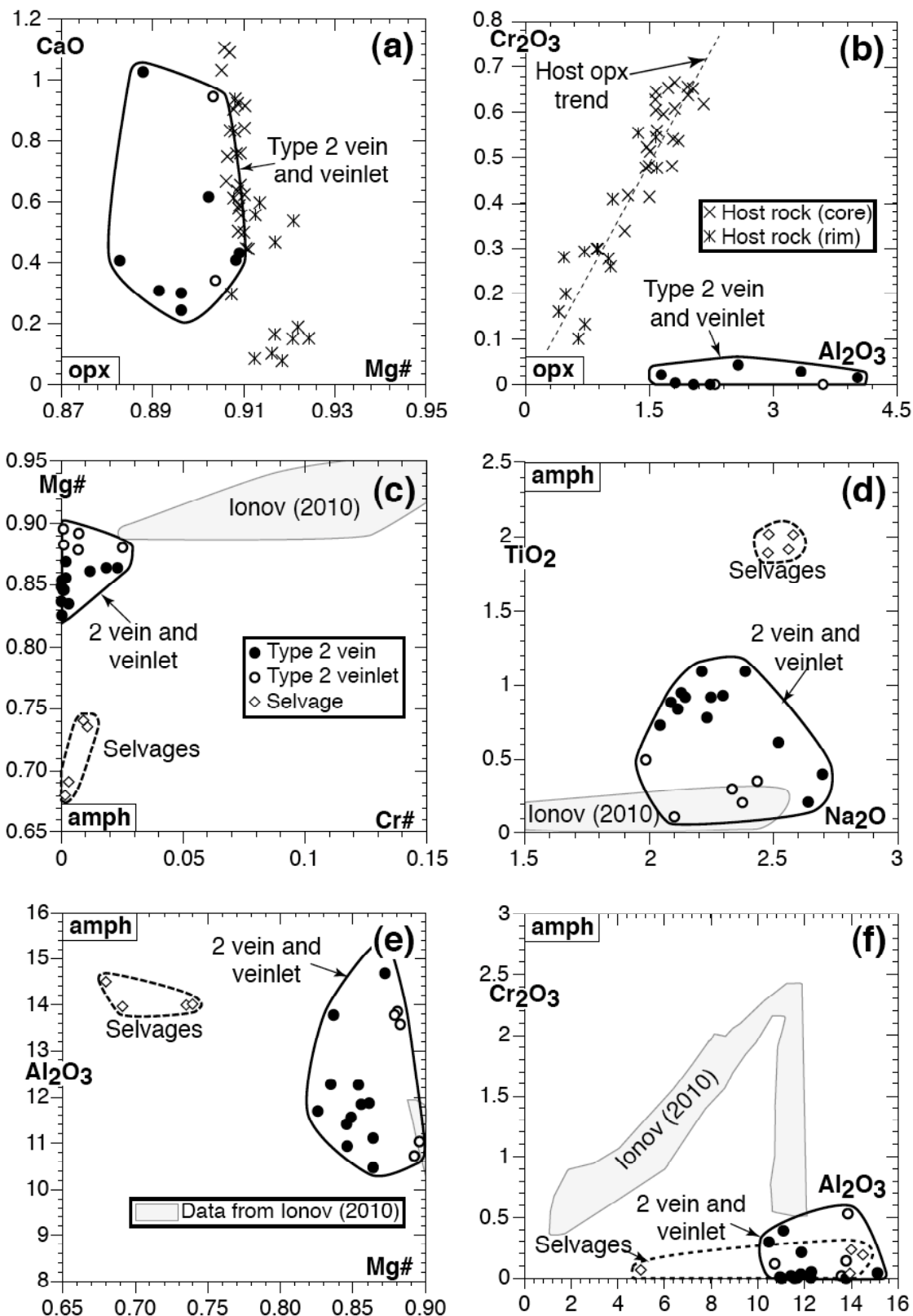


Fig. 12. Selvages and related veins (Type 2) mineral compositions. (a, b) Co-variation plots for opx from selvages, Type 2 veins and veinlets (black field), compared to opx from host rocks. (c-f) Co-variation plots for amph from selvages (dotted field) and Type 2 veins and veinlets (black-fenced field), compared to data from Ionov (2010) (light-grey field). Amph from Type 2 veins and veinlets have the highest Fe and Ti content of this study. See Table 2 for representative analyses.

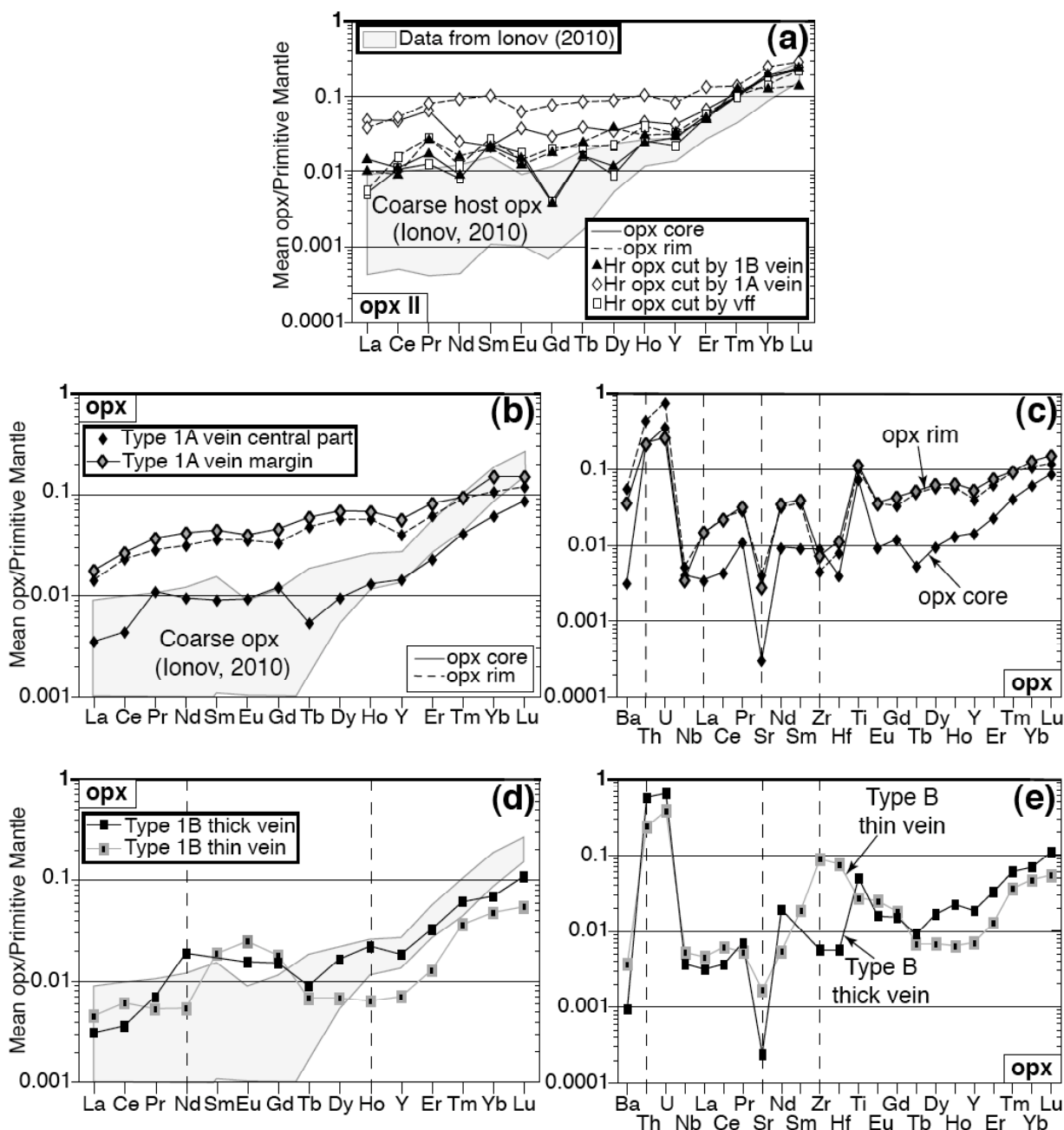


Fig. 13. PM-normalized (McDonough & Sun, 1995) trace element abundances in opx from host rocks and veins of mantle origin (Types 1A and 1B). (a, b, d) REE plus Y patterns of mean analyses of opx compared to data on host opx from Ionov (2010) and (c, e) extended patterns of mean analyses of opx. (a) Host rock opx cut by veins and veins filling fractures, (b, c) opx from Type 1A veins and (d, e) opx from Type 1B thick and thin veins. Note the LREE-MREE enrichment in host rock opx cut by veins, the strong REE zoning and HFSE negative anomalies in opx from Type 1A veins and the Zr-Hf spykes in opx from Type 1B thin veins. See Table 3 for representative analyses and Plate 2 of ES for complementary data on host opx (opx I).

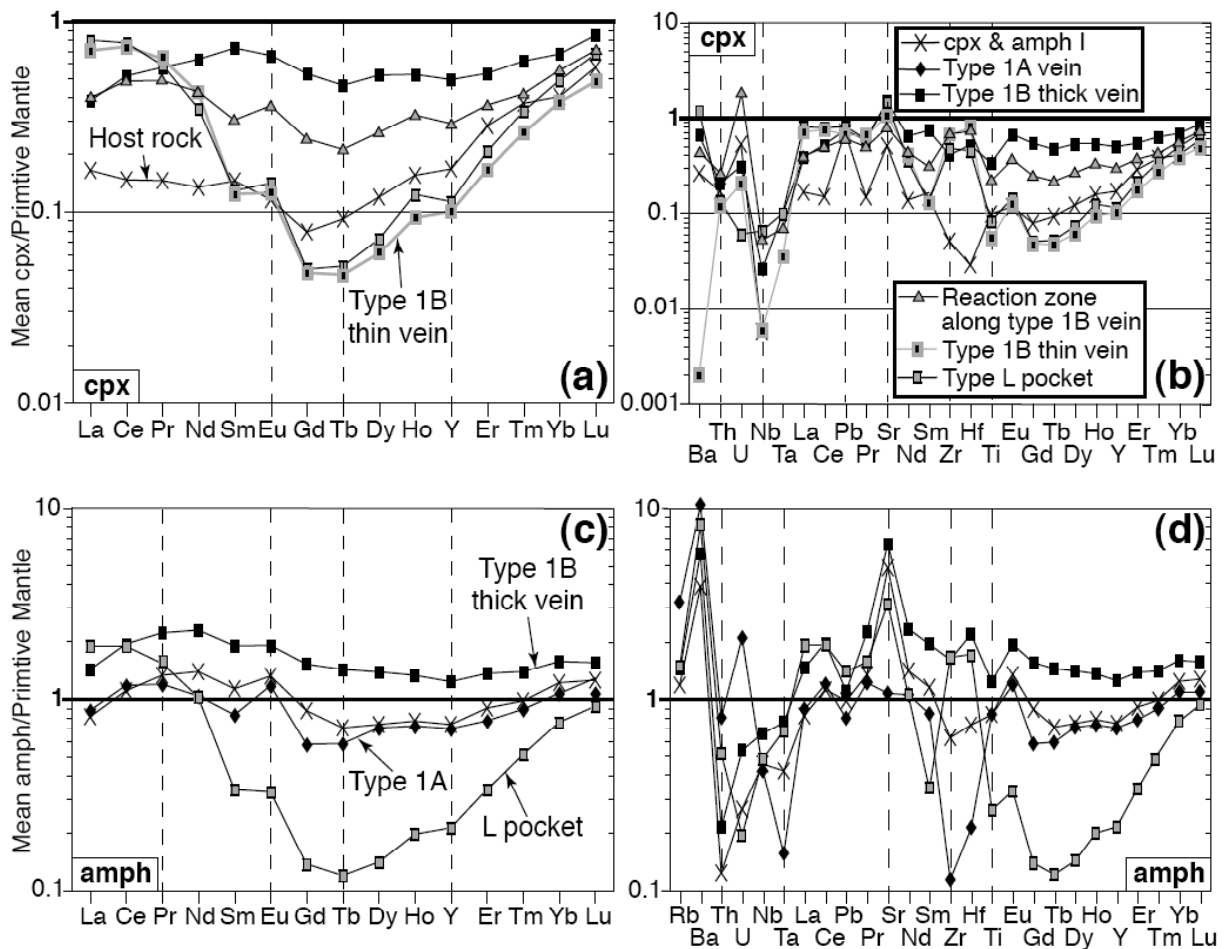


Fig. 14. PM-normalized (McDonough & Sun, 1995) trace element abundances in cpx and amph from host rocks and veins of mantle origin (Types 1A and 1B). (a) REE plus Y patterns and (b) extended patterns of mean analyses of cpx. (c) REE plus Y patterns and (d) extended patterns of mean analyses of amph. HFSE and Sr abundances are higher in amph from Type 1B thick veins than those in Type 1A veins. Note the near flat REE patterns in Types 1A and 1B thick vein minerals while those in Type 1B thin veins and Type L pockets have U-shaped REE patterns with Zr-Hf spikes. See Tables 4 and 5 for representative analyses.

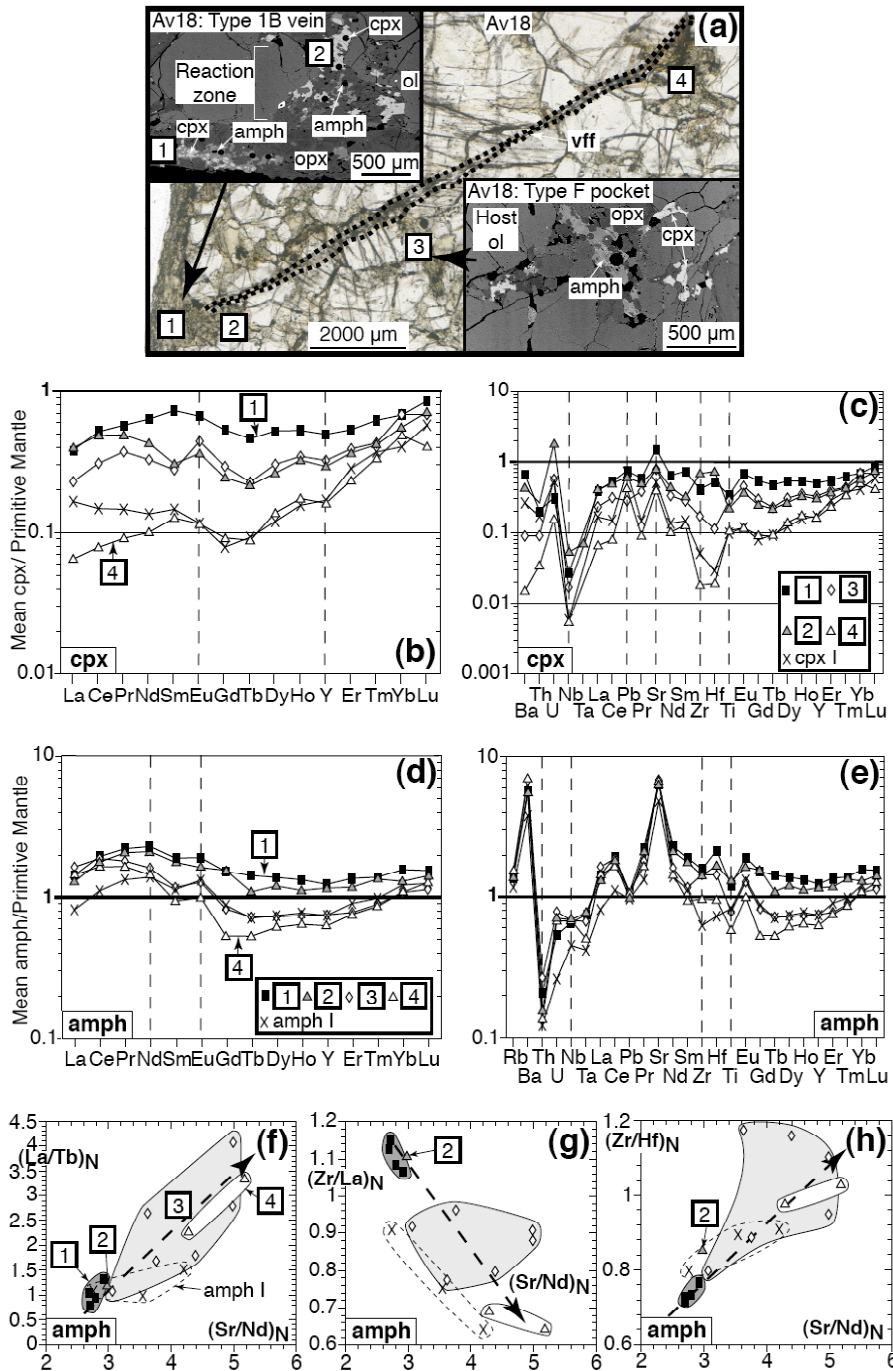


Fig. 15. Trace element abundances in cpx and amph from metasomatic pockets (Type F) along fractures filled by material (vff) deriving from veins of mantle origin (Type 1B). (a) A photomicrograph in transmitted light of a 120 μm -thick polished section of a Avacha harzburgite xenolith (sample Av18) cut by a vein of mantle origin (Type 1B) and a related filled fracture. PM-normalized (McDonough & Sun, 1995) (b) REE plus Y patterns and (c) extended patterns of mean analyses of cpx in metasomatic Type F pockets along a Type 1B vff in sample Av18. (d) REE plus Y patterns and (e) extended patterns of mean analyses of amph in metasomatic Type F pockets along a Type 1B vff in sample Av18. (f-h) Trace element ratios co-variation plots for amph in the metasomatic pockets. Note the LREE-HFSE depletion in cpx and the MREE-HFSE depletion in amph in metasomatic pockets from the Type 1B vein towards the host rock. See Tables 4 and 5 for representative analyses.

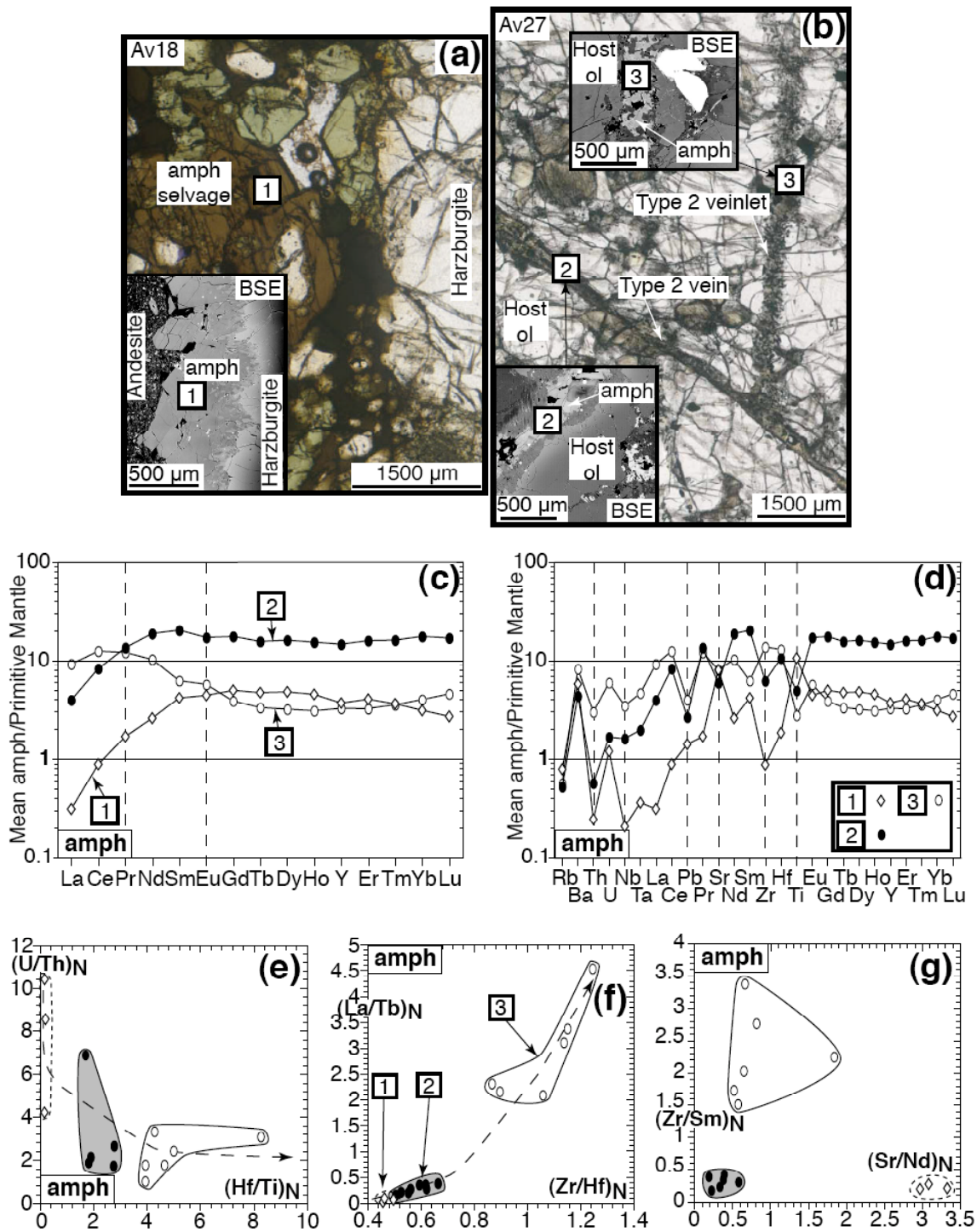


Fig. 16. Trace element abundances in amph from selvages and related veins and veinlets (Type 2). Photomicrographs in transmitted light of thick polished section (120 μm) of (a) a Avacha harzburgite xenolith (sample Av18) coated by a millimetre-thick amph selvage and (b) a Avacha harzburgite xenolith (sample Av27) cut by Type 2 veins and related veinlets of selvage origin. PM-normalized (McDonough & Sun, 1995) (c) REE plus Y patterns and (d) extended patterns of mean amph in selvages and related Type 2 veins and veinlets. (e–g) Trace element ratios co-variation plots for amph in selvages and related Type 2 veins and veinlets. Note the U-shaped REE patterns with Zr-Hf spikes in Type 2 veinlets See Table 4 and 5 for representative analyses.

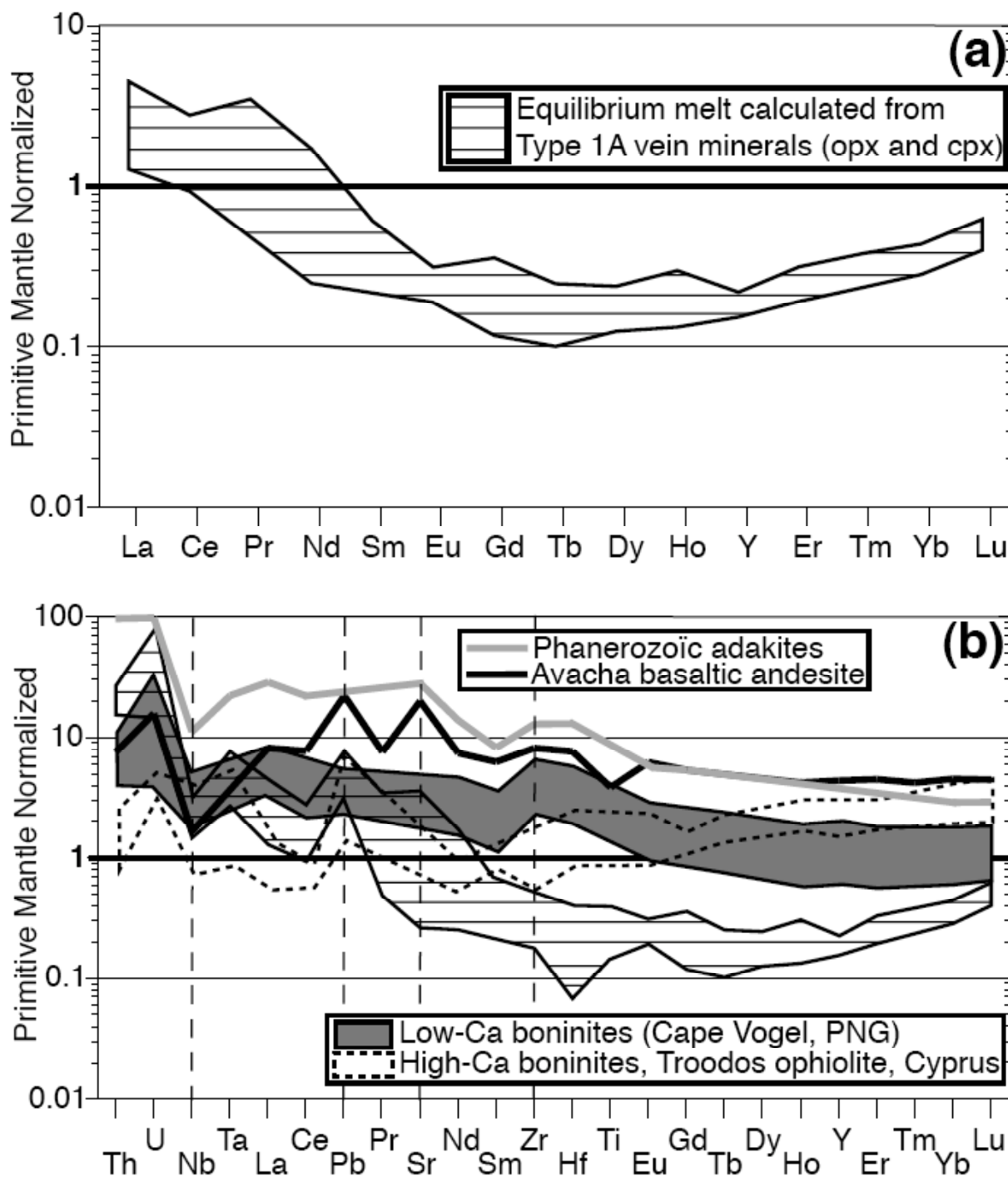


Fig. 17. PM-normalized (McDonough & Sun, 1995) (a) REE plus Y patterns and (b) extended patterns of theoretical equilibrium liquids (hatched field) calculated from trace element compositions of opx and cpx in Type 1A veins. Partition coefficients used are from run 1820 in Green et al. (2000) and compilation by Ionov et al. (2002). Calculated liquids are compared to representative trace element patterns of Phanerozoic adakites (Condie, 2005), Avacha basaltic andesite (Ishimaru et al., 2007) and worldwide boninites (König et al., 2009).

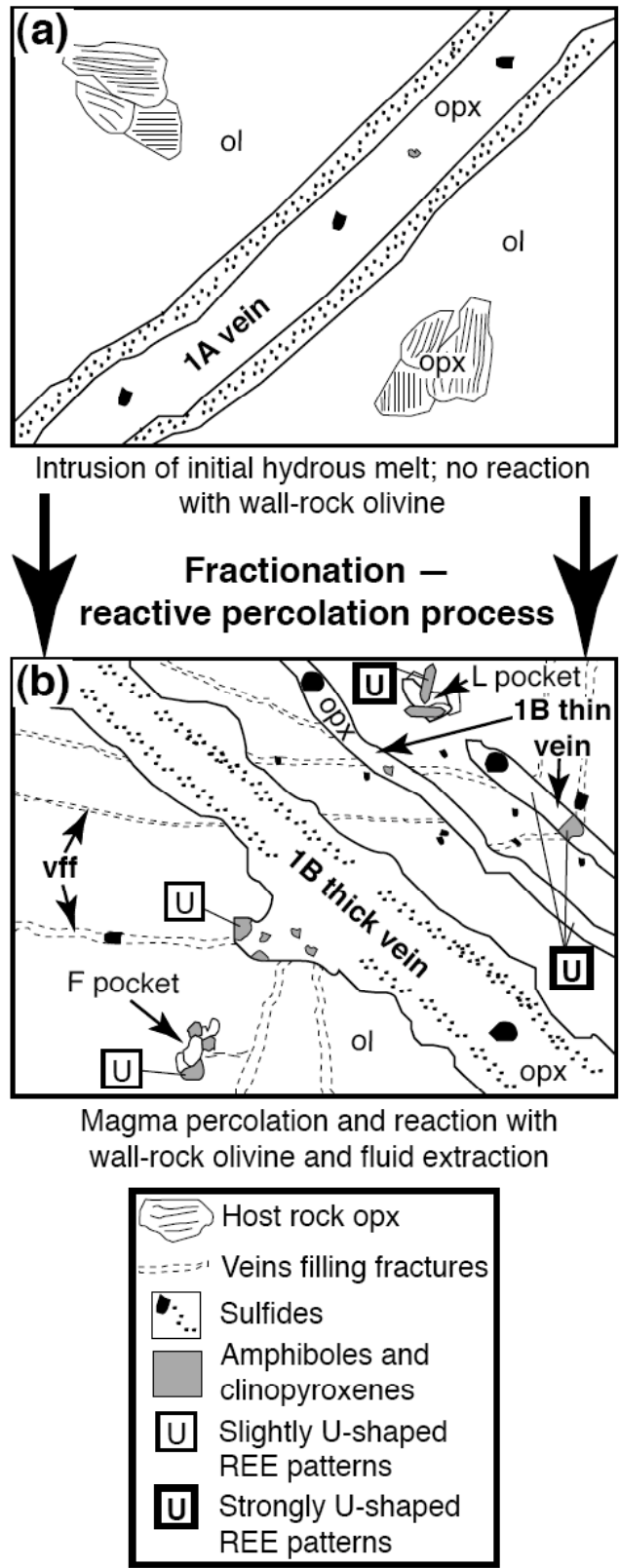


Fig. 18. Schematic illustration of the evolution (“fractionation-reactive percolation” process) of the mantle-derived, primary melt crystallizing Type 1 veins that cut Avacha harzburgite xenoliths. (a) A High-T hydrous, silica-rich melt (Type 1A veins) with HFSE negative anomalies cut readily the host rock olivine by hydraulic fracturing without reaction. (b) The initial melt crystallizing Type 1A

fractionates to lead slight REE and strong HFSE and Sr enrichment while reacting with the wall-rock peridotite through solid-state diffusion with olivine and dissolution-precipitation reactions involving olivine and spinels, leading to U-shaped REE patterns with Zr-Hf spikes in all minerals from Type 1B thick vein reaction zones and Type 1B thin veins. The modified melt signature is disseminated in the host peridotite through Type L melt pockets originating from last melt percolating in Type 1B thin vein conduits (melt-rock interaction end-products). Residual fluid extraction occurs during Type 1B veins crystallization through fractures (veins filling fractures process). The fluids are progressively modified with increasing distance from their source in Type 1B veins towards the host peridotites, which produce out of equilibrium metasomatic minerals (cpx and amph) growing upon opx in disseminated pockets. The metasomatic pockets commonly contain amph with slightly U-shaped REE patterns and HFSE negative anomalies.

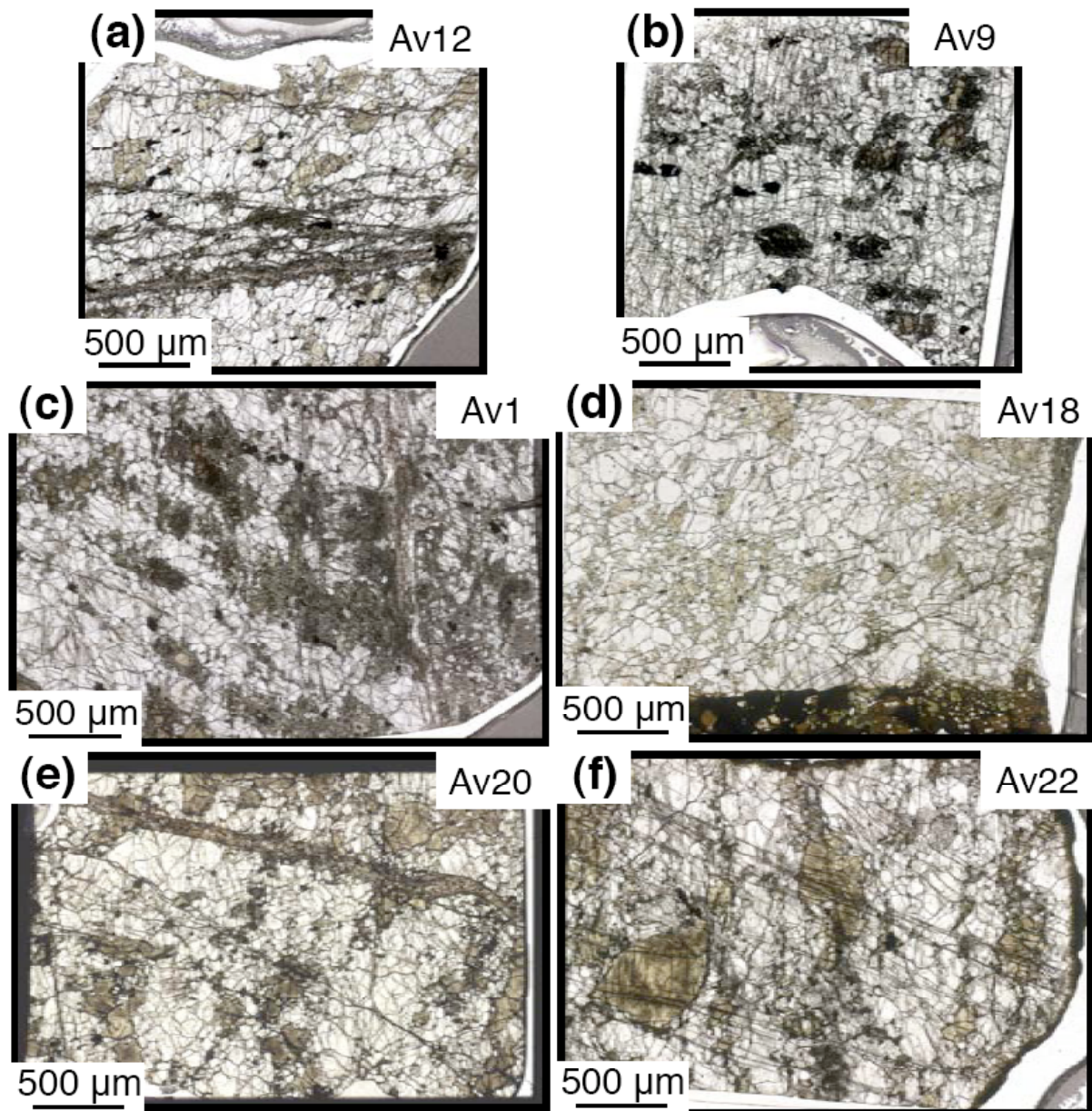


Plate 1. Photomicrographs in transmitted light of 120 mm-thick sections of veined Avacha harzburgite xenoliths from this study.

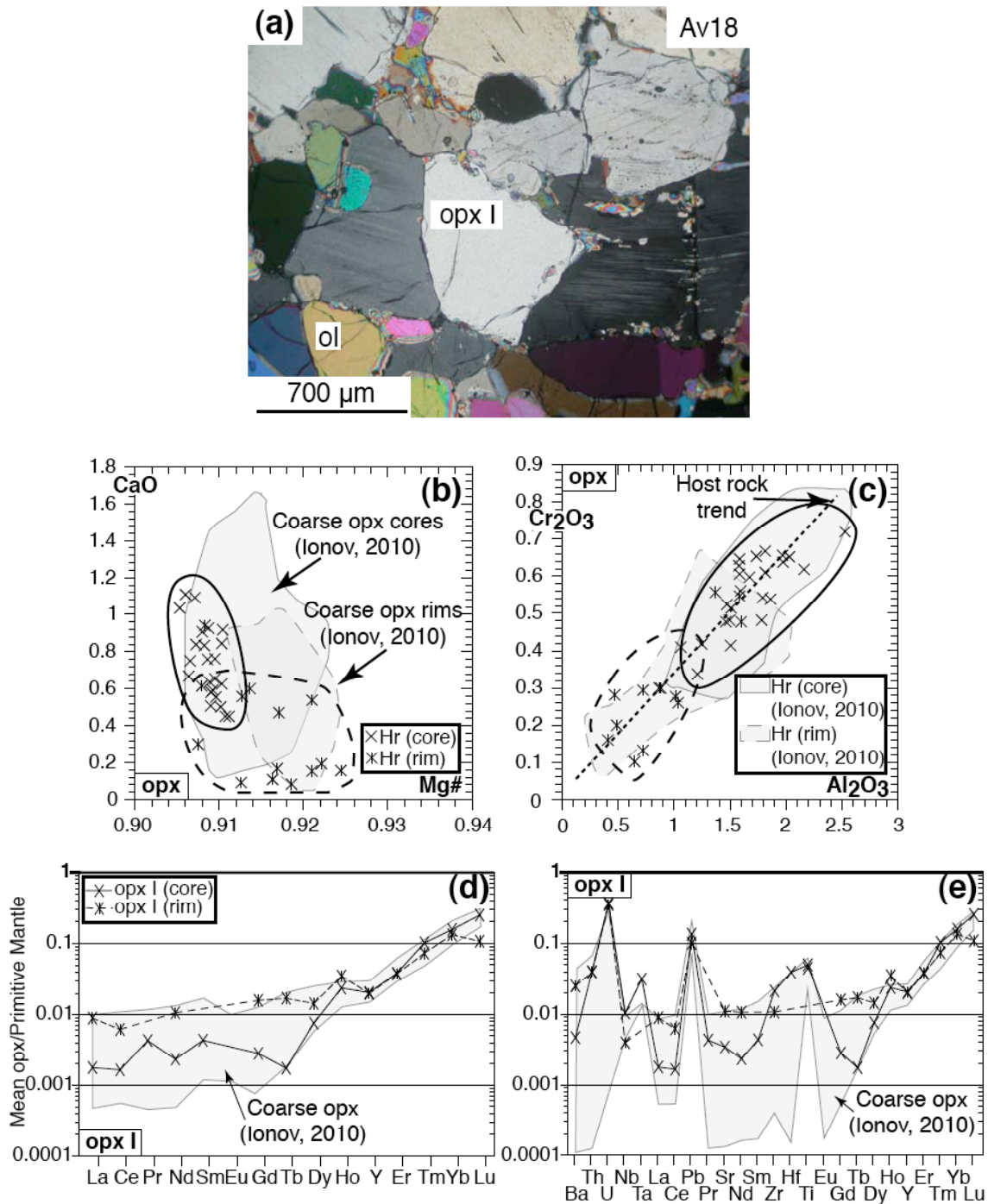


Plate 2. Complementary data on host rock orthopyroxenes in the Avacha harzburgites from this study. Symbols are the same as in Figs 2-7. (a) A photomicrograph in cross-polarized transmitted light of a 120 mm-thick section of a Avacha harzburgite host rock showing an exsolution-free orthopyroxene (opx I). (b, c) Co-variation plots for host rock orthopyroxene (opx I & II) compared to data on vein-free samples from Ionov (2010) (light-grey fields). (c, d) PM-normalized (McDonough & Sun, 1995) (c) REE plus Y patterns and (d) extended patterns on mean host rock opx I compared to data on un-veined samples from Ionov (2010) (light-grey field). See Tables 2 and 3 for major and trace element representative analyses.

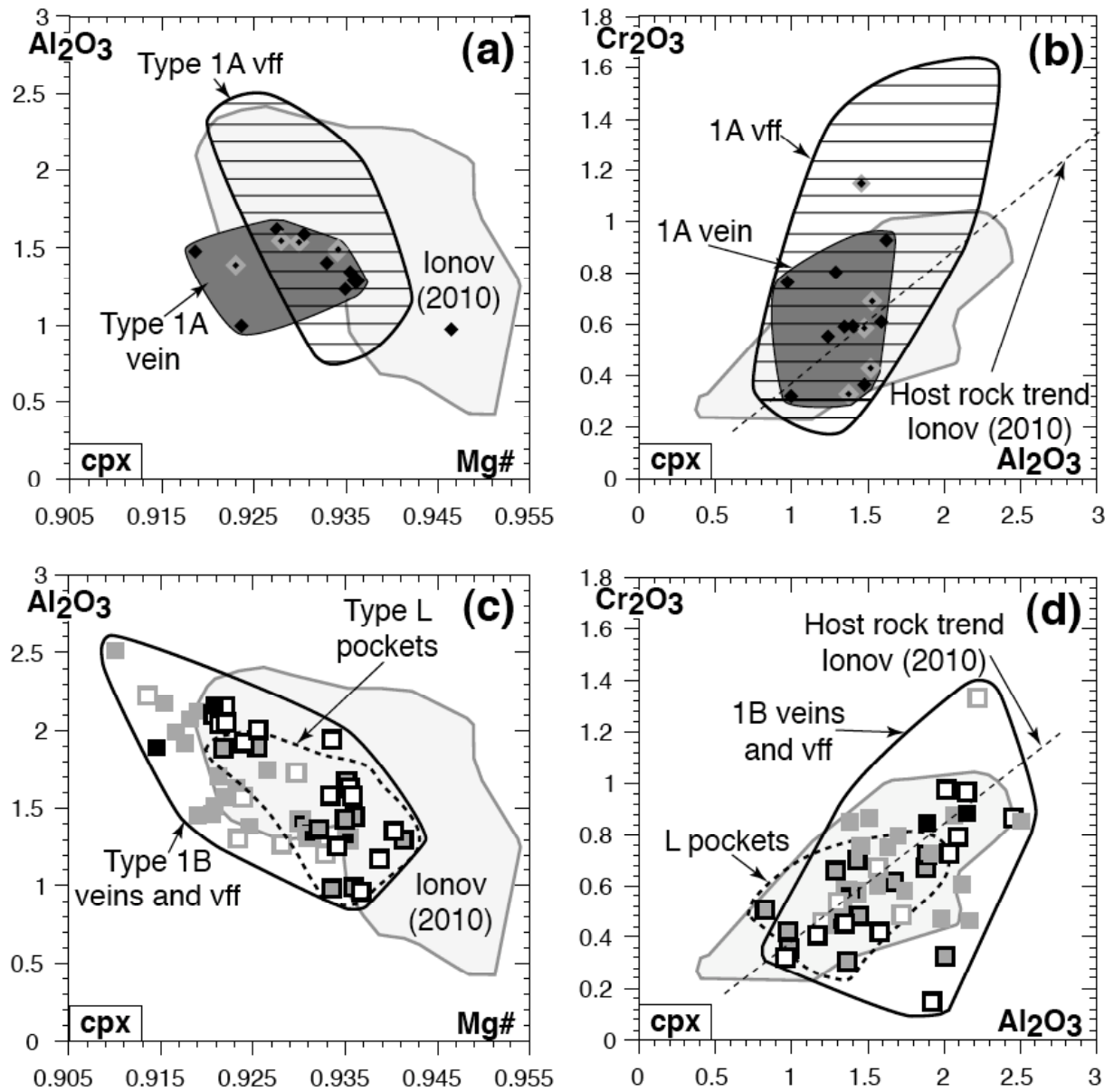


Plate 3. Co-variation plots for clinopyroxene (cpx) from Avacha xenoliths compared to data on vein-free samples from Ionov (2010) (light-grey field). Symbols and fields are the same as in Figs 2-12. (a, b) Clinopyroxenes from Type 1A veins, veinlets and veins filling fractures and (c, d) clinopyroxenes from Type 1B veins and veins filling fractures and Type L pockets. See Table 2 for representative analyses.

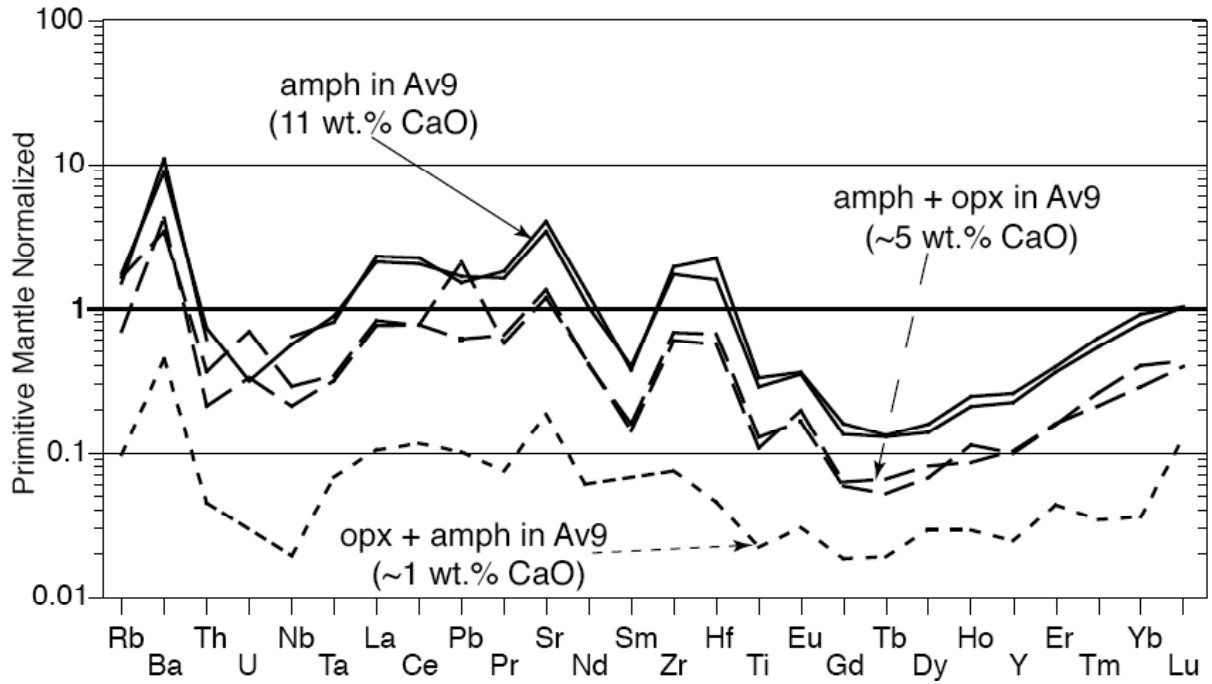


Plate 4. PM-normalized (McDonough & Sun, 1995) multi-element patterns of amphibole in Type L melt pockets and two mixtures of orthopyroxene plus amphibole ablated simultaneously and in variable proportions. Note that the ablation of mineral mixtures result in no inter-element fractionations but in a shift of all the trace element abundances.

IV.2.2. Une nouvelle interprétation des boninites pauvres en Ca

Reassessing the origin of low-Ca boninites: evidence from melt fractionation and interaction with host peridotites in veined sub-arc xenoliths

BÉNARD, A. & IONOV, D.A.

(Soumis à Geochemistry, Geophysics, Geosystems [letter])

ABSTRACT

Low-Ca Boninites (LCB) are arc-related magmatic rocks enriched in Large Ion Lithophile Elements (LILE), Light Rare Earth Elements (LREE), Zr and Hf relative to Medium to Heavy REE (MREE-HREE). These signatures are commonly attributed to a unique slab-derived agent that metasomatized a depleted mantle source but their origin in such an agent remains enigmatic. We report andesite-hosted mantle xenoliths from the Kamchatka arc, which contain orthopyroxene-rich veins likely produced by boninitic melts. The veins record Zr-Hf enrichments in fractionated, hydrous derivatives of an initial melt with high LILE and low Zr-Hf. Vein minerals in reaction zones with host harzburgites show progressive depletion in MREE-HREE at constant Zr-Hf and develop patterns (U-shaped REE with Zr-Hf spikes) that mimic those of LCB. We propose that parental magmas of LCB develop their distinctive trace element patterns through fractionation and reaction with refractory peridotites in the mantle wedge. Slab-related components alone may explain the high LILE in LCB but not their distinctive REE patterns and positive Zr-Hf anomalies.

INTRODUCTION

Low-Ca Boninites (LCB) are enigmatic volcanic rocks reported from several Western Pacific island arcs (Cameron, 1989; Hickey & Frey, 1982). They contain orthopyroxene (opx) and less common clinopyroxene (cpx) surrounding corroded Mg-rich (Fo₉₂₋₉₄) olivine (Walker & Cameron, 1983). Bulk rocks have (1) high SiO₂ (>52 wt.%), MgO (>8 wt.%) and H₂O (≥1.5 wt.%) (Le Bas, 2000); (2) U-shaped or LREE-enriched REE patterns; (3) high Zr and Hf relative to MREE (Taylor et al., 1994).

The origin of LCB is usually attributed to re-melting of depleted lithosphere fluxed by slab-derived hydrous agents (Cameron et al., 1979; Crawford et al., 1989; Hickey & Frey,

1982). Some models imply that trace element budgets of LCB are dominated by melts and/or fluids, which selectively mobilize LILE, LREE, Zr and Hf from the slab and transport these incompatible elements to the melting region (König et al., 2010; Taylor et al., 1994), i.e. the characteristic trace element patterns of LCB are assumed to mimic those of slab-derived components added to the depleted source (Hickey & Frey, 1982; Taylor et al., 1994). Other models attribute the unusual Zr-Hf spikes of LCB to a mantle source effect such as partial melting controlled by Zr-Hf-rich opx in depleted harzburgite (Kamenetsky et al., 2002) or to the fusion of mafic veins in harzburgites (Pearce et al., 1999). In any case, these models fail to explain the lack of correlation between ubiquitous Zr-Hf enrichment and either radiogenic isotopes, e.g. ε_{Nd} and ε_{Nd} (König et al., 2010; Pearce et al., 1999), or MREE to HREE ratios (e.g. Kamenetsky et al., 2002; Reagan et al., 2010) from one LCB location to another.

We present trace element data on a suite of opx-rich veins of mantle origin cutting peridotite xenoliths from andesitic volcano Avacha in Kamchatka, Russia. We demonstrate that the characteristic trace element patterns of LCB can be acquired by an initial melt with a typical subduction-related signature (flat REE patterns, low Zr, Hf and high LILE contents) through a combination of (1) melt fractionation in the mantle controlling LREE, Zr and Hf enrichment and (2) re-equilibration and reaction with host peridotite to produce MREE-HREE depletion.

ANALYTICAL TECHNIQUES

Major elements abundances in minerals were measured in thick polished sections (120 μm) by Electron Probe Micro-Analysis (EPMA), using a CAMECA SX-100 instrument at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand) with an accelerating voltage of 20 kV and a current of 15 nA. Counting times were 20 s on background and 20 s (Ni), 15 s (Ca and Ti) and 10 s for all other elements on peaks. Matrix effects were corrected using Phi (ρ) z modelling with Peak Sight[®] software from CAMECA[™].

Trace element analyses were done by Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry (ICP-MS) at the Laboratoire Géosciences Montpellier, Université Montpellier II with a FINNIGAN[™] Element-2 system. Bulk vein powders (~50 mg) were dissolved in HF-HClO₄ mixtures; dried samples were taken up in HNO₃ and diluted to 1:2000 in 2% HNO₃ shortly before the analysis (Ionov et al., 1992). Chemical blanks and BIR-1 basaltic reference material were run with the samples (Table A1 in Appendix A). Minerals were analyzed on thick sections by Laser-Ablation (LA) ICPMS using a MICROLAS (Geolas Q+) platform with a EXCIMER CompEx 102 laser at 8 Hz, pulse energy of 12 J.cm⁻² and 51-77 μm

(amphibole [amph] and cpx) and 122 μm spot size (opx). The NIST 612 and NIST 610 glass standards were used for calibration. Ca and Si were used as internal standards; BCR-b sample was measured for quality control (Table 1).

GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLES

Avacha is an active strato-volcano in the Eastern Volcanic Front related to fast subduction (7-9 cm/a) of the ~80 My old Pacific plate beneath Kamchatka (Figure 1a). Avacha is situated ~120 km above the slab; low P-wave velocity domains beneath the Moho are consistent with the presence of melt (Gorbatov et al., 1997). Xenoliths in this study (spinel harzburgites) were collected in recent andesitic tephtras, together with those reported by Ionov (2010) and have generally similar major and trace element compositions. Our samples contain thin (≤ 5 mm), opx-rich veins (Figure 1b and c). Representative major element data in vein minerals are given in Table 1. Type A veins cut host rock without reacting with it (Figure 1b); they are >0.5 mm thick and consist almost entirely of opx ($\text{Wo}_{0.5}\text{-En}_{89.92}\text{-Fs}_{6.8}$), with rare ($<1\%$) cpx ($\text{Wo}_{46.48}\text{-En}_{48.51}\text{-Fs}_{3.4}$) and amphibole (pargasite, Table 1). Type B veins have irregular margins (Figures 1c and 2a) where they may incorporate relics of host olivine (interaction zone, Figure 2a); they are grouped into “thick” (>0.5 mm) and “thin” (<0.5 mm) (Figures 1c and 2b). Amphibole and cpx are more common than in Type A veins and are located in vein cores or at vein rims in reaction zones where host olivine is assimilated (Figure 2a). All minerals in Type B veins, e.g. opx ($\text{Wo}_{0.2}\text{-En}_{88.90}\text{-Fs}_{9.10}$), have significantly lower Mg# than those in Type A veins (Table 1).

TRACE ELEMENT VARIABILITY IN THE VEINS

Representative trace element data in vein minerals are given in Table 1 and illustrated in Figure 2. Opx and amph in Type A veins have low HREE, negative Zr and Hf anomalies and high LILE (Figure 2c). Minerals in thick Type B veins share similarities with those of Type A but are distinct in three important points: (1) higher REE in amph at similar flat REE patterns, (2) Zr and Hf negative anomalies are smaller in opx and nonexistent in amph, (3) lower LILE abundances in amph. Minerals in thin Type B veins have drastically different patterns, with lower HREE, strongly depleted MREE versus LREE and HREE at Zr, Hf and LILE abundances close to those in thick Type B veins (Figure 2c). Abundances of HREE and MREE in cpx from Type B vein progressively decrease from laser pit 1 (vein core) to pit 3 (interaction zone) in Figure 2d while La, Zr and Hf do not vary significantly. Patterns of cpx in spot 3 are very similar to those for cpx in thin Type B veins (Figure 2b and d, spot 4), but

with lower LREE abundances.

Calculated bulk trace element abundances of Type B veins, based on modal estimates and mineral compositions (Table A2 in Appendix A) are compared to solution ICPMS on Type A veins as well as most recent literature data on LCB in Figure 3. Importantly, all Avacha vein types have HREE abundances that match those of the most depleted primary LCB melt reported to date by Kamenetsky et al. (2002). Features of bulk Type A vein patterns are similar to those of their minerals, i.e. flat REE at low abundances (0.2-0.3 time (PM, Primitive Mantle, McDonough and Sun, 1995) values), negative High Field Strength Elements (HFSE) anomalies and LILE spikes (Figure 3). Bulk Type B veins share the distinctive patterns of worldwide LCB and seem to span their range of LREE relative to MREE-HREE enrichments with ubiquitous Zr-Hf spikes, as shown in Figure 3 for the Mariana fore-arc (transitional lavas and LCB in Reagan et al. [2010]), the Bonin Islands and Mariana trench and the Cape Vogel LCB lavas. Bulk Type B thin veins with strongly MREE-depleted U-shaped patterns mimic some LCB from Chichijima (Bonin Islands) (Pearce et al., 1999; Taylor et al., 1994).

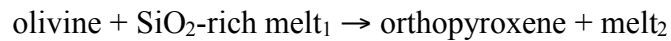
MELT FRACTIONATION AND INTERACTION PROCESSES

Flat REE patterns are very unusual in magmas and point at a genetic relationship between the original melts of thick Type A and B veins (Figure 3). Late-stage and hydrous (amph) minerals are more common and have higher REE and lower Mg# in thick Type B veins than in Type A veins (Figure 2c). Anhydrous to hydrous mineral assemblages in metasomatic veins and host mantle may result from continuous differentiation of a single melt during its percolation as indicated by experimental work (Pilet et al., 2010) and data on mantle peridotites (Ionov et al., 2006). We conclude that Type B thick veins crystallized from fractionated and hydrous derivatives of melts forming Type A veins.

Strong Zr-Hf enrichments appear mainly in the latest minerals (cpx and amph) to crystallize in thick Type B veins (Figure 2c) and in all minerals in Type B thin veins (Figure 2c and d). Late-stage evolution of the initial melt at mantle pressure (P) likely produces a supercritical melt-hydrous fluid (e.g. basalt-H₂O experiments by Bureau & Keppler, 1999). Experimental partitioning coefficients for melt/hydrous fluid ($D_i^{melt/fluid}$, where i is a chemical element) and mineral/hydrous fluid are $\gg 1$ for Zr and Hf but much lower for MREE (Ayers et al., 1997; Brenan et al., 1995; Keppler et al., 1996). Zr and Hf solubility in such a supercritical fluid may be highly dependent on its water activity (a_{H_2O}). Considering high

solubility of LILE (and low solubility of Zr and Hf) in hydrous melts or fluids (Ayers et al., 1997; Keppler, 1996), a_{H_2O} in the residual melt should have opposite effects on behaviour of Zr-Hf and of LILE, which is the case for Type B veins. In turn, increased a_{H_2O} can substantially decrease $D_{REE}^{cpx/melt}$ according to experiments (Wood & Blundy, 2002). Increasing a_{H_2O} in the percolating melt may explain the contrasting behaviors of Zr-Hf, REE and LILE during fractionation.

Reaction zones of Type B veins where U-shaped REE patterns are observed (Figure 2a and c) contain olivine relics. The process forming U-shaped patterns does not modify Zr and Hf abundances and affects all minerals in thin Type B veins. Olivine in host rocks have much lower MREE, LREE and Zr-Hf than HREE (Ionov, 2010). We attribute the formation of the U-shaped REE patterns to progressive re-equilibration of the melt with the host olivine, accompanied by fluid-assisted peritectic reaction of the olivine with the Si-rich melt in the interaction zones:



at decreasing mass (Müntener et al., 2001). HREE-MREE abundances in melt₂ are buffered by the surrounding mantle mineralogy while the near constant abundances of LREE can be controlled by their preferential transport in the percolating melt (Figure 2d). Such a REE-decoupling is similar to that observed in chromatographic processes, producing comparable U-shaped REE patterns (Bodinier et al., 1990).

HIGH Zr-Hf, LOW MREE OR BOTH IN LOW-CA BONINITES?

If Avacha Type B vein patterns mimic those of most LCB (Figure 3), they appear to be the result of a process distinct from those previously proposed for all LCB magmas to date; these alternative models are discussed below.

Slab melts are capable to selectively mobilize some HFSE (Klemme et al., 2002) and have been recently inferred to be responsible for Zr-Hf spikes in Cape Vogel LCB (König et al., 2010). However, some of the arguments that may indicate a slab-melt component, e.g. high $(Gd/Yb)_N$ or low ε_{Nd} and ε_{Hf} (König et al., 2010), do not apply to other LCB such as those from the Mariana arc (Pearce et al., 1999; Reagan et al., 2010) that have Zr-Hf spikes in combination with U-shaped REE patterns and Mid Ocean Ridge Basalt (MORB) Nd-Hf isotopic composition (Figure 3). In the case of the Avacha veins, slab-melt affinity is also

hard to reconcile with low $(\text{Th}/\text{U})_N$ (0.2-0.7), low Sr and the flat REE patterns ($[\text{Gd}/\text{Yb}]_N \sim 0.7-0.9$) (Kessel et al., 2005) in both thick Type A and B veins, while these two have distinct Zr-Hf abundances (Figure 3). Strong Zr-Hf enrichments relative to MREE are not a feature of almost any previously proposed slab-derived metasomatic component such as aqueous or supercritical fluid (e.g. Brenan et al., 1994; Kessel et al., 2005). In the light of our results, we re-assess previous models of LCB petrogenesis involving a Zr- and Hf-rich slab component and argue that the Zr-Hf enrichments are rather related to melt fractionation along a continuous liquid line of descent during its ascent in the mantle wedge above the melting zone.

LCB magmas have a mean PM normalized La to Sm ratio $(\text{La}/\text{Sm})_N$ of ~ 2 , which implies $(\text{La}/\text{Sm})_N \sim 50$ in the slab-derived metasomatic fluid in equilibrium with mantle source based on literature partition coefficient data (Ayers et al., 1997; Gaetani et al., 2003; McDade et al., 2003) and on the hypothesis of a metasomatic origin for their U-shaped REE patterns. Such enrichment is hard to attain even with experimental, LREE-rich slab-derived metasomatic agents (e.g. aqueous fluid at 900°C in equilibrium with an eclogitic E-MORB experimented by Kessel et al. [2005]). U-shaped REE patterns, like those in our samples, are produced by reactive porous flow (chromatographic process) of melt through residual peridotites (Bodinier and Godard, 2003) and are common in fore-arc and ophiolite peridotites (e.g. Parkinson and Pearce, 1998). It follows from the data on the interaction zones in the Avacha veins (Figure 2d) that the U-shaped REE patterns in LCB may not be produced during the generation of their primary magmas, and that the link between “enrichments” in Zr-Hf and in LREE relative to MREE-HREE as proposed in several studies for these magmas (Hickey & Frey, 1982; König et al., 2010) is unlikely.

To sum up, our results argue against the notion that the degrees of enrichment of Zr-Hf relative to MREE, and of LREE relative to MREE-HREE, in LCB magmas are exclusively related to the overprint of a unique slab component on their mantle source. In turn, the model of reactive percolation and fractionation proposed here could also account for the broad magnitude of Zr-Hf enrichments (or more likely MREE-HREE depletions) found in LCB (e.g. Hickey & Frey, 1982; Taylor et al., 1994) without invoking complex melt source heterogeneities. In our interpretation, the shape and scale of the MREE-HREE depletion, controlling in turn those of Zr and Hf spikes, are constrained by the type of mantle rocks percolated by an initial LCB melt during its ascent and by percolation distance.

PARENTAL MELT, MANTLE SOURCE, METASOMATIC COMPONENT AND GEOLOGICAL SETTING OF LOW-Ca BONINITES

Type A and B veins have preserved their fine-grained, magmatic texture. They are therefore likely to record very recent magmatic event, i.e. just before the entrainment of the Avacha harzburgites in host magma. Hence, the latest physical conditions of equilibration of the xenoliths may give us important information for those of the veins.

We infer that Type A veins crystallized from a parental melt of LCB without reacting with host mantle, close to the melting source. Type A veins are opx-rich ($\geq 95\%$) with accessory amph at high Mg# in all minerals (Table 1), which implies that their parental melts were Si-, H₂O- and Mg-rich, like those previously proposed for LCB (Walker & Cameron, 1983). The peculiar Type A vein mineralogy is also in line with the formation of LCB by dominant opx fractionation (Jenner, 1981) and/or accumulation (König et al., 2010). Type A veins do not contain olivine and may be produced by crystallization of an hypersthene-normative melt with ~ 30 wt.% MgO at 1300-1200°C and ~ 1.5 GPa, according to MgO-SiO₂ phase relationships (Thompson et al., 2007). Initial estimates from primitive melt inclusions in LCB (Kamenetsky et al., 2002) yield similar MgO and are consistent with melting at high temperature (T) ($\geq 1300^\circ\text{C}$). However, the relatively high P of LCB melt generation indicated by our results, in line with P-T data reported on host xenoliths (Ionov, 2010), is not in agreement with previous estimates (e.g. < 10 kb by Walker and Cameron (1983)).

The hypersthene-normative and likely Ti-, Ca-, Al- and alkali-poor composition of the LCB parental melt (Table 1) suggests that the mantle source is a refractory, virtually cpx-free, harzburgite like those from Avacha (Ionov, 2010). HREE abundances in bulk Type A veins are very low (Figure 3) and, importantly, similar to those in the most primitive LCB melt inclusions reported to date (Kamenetsky et al., 2002). The low HREE abundances indicate that the parental melts of LCB were derived from a more depleted mantle source than those for MORB and presumably formed after abundant (20-30%) extraction of basaltic melt (e.g. tholeiites), at high P (~ 1.5 GPa) as previously suggested for LCB (König et al., 2010 and refs therein) and by Ionov (2010) for the formation of Avacha harzburgite.

Bulk Type A veins have flat to slightly enriched LREE patterns and high LILE abundances (Figure 3), which are consistent with the widely accepted, “classical” trace element signatures of subduction zone metasomatic agents (Keppler, 1996; Kessel et al., 2005). Nb depletion and high LILE in Type A bulk veins and minerals are likely to be related to fluxing by slab-derived silica-rich fluids generated in equilibrium with residual, refractory eclogitic phases (e.g. rutile, Brenan et al., 1994). Silica-rich fluids can be produced at depths down to 100 km

(Bureau & Keppeler, 1999 and references therein) and are in a better agreement with the “cold” south Kamchatka subduction geotherm than, for instance slab-related melts that would require unusually high T at the slab-mantle interface ($>1000^{\circ}\text{C}$, Kessel et al., (2005)).

Cameron et al. (1979) concluded that LCB could only occur in a fore-arc setting with subduction initiation along spreading centers. Ridge subduction (Crawford & Keays, 1987), oceanic subduction underneath a hot lithosphere (Crawford et al., 1989) and slab rollback extension (Bédard, 1999) were also proposed. The occurrence of a high T melt, like LCB, inferred in this study to be present in the mature Kamchatka arc, may indicate that this type of magmas is much more widespread than previously thought and may be produced at different stages of arc formation. It may explain some complex field relations observed for these magmas, such as when they overlie andesites (Crawford & Keays, 1987).

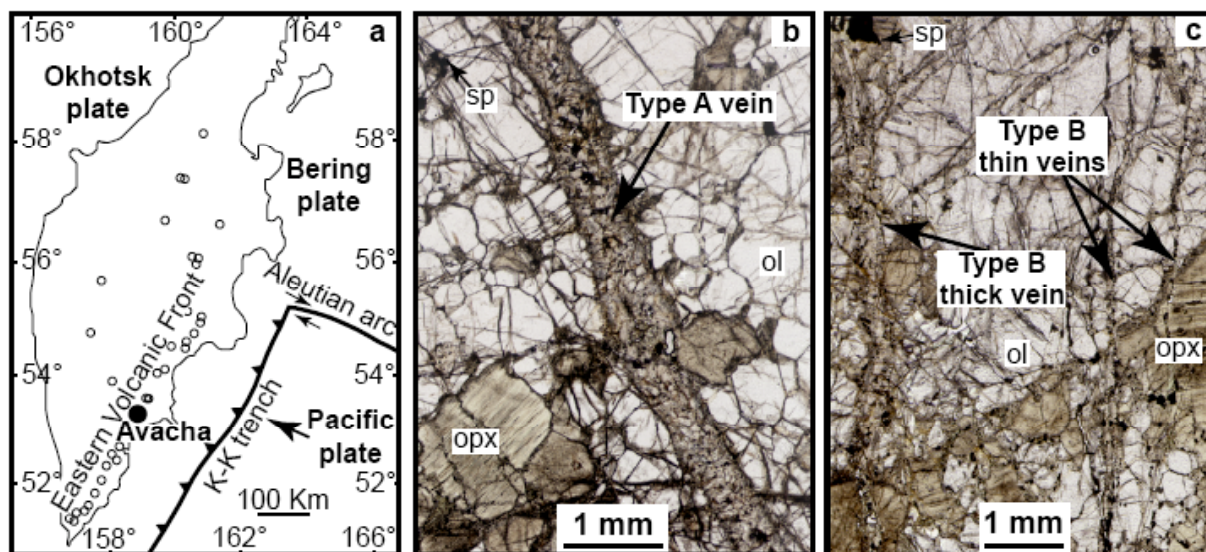


Fig. 1. a: Location map of the Avacha volcano with major tectonic and volcanic zones of the Kamchatka peninsula (NE Russia); K-K trench, Kurile-Kamchatka trench. b-c: Photomicrographs of polished sections (120 μm) in transmitted light; ol, olivine; opx, orthopyroxene; sp, spinel. b: a xenolith cut by a Type A vein. c: a xenolith cut by Type B thick and thin veins.

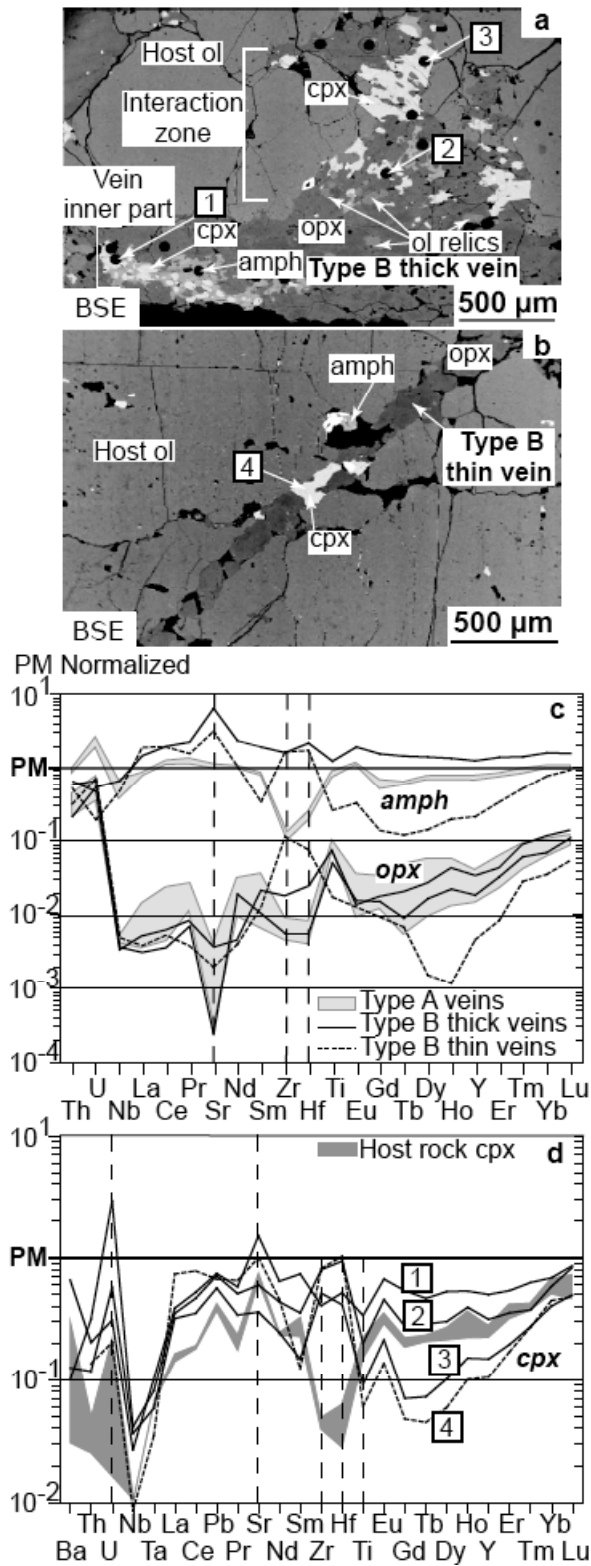


Fig. 2. a-b: Back-scattered electron (BSE) image of (a) an interaction zone between a thick Type B vein and host peridotite and (b) a Type B thin vein; cpx, clinopyroxene; amph, amphibole, other symbols are as in Figure 1. c-d: PM-normalized (McDonough and Sun, 1995) trace element abundance patterns in (c) opx and amph from Type A and B veins and (d) patterns in cpx from Type B veins and host rocks.

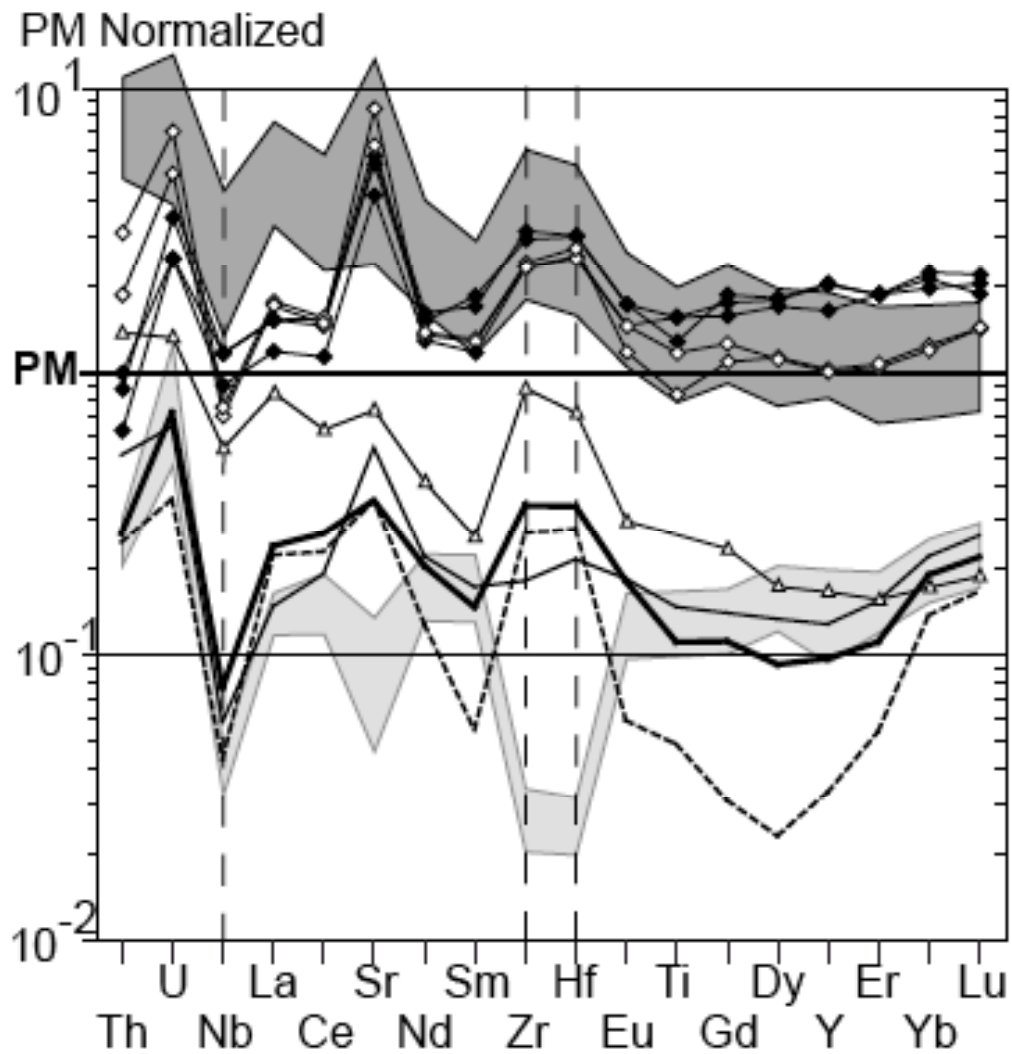


Fig. 3. Comparison of PM-normalized (McDonough and Sun, 1995) trace element abundance patterns for: solution ICPMS analyses of bulk Type A veins (light-grey field), calculated bulk compositions of Type B thick veins (thin black pattern), interaction zones (bold black pattern) and thin veins (dotted black pattern). Also shown is the data literature on Cape Vogel LCB lavas (dark-grey field) (König et al., 2010) and their most depleted primary melts analyzed in spinel-hosted melt inclusion by Kamenetsky et al. (2002) (white triangle), the “transitional” lavas (black diamond) and LCB (white diamond) from the Mariana fore-arc analyzed by Reagan et al. (2010).

Chapitre V. Évolution des magmas primaires lors de leur ascension dans le manteau sous-arc: le cas des sulfures et des éléments du groupe du platine (EGP)

V.1. Problématiques et apports scientifiques

V.1.1. L'analyse tridimensionnelle des minéraux accessoires une résolution limitée dans les techniques existantes

Cette courte section ne tient pas compte des études focalisées sur l'imagerie 3-D des roches dans le but de déterminer leurs caractéristiques structurales ou encore leur porosité. Les différentes techniques d'imagerie 3-D appliquées aux roches, ainsi que leur performances respectives, sont replacées dans un contexte historique en détail dans notre article en *Section V.2*. Ici, nous ne faisons que rappeler l'état de l'art en matière d'analyse micro-texturale des minéraux à l'aide des techniques d'imagerie 3-D.

Si il existe des techniques permettant l'analyse nano-texturale (c'est à dire performantes à des résolutions latérales [r] nanométriques) 3-D de la surface de matériaux synthétiques (ex. Ersen et al., 2007), il n'existe pas de technique permettant de (1) pénétrer les silicates naturels jusqu'à des profondeurs de l'ordre de la centaine de microns, tout en (2) conservant une résolution adaptée et performante (sub-micronique) à l'analyse des micro-textures des minéraux naturels dans les roches et en (3) limitant la mise en œuvre et la préparation d'échantillons.

À l'heure actuelle, seule la tomographie X peut permettre d'atteindre des minéraux interstitiels ou inclus dans des silicates, ceci avec une résolution de l'ordre de la dizaine de microns (ex. Barnes et al., 2008) voire sub-micronique sur des échantillons millimétriques. Cette résolution est suffisante pour beaucoup de phases magmatiques mais peut être insuffisante pour nombre de phases accessoires dans les xénolithes péridotitiques. Cependant la chimie et la répartition de ces dernières, tels que les sulfures, a potentiellement des implications sur la pétrogénèse des roches hôtes mais également sur les interprétations faites à la base de données comme les abondances des EGP en roche totale ou des datations Re-Os.

V.1.2. Apports de l'analyse tridimensionnelle des sulfures dans les xénolites mantelliques d'Avachinsky

Un compte-rendu détaillé du principe physique et des spécificités techniques de la méthode du MPM, ainsi que des conditions analytiques propres à l'imagerie des sulfures dans les xénolithes mantelliques d'Avachinsky, est fourni dans notre article en *Section V.2*. En conséquence, nous ne faisons ici qu'un court récapitulatif (1) des principes clés ayant permis d'utiliser le MPM en tant que technique de haute-performance pour l'imagerie 3-D de micro-phases et (2) des applications directes pour les xénolithes mantelliques d'Avachinsky.

Les tests d'acquisition de spectres de fluorescence en microscopie confocale laser (cf. *Section V.2*), c'est-à-dire en utilisant le principe de l'absorption mono-photonique par le matériau soumis au rayonnement laser incident, se sont révélés négatifs et aucun signal d'auto-fluorescence (fluorescence naturellement émise par les minéraux), potentiellement émis par une phase naturelle dans les xénolithes d'Avachinsky, n'a pu être détecté par le système. Seul le mode basé sur l'acquisition directe du rayonnement laser réfléchi a pu être utilisé pour l'imagerie 3-D des sulfures des xénolithes d'Avachinsky à une faible résolution (tout du moins par rapport à la taille des minéraux visés, cf. *Section V.1.3.b*), comparable à celles des techniques de tomographie X existantes (cf. *Section V.1.1*).

Au contraire l'absorption multi-photonique a permis, grâce à ses propriétés intrinsèques (cf. *Section V.2*), d'acquies de l'auto-fluorescence à une forte intensité depuis les sulfures inclus dans les silicates (olivine et opx) des xénolithes d'Avachinsky. À ce stade, étant donné que les tests préliminaires avaient été effectués sur des lames épaisses, nous avons été confrontés au problème de la fluorescence parasite émise par les substances imprégnantes.

Un des aboutissements majeurs du développement analytique de la microscopie multi-photonique sur les roches, est la mise au point d'une méthode couplant l'acquisition des signaux de seconde harmonique et ceux de fluorescence émis par les échantillons. La seconde harmonique est produite lors de l'interaction entre le rayonnement laser incident et des matériaux comportant des propriétés de symétrie spécifiques tels les polymères. L'acquisition et le traitement simultanés des signaux de seconde harmonique et de fluorescence nous ont permis de discriminer clairement les effets de la fluorescence naturelle des minéraux des xénolithes d'Avachinsky de ceux des substances imprégnantes (cf. *Section V.2*). Par la suite, nous avons acquis des données de fluorescence et d'imagerie sur des sections de roches non-imprégnées (cf. *Section I.2.1*) qui ont confirmé l'efficacité de la technique de « double acquisition » seconde harmonique-fluorescence pour supprimer les effets de la fluorescence

parasite.

La résolution acquise en routine dans nos reconstructions 3-D est inédite pour l'imagerie de roches naturelles ($r \sim 0.5 \mu\text{m}$). Par ailleurs, la profondeur de pénétration du faisceau laser et les modes d'acquisition de la microscopie multi-photonique rendent cette technique d'imagerie 3-D particulièrement versatile à petite et à grande échelle (cf. *Section V.2.*).

Les résultats sur les xénolithes mantelliques montrent que dans les bordures des veines Type 1A, les textures des sulfures sont « fibreuses » et orientées perpendiculairement aux contacts avec les péridotites hôtes (cf. *Section V.2.*). Dans les cristaux prismatiques du cœur de ces mêmes veines, les sulfures contiennent des exsolutions de pentlandite de taille sub-micrométrique (cf. *Section V.2.*). Ces exsolutions sont orientées dans la direction des clivages des opx hôtes (cf. *Section V.2.*). Dans les péridotites mantelliques encaissantes, on note la présence de matière fluorescente plus ou moins discontinue et résidant aux joints des grains d'olivines primaires (cf. *Section V.2.*). Cette dernière matière présente la même signature spectrale que les globules de sulfure et est donc interprétée comme une liquide riche en soufre.

V.1.3. Fractionnements des éléments du groupe du platine (EGP) dans le manteau sous-arc

V.1.3.a. Contexte scientifique: les EGP dans la lithosphère et le cas du manteau sous-arc

Les éléments du groupe du platine (EGP) comprennent Os, Ir, Ru, Rh, Pt et Pd. Ici, nous rajoutons Au dans nos données LA-ICPMS. Les travaux pionniers sur les EGP dans les xénolithes mantelliques ont été effectués par Mitchell & Keays (1981) et Morgan et al. (1981; 1986). Depuis, l'analyse en routine a permis la multiplication des données de haute précision en roche totale dans les xénolithes mantelliques. Par ailleurs, les techniques in-situ (LA-ICPMS) ont permis la détermination des abondances des EGP dans les sulfures (Alard et al., 2000; Luguet et al., 2001).

Les sulfures sont en effet les phases qui concentrent les EGP dans les roches mantelliques. Les expériences montrent que les Solutions Solides Mono-Sulfurés (MSS) accommodent préférentiellement les EGP réfractaires (Os, Ir, Ru et Rh) tandis que les sulfures riches en Cu accommodent préférentiellement Pd (Lorand & Alard, 2001; Pearson et al., 1998b). La fusion partielle dans le manteau, une fois les phases sulfurées toutes déstabilisées dans le résidu, a

pour effet, par truchement des $D^{Solide/Liquide}$, de fractionner les I-EGP (Os, Ir et Ru) par rapport aux P-EGP (Rh, Pt et Pd) avec un appauvrissement progressif des P-EGP plus incompatibles tandis que les I-EGP plus compatibles restent dans le résidu (Pearson et al., 2003). Certaines phases très réfractaires (ex. alliages Ru-Os-Ir) sont notamment susceptibles de stabiliser les I-EGP dans les péridotites mantelliques résiduelles (Pearson et al., 2003). La fusion partielle donne ainsi naissance à des spectres de EGP dits « résiduels » dans les xénolithes mantelliques avec de forts rapports I-EGP/P-EGP comme le rapport Ir/Pd (ex. Lorand et al., 1999). Dans le cas d'un ré-enrichissement (métasomatisme) par des fluides ou liquides potentiellement sulfurés, cela se reflète dans les spectres de EGP par de faibles rapports $(Pd/Ir)_N$ (où « N » se réfère à Normalisé par rapport aux abondances chondritiques, McDonough & Sun, 1995) et de fortes abondances en P-EGP (Rehkämper et al., 1999). Par contraste, les P-EGP se partagent donc fortement dans les phases liquides lors de la fusion partielle. Ceci doit donc produire des spectres de EGP dans les magmas primaires mantelliques qui sont fortement enrichis en P-EGP par rapport aux I-EGP (Pearson et al., 2003).

La majorité des péridotites cratoniques sont caractérisées par des spectres de EGP de type résiduel (avec des degrés de métasomatisme en P-EGP variables mais généralement faibles), ce qui se corrèle avec le caractère appauvri de ces roches suggéré par les données en éléments majeurs (Pearson et al., 2003). Les xénolithes mantelliques non-cratoniques ont de plus forts rapports $(Pd/Ir)_N$, consistants avec leur caractère plus enrichi (ex. Lorand & Alard, 2001). Les lherzolites fertiles ont des abondances en EGP pratiquement chondritiques (càd peu ou pas de fractionnement entre les P-EGP et les I-EGP). Dans le cas spécifique de xénolithes comportant la trace de la percolation inter-granulaire de liquide, l'ensemble des EGP sont moins abondants, principalement du fait de la dissolution de sulfures intergranulaires (ex. Lorand & Alard, 2001). Ceci contraste avec les péridotites affectées par de faibles quantités de liquide et qui ont généralement de forts $(Pd/Ir)_N$. Quoiqu'il en soit, la comparaison des spectres en EGP des sulfures et ceux des roches totales, démontre clairement que le budget global des péridotites est contrôlé par les sulfures dans les péridotites fertiles (ex. Lorand & Alard, 2001).

Deux études majeures se sont concentrées sur les EGP et le système isotopique Re-Os dans des xénolithes mantelliques de l'arc du Kamchatka, dont celles du volcan Avachinsky (Kepezhinskias et al., 2002; Widom et al., 2003). Nous nous concentrons ici sur les données de Kepezhinskias et al. (2002) qui sont plus détaillées et clairement focalisées sur le

comportement des EGP dans le manteau sous-arc, donc le plus susceptible de constituer une base pour la comparaison avec les données acquises dans cette partie de la présente étude.

Kepezhinskias et al. (2002) ont présenté des données EGP-Au en roche totale sur des xénolithes ultramafiques de sept volcans, la plupart des données ayant été acquises sur le volcan Avachinsky. Kepezhinskias et al. (2002) ont analysé des lithologies variées: harzburgite à spinelle, pyroxénite à amphibole, werlite à amphibole et veine pyroxénitique dans des nodules composites. Les harzburgites à spinelle du volcan Avachinsky analysées par Kepezhinskias et al. (2002) ne présentent que peu ou pas de fractionnement majeur ($[Pt/Ir]_N < 3$) et des spectres de EGP globalement plats, tandis que les abondances de ces derniers sont à ~ 0.01 fois celles des chondrites. De ce fait, les auteurs ont rapporté que les harzburgites du front volcanique étaient clairement enrichies en P-EGP par rapport aux I-EGP. Les veines pyroxénitiques dans les nodules et analysées par Kepezhinskias et al. (2002) sont, quant à elles, légèrement plus enrichies en P-EGP par rapport aux I-EGP que les harzburgites à spinelle, une tendance que les auteurs ont retrouvée dans les pyroxénites homogènes. À la base de ces données, Kepezhinskias et al. (2002) ont conclu que les spectres de EGP des harzburgites à spinelle reflètent principalement le rôle d'alliages Pt-Fe résiduels et concentrant les P-EGP durant des processus répétés de fusion partielle. Par ailleurs, les enrichissements en Pt, Pd et Au et les appauvrissements en Ir dans les veines pyroxénitiques et pyroxénites homogènes (dites « fortement métasomatiques ») ont été interprétés par Kepezhinskias et al. (2002), comme reflétant l'effet du métasomatisme induit par des fluides et des liquides dans le manteau sous-arc.

Récemment, le Prof. Dmitri A. Ionov a acquis des données EGP en roche totale sur les harzburgites non-veinées de sa collection. Les données (non-présentées dans ce manuscrit) montrent généralement des degrés d'appauvrissement en P-EGP par rapport aux I-EGP beaucoup plus forts ($[Pt/Ir]_N \sim 0.5$) que celles de Kepezhinskias et al. (2002) dans le même type d'échantillon. Ces spectres en EGP sont en accord avec les données en éléments majeurs et en trace (cf. *Section II.4.3.*), indiquant une origine résiduelle, reliée à des hauts taux de fusion partielle dans l'asthénosphère, pour le protolithe des péridotites d'Avachinsky. Toutefois, de plus rares échantillons de la collection du Prof. Dmitri A. Ionov présentent des enrichissements sélectifs en I-EGP et Pd.

V.1.3.b. Fractionnements des EGP dans le manteau sous-arc: les rôles de la fusion partielle, de l'immiscibilité et de la percolation

L'avantage des xénolithes d'Avachinsky, initialement suggéré par l'observation microscopique (cf. *Section I.4.1.*), est la variabilité des habitus identifiés pour les sulfures. Il existe des sulfures inclus (1) dans les minéraux primaires des xénolithes (ex. olivine ou opx), (2) de manière abondante dans les minéraux des veines pyroxénitiques Types 1A et 1B (**Figure 14a**, cf. *Sections IV.1.2.b. & IV.2.1.*), mais également (3) dans des fractures soudées (**Figure 14b**) en association spatiale avec les veines Types 1A ou 1B ou encore, (4) dans des minéraux secondaires (ex. néoblastes d'olivine ou d'opx [**Figure 14c**]) et métasomatiques (ex. amphibole [**Figure 14d**]), également en association spatiale avec ces mêmes veines (cf. *Section IV.2.1.*).

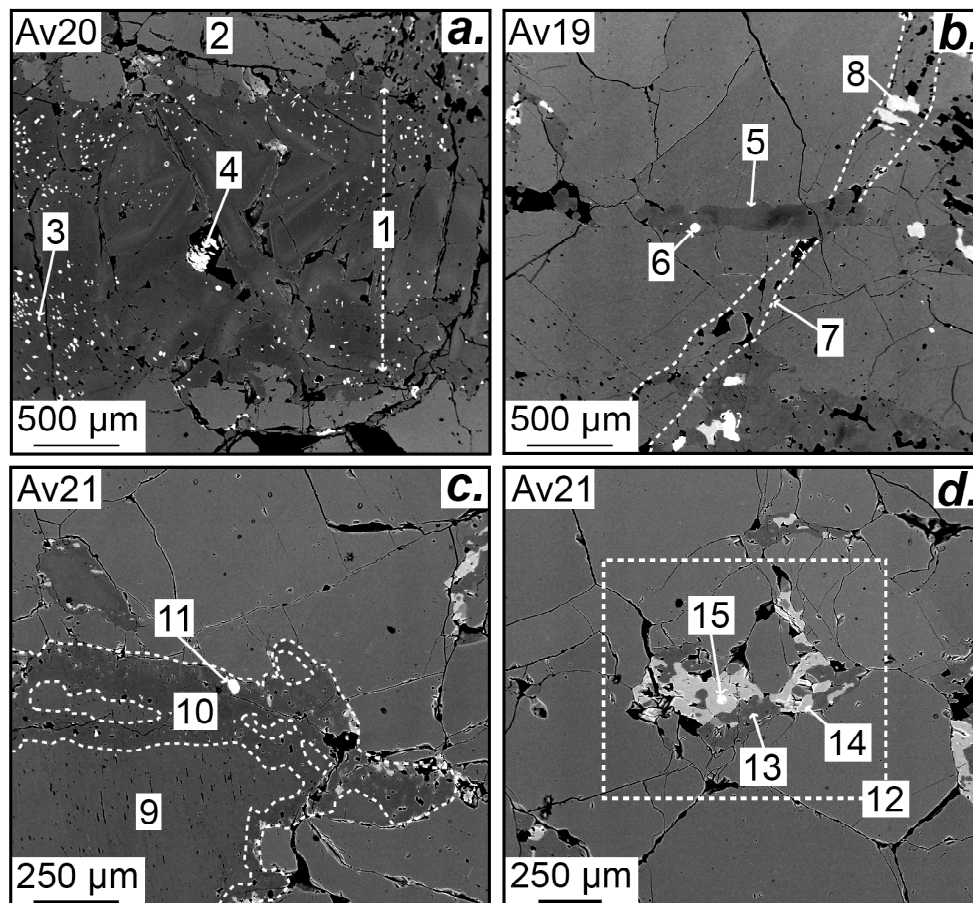


Figure 14. Images en électrons rétro-diffusés réalisées à la microsonde électronique et montrant une sélection des différents habitus de cristallisation des sulfures dans les xénolithes péridotitiques d'Avachinsky. **a.** Une veine pyroxénitique Type 1A [1] (cf. *Sections IV.1.2.b. & IV.2.1.*) recoupant un

encaissant harzburgitique [2] et contenant de fins globules de sulfures de type pyrrhotite [3] en bordure et de plus larges grains de pentlandite [4] dans sa partie centrale. **b.** Une fine veine pyroxénitique Type 1B [5] (cf. Sections IV.1.2.b. & IV.2.1.) recoupant une harzburgite à spinelle et contenant [6] un globule de Solution Solide Mono-Sulfurée (MSS). La veine Type 1B recoupe elle-même [7] une fracture soudée contenant de nombreuses vésicules ainsi que [8] des globules de sulfures inclus dans des minéraux secondaires, ici un cpx. **c.** Un opx primaire [9] dans une harzburgite à spinelle d'Avachinsky présentant [10] une bordure re-cristallisée, elle-même contenant [11] un globule de MSS. **d.** Une poche métasomatique [12] (Type F, cf. Sections IV.1.2.b. & IV.2.1.) située en position interstitielle aux jonctions triples d'une harzburgite à spinelle d'Avachinsky et constituée d'opx [13], d'amphibole [14], ce dernier minéral incluant [15] des globules de MSS.

L'étude réalisée par microscopie multi-photonique (cf. Section V.2.) a par ailleurs révélé que les sulfures des veines pyroxénitiques Type 1A étaient homogènes à leurs bordures, tandis que ceux en leurs cœurs présentaient de fines exsolutions de taille sub-micrométrique. De plus, la microscopie multi-photonique a permis d'identifier une phase sulfurée interstitielle (cf. Section V.1.2.b) dont la composition en EGP doit refléter celle des roches totales, cette dernière étant de type « résiduelle » et donc enrichie en I-EGP par rapport aux P-EGP (Ionov, données non publiées).

Les cartographies chimiques élémentaires réalisées à la microsonde électronique sur les sulfures montrent que ces derniers sont homogènes (**Figure 15**). L'analyse ponctuelle à la microsonde électronique révèle que, mis à part dans les veines Type 1A où on identifie des pentlandites en leur cœur et des pyrrhotites en leur bordures (**Figure 16a**), la majorité des sulfures dans les veines Type 1B et disséminés dans les péridotites hôtes, en relation ou non avec tous types de veines, sont des MSS de composition intermédiaire et formés à haute T (~1000°C, **Figure 16a, b & c**). En conséquence, on peut s'attendre à très peu de fractionnement des EGP d'un habitus à un autre (excepté dans les veines Type 1A), en relation avec un effet cristalochimique induit par la composition des sulfures.

La zonation chimique observée du bord (pyrrhotite) vers le cœur (pentlandite) des veines pyroxénitiques Type 1A (**Figure 16a**), indique que la cristallisation de ces veines a été bimodale. En accord avec les relations de phase à haute T (Fleet, 2006) les bordures ont dû être formées à plus hautes T (1100°C) que les cristaux prismatiques du cœur des veines (~900-1000°C) (**Figure 16a**). Ceci implique un refroidissement très rapide du liquide parent ayant cristallisé les veines Type 1A, en particulier en bordure où les textures des opx sont squelettiques (cf. Section IV.2.1.). Ce refroidissement très rapide est en accord avec les

observations réalisées grâce à la microscopie multi-photonique qui indiquent l'absence d'exsolutions de pentlandite dans les pyrrhotites en bordure de veine. En revanche, la cinétique de cristallisation des opx prismatiques de la partie centrale des veines Type 1A a permis l'apparition d'exsolutions de pentlandite dans les sulfures inclus dans ces opx (cf. *Section V.2.*). Néanmoins, ce processus d'exsolution est très rapide (Etschmann et al., 2004) et la cinétique de cristallisation des veines Type 1A dans leur ensemble a été telle que l'assemblage n'a pu être affectée par des processus de ré-équilibre sub-solidus. Ceci est supporté par le déséquilibre chimique en éléments en trace (cf. *Section IV.2.1.*) et en F-Cl (cf. *Section VI.2.1.*) entre les pyroxènes et les amphiboles de veines Type 1A. De même, la formation des veines Type 1B à plus basse T que les veines Type 1A, suggérée par les précédents apports de notre étude (cf. *Section IV.2.1.*), est attestée par les compositions de leurs sulfures de type MSS intermédiaires (**Figure 16b**).

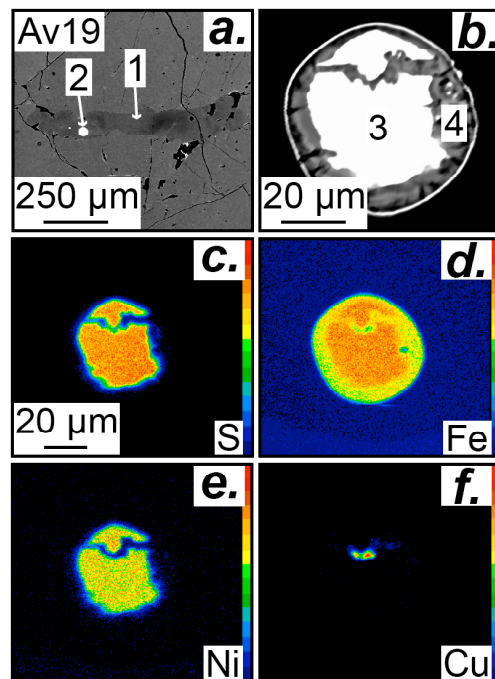


Figure 15. Images en électrons rétro-diffusés et cartographies élémentaires du soufre et des éléments de transitions, réalisées à la microsonde électronique, dans un globule de sulfure dans les xénolithes d'Avachinsky. **a.** Image en électrons rétro-diffusés d'une fine veine Type 1B [1] (cf. Sections IV.1.2.b. & IV.2.1.) recoupant une harzburgite à spinelle d'Avachinsky et contenant [2] un globule de MSS. **b.** Image en électrons rétro-diffusés à fort grossissement du globule de MSS en **a.**, montrant [3] le cœur homogène du sulfure et [4] la bordure d'altération. **c-f.** Cartographies chimiques du globule de MSS en **a.**, avec en **c.**, une cartographie du soufre (S); en **d.**, une cartographie du fer (Fe); en **e.**, une cartographie du nickel (Ni) et en **f.**, une cartographie du cuivre (Cu). Les cartographies montrent que les sulfures sont globalement homogènes.

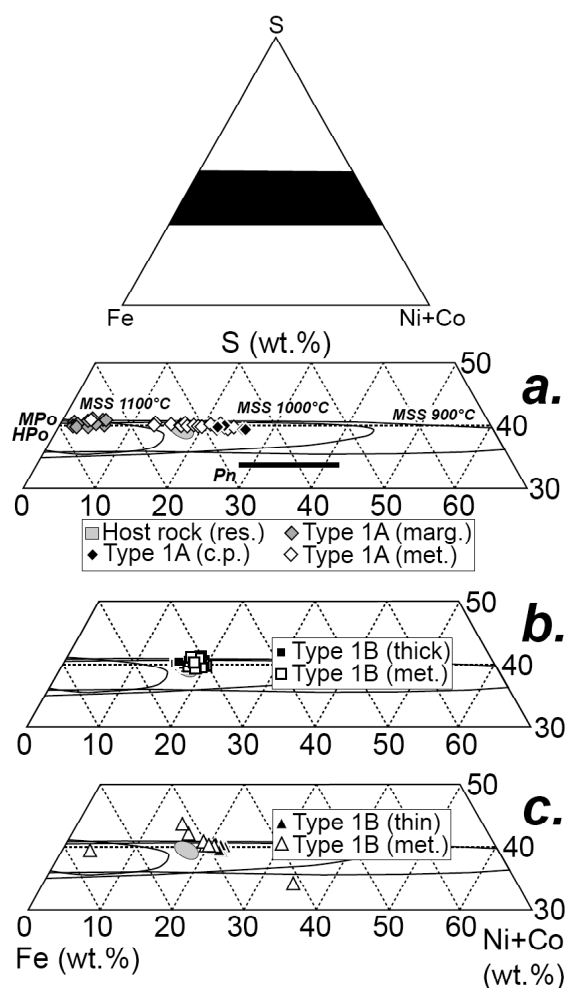


Figure 16. Compositions en éléments majeurs des sulfures des xénolithes d'Avachinsky, mesurées à la microsonde électronique et reportées dans le système Fe-Ni-S. **a.** Sulfures inclus dans des minéraux primaires (champ gris), sulfures en cœur de veine Type 1A (cf. Sections IV.1.2.b. & IV.2.1., diamant noir), sulfures en bordure de veine Type 1A (cf. Sections IV.1.2.b. & IV.2.1., diamant gris), sulfures dans des poches métasomatiques (Type F, cf. Sections IV.1.2.b. & IV.2.1) en liaison avec les veines Type 1A (cf. Sections IV.1.2.b. & IV.2.1., diamant blanc). **b.** Sulfures dans des veines Type 1B épaisses (cf. Sections IV.1.2.b. & IV.2.1., carrés noirs) et sulfures dans des poches métasomatiques (Type F) en liaison avec les veines Type 1B épaisses (carré blanc). **c.** Sulfures dans des veines Type 1B fines (cf. Sections IV.1.2.b. & IV.2.1., triangle noir) et sulfures dans des poches métasomatiques (Type F) en liaison avec les veines Type 1B fines (triangle blanc). Les relations de phase à haute température (900-1100°C) sont tirées de Fleet (2006). MPO, pyrrhotite monoclinique; HPO, pyrrhotite hexagonale; Pn, pentlandite.

L'analyse des EGP par LA-ICPMS a été effectuée sur sulfures individuels dans les veines et disséminés dans les péridotites hôtes pour explorer tous les habitus identifiés. Les standards externes utilisés (NIST 1158 et EGP-A) ont été généreusement prodigués par le Dr. Olivier

Alard du Laboratoire Géosciences Montpellier de l'Université Montpellier II. Malgré la taille très réduite de la majorité des sulfures analysés dans les xénolithes d'Avachinsky, la corrélation entre les données de microsonde électronique et LA-ICPMS sur sulfures concernant les éléments de transition est bonne (ex. Ni, **Figure 17**). Pour obtenir de tels résultats, nous avons testé plusieurs approches, notamment celle consistant à réduire l'intensité du faisceau laser pour augmenter la durée du signal ou encore celle consistant à utiliser des faisceaux laser plus larges que les sulfures et donc d'ablater une mixture de silicate et de sulfure. Cette dernière technique a donné les meilleurs résultats car tous les EGP sont en dessous de la limite de détection dans les silicates. En conséquence, nous avons utilisé S comme standard interne.

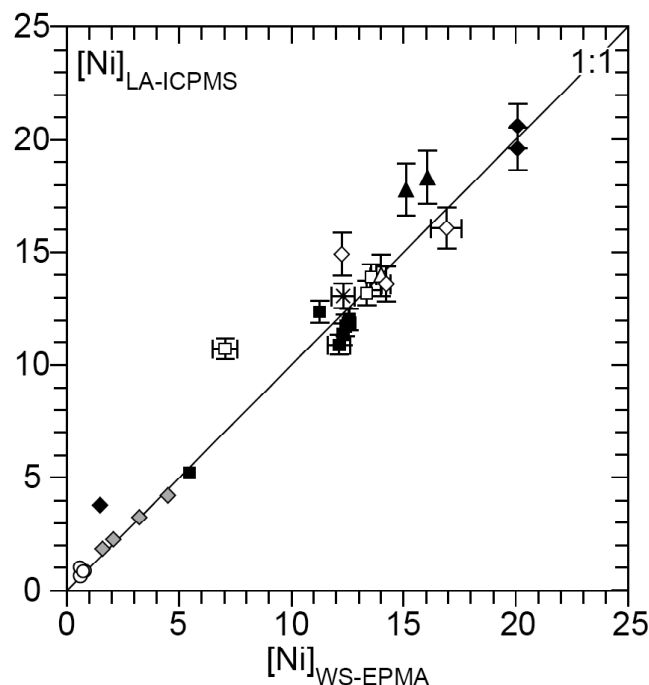


Figure 17. Corrélation entre le nickel mesuré à la microsonde électronique et mesuré au LA-ICPMS dans les sulfures des xénolithes d'Avachinsky (abondances données en wt.%). Les symboles sont les mêmes que ceux utilisés en **Figure 16**.

Les données sur les EGP, acquises sur grains de sulfure individuels sont présentées en **Figure 18**. Nous avons tout d'abord des grains dans les minéraux primaires des péridotites d'Avachinsky avec des spectres de type « résiduel » (cf. *Section IV.1.3.a.*), présentant des P-EGP appauvris par rapport aux I-EGP (**Figure 18a**). L'origine de ces sulfures dans les xénolithes d'Avachinsky est à mettre en relation avec l'épisode de fusion partielle en contexte asthénosphérique, identifié dans ces échantillons par l'intermédiaire de l'étude pétro-

géochimique (Ionov, 2010) et l'étude pétrophysique (Soustelle et al., 2010).

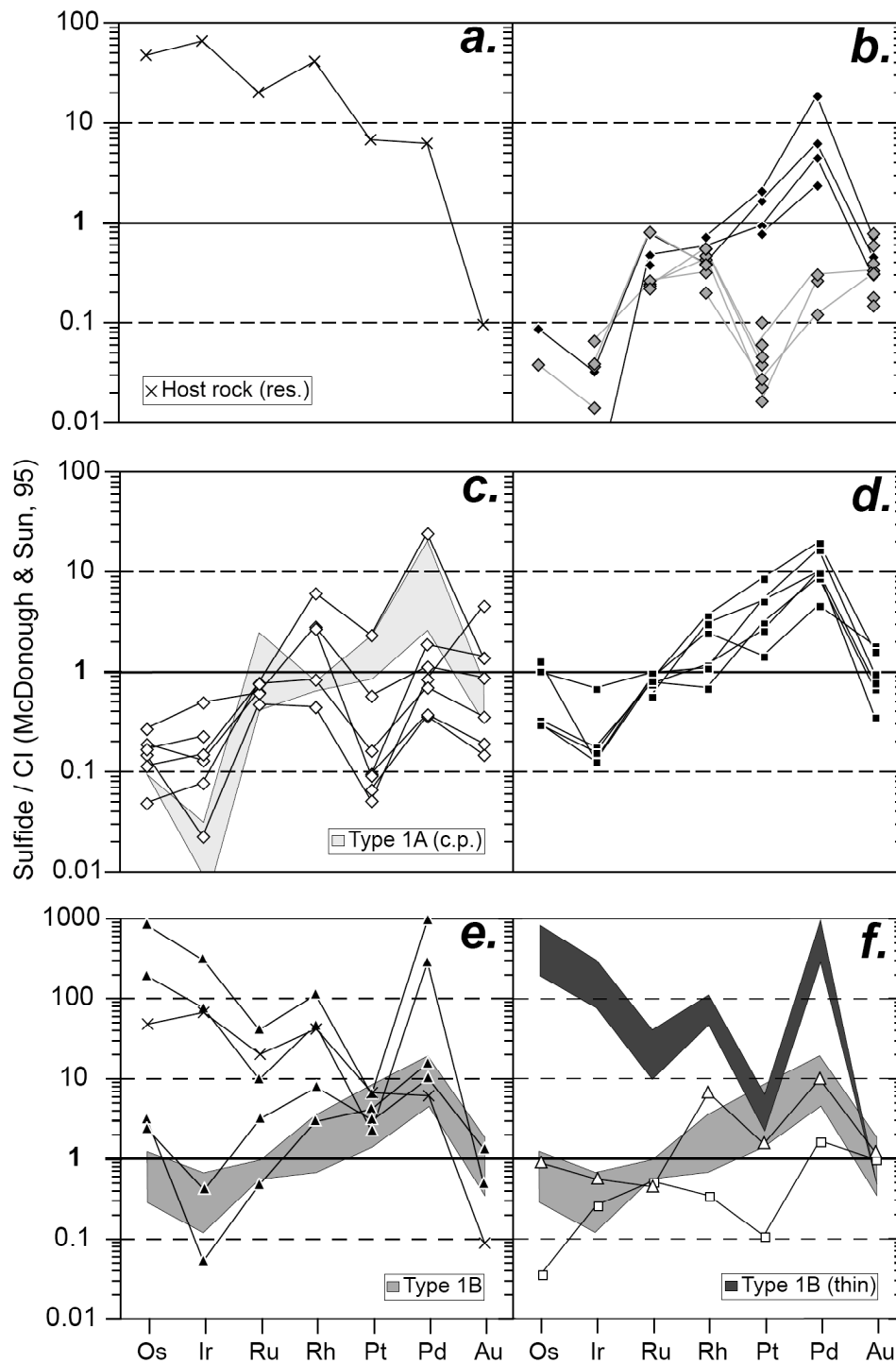


Figure 18. Abondances des EGP dans les sulfures des xénolithes d'Avachinsky, normalisées au chondrites carbonées (Cl, McDonough & Sun, 1995). **a.** Sulfure de type « résiduel » inclus dans une olivine primaire des harzburgites à spinelle d'Avachinsky. **b.** Sulfures dans les veines pyroxénitiques (Type 1A, ex. **Figure 14a**) recoupant les harzburgites à spinelle d'Avachinsky. Notons le fractionnement en Pt différenciant les pyrrhotites de bord de veine des pentlandites en cœur de veine.

c. MSS métasomatiques (dans des poches ou le long de fractures soudées, ex. **Figures 14b & 15**) en liaison avec les veines pyroxénitiques de Type 1A. **d.** MSS dans les veines Type 1B larges (cf. Section IV.2.1.). **e.** MSS dans les fines veines Type 1B (ex. **Figures 14b & 15**). Notons l'évolution graduelle des signatures depuis celles observées dans les larges veines Type 1B (enrichissement en P-EGP par rapport aux I-EGP) vers celles proches des sulfures résiduels (enrichissement en I-EGP par rapport aux P-EGP) inclus dans les olivines primaires, ici enrichis en Pd. **f.** MSS métasomatiques (dans des poches ou le long de fractures soudées, ex. **Figures 14b & 11**) en liaison avec les fines et larges veines pyroxénitiques de Type 1B. Les symboles sont les mêmes que ceux utilisés en **Figure 16**.

Les globules de MSS dans les veines pyroxénitiques Types 1A et larges Type 1B présentent des signatures fortement enrichies en éléments les plus incompatibles (P-EGP) et appauvries en éléments les moins incompatibles (I-EGP) (**Figure 18b, c & d**). Cette signature signe une origine par fusion partielle, favorisant ainsi l'incorporation des éléments les plus incompatibles (P-EGP) dans le liquide. La similitude des signatures dans les deux types de veine conforte le lien de parenté entre les deux liquides parents, préalablement établi par l'intermédiaire de l'étude pétro-géochimique (cf. Section IV.2.1.).

Les sulfures aux bordures des veines Type 1A présentent des abondances en EGP, similaires à ceux dans leurs cœurs mais sont fortement appauvris (fractionnés) en Pt et Pd (**Figure 18b**). Ce fractionnement est plus vraisemblablement dû à un effet cristallo-chimique, les coefficients de partage MSS-liquide pour le Pt et le Pd diminuant avec l'augmentation du Fe dans le MSS (Li et al., 1996). Alternativement, cette incorporation préférentielle des éléments les plus incompatibles dans les sulfures du cœur de veine Type 1A peut résulter de la cinétique de cristallisation détaillée préalablement pour ces veines.

Les sulfures dans les fines veines Type 1B présentent une gamme de spectres en EGP évoluant depuis des spectres proches de ceux des sulfures dans les veines Type 1A à des spectres proches de ceux résiduels dans les minéraux de la roche hôte (**Figure 18a**), mais fortement enrichis en Pd (**Figure 18e**). Il a été montré que la percolation de liquides et même de fluides aqueux peut entraîner la dissolution de sulfures interstitiels (ex. Lee, 2002; Lorand & Alard, 2001). Par ailleurs, l'étude préalablement réalisée par la technique du MPM a mis en évidence la présence de fins films de liquide sulfuré interstitiel émettant de la fluorescence dans le domaine du visible sous le rayonnement laser (cf. Section V.2.). Nous interprétons donc les spectres de EGP dans les fines veines Type 1B comme résultant d'un processus de fractionnement (conduisant au fort enrichissement en Pd), combiné à la percolation réactive avec notamment l'assimilation d'une partie des liquides sulfurés interstitiels aux joints de

grains (enrichissement en I-EGP). À ce titre, les observations sur les fractions sulfurées (concentrées dans les sulfures lors du refroidissement) miment celles des fractions silicatées des liquides parents des veines pyroxénitiques, toutes les deux contrôlées par un processus de « fractionnement-percolation réactive » depuis les veines Type 1B larges aux veines Type 1B fines.

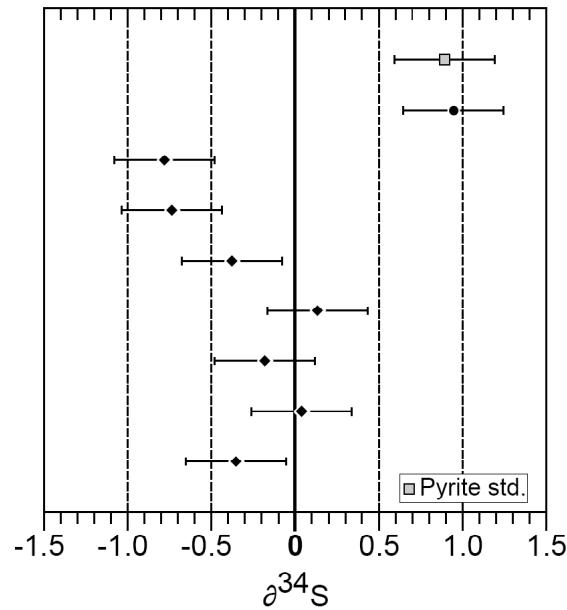


Figure 19. Composition isotopique du soufre ($\delta^{34}\text{S}$) mesurée par spectrométrie de masse Dual Inlet en veine totale (veine pyroxénitique Type 1A, cf. Section IV.2.1.) et dans les gangues d'amphibole (rond noir) entourant les xénolithes d'Avachinsky (cf. Section IV.2.1.). Le standard de pyrite (carré gris) utilisé pendant chaque session pour corriger les valeurs est également placé sur le diagramme. Les autres symboles sont les mêmes que ceux utilisés en **Figure 16**.

Les sulfures métasomatiques disséminés et en relation avec les veines Type 1A montrent globalement une tendance à l'appauvrissement en P-EGP et à l'enrichissement en I-EGP, comparés à ceux dans les veines elles-mêmes (**Figure 18c**). Cette tendance est également observée dans les sulfures métasomatiques associés aux veines Type 1B fines et larges (**Figure 18f**). Ces fractionnements dans les sulfures métasomatiques peuvent trouver leur origine dans la solubilité moins forte des P-EGP dans les fluides (cf. Section IV.2.1.) dérivant des veines pyroxénitiques, couplée à l'interaction avec la phase interstitielle résiduelle pour expliquer l'enrichissement en I-EGP.

Enfin, la signature isotopique du soufre (**Figure 19**) dans les veines séparées et analysées par spectrométrie de masse Dual Inlet, est proche de celle du manteau « normal » et de celle des MORB ($-1 < \delta^{34}\text{S} < 0$, Seal, 2006).

La surimposition de la signature des fines veines Type 1B, c'ad les produits ultimes du processus de « fractionnement-percolation réactive », sur celle à dominante résiduelle des roches hôtes, peut être sous la forme de poches de liquides (cf. *Section IV.2.1.*), peut permettre d'expliquer les enrichissements sélectifs en Pd et I-EGP observés dans certaines roches totales analysées par le Prof. Dmitri A. Ionov (données non présentées ici).

Nos données sur les veines Types 1A et 1B, montrent avec des rapports $(\text{Pd}/\text{Ir})_{\text{N}}$ plus élevés, des spectres de EGP comparables à ceux obtenus sur les veines séparées de Kepezhinskas et al. (2002), en ce sens qu'ils sont clairement enrichis en P-EGP par rapport aux I-EGP. Toutefois, à la lumière de nos résultats et en particulier des sulfures métasomatiques, les spectres plats dans les harzburgites à spinelle d'Avachinsky rapportés par Kepezhinskas et al. (2002) reflètent peut être plus le métasomatisme induit par les veines que un complexe processus de fusion impliquant des phases résiduelles (cf. Kepezhinskas et al., 2002), phases que nous n'avons pas identifiées dans nos échantillons.

V.2. Résultats: imagerie tridimensionnelle à résolution sub-micronique

Three-dimensional imaging of sulfides in silicate rocks at sub-micron resolution with Multi-Photon Microscopy

BÉNARD, A., ^{1,2}PALLE, S., ¹DOUCET, L.S. & IONOV, D.A.

¹Université J. Monnet (member of PRES-Université de Lyon), 42023 Saint Etienne & UMR6524-CNRS, France

²Centre de microscopie confocale multiphotonique

(Microscopy and Microanalysis, 2011, Vol. 17[6]: 937-943)

ABSTRACT

We report the first application of multi-photon microscopy (MPM) to generate three-dimensional (3-D) images of natural minerals (micron-sized sulfides) in thick (~120 μm) rock sections. First, reflection mode (RM) using confocal laser scanning microscopy (CLSM), combined with differential interference contrast (DIC), was tested on polished sections. Second, two-photon fluorescence (TPF) and second harmonic signal (SHG) images were generated using a femto-second laser on the same rock section without impregnation by a fluorescent dye. CSLM results show that the silicate matrix is revealed with DIC and RM, while sulfides can be imaged in 3-D at low resolution by RM. Sulfides yield strong auto-fluorescence from 392 nm to 715 nm with TPF, while SHG is only produced by the embedding medium. Simultaneous recording of TPF and SHG images enables efficient discrimination between different components of silicate rocks. Image stacks obtained with MPM enable complete reconstruction of the 3-D structure of a rock slice and of sulfide morphology at sub-micron resolution, which has not been previously reported for 3-D imaging of minerals. Our work suggests that MPM is a highly efficient tool for 3-D studies of microstructures and morphologies of minerals in silicate rocks, which may find other applications in geosciences.

INTRODUCTION

Three-dimensional (3-D) studies of rock structures (spatial distribution and shapes of

fractures and minerals) and mineral morphology (surface micro-texture) remain a technological challenge. Optical microscopy can be applied to geo-material analysis in order to provide information on morphological properties but it is usually limited to 2-D observations. Scanning electron microscopy (SEM) combined with focused ion beam (FIB) can provide 3-D structural and textural information on a micron scale but only on the surface of geo-materials. Transmission electron microscopy (TEM) can be used for 3-D imaging (3D-TEM) only on a nanometre scale (e.g. Ersen et al., 2007), such that this technique is not suitable to obtain 3-D morphological information on minerals. Furthermore, TEM requires electron-transparent specimens produced using destructive and time-consuming procedures to penetrate the sample (e.g. Wirth, 2009).

New technologies, like X-ray or neutron computed tomography and magnetic resonance imaging, generate 3-D imagery and permit rapid visualization of optically opaque objects without destruction of the sample (Lindquist & Venkatarangan, 1999; Gualda & Rivers, 2006; Barnes et al., 2008). However, typical resolution (minimum resolved distance r between two points) of these techniques (10 μm to 1 mm, Carlson, 2006) is not sufficient for detailed characterization of very fine-grained geological materials, such as micro-inclusions in minerals. By contrast, confocal imaging techniques, like confocal laser scanning microscopy (CLSM) and multi-photon microscopy (MPM), offer the highest resolution of any 3-D imaging methods currently available (0.1-0.4 μm).

The CLSM technique emerged recently in geosciences and has proven to be a powerful tool for 3-D imaging thanks to its ability to obtain optical sections of a sample at various depths, at high resolution and without sample destruction. Few applications of the technique have been reported in geoscience research, however, these are mainly fluorescence imaging of micro-fractures in granite rocks (Menendez et al., 1999; Onishi & Shimizu, 2005) or in sandstones (Fredrich et al., 1995; Fredrich, 1999). This lack of interest is due to the fact that CLSM is generally used in the fluorescent mode, while rock components usually have very low natural fluorescence. Consequently, a rock must be first impregnated with a low-viscosity resin doped with a fluorescent dye to be studied. This process applies well to porous media, but is usually limited to studies of fracturing in compact materials and, importantly, gives no 3-D information on minerals that remain nonfluorescent. Furthermore, the z-axis extent of the image volume (typically $\sim 15 \mu\text{m}$ in 3-D volume rendering of igneous rock with CSLM, e.g. Fredrich, 1999) is limited due to absorption and scattering of the laser beam by the material overlying the optical plane, even in transparent minerals.

MPM has been mainly applied to biology where it has provided important advantages over

CSLM, like inherent 3-D resolution, negligible out-of-focus photo-bleaching and reduced light-scattering or photo-damage (Denk et al., 1990). A review of recent literature reveals that MPM has only been used for specific studies in geosciences, like 3-D imaging of fluid inclusions (Stoller et al., 2007) or microfossils (Pasteris et al., 2001; Horath et al., 2006; Schopf & Kudryavtsev, 2009). The results from these studies suggest that MPM has a strong potential in imaging some geo-materials, but the applications they presented remain limited. To the best of our knowledge, MPM has not been used as yet to investigate fundamental properties of materials in earth and planetary sciences, such as mineral morphology.

We present the first application of MPM to geo-materials to reconstruct 3-D morphology of minerals on a sub-micron scale. To test the capacity of the technique we used harzburgite xenoliths cut by thin magmatic veins containing fine-grained pyrrhotite globules. We investigated pyrrhotite morphology owing to their natural endogenous fluorescence produced after excitation by a two-photon femtosecond-laser-induced absorption.

This study shows that, in addition to 3-D reconstructions of rock structure, the MPM could be an effective, routine experimental technique to produce high-resolution 3-D images of micro-phases in rocks without impregnation of samples with a fluorescent dye. On the other hand, the variability of the natural fluorescence signal emitted by micron-sized sulfides may give new information on their crystal chemistry.

MATERIALS AND METHODS

Sample description and preparation

Samples consisted of fragments (xenoliths) of lithospheric mantle brought up to the surface by magmas at the Avacha volcano (Kamchatka, Russia) (Benard & Ionov, 2009; Ionov, 2010). They are harzburgites crosscut by veins made up of orthopyroxene (opx) with abundant, fine-grained (5-10 μm) pyrrhotite (Fe_7S_8 , Benard & Ionov, 2010) (Fig. 1a). Raman spectrometry indicates that these sulfides do not exhibit short-range order (unpublished data).

We selected these samples as they have two key advantages for our study. First, they are ideal to test the performance of the MPM technique, e.g. its resolution, because of the small size of pyrrhotite globules (Fig. 1b). Furthermore, 3-D reconstructions of sulfides in igneous rocks using X-ray tomography were reported recently and may be used for comparison with our results (Godel et al., 2006; Barnes et al., 2008). Second, textural relations between sulfur-bearing species and silicate melts at high (magmatic) temperatures are poorly known and are of primary interest in geosciences as they may have important implications for ore formation

and separation of the Earth's core (Barnes et al., 2008).

The 25x50x10 mm sawn rock chips were impregnated with a resin (Petropoxy 154, Burnham Petrographics, USA) to consolidate the friable rocks. The surface of the impregnated chips was ground in water slurry of 300, 800 and 1000 carborundum. Wafers were glued onto a 30x60 mm glass slide with Araldite AY103 and hardener HY956 at 60°C on bonding jigs to control the thickness of the bond layer. Wafers were then abraded to a desired thickness on a lapping machine. The samples were polished successively with 6, 3 and 1 µm diamond suspension and finally with 0.05 µm alumina oxide.

General principles of CLSM, TPF and SHG

The physical basis of CLSM and the measurement technique has been extensively described in the literature (e.g. Pawley, 1995). Importantly, the laser beam used in CLSM operates in the visible (VIS) spectral range.

MPM is a technique that uses confined “non-linear” optical effects to achieve optical sectioning (Denk et al., 1990). The physical process of two-photon fluorescence (TPF) implies simultaneous absorption by the sample of two near-infrared (NIR) photons resulting in the combination of their energy (Göppert-Mayer, 1931). If a high peak-power pulsed laser is used (femtosecond-laser), the photon density is sufficiently high, such that the probability for two photons to be absorbed simultaneously by the sample exists at the point of focus (confinement). TPF occurs in the NIR while fluorescence emission occurs in the VIS spectral range (Stokes shift).

Second Harmonic Generation (SHG) is a coherent instantaneous scattering process, in which two incident photons with a wavelength λ interact with a noncentrosymmetric environment to generate a single outgoing photon at exactly $\lambda/2$, which will be in phase with the excitation beam (Campagnola et al., 1999).

Analytical setup

Back-scattered electron images of thick (120 µm) polished sections were obtained using an electron probe micro-analyser at the Laboratoire Magmas et Volcans in Clermont-Ferrand (France).

CLSM and MPM were performed at the Centre de Microscopie Confocale Multiphotonique of the University of Saint-Etienne (France). Experiments were carried out using a TCS-SP2 confocal microscope from Leica Microsystems (Heidelberg, Germany) attached to an inverted Leica microscope fitted with acousto-optical beam splitter covering a

350-730 nm wavelength range. The microscope was also equipped with a differential interferential contrast system (DIC microscopy). We used HCPL APO x20 (NA0.7), HCXPL APO x40 (NA1.25) and HCXPL APO x63 (NA1.4) oil-immersion leica objectives.

We used argon (458, 476, 488 and 514 nm), helium-neon (543 nm) and helium-neon (633 nm) lasers for classical CLSM, and a Ti:Sapphire MIRA 900 oscillator from COHERENT pumped with a 5 W Verdi Nd:YAG (532 nm) laser for MPM. The MPM laser system typically delivered 800 mW, 200 fs pulses with a 76 MHz repetition rate. The wavelength was adjusted between 710 and 900 nm with a maximum power around 800 nm. An electro-optical modulator adjusted the laser power at the entrance to the confocal system.

The excitation beam was introduced to the microscope optical path via a dichroic mirror reflecting light with wavelengths greater than 710 nm. The signal was collected backwards for MPM contrast (TPF) via the microscope objective and passed through the dichroic mirror. The fluorescence spectrum was then spread by a prism and sent to a photo-multiplier tube (PMT). SHG was collected forwards by a condenser lens, then passed through an interferential filter (CHROMA HQ400/50 with 385-425 nm band pass) and finally analyzed by another PMT.

RESULTS AND DISCUSSION

CLSM versus MPM techniques for 3-D imaging of igneous rocks and minerals

Both CLSM and MPM are optical imaging techniques that generate serial images with high resolution and enable 3-D sample visualization. In this study, we show that MPM provides many advantages over CLSM for 3-D imaging of rock specimens.

With an incident beam in the VIS domain and the use of a pinhole (CLSM setup), we were not able to detect any fluorescence signal from sulfides without impregnation of the samples by a fluorescent dye. Only RM (Fig. 1c) allowed us to image the sulfides and to create 3-D reconstructions in our CSLM experiments and fine details are blurred, especially the pyrrhotite surface (Fig. 1d).

During MPM experiments, we initially use the specific non-linear phenomena such as second harmonics that the two-photon process can generate (Fig. 2a). SHG is easily discriminated from fluorescence signals, given that the SHG signal arises from a coherent generation process and so is mainly forward directed (Campagnola et al., 1999). Furthermore, SHG signal has a very distinctive narrow bandwidth centred on $\lambda/2$ (~400 nm) contrary to TPF emission. Consequently, as solely the embedding medium generated second harmonics,

this latter is easily discriminated from all other rock components when we use TPF and SHG simultaneously (Fig. 2a & b).

Strong natural auto-fluorescence can be produced in the sulfides using TPF. This signal is clearly distinct in terms of λ and intensity from the one emitted by the embedding medium (Fig. 2c & d). Furthermore, relative intensity of the fluorescence signal is not affected by focal plane depth as shown by low-magnification 3-D reconstructions or z-profiles (Fig. 3a-1 & a-2). Different factors specific to MPM could contribute to the increased efficiency of fluorescence collection leading to a brighter final image. The two-photon excitation is confined to a small volume in the focal plane where fluorescence is generated. Thus, there is no signal out of the focal plane, and the excitation beam is not attenuated by absorption above it inducing a considerable reduction of diffusion and diffraction even deep within the sample. Furthermore, no confocal aperture or pinhole is required to block out-of-focus interference, such that all detected fluorescence (scattered and non-scattered photons) that reaches the detector can contribute to the final image (Denk et al., 1996).

The depth attainable within the rock volume with CSLM in RM mode is greatly restricted (Fig. 1d). This could be due to the attenuation of the VIS excitation beam and the loss of emission signal due to absorption or scatter within the specimen. To overcome these problems in thick geo-materials, Fredrich (1999) attempted to increase the laser intensity, to enhance the PMT gain or to open the confocal aperture. We observe however that, as reported by Fredrich (1999) on other rock types, these parameter modifications cause saturation at the surface of the sample, enhanced scattering by the material overlying the optical plane, collection of out-of-focus emission photons, and possible damage to the sample as well as the embedding medium (bubble formation). In our samples, all these factors result in an increased background and a blurred final image (increased minimum resolved distance r between two points) at lower contrast, as it has also been reported in fluorescence mode during comparative experiments on “Fluoresbrite” (Cox & Sheppard, 2004).

We are able, with MPM, to obtain 3-D images with improved resolution of several components over the full thickness of rock slices (Fig. 3a-1), down to the interface with the glass slide ($z \sim 120 \mu\text{m}$, Fig. 2a). The maintained high resolution can be qualitatively deduced from the fluorescence intensity profiles (Fig. 3a-2) where full width half maximum of intensity spikes stay constant during sample penetration. This is directly related to the two-photon absorption process that occurs in the NIR wavelength (700-1000 nm) with considerable reduction of diffusion and diffraction of the excitation beam into the sample, leading to a deeper efficient penetration than with ultra-violet (UV) or VIS excitation

(classical CSLM).

The results of our MPM experiments at high magnification show that 3-D reconstruction of micron-scaled minerals can be produced at super-resolution on the three axes ($r \sim 0.5 \mu\text{m}$, Fig. 3b & c-1), i.e. similar to reported studies on biological specimens. The MPM characteristics discussed above, like the higher λ during TPF process, contribute to the high resolution of the final image (Fig. 3a-1 & b) owing to considerable background reduction. CSLM theoretical resolution is also limited to a lesser extent by the confocal aperture width, the fluorescence wavelength, the numerical aperture and the Stokes shift value inherent to emitted fluorescence. The absence of the pinhole aperture in MPM removes almost all of these constraints that compromise the attainment of the theoretical r values (Cox & Sheppard, 2004).

The fading of fluorescence signal intensity with time could result from photo-induced chemical destruction (photo-bleaching), which is a widespread phenomenon in classical CSLM studies (Song et al., 1995). This process does not affect the natural auto-fluorescence signal of sulfides during TPF spectral acquisition. Furthermore, we are able to reproduce experiments on a single heterogeneous sulfide several times. This is a supplementary advantage provided by MPM where photo-bleaching is reduced as confined to the vicinity of the focal plane, by contrast with classical CSLM (Denk et al., 1990).

Magmatic sulfides in MPM

Until now, MPM has not yet been tested directly (i.e. without fluorophore impregnation) on natural minerals. The results in this study suggest that this technique can routinely provide 3-D information at sub-micron resolution without time-consuming sample preparation.

In large-scale 3-D images, new information, like spatial orientation of sulfide crystals, is obtained using MPM (Figs 2a, 3a-1 & Plate 1 of Electronic Supplement [ES]). In the specific case of the Avacha sulfides, the images from our study reveal that none of these minerals are spatially related to fractures in orthopyroxene. Therefore, we can rule out that the sulfide formation is due to late-stage processes, like circulation of sulfur-rich hydrothermal fluids after the vein emplacement. It follows that the sulfides in the Avacha veins are of magmatic origin. Statistical volumetric data can also be easily derived from large-scale images such as those that are presented in our work (Figs 2a & 3a-1).

Small-scale 3-D images at the highest resolution ($r \sim 0.5 \mu\text{m}$) allow the observation and analysis of fine micro-textural details, like spikes ($\sim 5 \mu\text{m}$, Fig. 3b & c) or the oriented fibrous textures (Fig. 2b & Plate 1 of ES) seen at the interface of pyrrhotite and silicate matrix. The

morphology of the spikes at the pyrrhotite surface allows their identification as pentlandite ((Fe, Ni)₉S₈) exsolutions. The presence of the spikes, revealed by MPM, may indicate a specific thermal gradient during magma cooling. The fine details of sulfide morphology obtained in this study are invisible at the typical 3-D resolution (0.1 to 1 mm) of X-ray tomography in the recent published work on sulfides in igneous rocks (Godel et al., 2006; Barnes et al., 2008). The new 3-D imaging results obtained by MPM in this study demonstrate the great potential of this method to improve our understanding of complex immiscible phase relations and crystallization kinetics during magma cooling.

Prospects for 3-D imaging and analyses of other geo-materials

Heat generated by high-frequency pulse illumination in the MPM is thought to produce negligible sample damage (Denk, 1996). Some minerals with strong natural fluorescence, e.g. fluoride, halide, and phosphate, contain volatile elements and, like sulfides, are thermally sensitive to high-energy laser beam. We also find no evidence for photo-bleaching in our MPM experiments, which is important when considering the variability of the fluorescence activators and their closest neighbors in atomic structure of natural phases (Waychunas, 2002). Hence, the MPM may be very efficient for 3-D imaging of many other naturally fluorescent minerals, like those rich in halogens, transition metals or rare earths.

TPF, in contrast to classical CSLM in the fluorescent mode, is likely to allow sharp localization of fluorescence emission and photochemical processes in the confined focal volume (Denk, 1990), while the NIR incident laser beam permits the separation of the emission and excitation signal. Consequently, despite the low fluorescence of the sulfides, TPF experiments from this work enable the acquisition of emission spectra from these minerals at high spatial (sub-micron) and spectral (5 nm) resolution (Fig. 2c, d & Plate 1 of ES) beneath the surface of rock chips (Fig. 3a-2), for instance fine spectroscopic determination (VIS red versus VIS green domains) of sulfide spikes (~5 μm) in the Avacha samples (Fig. 3c-2). We also found significant spectral variability in pyrrhotite (Fig. 2d) and other tested sulfide species (Plate 1 of ES). Visible fluorescence emission spectroscopy, unlike X-ray and electron emission spectroscopy, is little used for studies of sulfides and other natural minerals (see a review in Wincott & Vaughan, 2006). We believe that TPF can be used as a crystal-chemistry probe at a high spatial resolution that is similar to other micro-fluorescence (see Sutton et al., 2002) and spectro-photometry (e.g. UV-VIS-NIR spectroscopy) techniques in earth sciences. Further tests using natural crystallized standards, like sulfides from slowly cooled igneous rocks or sedimentary rocks, are at present in

progress.

SUMMARY

We report the first application of MPM to natural rocks and demonstrate that this technique is currently the only one suitable for non-destructive, efficient and high-resolution (sub-micron) 3-D imaging of rocks and minerals. MPM provides several advantages over CLSM in 3-D imaging of rock specimens:

- (1) Large-scale 3-D image stacks with the z-axis extending along the full thickness (120 μm) of the rock slice can be produced.
- (2) Small-scale 3-D images enable the observation of fine morphological details ($\sim 5 \mu\text{m}$) at super-resolution ($r \sim 0.5 \mu\text{m}$) and at various depths in a rock sample.
- (3) MPM appears to be the best technique to date for direct observation of mineral interfaces and TPF is sensitive enough to become a powerful tool for visible micro-fluorescence spectrometry of various geo-materials.

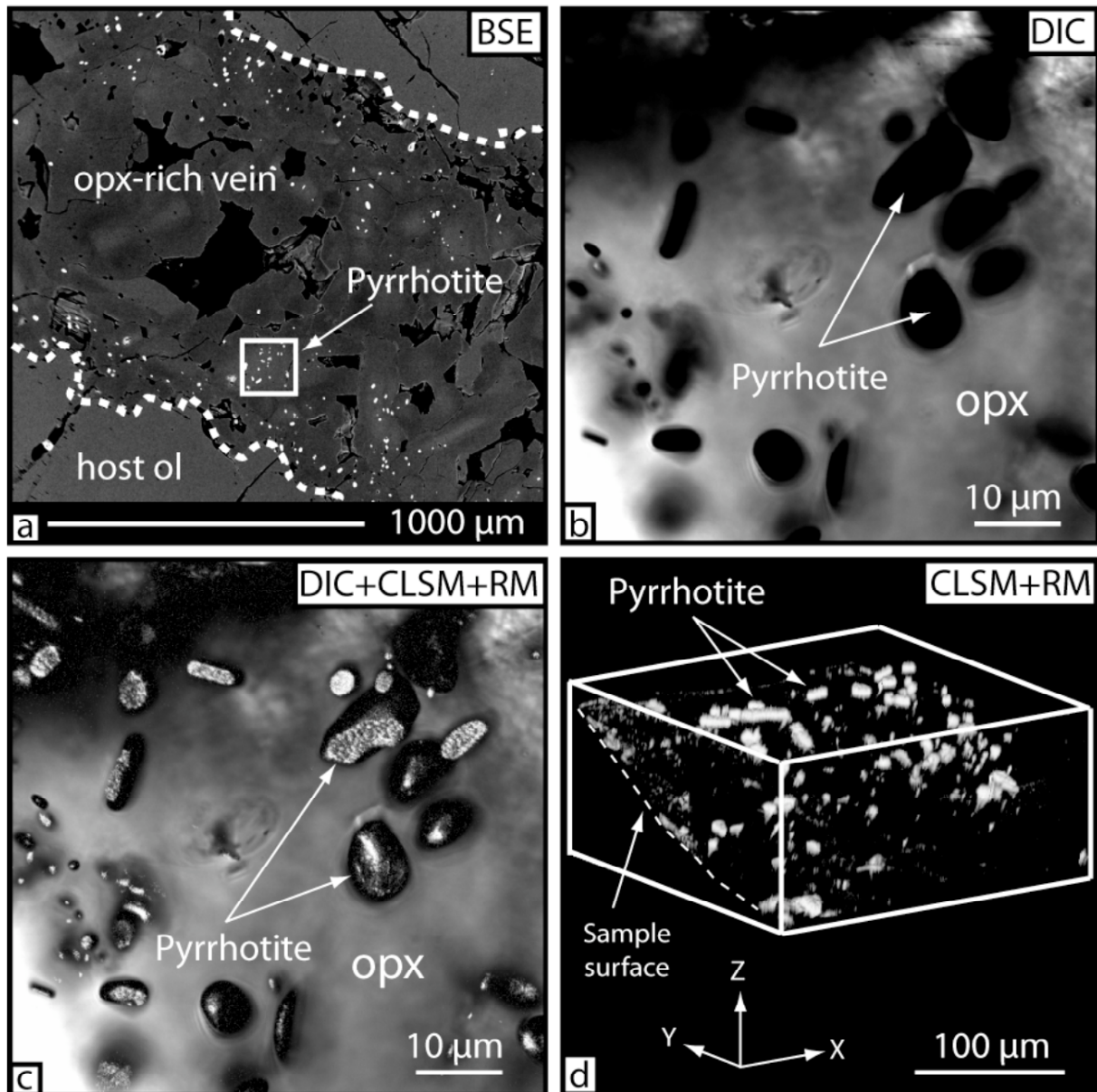


Fig. 1. (a) Back-scattered electron (BSE) image of an orthopyroxene-rich vein cross-cutting olivine-rich harzburgite obtained with electron probe micro-analyser at an accelerating voltage of 15 KeV and a sample current of 10 nA. Pyrrhotite is seen as small (5-30 μm) white globules. (b) DIC image of pyrrhotite grains on the surface and in depth. Voxel size (μm); $x = 0.17$, $y = 0.17$, $z = 31.91$. (c) Superposition of a DIC image and a surface image of a vein margin made with CLSM in RM. (d) A 3-D reconstruction of vein margin done with CLSM in RM. Voxel size (μm): $x = 0.20$, $y = 0.20$, $z = 0.49$, z -step size between two images is 0.49 μm ; oil-immersion objective (x63) was used at a zoom of 2. ol, olivine; opx, orthopyroxene.

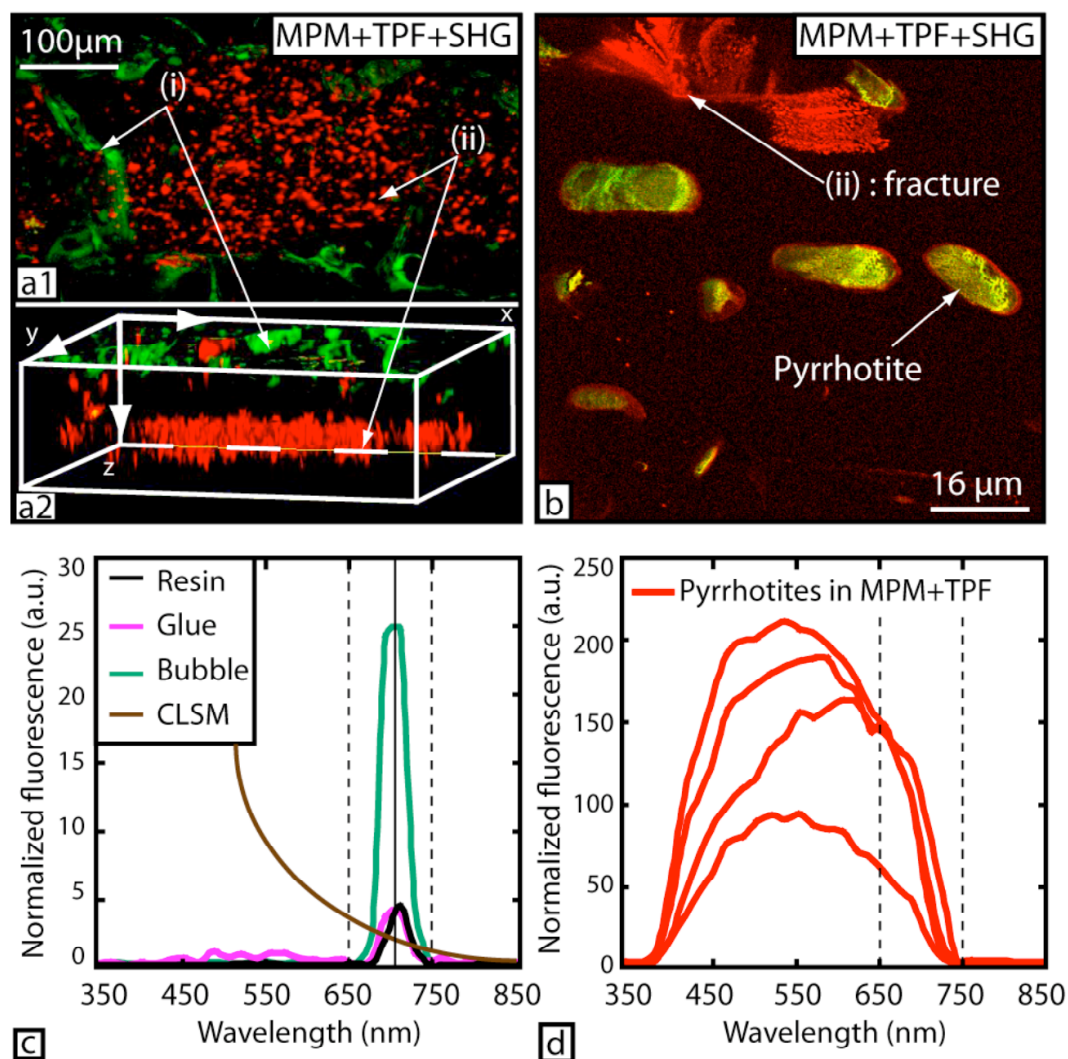


Fig. 2. (a-1) A MPM projection of image stacks and (a-2) a MPM 3-D reconstruction of olivine in the host xenolith using both TPF and SHG. Fluorescence signal is green, SHG is red. SHG is only observed for the glue at the rock/glass interface while fluorescence is generated by the embedding medium (resin) filling some fractures. Voxel size (μm): $x = 1.46$, $y = 1.46$, $z = 0.49$; z -step size is $0.49 \mu\text{m}$ between two images; oil-immersion objective ($\times 20$) was used at a zoom of 1. (b) A projection of image stacks of pyrrhotite at vein margin using TPF and SHG. Fractures filled with resin generate red fluorescence as well as SHG. Voxel size (μm): $x = 0.19$, $y = 0.19$, $z = 0.20$; z -step size between two images is $0.19 \mu\text{m}$; oil-immersion objectives ($\times 63$) was used at a zoom of 2. Note that fine details can be visualized on the pyrrhotite surface with MPM, like their micron-scale fibrous texture. (c) Fluorescence emission spectra of embedded medium components (resin, glue and bubble) using TPF and of pyrrhotite using classical CLSM. Note that relative fluorescence intensity is low in each case and that all the embedded medium components only emit fluorescence in the 650-750 nm range. (d) Fluorescence emission spectra of pyrrhotite in a vein margin obtained using TPF. Unlike for classical CLSM, pyrrhotite, when using TPF, emits strong natural fluorescence in a broad wavelength range (400-725 nm) with maximum intensity at 525-600 nm. The wavelength range of embedded medium is indicated with vertical dotted lines. Spectral resolution is 5 nm. a.u., arbitrary unit; other abbreviations are the same as in Fig. 1.

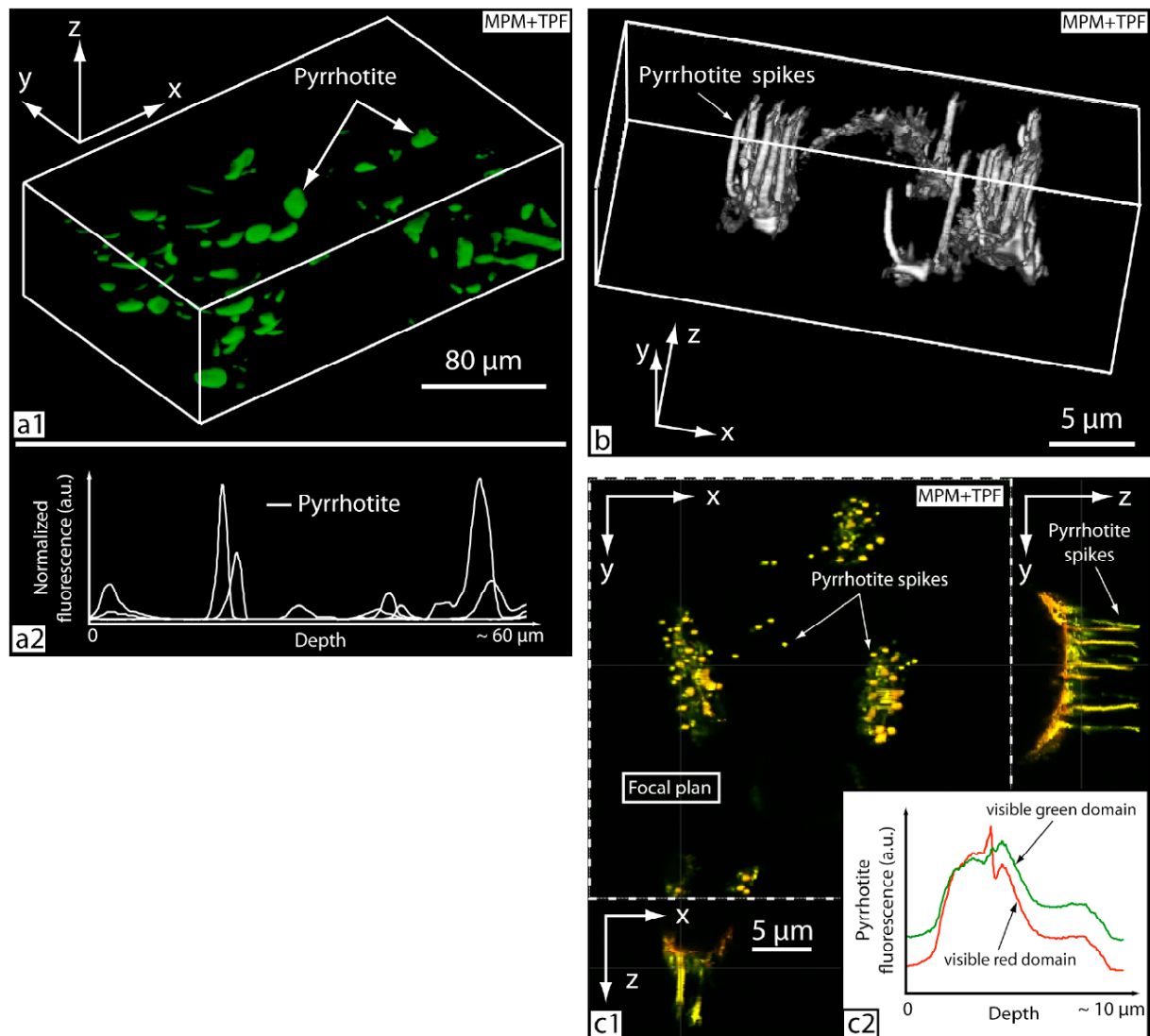


Fig. 3. (a-1) A large-scale 3-D reconstruction of pyrrhotite in a vein margin using MPM. Voxel size (μm): $x = 0.46$, $y = 0.46$, $z = 0.50$; z -step size between two images is $0.49 \mu\text{m}$; oil-immersion objective ($\times 63$) was used at a zoom of 1. Mean shape and size of the pyrrhotite can be evaluated from such images that reveal fine details of the fluorescent minerals. (a-2) A diagram of pyrrhotite two-photon auto-fluorescence intensity versus depth (intensity z -profile) corresponding to the MPM 3-D reconstruction presented in (a-1). The maximum fluorescence intensity of the pyrrhotite is constant regardless of depth. (b) A high-resolution 3-D reconstruction using MPM of spikes on pyrrhotite surface. Note the scale of fine details that can be imaged. (c-1) A super-resolution 2-D image of a focal plan and two cross sections of spikes on pyrrhotite surface along z -axis obtained with MPM. Voxel size (μm): $x = 0.07$, $y = 0.07$, $z = 0.09$, z -step size is $0.09 \mu\text{m}$ between two images; oil-immersion objective ($\times 63$) was used at a zoom of 7 for (b) and (c-1). (c-2) Comparison between z -profiles of emitted visible red and visible green pyrrhotite auto-fluorescence intensity in TPF, corresponding to the MPM 3-D reconstruction presented in (b) and (c-1). Fine-scale fluorescence variations are located at the pyrrhotite surface ($\sim 4 \mu\text{m}$ depth). Abbreviations are the same as in Fig. 1.

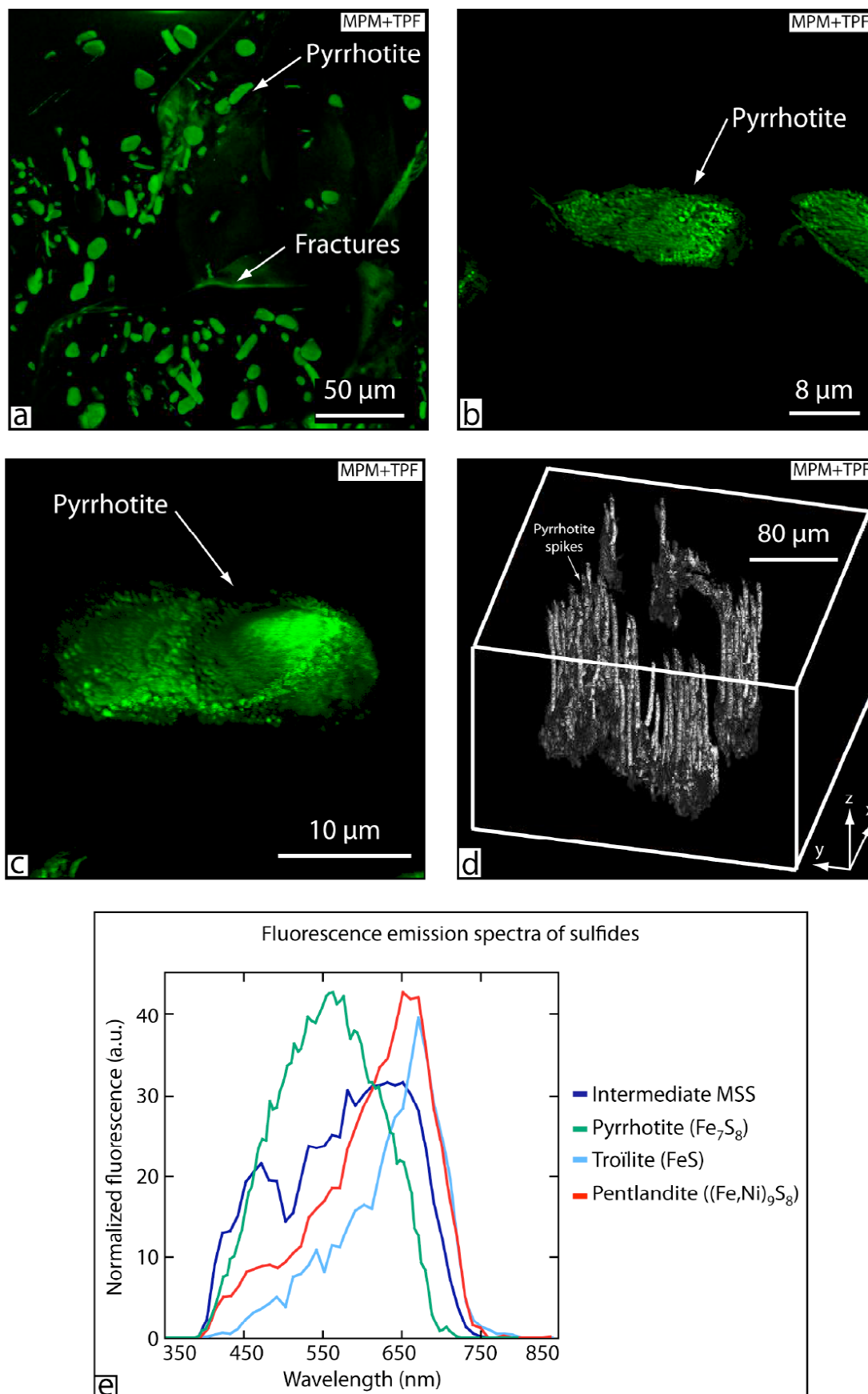


Plate 1. (a-c) Projections of image stacks and (d) a 3-D reconstruction of pyrrhotite in an orthopyroxene-rich vein cutting a peridotite xenolith from the Avacha volcano with MPM, and (e)

representative TPF emission spectra of different natural sulfide species. (a) A large-scale projection of image stacks of marginal and central parts of the vein. Voxel size (μm); $x = 0.46$, $y = 0.46$, $z = 0.50$, z-step size is $0.49 \mu\text{m}$ between two images and oil-immersion objective (x63) was used at a zoom of 1. (b) A projection of image stacks of pyrrhotite from a vein margin. Voxel size (μm); $x = 0.09$, $y = 0.09$, $z = 0.09$, z-step size is $0.09 \mu\text{m}$ between two images and oil-immersion objectives (x63) was used at a zoom of 5. (c) A projection of image stacks of pyrrhotite from a vein margin. Voxel size (μm); $x = 0.06$, $y = 0.06$, $z = 0.49$, z-step size is $0.47 \mu\text{m}$ between two images and oil-immersion objective (x63) was used at a zoom of 7. (d) A high-resolution 3-D reconstruction of spikes on pyrrhotite surface. Voxel size (μm); $x = 0.07$, $y = 0.07$, $z = 0.09$. The z-step size between two images is $0.09 \mu\text{m}$. An oil-immersion objective (x63) was used at a zoom of 7. (e) TPF emission spectra of different types of sulfides.

Chapitre VI. Les volatils dans le manteau sous-arc et dans les magmas d'arc primaires

VI.1. Problématiques et apports scientifiques

VI.1.1. F et Cl dans le manteau lithosphérique

III.1.1.a. Problématique et contexte scientifique général

Les éléments halogènes (F, Cl, Br, I) sont caractérisés par des états de complexation très divers, généralement sous la forme d'ions halogénures dans les sels, solutions ou gaz. Ils peuvent ainsi soit se concentrer dans des composés très volatils, soit dans des fluides aqueux, ce qui leur assure une répartition dans tous les réservoirs géochimiques terrestres et un rôle clé dans les échanges entre ces différents réservoirs (Pyle & Mather, 2009). De ce fait, certains aspects du cycle géochimique de ces éléments comme celui tenu par Cl et ses complexes associés dans le transport de métaux dans les systèmes hydrothermaux (ex. Williams-Jones & Heinrich, 2005), ou encore F associé à H dans les émissions volcaniques (ex. Bellomo et al., 2007), sont bien contraints.

Les halogènes forment aussi potentiellement une suite importante de traceurs géochimiques des processus ignés. En effet, leurs caractéristiques géochimiques leur permettent théoriquement de suivre le trajet des magmas depuis leur formation dans le manteau, tout au long de la différenciation, jusqu'à leur saturation progressive sous forme de vapeur s'échappant dans l'atmosphère et l'hydrosphère (Pyle & Mather, 2009).

Parmi les éléments halogènes, F et Cl sont les deux plus abondants dans la croûte continentale (respectivement estimés à 550 et 240 ppm) et, de ce fait, de très loin les plus étudiés. Cependant, on sait très peu de choses sur le comportement voire l'origine de ces deux éléments dans les systèmes magmatiques et des questions aussi importantes que leurs abondances terrestres initiales, en liaison avec leurs basses T de condensation (700-900°K, Wasson, 1985), restent sans réponse.

Cette méconnaissance est d'autant plus vraie dans des systèmes profonds et complexes tels ceux qui constituent le manteau lithosphérique où des processus très divers comme la fusion partielle ou encore des mécanismes hors équilibre comme l'interaction liquide- ou fluide-roche ou le métasomatisme pervasif (cf. *Chapitre IV*) peuvent se dérouler. De ce fait, les

estimations de l'abondance de ces deux éléments dans le manteau primitif (e.g. Palme & O'Neill, 2003) ou le manteau appauvri (DMM, e.g. Saal et al., 2002) sont entachées d'incertitudes relatives pouvant se situer entre 20 et 50%.

Une des clés de voûte de la compréhension du comportement de F et Cl dans le manteau lithosphérique est la détermination des coefficients de partage liquide/minéral et inter-minéraux. Avant cette étude, il n'existait pas de mesure directe de ces coefficients de partage dans des échantillons mantelliques et seules quelques conjectures pouvaient être faites. Celles-ci sont basées sur le fait que le large rayon ionique de l'ion Cl^- suggère qu'il doit se comporter de façon très incompatible, contrastant ainsi avec l'ion F^- , plus petit et capable de substituer aux groupements OH^- dans les minéraux et donc supposé modérément incompatible durant la fusion partielle (Deruelle et al., 1992; Luth, 2003). Un consensus, préalable à l'étude des xenolithes d'Avachinsky, apparaît donc sur le fait que, considérant le système terre solide, F et Cl (et les halogènes en général) doivent être fortement concentrés dans la croûte différenciée et les sédiments.

VI.1.1.b. F et Cl comme traceurs des processus des zones de subduction?

Avec le développement et la popularisation des techniques de micro-analyse, beaucoup d'études récentes portant sur le recyclage des halogènes dans les zones de subduction se sont focalisées sur les teneurs du F et du Cl des inclusions vitreuses de minéraux cristallisant dans des magmas d'arc (e.g. Straub & Layne, 2003). Cet intérêt est tout d'abord lié à la forte affinité supposée du Cl et de ses complexes avec les fluides dérivant de la plaque subductante (Keppler, 1996; Manning, 2004) mais également à la forte solubilité de ces deux éléments dans les liquides silicatés et ceci jusqu'à des pressions équivalentes à celles de la croûte supérieure (Webster et al., 1999; Aiuppa et al., 2004). Cette dernière propriété leur assure d'être préservés de tout dégazage dans la majorité des inclusions magmatiques d'arc.

Deux résultats majeurs apparaissent à la lumière des données F et Cl dans les magmas des zones de subduction. Tout d'abord les magmas d'arc ont généralement un rapport F/Cl plus bas (<1) que ceux des îles océaniques ($1 < x < 10$) ou encore des MORBs (>10), ce qui est supposé refléter l'addition d'un composant riche en Cl, observable également en comparant les rapports Cl/K de ces magmas (Pyle & Mather, 2009). Le second point important est la variabilité des rapports F/P (deux éléments aux incompatibilités supposées similaires, cf. *Section VI.1.2.a.*) dans les magmas d'arc, plus que dans n'importe quel autre contexte

géodynamique. Cette dernière observation étant, avant cette étude, interprétée comme reflétant également l'effet du composant extrait du slab. Si l'origine du pôle riche en Cl dans les magmas d'arc peut être reliée assez facilement à un produit de déshydratation ou de fusion partielle de la croûte océanique serpentinisée et subductante (e.g. Philippot et al., 1998), l'origine des variations en F et plus particulièrement de la nature du composant métasomatique qu'elles impliqueraient, restent énigmatiques.

Dans le cas spécifique de l'arc du Kamchatka, des résultats importants sont également apparus et ont constitué une base solide de comparaison, tant du point de vue des données que conceptuel, pour l'étude du F et du Cl des xénolithes d'Avachinsky (mais également des autres volatils, cf. Sections *V.1.3.*, *VI.1.4.* et *VI.2.2.*). Churikova et al. (2007) et Portnyagin et al. (2007) ont étudié des inclusions vitreuses du point de vue des volatils (F et Cl inclus) dans les minéraux des laves d'arc du Sud-Kamchatka, ces deux études visant à montrer les relations entre les compositions en volatils et le contexte géodynamique dont la profondeur de la plaque plongeante. Les deux études ont montré nettement un accroissement du rapport F/Cl avec la profondeur de la plaque plongeante (du front volcanique à l'arrière-arc). Portnyagin et al. (2007) ont montré que cette évolution était reliée à une augmentation plus rapide des concentrations du F que du Cl en allant vers l'arrière-arc. D'autre part, Churikova et al. (2007) ont montré que cette évolution était reliée à une diminution moins rapide des concentrations du F que du Cl en allant vers l'arrière-arc. Notons cependant que si Churikova et al. (2007) ont réalisé une section à travers l'arc à une latitude donnée, Portnyagin et al. (2007) ont sélectionné des volcans se situant à différentes latitudes, ce qui peut constituer un assemblage très hétérogène du point de vue notamment des conditions de fusion si on considère les paramètres géodynamiques de l'arc du Kamchatka (cf. *Section II.1.5.*).

Cette évolution a été attribuée principalement par Churikova et al. (2007) et Portnyagin et al. (2007), au changement de composant métasomatique issu de la plaque plongeante depuis le front volcanique (fluides riches en H₂O et donc en Cl, cf. *Section VI.1.2.b.*) vers l'arrière-arc (fluides et liquides riches en silicates et donc en F, cf. *Section VI.1.2.b.*). Cependant, la nature de ces agents métasomatiques et de leurs sources dans la plaque plongeante et donc les raisons de leur enrichissement possible en F, sont inconnues. En effet, l'enrichissement en F est aussi corrélé avec celui des éléments enrichis dans les fluides au front volcanique (Churikova et al., 2007). De plus, les modélisations de Churikova et al. (2007) montrent peu ou pas de contribution du F de la plaque plongeante pouvant dominer celle du manteau sous-arc que ce soit en avant-arc ou en arrière-arc. Au contraire, en arrière-arc, Churikova et al. (2007) a montré qu'une part de l'enrichissement en F provenait peut-être d'un composant

mantellique OIB (càd type asthénosphère d'île océanique). Ces résultats montrent donc que les contributions des composants du slab sont peu ou pas contraintes, mis à part le consensus sur les fluides riches en Cl au front volcanique. Au contraire, le manteau lui-même, est possiblement zoné en termes d'abondance en F ou Cl.

La grande inconnue dans ces modèles de zone de subduction réside donc dans le comportement de F et Cl dans les processus mantelliques (fusion partielle et enrichissement sélectif métasomatique) et crustaux à l'aplomb des arcs. Ceci nécessite la détermination de coefficients de partage directement applicables à ces deux contextes, ce qui manque cruellement dans la littérature. L'objectif de notre étude sur le comportement de F et Cl dans les xénolithes d'Avachinsky est donc de combler tant que faire se peut ce manquement.

VI.1.2. Apports de l'analyse des minéraux et verres des xénolithes d'Avachinsky sur le partage de F et Cl

VI.1.2.a. État des connaissances

Les expériences appropriées au contexte du transport de F et Cl dans le manteau montrent que les coefficients de partage de Cl entre fluide et liquide silicaté varient sur plusieurs ordres de grandeur (ex. Bureau et al., 2000) et dépendent fortement de la composition du liquide (principalement de sa composition en H₂O) et des conditions P-T (Carroll & Webster, 1994). Néanmoins, les traits communs des résultats sur le comportement du Cl ont conduit au consensus suggérant sa forte affinité pour les fluides hydratés aux profondeurs mantelliques (ex. Keppler, 1996). Les données sur F sont bien plus rares et/ou anciennes et généralement confinées à des observations qui suggèrent que F est bien plus soluble dans les liquides silicatés que Cl (Rowe & Schilling, 1979) et bien moins dans les fluides.

Concernant la fusion partielle, les observations initiales de Schilling et al. (1980) suggèrent, à partir de corrélations entre éléments halogènes et d'autres éléments en traces incompatibles, que le rapport Cl/K et les rapports F/P, F/Sr et F/Nd sont invariants dans les roches basaltiques, impliquant des incompatibilités similaires pour le Cl et le K d'une part et pour le F, P, Sr et Nd d'autre part. Ces résultats ont été depuis confirmés par plusieurs études dans le cadre de la fusion du manteau sous-saturée en volatils (e.g. Saal et al., 2002), mais le comportement du Cl est, quant à lui, bien moins contraint dans le cadre de la fusion ou la cristallisation hydratées (Sun et al., 2007). Classiquement, les coefficients de partage entre liquide et roche totale (*bulk*), utilisés pour modéliser la fusion partielle du manteau dans la

littérature, sont de $\sim 0,02$ pour le F et de $\sim 0,0002$ pour le Cl (Pyle & Mather, 2009).

Jusqu'à il y a peu, en plus de l'absence de mesure des coefficients de partage dans les échantillons mantelliques, aucune donnée expérimentale de partage de F et Cl n'était disponible dans un cadre approprié aux zones de subduction comme celui de la fusion hydratée. Seules de rares données telles celles de Hauri et al. (2006) ont fourni des indications, mais de manière annexe et incomplète car cette étude était focalisée principalement sur le partage de H₂O lors de la fusion hydratée. Néanmoins, Hauri et al. (2006) ont fourni des coefficients de partage entre minéral et liquide pour le F ($D_X^{Solide/Liquide}$ où X est l'élément d'intérêt). Dans leurs expériences effectuées à différentes T et pour différentes teneurs en H₂O (de 1,7 à 24 wt.%) dans le liquide à l'équilibre, Hauri et al. (2006) ont trouvé des $D_F^{ol/Liq}$, $D_F^{opx/Liq}$ et $D_F^{cpx/Liq}$ peu variables (respectivement entre 0,0015 et 0,0028, entre 0,015 et 0,045 et entre 0,014 et 0,067). Un autre résultat important de Hauri et al. (2006) est la compatibilité apparente du F dans les amphiboles produites dans leurs expériences au niveau du solidus des péridotites hydratées avec des $D_F^{amph/Liq}$ variant entre 0,85 et 1,19, tandis que le Cl ($D_{Cl}^{amph/Liq}$ variant entre 0,038 et 0,046) y est largement moins incompatible que dans les autres silicates mantelliques. Notons finalement que Hauri et al. (2006) ont trouvé un comportement de F et Cl dans les micas, similaire à celui dans les amphiboles.

De très récents résultats expérimentaux ont été acquis au sein de l'équipe de pétrologie expérimentale du LMV au cours de la thèse de Célia Dalou. Ces résultats (Dalou et al. 2010) montrent que: (1) $D_F^{opx/Liq}$ et $D_F^{cpx/Liq}$ décroissent de manière similaire, respectivement de 0,123 à 0,021 et de 0,153 à 0,083 alors que (2) $D_{Cl}^{opx/Liq}$ et $D_{Cl}^{cpx/Liq}$ s'accroissent, respectivement de 0,002 à 0,069 et de 0,008 à 0,015, et ceci linéairement avec la concentration en H₂O du liquide à l'équilibre (de 0,2 % à 5,9 %). Par ailleurs, les expériences de Dalou et al. (2010) montrent également que le F est incompatible dans l'amphibole ($D_F^{amph/Liq}$ variant entre 0,36 et 0,63) et ceci de manière similaire au Cl ($D_{Cl}^{amph/Liq}$ variant entre 0,12 et 0,38) pour des concentrations dans le liquide à l'équilibre variant entre 4.3 et 5.9 %.

Ces expériences présentent des résultats significativement différents de ceux de Hauri et al. (2006) et suggèrent des implications importantes pour le manteau sous-arc: (1) les pyroxènes peuvent fractionner le rapport F/Cl (variant entre $\sim 0,02$ et 3 en fonction de la teneur du liquide en H₂O) dans un liquide hydraté maintenu en équilibre avec un résidu harzburgitique, (2) ce résidu doit suivre l'évolution inverse et acquérir progressivement de forts rapports F/Cl (variant entre ~ 60 et $\sim 0,3$) et (3) l'amphibole n'est pas une phase susceptible de fractionner le F par rapport au Cl de façon significative ni dans les roches du manteau sous-arc, ni dans les

liquides hydratés. Dalou et al. (2010) n'ont pas rapporté de valeur pour les coefficients de partage du F et du Cl entre olivine et liquide.

VI.1.2.b. Les coefficients de partage pour F et Cl mesurés dans les xénolithes d'Avachinsky et leurs implications

Dans notre étude spécifique du comportement de F et Cl, nous avons pu mesurer les coefficients de partage pour ces deux éléments dans deux types de xénolithes échantillonnés dans les téphras du volcan Avachinsky.

Nous avons tout d'abord sélectionné des xénolithes d'hornblendites d'origine cumulative et comportant de grandes surfaces de verre coexistant avec de larges cristaux automorphes d'amphiboles (cf. *Section VI.2.1.*). Les hornblendites ont été choisies du fait de leurs caractéristiques texturales qui suggèrent un haut degré d'équilibration chimique minéral-liquide, mais aussi car elles sont susceptibles de représenter une étape importante de l'évolution géochimique des magmas andésitiques du volcan Avachinsky. (fractionnement massif de cristaux par plaquage sous-crustal à une profondeur sub-Moho). Les données de sonde ionique sur les hornblendites indiquent des $D_F^{amph/Liq}$ (0,2-2) et $D_{Cl}^{amph/Liq}$ (0,03-0,1) très variables, le plus souvent proches des données expérimentales de Dalou et al. (2010) en ce qui concerne le F, mais différentes d'un ordre de grandeur en ce qui concerne Cl (cf. *Section VI.1.2.a.*).

Dans l'optique de modéliser l'évolution du manteau en termes d'abondances de F et Cl, les coefficients de partage ont été également mesurés dans des poches de liquide contenues dans les xénolithes périclitiques. Les données de sonde ionique sur les poches magmatiques indiquent des $D_F^{amph/Liq}$ (4,3 à 4,8) et $D_{Cl}^{amph/Liq}$ (0,02-0,04) peu variables, mais cette fois drastiquement différents des données expérimentales de Dalou et al. (2010) (cf. *Section VI.1.2.a.*). Nos données sur les poches de liquides se rapprochent de celles de Hauri et al. (2006) pour ce qui est de la compatibilité de F et le degré d'incompatibilité de Cl dans l'amphibole, tandis que, à teneur en H₂O égale, elles sont en bon accord avec celles de Dalou et al. (2010) en ce qui concerne les coefficients de partage de ces deux éléments dans les pyroxènes ($D_F^{px/Liq}$ variant de 0,6 à 0,7 et $D_{Cl}^{px/Liq}$ variant de 0,002 à 0,008 dans nos mesures).

Pour résumer, seul le coefficient de partage entre amphibole et liquide semble poser problème à teneur en H₂O constante et du point de vue des données de Dalou et al. (2010) qui présentent des valeurs de $D_F^{amph/Liq}$ parfois trop faibles et des valeurs de $D_{Cl}^{amph/Liq}$ systématiquement trop élevées. À ce jour, l'origine des variations des coefficients de partage

pour l'amphibole entre hornblendite et poches de liquides est inconnue.

Par ailleurs, les analyses par sonde ionique dans les veines webstéritiques (Type 4, cf. *Section III.2.2.*) et pyroxénitiques (Type 1A et 1B, cf. *Section IV.2.1.*) montrent un fort découplage entre F (fort enrichissement) et Cl (enrichissement variable mais généralement plus modéré) dans les amphiboles de ces veines tandis que les pyroxènes coexistants suivent cette tendance mais à un niveau bien plus faible. Ceci suggère également un rôle important de l'amphibole lors de la cristallisation des magmas primaires en tant que phase hôte pour F.

Les coefficients de partage que nous avons établis dans les poches de liquides nous permettent de modéliser la fusion du manteau et la cristallisation de magmas primaires dans la lithosphère. Les poches de liquide peuvent être formées par la fusion d'une source lherzolitique enrichie en Cl par rapport à F lorsque comparée aux harzburgites typiques d'Avachinsky. Les veines webstéritiques, quant à elles, peuvent être formées par la source harzburgitique résiduelle, comme préalablement déduit (cf. *Section III.2.2.*), issue du premier épisode de fusion (donc enrichie en F par rapport à Cl) mais seulement si un apport est réalisé en Cl. Les veines pyroxénitiques ne peuvent cristalliser selon un processus à l'équilibre du point de vue de F et Cl, ce qui est en accord avec les autres apports de la présente étude (cf. *Sections IV.2.1. & V.1.3.*), de ce fait leur source est difficilement identifiable.

Les résultats de l'étude suggèrent que la fusion partielle doit produire des résidus à forts rapports F/Cl. Le métasomatisme dans l'arc frontal est dominé par l'apport de Cl, probablement depuis des fluides hydratés dérivant de la plaque plongeante. Cet apport est nécessaire pour expliquer les propriétés des liquides produits (poches de liquides et veines webstéritiques). Les effets du métasomatisme en Cl à l'arc frontal, doivent être fortement dominants sur ceux de la fusion partielle, les degrés de fusion étant les plus élevés (forts rapports F/Cl dans les résidus) en ce lieu (Portnyagin et al., 2007).

En extrapolant les coefficients de partage obtenus pour l'amphibole, l'enrichissement en F dans les laves d'arrière-arc (ex. Portnyagin et al., 2007, cf. *Section VI.1.2.a.*) peut être expliqué par la destabilisation de l'amphibole dans la plaque Pacifique plongeante à 3 GPa et $\sim 700^\circ\text{C}$ (cf. *Section II.1.5.*). Ce processus, si il existe, est par ailleurs fortement dominant sur l'effet de la fusion partielle du manteau, les taux de fusion partielle étant plus faibles (faibles rapports F/Cl dans les résidus) à l'arrière-arc (Portnyagin et al., 2007). L'amphibole est donc potentiellement le minéral jouant le rôle clé dans le recyclage de F aux zones de subduction.

Le fractionnement du même minéral lors de l'ascension des liquides d'arc dans la lithosphère abaisse une nouvelle fois le rapport F/Cl. Ce processus est attendu comme

particulièrement important lors de la formation d'hornblendites à une profondeur sub-Moho ou encore dans la croûte, ce qui est avéré pour la lithosphère sous Avachinsky, soit par l'observation, soit par la modélisation (cf. *Section III.2.2.*).

Pour conclure, malgré ce qui est entrevu dans les abondances du F et du Cl, en considérant cependant des volcans à des latitudes variées (Portnyagin et al., 2007, cf. *Section VI.1.2.a.*), la complexité des processus dans le coin mantellique explique le peu de tendances nettes (mis à part l'enrichissement en Cl sous le front volcanique) observées lors de vraies sections à travers arc à une latitude donnée (Churikova et al., 2007, cf. *Section VI.1.2.a.*).

VI.1.3. Les volatils dans le manteau sous-arc à l'aplomb d'un arc mature

VI.1.3.a. Problématique générale

Les éléments volatils sont transférés depuis le manteau terrestre vers l'atmosphère, l'hydrosphère et la croûte par l'activité volcanique terrestre. Le budget global en volatils de la Terre est contrôlé par différents réservoirs d'origines diverses: primordial (accrétion), produit *in situ* ou encore recyclé depuis la surface au travers des zones de subduction. Ainsi, quantifier les contributions relatives des différentes sources ignées des éléments volatils a un intérêt fondamental en Sciences de la Terre, et cela dans le cadre de différentes problématiques comme l'évolution de l'atmosphère et de l'hydrosphère ou la nature et la taille des hétérogénéités dans le manteau.

Les éléments volatils jouent un rôle essentiel dans le manteau sous-arc du point de vue de son comportement géodynamique, de ses caractéristiques géophysiques (sismiques en particulier) et de sa phénoménologie magmatique et métasomatique en lien avec son évolution géochimique.

Dans ce contexte, l'élément volatil le plus important et le plus étudié est sans conteste H₂O qui, relâchée en grande quantité dans le manteau sous-arc du fait des réactions de déshydratation dans la plaque subductante, va modifier les propriétés physiques et chimiques de ce dernier par (1) l'hydratation des minéraux (associé à un changement de rhéologie), (2) la fusion hydratée et (3) des modifications de sa dynamique et de sa structure thermique. Du point de vue de l'évolution géochimique générale de la Terre, H₂O joue donc un rôle clé en abaissant le solidus des péridotites du manteau sous-arc, donnant naissance au magmatisme d'arc et à la formation et aux modifications de la croûte continentale (cf. *Section VI.1.3.b.*).

Par ailleurs, si les éléments volatils et en particulier H₂O, doivent jouer un rôle majeur sur tous les paramètres cités ci-dessus, il n'existe pas de preuve tangible dans les échantillons, pouvant témoigner du mode de recyclage de ces éléments dans le manteau sous-arc.

De tout ceci découle la nécessité de mieux contraindre leurs abondances et leurs comportements par, si possible, des mesures *in situ* directement dans des échantillons du manteau sous-arc. Ce challenge n'a pas été relevé jusqu'ici, principalement du fait de la rareté des xénolithes sub-arc et de leurs spécificités. Nous présentons dans ce qui suit les premières données de ce type disponibles dans la littérature, par l'intermédiaire des mesures des éléments volatils dans les inclusions vitreuses des xénolithes d'Avachinsky.

VI.1.3.b. Le recyclage des volatils et leurs rôles dans les conditions de fusion du manteau sous-arc

Les inclusions vitreuses dans des minéraux des magmas d'arc présentent de très fortes variations de teneur en H₂O, ce qui démontre l'importance de la fusion assistée (*fluxée*) par des fluides hydratés, tandis que d'autres indices peuvent également indiquer la présence de fusion par décompression à sec dans le manteau sous-arc (van Keken, 2003). Ceci montre que la lumière n'est pas faite sur des thématiques scientifiques aussi essentielles que les modes préférentiels de recyclage de H₂O au travers du manteau sous-arc, c'ad depuis la plaque subductante vers le front volcanique (e.g. Iwamori, 1998). Les hypothèses sur ce sujet vont en effet du transfert au travers de fractures (Tamura et al., 2002), à la percolation (Grove et al., 2002; Spielman & McKenzie, 1987), en passant par les diapirs (Hall & Kincaid, 2001). Notons à ce stade que le mode de fusion suggéré pour les péridotites d'Avachinsky est essentiellement la fusion isobarique assistée par des fluides siliceux (ex. Ionov, 2010; cf. *Section II.4.3.* et **Figure 11a**).

En liaison avec cette problématique du mode de transfert des éléments volatils, apparaît aussi la question de quelles sont les abondances de ces éléments dans le coin mantellique (en tenant compte des sources péridotitiques et magmas primaires associés, voir ci-dessous), mais surtout de comment vont évoluer ces teneurs dans les liquides et les fluides lors de leur ascension dans la lithosphère sub-arc. Dans ce cas précis, la littérature ne fournit pratiquement aucune hypothèse sur les processus envisageables. En effet, si le comportement des éléments volatils face au dégazage des magmas est plus ou moins connu dans le cadre d'une chambre ou d'un conduit magmatique crustal (ex. Dixon & Stolper, 1995; Métrich & Wallace, 2008), *quid* de ce dernier à des profondeurs excédant 1 GPa et dans le contexte de la migration de

liquides dans une matrice solide périclétique. Un indice provient des nombreuses expérimentations à très hautes P sur la solubilité des volatils dans les magmas, qui suggèrent notamment la séparation de phases fluides immiscibles et riches en CO₂ depuis les magmas andésitiques à une T potentielle de 900°C, et cela à des profondeurs mantelliques (1-1,5 GPa, Kawamoto, 2006). La séparation de phases fluides riches en éléments volatils depuis des liquides migrant dans le manteau a par ailleurs été suggérée par (1) l'observation d'inclusions fluides riches à CO₂ ubiquistes dans le manteau lithosphérique (Luth et al., 2003) et (2) par le biais d'expériences sur des inclusions vitreuses lithosphériques (Schiano et al., 2006). Néanmoins, les effets de l'interaction liquide-roche sur les abondances des éléments volatils, un processus pourtant suggéré comme essentiel dans la pétrogénèse des magmas d'arc (ex. Kelemen et al., 1995), n'est pas contraint que ce soit le long d'un géotherme normal ou inversé.

Quoi qu'il en soit, la littérature regorge d'études visant à quantifier le recyclage des éléments volatils aux arcs (focalisées sur H₂O, CO₂, S, Cl et F), soit à la base des émissions volcaniques, soit à la base des teneurs de ces éléments dans les magmas primaires. Ces travaux sont souvent basés sur des études géochimiques d'inclusions vitreuses trouvées dans les laves d'arc. Du fait des modifications que peuvent subir les liquides avant piégeage dans ces inclusions (ex. dégazage, Métrich & Wallace, 2006), l'importance de mesures *in situ* (càd dans des xénolithes sub-arc) d'éléments volatils pour spécifier les modes de recyclage et les processus se déroulant lors de ce dernier dans le manteau sous-arc est primordiale (cf. *Sections VI.1.4.a., VI.1.4.b. & VI.2.2.*).

Les estimations des teneurs pré-éruptives en H₂O des magmas d'arc sont variables et peuvent être très élevées (1 à 8 wt.%, Grove et al., 2002). De fait, H₂O est la composante clé de l'évolution des magmas d'arc car elle contrôle très largement leur composition lors de leur genèse et leur évolution lors de leur ascension dans la lithosphère sub-arc (ex. Grove et al., 2003). Même si on peut supposer une large influence des autres éléments volatils sur les modes de fusion des périclites, l'effet le plus étudié dans la littérature est en conséquence celui de H₂O.

L'étude de la fusion hydratée est un challenge expérimental datant de plus de trente années. L'étude pionnière de Mysen & Boettcher (1975) a permis de noter la diminution de la T du solidus allant de 50 à 200°C dans des expériences avec activités de H₂O, CO₂ et H₂ contrôllées, par rapport aux expériences de fusion anhydre. L'effet prédominant de H₂O a été révélé dès cette étude avec l'observation d'une relation linéaire entre la fraction molaire de

H₂O dans la vapeur et la T du solidus des péridotites en conditions isobariques. Ce comportement essentiel de H₂O a été par la suite reproduit par des expériences sur systèmes synthétiques simples (ex. Inoue, 1994). Par ailleurs, d'autres expériences de fusion hydratée sur péridotites ont montré l'effet de H₂O sur la composition des liquides produits dans des conditions adaptables au manteau sous-arc, en retrouvant notamment les caractéristiques des andésites produites à 1100-1150°C, tels l'appauvrissement en MgO et l'enrichissement en SiO₂ par rapport aux basaltes (Hirose, 1997; Hirose & Kawamoto, 1995).

Notons cependant que l'effet de H₂O sur la fusion du manteau vu par le prisme des études expérimentales reste lui-même controversé. En effet, le débat persiste toujours sur l'origine des fortes concentrations en SiO₂ des magmas d'arc, celles-ci étant interprétées soit comme le résultat de l'effet direct de H₂O sur a_{SiO_2} dans les liquides produits ou plus simplement le résultat de H₂O sur l'abaissement du solidus des péridotites (ex. Parman & Grove, 2004). Des études ont également montré que l'ajout de H₂O (jusqu'à 12 wt.%) lors d'expériences de fusion hydratée de péridotite avait pour conséquence de réduire les teneurs en SiO₂ du fait de l'augmentation de $\gamma_{SiO_2}^{Liquide}$, tandis que la réduction des teneurs en FeO, MgO et CaO étaient seulement dues à l'abaissement des T du solidus (Gaetani & Grove, 1998). Une combinaison des effets thermodynamiques de H₂O sur la structure des liquides (ex. dépolymérisation) et de ceux sur l'abaissement du solidus des péridotites est donc possible.

Les études sur les échantillons naturels ont aussi montré l'importance de H₂O, puisque le contrôle de cette molécule sur le degré de fusion du manteau sous-arc a notamment été spécifié pour l'arc des Mariannes (Stolper & Newman, 1994). Un rôle clé de H₂O a été aussi suggéré dans d'autres arcs ou marges continentales (ex. Cervantes & Wallace, 2003; Grove et al., 2002). D'autre part, les mesures de H₂O par sonde ionique dans les inclusions vitreuses de magmas considérés comme primaires (ex. boninites) donnent des valeurs recentrées sur 1,8 wt.% H₂O (Sobolev & Chaussidon, 1996). Ces valeurs sont relativement faibles par rapport aux teneurs pré-éruptives des andésites (ex. Grove et al., 2002). En conséquence, des modèles complexes ont récemment été évoqués dans la littérature, impliquant la dilution de H₂O par réaction entre des liquides initialement très riches en éléments volatils (ex. >30 wt.% H₂O, Grove et al., 2006) avec le manteau environnant le long de géothermes inverses pour donner une fusion sous-saturée dans le cœur du manteau sous-arc (Grove et al., 2002; Grove et al., 2006). Cependant, l'origine des fortes teneurs pré-éruptives, quant à elle, reste énigmatique car elles peuvent soit refléter des processus de fractionnement dans les liquides ascendants dans la lithosphère, soit refléter des conditions de régime de fusion totalement différentes de

celles se déroulant dans le cœur du manteau sous-arc. Notons que ce qui a été énoncé dans cette section pour H₂O peut également s'appliquer aux rôles et aux teneurs d'autres éléments volatils incompatibles tels le CO₂, le Cl ou le S dans le manteau sous-arc.

À la vue des éléments ci-dessus, il est donc critique et d'importance primordiale d'établir la teneur en éléments volatils *in situ* (càd dans des xénolithes sub-arc) dans des magmas d'arc primaires produits dans le cœur asthénosphérique du manteau sous-arc, ainsi que dans des liquides possiblement produits dans d'autres régions moins chaudes et fluxées par des quantités variables de fluides issues de la plaque plongeante. (cf. *Sections VI.1.4.a., VI.1.4.b. & VI.2.2.*).

VI.1.4. Apport de l'analyse des volatils et du $\delta^{34}\text{S}$ dans les inclusions magmatiques des xénolithes d'Avachinsky

VI.1.4.a. Implications pour la fusion du manteau sous-arc et l'évolution des magmas d'arc mature

Les mesures effectuées dans les inclusions de haute T (High-Temperature inclusions [HT], cf. *Section VI.2.2.*) contenues dans les spinelles des xénolithes d'Avachinsky ont de fortes implications sur la fusion dans le manteau sous-arc des zones de subduction. Rappelons que ces inclusions ont des compositions proches de celle d'un basalte d'arc produit en équilibre avec le manteau (cf. *Section III.2.1.*). Les données acquises dans les inclusions HT révèlent des teneurs en éléments volatils les plus incompatibles CO₂ (2003-4739 ppm), H₂O (1,45-2,06 wt.%) et Cl (12-94 ppm) qui sont généralement plus faibles que dans les autres types d'inclusions (cf. *Section VI.1.4.b.*), ce qui est moins net pour les éléments volatils moins incompatibles (F et S).

Tout d'abord, ces données fournissent une première estimation directe des concentrations des éléments volatils dans un magma primaire d'arc échantillonné « à la source » et sont comparées aux estimations de la littérature (cf. *Section VI.2.2.*). En calculant la quantité en H₂O de la source mantellique virtuelle ayant produit les liquides piégés dans les inclusions HT, on trouve ~1,5 wt.%, ce qui correspond à la quantité maximale contenue dans une harzburgite à chlorite (Hacker et al. 2003). À la vue des expériences de fusion du manteau hydraté récentes (Grove et al., 2006), l'origine des concentrations limitées en éléments volatils dans les inclusions HT est en relation directe avec les taux de fusion partielle (>15%) requis pour produire un liquide avec de fortes concentrations en MgO (>10 wt.%) dans le

cœur du manteau sous-arc, impliquant une dilution des éléments volatils fortement incompatibles dans ce dernier.

Les implications de ces données inédites nous permettent de construire un modèle de manteau sous-arc basé sur sa structure thermique et son budget en éléments volatils. Le cœur du manteau sous-arc ($>1200^{\circ}\text{C}$) est donc saturé en volatils, considérant le champ de stabilité des phases hydratées (cf. *Section VI.2.2.*), et fluxé par des fluides provenant de la déstabilisation de la chlorite dans le manteau sous-jacent près de l'interface avec la plaque plongeante.

VI.1.4.b. Implications pour les modes de recyclage des volatils dans le manteau sous-arc

Nous traitons ici des apports des mesures des éléments volatils et du $\delta^{34}\text{S}$ (données non abordées dans le manuscrit en *Section VI.2.2.*) dans les inclusions de basse T (Low-Temperature inclusions [LT] et Melt Pockets [MP], cf. *Section VI.2.2.*) dans les spinelles des xénolithes d'Avachinsky.

Les mesures effectuées par sonde ionique dans ces inclusions ont de fortes implications sur les modes de recyclage des volatils dans les zones de subduction. Rappelons que ces inclusions ont des compositions dacitiques à andésitiques (cf. *Section III.2.1.*). Nos données incluent des teneurs exceptionnelles en CO_2 (jusqu'à 2,61 wt.%), H_2O (jusqu'à 12,09 wt.%) et S (jusqu'à 0,59 wt.%) pour des magmas silicatés terrestres. Ceci révèle la contribution d'un fluide riche en H_2O et CO_3^{2-} , SO_4^{2-} dissous, issu de la déshydratation et du lessivage de la plaque plongeante, dans la source de fusion des liquides finalement piégés dans les inclusions. Ce type de fluide a notamment été identifié dans des roches haute P (Frezzotti et al., 2011). L'ensemble des données sur ces inclusions définissent également une tendance verticale dans un espace $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (cf. *Section VI.2.2.*) qui est observée notamment dans les échantillons ayant subi un dégazage lors de la décompression (Helo et al., 2011). Nous proposons que celle observée dans les inclusions mantelliennes d'Avachinsky résulte plus vraisemblablement de la séparation d'une phase fluide immiscible riche en CO_2 lors de la remontée des liquides. Cela implique que ces derniers aient été piégés lors d'un processus d'interaction liquide-roche polybarique en système ouvert. Les effets possibles de l'interaction liquide-roche et du fractionnement, que ce soit du point de vue des éléments volatils ou des éléments majeurs sont également discutés en *Section VI.2.2.* Enfin, les données en Cl et F montrent notamment que certaines inclusions LT présentent de très forts rapports F/Cl (proches de l'unité). Ces

deux éléments ayant des comportements très différents lors de la fusion (cf. *Sections VI.1.2.b. & VI.2.1.*) et F étant compatible dans l'amphibole sur le solidus hydraté des péridotites (cf. *Section VI.1.2.*), il est suggéré que l'origine de ces liquides se situe dans le champ de stabilité des péridotites à amphibole.

La première implication de ces mesures contribue au modèle de manteau sous-arc entamé en *Section VI.1.4.b.* L'origine des magmas parents piégés dans les inclusions LT et les MP est reliée, par le biais de leur composition en éléments majeurs, de leur fortes concentrations en éléments volatils les plus incompatibles et de leur hauts rapports F/Cl, à une zone du manteau sous-arc riche en éléments volatils et permettant la genèse de liquides à de faibles taux de fusion partielle (<15%). Cette zone se situe dans la base de la partie lithosphérique entourant le cœur asthénosphérique du manteau sous-arc (cf. *Section VI.2.2.*).

La deuxième implication majeure concerne les modes de recyclage des éléments volatils dans le manteau sous-arc. La présence des inclusions HT suggère une remontée diapirique de l'asthénosphère ayant permis l'intégration dans la lithosphère du protolithe des xénolithes d'Avachinsky (cf. *Section III.2.1.*). La présence de liquides siliciques riches en volatils sous la forme des inclusions LT et des MP, dont certaines ont dû être formées aux conditions d'équilibre enregistrées par les xénolithes d'Avachinsky (900-1000°C et 1,5 GPa, Ionov [2010]), révèlent que les volatils sont transportés en forte abondance depuis le manteau sous-arc profond (zone source du magma parent de ces inclusions) jusqu'à une zone sub-Moho. À la vue des relations texturales impliquant le piégeage des inclusions LT, la remontée de ces liquides par migration réactive dans la porosité du manteau sous-arc (cf. *Section VI.2.2.*) est la plus probable.

Plus généralement, les très fortes abondances en H₂O et CO₂ suggèrent que ces deux éléments sont transportés en grande quantité dans les magmas siliciques circulant dans le manteau, qui lors de leur ascension, peuvent former les inclusions fluides riches en CO₂ répandues dans les xénolithes lithosphériques (Luth, 2003).

Les mesures du $\delta^{34}\text{S}$ réalisées à WHOI par sonde ionique dans nos inclusions vitreuses révèlent de très fortes (« lourdes ») valeurs isotopiques (de $+7,0\pm 1,6\%$ à $+11,0\pm 0,9\%$ [2σ], **Figure 20**) en comparaison avec celles du manteau « normal » (centrées autour de $0\pm 2\%$, ex. Ionov et al., 1992). Plusieurs études préliminaires récentes et utilisant la même technique analytique que dans le présent travail, ont montré de très fortes variations isotopiques de S dans les inclusions magmatiques (e.g. Shimizu et al., 2010). Il apparaît notamment un fort enrichissement en isotope lourd dans les inclusions des laves de zone de subduction étudiées

(-2,5 à +17,3‰, Shimizu et al., 2010, **Figure 20**). Ces données suggèrent, selon les auteurs, la présence de soufre oxydé. L'origine de ce dernier dans les inclusions des laves d'arc serait alors attribuée au recyclage de soufre provenant de la surface terrestre par l'intermédiaire de fluides (et/ou liquides suivant les zones de subduction étudiées, Shimizu et al. [2010]) issus de la dévolatilisation de la plaque plongeante.

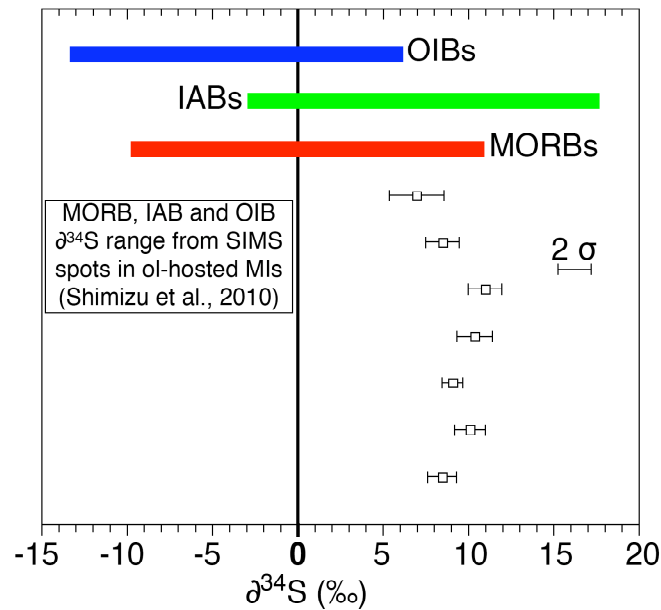


Figure 20. Compositions isotopiques du soufre ($\delta^{34}\text{S}$) mesurées par sonde ionique dans les inclusions vitreuses contenues dans les spinelles des xénolithes d'Avachinsky (Melt Pockets, cf. Sections III.2.1. & VI.2.2.), établies dans cette étude. Les données acquises sur les inclusions d'Avachinsky sont représentées par des carrés blancs tandis que les données de la littérature sur les inclusions dans des olivines de basalte de ride médio-océanique (MORB), de basalte d'île océanique (OIB) et de basalte d'arc insulaire (IAB) sont tirées de Shimizu et al. (2010).

À la lumière de ces interprétations, nos résultats préliminaires concernant le $\delta^{34}\text{S}$ des inclusions vitreuses d'Avachinsky peuvent donc fournir une pièce manquante essentielle concernant les modes de recyclage de S dans les zones de subduction. Les premières conclusions sont les suivantes. (1) À la vue des hétérogénéités dans les inclusions terrestres (**Figure 20**) et de nos données (les premières pour des inclusions vitreuses mantelliques), nous estimons que la variabilité mondiale du $\delta^{34}\text{S}$ reflète sans doute une hétérogénéité globale du manteau et non des degrés variables de dégazage, d'incorporation d'eau de mer (pour le cas des inclusions des MORB, **Figure 20**) ou encore d'assimilation de croûte océanique altérée. (2) Dans les conditions thermodynamiques de la lithosphère (ou même de

l'asthénosphère si on considère les données de Shimizu et al. [2010]), la ré-equilibration isotopique du soufre doit être très inefficace. (3) Nos données reflètent possiblement la présence de soufre fortement oxydé, transféré au travers du manteau sous-arc, et dont l'origine peut être attribuée au recyclage de matériel surfacique. (4) À la vue des fortes concentrations du soufre (jusqu'à ~0,6 wt.%) dans certaines inclusions (LT inclusions, cf. *Section VI.2.2.*), le recyclage du soufre sous forme d'ions SO_4^{2-} est possible pour le manteau sous-arc du Sud-Kamchatka au travers de fluides lessivant la plaque plongeante altérée. Ce type de fluide a par ailleurs été identifié lors d'études récentes sur des roches haute P (Frezzotti et al., 2011). Néanmoins, ces conclusions ne sont que préliminaires et restent donc à préciser et/ou confirmer car il nous manque des indices cruciaux concernant l'état physico-chimique du soufre dans les inclusions vitreuses des xénolithes d'Avachinsky.

Une inconnue réside plus particulièrement sur la spéciation exacte du soufre dans les inclusions que nous avons examinées. Certaines inclusions présentaient notamment des sulfures avant ré-homogénéisation et la question de leur représentativité après piégeage par rapport au liquide parent, et du point de vue des espèces du soufre en présence, reste posée. De récents développements analytiques émanant principalement du groupe de Pétrologie Expérimentale et de Minéralogie de l'Université de Francfort, et en particulier conduites par le Dr. Kevin Klimm, ont permis de déduire la spéciation du soufre dans les verres silicatés par microspectrométrie RAMAN (Klimm & Botcharnikov, 2010). Cette technique a plusieurs avantages déterminant pour le travail qui nous concerne, en comparaison par exemple avec le XANES (Wilke et al., 2011), en termes de mise de œuvre et même de résolution spatiale. Une collaboration a été engagée avec le groupe de recherche de l'Université de Francfort et le Dr. Kevin Klimm pour tout d'abord caractériser la spéciation du soufre dans les inclusions et ensuite mesurer les rapports Fe^{3+}/Fe_{tot} des verres des inclusions par XANES. En effet, le degré d'oxydation du fer nous permettra de déduire la fO_2 qui est un paramètre essentiel du contrôle de la spéciation du soufre (Klimm et al., 2011). Ces mesures nous feront aboutir à une modélisation précise de l'évolution physico-chimique du soufre dans le contexte du manteau sous-arc sous Avachinsky tout en affinant notre interprétation actuelle des données isotopiques.

VI.2. Résultats

VI.2.1. Comportement de F et Cl dans le manteau sous-arc

Mineral-melt partitioning of F-Cl measured in arc mantle xenoliths (Kamchatka, Russia): inferences for melting, metasomatism and recycling in subduction zones

BÉNARD, A.

ABSTRACT

Volatiles and particularly F and Cl are major element of geochemical interest due to their ubiquitous repartition into Earth's surface and deep reservoirs. However, if F and Cl, among other volatiles, are inferred to be recycled at subduction zones, their behaviour in the mantle wedge is unknown.

We present the first available Nernst partitioning coefficients for F and Cl between melt and mantle minerals measured in wedge samples, i.e. peridotite xenoliths sampled in andesites, from the Avacha volcano (Kamchatka, Russia). Our results confirm that F is more compatible in mantle silicates than Cl by a factor of ~100 and imply a key role for amphibole, where F can be strongly compatible and Cl much less incompatible than in other silicate minerals at mantle conditions.

Modelling of melt generation and ascent at subarc mantle depth with the use of the newly established partitioning coefficients, allow us to constrain the effects of mantle wedge processes on the F and Cl abundances both in the source and parental melts of arc magmas. (i) A major control on F/Cl ratio in the arc primary melts is exerted by an increasing depletion degree of the source, which lowers drastically the Cl content. (ii) Amphibole stability field in the slab and the overlying wedge suggests that arc melts generated at shallow depth (initiation of subduction) and those generated in the back-arc should be enriched in F relative to Cl. (iii) strong Cl enrichment is contributed in the source of asthenospheric subarc magmas by slab-derived fluids in a mature and 'cold' arc. (iv) Liquid line of descents of arc magmas upon decompression along a normal geotherm will decrease F/Cl in rising melts by means of fractionation, possibly controlled by amphibole and combined with assimilation of

mantle material. (v) Final stage of evolution at submoho and crustal depth will further decrease the F/Cl ratio.

INTRODUCTION

Among volatiles, halogens retain the attention of scientists due to their various complexation properties allowing them to be distributed in all Earth's geochemical reservoirs. Among halogens, F and Cl are the most abundant in the arc crust (550 ppm and 240 ppm respectively) (Pyle and Mather, 2009). The geochemical behaviours of F and Cl permit them to be efficient tracers of igneous processes from the mantle to the surface as they are both incompatible (Pyle and Mather, 2009) and they are much more soluble in basaltic and even more in silicic melts (Webster, 1997; Webster et al., 1999) than other major volatile species and are generally undegassed in glasses (Aiuppa et al., 2004).

Geochemical evidence suggests that important volatile recycling occurs at subduction zones and in the mantle wedge (e.g. Shaw et al., 2008). Literature data demonstrate that F and Cl are important elements in subduction zone systems (Metrich et al., 1999; Portnyagin et al., 2002). For instance Cl, as others heavy halogens, have higher fluid mobility than F (Bureau et al., 2000), which should lead to efficient fractionation of those two elements during slab devolatilization. Indeed, many studies of F and Cl in melt inclusions (MIs) in arc lava minerals have suggested a fate of Cl relative to F in slab metasomatic agents (e.g. Portnyagin et al., 2007) with inferred low recycled proportions for F relative to Cl (e.g. Straub and Layne, 2003). Major limitations of these models are the unknown F and Cl behaviours during mantle wedge processes above the slab (e.g. melting, metasomatism, melt-rock reaction). This is related to the lack of information on the behaviour of F and Cl in deep magmatic system as there is few experimental (e.g. Dalou et al., 2010) and no direct measurement in mantle rocks. Hence, very large uncertainties remain on the values of the Nernst partitioning coefficients ($D_X^{Mineral/Melt} = [X]_{Mineral} / [X]_{Melt}$, where X is the chemical element of interest) for F and Cl between mantle minerals and melts and modelling mantle wedge processes, in view of F and Cl, is highly difficult. To fill this lack of information, some important scientific insights must come from the studies of mantle wedge rocks sampled as xenoliths in arc lavas.

Here we present Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) measurements of F and Cl in minerals and glass in mantle wedge and lower crustal xenoliths sampled in andesites at the Avacha Volcano (Kamchatka, Russia). High-precision *in situ* measurement of F and Cl in mantle minerals and coexisting glass lead to one of the first data set of $D_{Cl}^{Mineral/Melt}$ and

$D_F^{Mineral / Melt}$ measured on natural samples available for the literature to constrain the behaviour of these elements in a mantle wedge system. We also measured F and Cl in veins cross cutting the xenoliths which result of the crystallization of migrating primary arc melts.

Thanks to the partitioning coefficients, we aim to clarify some scientific issues on F and Cl mantle behaviour in subduction zones, namely: (i) How are distributed F and Cl at equilibrium between minerals and melt in the mantle? (ii) What are the effects of hydrous mantle melting on the abundances of F and Cl in the source of mantle melts? (iii) What are the main factors in the slab and the slab component that controls the F and Cl cycling? (iv) What is the F and Cl budget of primary arc magmas and how does this evolve during melt ascent in the lithosphere? (v) What are the effects of pervasive metasomatism in the mantle in view of F and Cl?

GEOLOGICAL SETTING

The Kamchatka peninsula is made up of three subparallel volcanic chains situated respectively at 200, 320 and 400 km in the NE of the Kurile-Kamchatka trench (Tatsumi et al., 1994) where the Pacific plate (~80 Ma) is fast subducting (7 to 9 cm/year) with a dipping of 55°.

The Avacha strato-volcano (53°15' N, 158° 51' E) is located on the east coast of the southern part of the Kamchatka peninsula, near the middle of the active Eastern Volcanic Front (EVF). Avacha is one of Kamchatka's most active volcanoes; it formed in late Pleistocene and its Holocene eruptions produced ash-falls and pyroclastic flows of picritic to dacitic compositions with predominant low-K andesites (7250-3500 ¹⁴C years BP) and basaltic andesite (Braitseva et al., 1998).

Seismic data reported from underneath Avacha indicate a crustal thickness of ~37 km (Levin et al., 2002) while tomography data outline low P-wave velocity domains beneath the Moho, consistent with melt generation at high temperature (T , Gorbatov et al., 1999). Seismic tomography data reveal the presence at 70 to 130 km of the asthenospheric mantle wedge beneath eastern Kamchatka (Nizkous et al., 2006). Depth to slab's upper surface is ~120 km (Gorbatov et al., 1997) and slab's lithospheric thickness is ~70 km (Gorbatov et al., 1997; Gorbatov et al., 1999).

The xenoliths in our study (see Electronic Supplement_1 [ES_1] for a complete sample list) were sampled in recent (<7250 ¹⁴C years B.P.) andesitic volcanic ash and scoria on the western slope facing Koriaksky volcano, together with those studied by Ionov (2010).

ANALYTICS

Electron Probe Micro Analyser

Major elements and F-Cl abundances in SIMS spots of minerals and glasses were measured on thick polished sections (120 μm) by Wavelength-Dispersive (WD) Electron Probe Micro-Analysis (EPMA). They were run on a CAMECA SX100 instrument the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV, Clermont-Ferrand, France).

Major element analyses were performed at an accelerating voltage of 15 kV and a current of 15 nA for minerals and 8 nA for glasses. Electron beam was defocused to size between 5 and 20 μm for glass analysis depending on the size available. Counting times were 5-10 s for background and 10-20 s for peaks. Matrix effects were corrected using Phi (ρ) z modelling available on Peak Sight[®] software from CAMECA[™]. Standards were re-analysed after each day of work on the EPMA to estimate analytical drift that is negligible. No effect of alkali loss was observed on repeated analysis of the VG-A99 basaltic glass standard (Jarosewich et al., 1979).

F and Cl analysis were performed at an accelerating voltage of 15 kV, a current of 40 nA and a beam size of 20 μm . F and Cl measurements consisted of repeated analysis (five cycles for each spot) that were averaged to give the final value. Final counting times were of $20 \times 5 \times 3 = 300$ s for F (analysed on three different spectrometers) and $20 \times 5 = 100$ s for Cl. This protocol yielded significant decrease of the detection limits (down to 319 ppm for F and 47 ppm for Cl) relative to standard analytical setup where they range at 650-800 ppm for F and 200-250 ppm for Cl. All of the maximum errors reported for EPMA measurements of F and Cl were calculated by propagation of the 3σ analytical error on individual measurements with the mean value of the five cycles.

Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Trace elements were measured on thick polished sections by Laser-Ablation Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry (LA-ICPMS) at the LMV on an Agilent 7500 coupled with a UV (193 nm) Excimer Resonetics M-50E laser system in helium flux. Ablation was done at 1-5 Hz and $\sim 12 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ and with a beam size of 20-50 μm . Calibration was done with NIST 612 and 610 glasses and Ca internal standard. Typical standard deviations (1σ) are 0.1-1 ppm for REE, Y, Nb, Ta, Hf, U, Th; <1-5 ppm for Zr, Pb, Rb, Sc and 10-100 ppm for Ba, Sr, V, Ti.

Secondary Ion Mass Spectrometry

We used two different standardization procedures for SIMS analysis. The first one based on standardization upon volatile-bearing glasses and the other upon two F- and Cl-rich amphiboles (amph). This calibration technique aims to reduce as much as possible the matrix effects during SIMS analyses. Amphibole and glassy standard compositions used for calibration are provided in ES_1 while other details on SIMS calibration are in ES_2 and ES_3. We measured the F and Cl abundances in the amph standards by EPMA following the procedure described above (ES_1). We used mean EPMA values with errors calculated as above (ES_2) for each amph standards in the calibration curves that were forced to zero during regression (ES_3). Reference volatile element compositions of glassy standards were established with different methods described elsewhere (ES_1) while the related calibration curves were not forced to zero during regression (ES_3).

F and Cl analyses and volatile element analyses by SIMS were performed on the CAMECA IMS 1280 at the Woods Hole Oceanographic Institution on thick polished sections. Before gold-coating, the sections were dried in a vacuum oven at 110°C and 10^{-3} torr for ~12 h and were stored under vacuum at 10^{-7} torr for ~24 h. Prior to analysis, the sample was stored and further outgassed in the airlock of the instrument at $\sim 5 \times 10^{-9}$ torr before introducing it into the sample chamber at $(2-4) \times 10^{-9}$ torr. The principal analytical procedure follows the procedure described by Shimizu et al. (2009). We used a Cs⁺ primary ion beam with a current of ~1.5 nA and a diameter of 15 μm , which was rastered over an area of 30 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$. An electron beam was employed to compensate for positive charging of the sample surface. The field aperture was set to analyze the centre of 15 $\mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ area of a larger 30 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ sputter-cleaned area. The instrument was operated with the contrast aperture at 400 μm , the energy slit at 50 eV, the entrance slit at 80.9 μm and the exit slit at 176.8 μm . Data were acquired over ten cycles and one measurement lasted ~5 min (F and Cl measurement) to ~12 min (volatiles in glass measurements) per spot. Magnet positions were calibrated for every spot and mass resolving power was set to 5500, allowing the discrimination of interferences (³⁴S¹H over ³⁵Cl, ¹⁷O over ¹⁶O¹H and ²⁹Si¹H over ³⁰Si) when analyzing volatiles in glasses. Counting times of 10 s for ¹⁶O¹H and ³⁰Si (reference mass) and 5 s for ¹⁹F and ³⁵Cl were used. All of the maximum errors reported for SIMS measurements were calculated by propagation of the 3 σ analytical error on the SIMS signal ratios for ten cycle analyses with the maximum error on the regression fit of the calibration curves.

EPMA check of F and Cl abundances on SIMS spots reveal a very good agreement between the two analytical techniques despite very low abundances in some samples and pertaining to the respective measurement uncertainties (ES_4).

RESULTS AND DISCUSSION

Petrographic features of the samples

Two microscans of xenolith thick sections (one on a harzburgite and the other on an amphibolite) are given in Fig. 1 and Back Scattered Electron (BSE) images showing details are given in Fig. 2.

We examined (1) peridotite xenoliths (spinel harzburgite) that strongly resemble those of the collection studied by Ionov (2010) (Fig. 1a) and (2) composite amphibole-rich xenoliths containing abundant, subangular to rounded, crushed fragments of spinel harzburgite (Fig. 1b), both sampled at Avacha.

F- and Cl-rich minerals and glass in the peridotite xenoliths are located in the host peridotite in (i) pockets characterized by the absence of glass (Fig. 2a), and (ii) melt pocket characterized by the presence of glass (Fig. 2b) and in glass-free, cross cutting veins including (iii) websteritic veins (Figs 1a and 2c), and (iv) pyroxenitic veins (Figs 1a, 2d and e).

Pockets in the host peridotite contain more or less anhedral opx, subhedral cpx and amph (Fig. 2a). The latter minerals are generally fine-grained (<100 μm) and overgrow coarse spinel (Fig. 2a). Some pockets may be located in the vicinity of cross-cutting veins.

Melt pocket in the host peridotite is made up of subhedral to rounded opx and cpx grains present in similar abundances and scarcer anhedral amph (Fig. 2b). All minerals have an average size at ~ 50 μm and are coexisting with small patches (10-40 μm) of interstitial dark grey glass (Fig. 2b).

Websteritic veins have the same minerals, present in similar abundances as in melt pocket, but having distinctive anhedral and shredded shape and forming generally larger grains, especially for cpx (100-200 μm , Fig. 2c).

Pyroxenitic veins are subdivided into two types: Type A veins have subregular margins and are filled with sulfides (Fig. 2d) while Type B have irregular margins and do not contain sulfides (Fig. 2e). Type A veins largely (>95 %) contain subhedral and zoned opx (up to 500 μm) with abundant sulfide inclusions (5-10 μm) and small areas where coexist anhedral cpx (~ 50 μm) and amph (up to 200 μm) surrounded by vugs (Fig. 2d). Type B veins have the

same basic mineralogy without sulfides and have generally more abundant and larger (up to 300 μm) cpx and amph (Fig. 2e).

Amphibolite xenoliths are made up of euhedral and zoned, coarse (up to 1 mm) amph crystals coexisting with thin (generally <100 μm) glass films or patches that are filled with abundant bubbles (Fig. 2f). The amph plus glass assemblage is coating subangular to rounded fragments of spinel harzburgite (Fig. 1b).

Major element abundances and pressure estimates in the samples

Representative major element composition of minerals and glasses from the Avacha xenoliths studied here are given in Table 1. Complete data set is presented in ES_1. Supplementary diagrams showing major element relationships in minerals and glasses are given in ES_5 and 6.

Major element abundances in minerals from the host rock (e.g. Av2, Table 1, ES_1 and 5) are consistent with previous reports on Avacha host xenoliths (e.g. Ionov, 2010).

All the minerals in the melt pocket and the veins have high Mg# (>0.91), low Al, Ti and alkalis (Table 1, ES_1, 5 and 6). These features suggest that the melt pocket and vein parental melts were depleted and produced by high-degree melting of more or less refractory mantle sources. In the light of the peculiar, opx-rich mineralogy of Type A veins, these latter certainly originated from the highest degree of partial melting or of the most refractory mantle source. On the other hand, websteritic veins have the most magnesian (Mg#=0.91-0.95) and Al-poor minerals (Table 1, ES_1, 5 and 6) that indicate that they crystallized from the most primitive melt in this study. The high Si, Al and Na content of the glass in the melt pocket (respectively up to 62, 21 and 5 wt.%, Table 1 and ES_1) suggests that this melt is residual and formed after fractionation of opx, cpx and amph from a parental melt. According to the pressure (P) of equilibration of the host xenoliths reported by Ionov (2010), the melt pocket and the veins formed at least at 1.5 GPa, hence in the shallow mantle wedge lithosphere.

Major element in the amphibole crystals from amphibolites suggest that they crystallized from a much evolved magma than the melt pocket and veins cutting the mantle xenoliths, as they have much lower Mg# (0.75-0.77), higher Al (~13 wt.%) and Ti (~1.5 wt.%), (Table 1, ES_1 and 5). The lower Mg# is also remarkable for the glass in amphibolites (0.43-0.48 relative to 0.49-0.61 for glass in the melt pocket). P and T estimates according to arc amphibole composition parameterization (Ridolfi et al., 2009), suggests that the amphibolites were formed in the lower crust (400-500 MPa) and at high T (950-1000°C) (ES_5).

An important insight from the P estimates for both sample types above is that the glass is

undegassed in terms of F and Cl. This inference is of particular interest for the most volatile Cl that has still high solubility in Al-rich and relatively low-H₂O melt at much lower pressure than that of our samples (<2000 bars, Webster, 1997; Webster et al., 1999).

F-Cl abundances

Representative F and Cl abundances in glass and minerals (both measured by EPMA and SIMS) are presented in Table 1. The overall F and Cl data set is shown in ES_1 and illustrated in Fig. 3 and ES_7.

Host rocks and melt pocket

Sample Av2 is considered as a typical host peridotite sample as it is petrographically homogeneous, i.e. contains not veins and no melt pocket (Ionov, 2010) that could affect its F and Cl budget. The olivine (ol) and pyroxene (px) crystals in Avacha host peridotite have constant composition from one sample to another and contain respectively 50-55 ppm F at ~12 ppm Cl and 20-60 ppm F at 6-15 ppm Cl. When plotted together in a Cl-F space, host rock pyroxenes and amph generally define a linear relationship for a given sample (e.g. Av2, Fig. 3a). The slope of this linear relationship is variable from one sample to another (Fig. 3a and b), in relation with the amph composition that can range from high F at moderate Cl in some samples (680-800 ppm F and 50-90 ppm Cl in Av2, Fig. 3a) to much lower F at higher Cl in others (150-400 ppm with up to 215 ppm Cl in Av8 and Av9, Fig. 3b).

Glass in melt pocket have high Cl (1390-3325 ppm) at low F (63-300 ppm). Olivine and pyroxenes in melt pocket have similar F and Cl abundances relative to that in the host peridotite. Amphiboles in melt pocket lay in the range of the low F and high Cl host peridotite amph with 285-300 ppm F and 47-80 ppm Cl (see Table 1 and ES_1).

Veins and related pockets

Amphiboles in websteritic and pyroxenitic veins have very distinct F-Cl relationships relative to that in the host peridotites. If websteritic vein amph are both enriched in F (1327-2153 ppm) and Cl (27-317 ppm), there is a remarkable decoupling between strong F (4968-6195 ppm) and only moderate Cl (54-254 ppm) enrichment for Type A pyroxenitic vein amph relative to the host peridotite ones (Fig. 3c). Amphibole in Type B pyroxenitic vein have much lower F than in Type A (350-370 ppm) with generally higher Cl (66-501 ppm, Fig. 3d). The overall F-Cl relationships in vein amph are more or less mirrored by that in the vein pyroxenes, pertaining to the larger analytical uncertainties (ES_1 and 7).

Amphiboles in pockets placed in the vicinity (*related to*, Fig. 3d) of cross-cutting pyroxenitic veins in the host peridotites have similar to lower F with comparable Cl relative to amph in the neighbouring vein, but do not show any linear relationship in F-Cl space (Fig. 3d). For instance, amph in host peridotite pockets related to Type A pyroxenitic veins can have distinctive high F (up to 4010 ppm) at moderate Cl (104 ppm, Fig. 3d and ES_1).

Amphibolite xenoliths

Glass in amphibolite xenoliths have similar F (173-235 ppm) at much lower Cl (509-881 ppm) comparative to the glass in the melt pocket (Table 1 and ES_1). Large euhedral amphibole crystals coexisting with the glass in the amphibolite samples have the lowest F and Cl abundances, respectively 37-44 ppm and 13-20 ppm, identified in the amph from this work (Table 1 and ES_1).

F and Cl partitioning coefficients

Equilibrium evidence

There is good linear relationships, in both melt pocket and amphibolites, between Mg# of minerals and Mg# of glass SIMS spots (Fig. 4a and ES_6), and even between Mg# of minerals SIMS spots in the melt pocket (ES_6). This suggests equilibrium driven Fe-Mg exchange between all minerals and glass.

Pertaining to trace elements, we used the experimentally determined Rare Earth Elements (REE) partitioning coefficients of Klein et al. (1997) to test amph-melt equilibrium in the amphibolite samples. Under mantle conditions, the predominant control on $D_{REE}^{Amph/Melt}$ is the melt polymerization degree as outlined by Tiepolo et al. (2007), hence only slight variation should be observed in the $D_{REE}^{Amph/Melt}$ values between melt pocket and amphibolites. On a logarithmic scale, our partition coefficients follow the hyperbola dependence on ionic radii predicted by Onuma et al. (1968), while their value are in agreement with experimental data at 1 GPa and 800-850°C in the amphibolites (Klein et al., 1997) (Fig. 4b). To sum, both major and trace element equilibration seem to be achieved in the melt pocket and the amphibolites.

Partitioning coefficients values

Complete partitioning coefficient data set for F and Cl is given in ES_1. Also provided in ES_1 are the partitioning coefficients for H₂O when measured; yet they are not discussed

here. Maximum errors given with the partitioning coefficient values are calculated from propagation of analytical uncertainties associated with F and Cl concentrations.

Our results on the melt pocket from sample Av6 confirm that F is less incompatible than Cl in all silicate minerals by a factor of ~ 100 . $D_F^{Ol/Melt}$ is similar to slightly higher than $D_F^{Px/Melt}$ (0.72-0.77 in olivine relative to 0.62-0.74 in pyroxenes, ES_1). On the other hand, the partitioning coefficients for Cl in the same minerals are almost undistinguished and lay all between 0.002 and 0.008 (ES_1). A major outcome of our results are the measured partitioning coefficients between amph and glass in the melt pocket, which show that F is strongly compatible in amph ($D_F^{Amph/Melt}$ laying between 4.3 and 4.8, ES_1), while Cl is still incompatible ($D_{Cl}^{Amph/Melt}$ laying between 0.02 and 0.04, ES_1) but much less than in olivine and pyroxenes.

Partitioning coefficients between amph and glass measured in the amphibolites give a much larger range for $D_F^{Amph/Melt}$ (0.1-1.7, ES_1), as well as for $D_{Cl}^{Amph/Melt}$ (0.02-0.1, ES_1) relative to the melt pocket. This may be related to the amph crystals zoning in the amphibolites but the relative incompatibility relationships between F and Cl in amph crystals inferred from the melt pocket, are still observed.

Factors controlling F and Cl partitioning coefficients

We tried several approaches to investigate the factors controlling the values of the partitioning coefficients of F into amphibole. The results show that, at first sight, none of the major element discrepancies between the two glasses investigated can explain that of $D_F^{Amph/Melt}$ between the melt pocket and in the amphibolites. If the water content is different by a factor of ~ 6 between the two glass types, still the H₂O contents in all the amphiboles are similar and could not account for F⁻ relative enrichment by substitution with OH⁻.

We also note that *P* differences between the inferred depth of formation of the melt pocket (Ionov, 2010) and that of the amphibolites (ES_5) may partly control the measured $D_F^{Amph/Melt}$ values.

Comparison with literature data on $D^{Mineral/Melt}$ for F and Cl

Literature data generally yield bulk $D_F^{Rock/Melt} \sim 0.02$ and $D_{Cl}^{Rock/Melt} \sim 0.0002$ to model partial melting of peridotite (Pyle and Mather, 2009), mainly based on observed F and/or Cl to trace element constant ratios in Mid Ocean Ridge Basalts (MORB). An estimate of the $D_F^{Rock/Melt} / D_{Cl}^{Rock/Melt}$ ratio ~ 100 is in good agreement with all identical ratios for individual

minerals based on our measurements in the melt pocket (ES_1). On the other hand, the same ratio in amphiboles may be up to ~200.

One of the few published work providing $D^{Mineral/Melt}$ for F and Cl in the mantle wedge consisted of hydrous melting experiments of peridotite performed by Hauri et al. (2006a). These authors found systematically lower $D_F^{Ol/Melt}$ and $D_F^{Px/Melt}$ than us (by a factor ranging from ~12 up to 200, depending on the mineral investigated). This is mirrored by the composition of the glass produced during experiments of Hauri et al. (2006a), which is generally higher in F than in Cl. We note that this type of composition imply drastic shift of magma F and Cl content during evolution before eruption as it hasn't been yet identified in natural erupted melts (see Pyle and Mather, 2009 and refs therein). Importantly, Hauri et al. (2006a) found that F is compatible in both amphibole (generally to a lower extent than suggested by our results) and mica on the hydrated peridotite solidus, while their $D_{Cl}^{Amph/Melt}$ are in the order of our measured values.

Our results, compared to the most recent hydrous melting experiments by Dalou et al. (2010), suggest that F is more incompatible than expected by these authors in mantle silicates (olivine, pyroxenes) by a factor of 4 to ~6 at 0.2-0.3 wt.% H₂O in the coexisting melt. Conversely, Cl is more compatible in opx (by a factor of 2 to 4) in our results than in experiments by Dalou et al. (2010), but less in cpx (by a factor 2 to 4). From the olivine and pyroxenes perspective, we note that the Dalou et al. (2010) $D^{Mineral/Melt}$ set for F and Cl is in strong disagreement with previous estimates based on natural erupted samples (see Pyle and Mather, 2009 and refs therein). Dalou et al. (2010) also showed that increasing H₂O decreases the compatibility of F in anhydrous mantle silicates while it increases the compatibility of Cl (Dalou et al., 2010). This result is impossible to test with our data set.

Importantly, Dalou et al. (2010) suggested that F is incompatible in amphibole while it may be strongly compatible according to our results and that of Hauri et al. (2006a). On the other hand, our results both in the melt pocket and the amphibolites support much more incompatible Cl in amphibole (by a factor of up to 10) than established by Dalou et al. (2010). Finally, H₂O content should also increase the compatibility of F and Cl in amphibole according to results from Dalou et al. (2010) and we observe the opposite tendency. However, in view of F and Cl behaviour in amph, let us stress that the H₂O content are strongly different in the melts from Dalou et al. (2010) experiments than in our samples, while the effects of P in our samples may be significant.

To sum up our results are in agreement with data obtained on natural erupted lava and

hydrous melting experiments from Hauri et al. (2006a) concerning F compatibility in amphibole. On the other hand, our results are in agreement with most inferences reported by Dalou et al. (2010) at similar H₂O content and on partitioning coefficients for anhydrous minerals.

Modelling of F-Cl abundances and F/Cl ratios in the mantle wedge

Modelling purpose and procedure

We used the *adiabat_1ph* program (Smith and Asimow, 2005) with the *pMELTS* thermodynamic algorithm (Ghiorso et al., 2002) to perform crystallization, fractionation (possibly combined with assimilation) upon ascent and mantle melting models. In all the modelling procedures described below, we used the partition coefficients for F and Cl measured in the melt pocket, while spinel role was neglected.

The crystallization models, which results are presented in Fig. 5, aim to address two issues in regard of the F and Cl behaviour in the mantle wedge. The first goal is to establish the composition of the initial melts that produced the melt pockets and the veins and the second, is to explore the melt evolution trends (liquid lines of descent) in various physical conditions suitable for the mantle wedge. The melting models, which results are presented in Fig. 6a, aim to identify the sources of the calculated parental melts for the pocket and the veins and to specify which process between source depletion and source metasomatism exerts the major control on the primary arc melts F and Cl chemistry beneath South Kamchatka.

First we performed (batch) Equilibrium Crystallization (EC, Fig. 5) at isobaric mantle wedge conditions (1.5 GPa) to model the melt pocket crystallization in a closed system. The initial melt used is Mg-rich (16 wt.% MgO, ES_1) and hydrous (5 wt.% H₂O) to produce an opx- and cpx-rich assemblage with late-stage crystallization of amph. The initial F and Cl concentrations in the melt (63 ppm F and 402 ppm Cl) were calculated from averaged F and Cl abundances measured in mineral and phase proportions estimated by image processing, both in the melt pocket. We started from a superliquidus state at 1350°C and decreased temperature down to 850°C, which is similar to the conditions of the host xenoliths equilibration (Ionov, 2010). Using the same melt, we also performed perfect Fractional Crystallization (FC, Fig. 5) at isobaric conditions and along a *P-T* path (*P-T* FC, Fig. 5), corresponding to a normal geotherm from recent thermodynamic modelling relevant to South Kamchatka mantle wedge (Manea et al., 2005).

Second, we applied the same isobaric and *P-T* path for EC and FC procedures of the same

melt as above but containing different F and Cl abundances (respectively 350 and 700 ppm) to produce the mineral assemblage and F-Cl abundances in websteritic veins. Complementary calculations were done along the *P-T* path FC to see the effects of assimilation of olivine (containing as much F and Cl as host olivine, Table 1 and ES_1) in variable proportions (5 and 10% in mass, *P-T* AFC, Fig. 5).

Third, we used a hydrous melt type with a drastically different major element composition (close to that of primitive opx) and 888-1051 ppm of F and 47-56 ppm of Cl to produce the assemblage (~85 % opx, ~4.5 % cpx and ~0.5 % amph) and F and Cl abundances of the Type A pyroxenitic veins. We used a range of F and Cl abundances in the case of the Type A pyroxenitic veins in relation with that of the initial melt major element composition (e.g. 22-26 wt.% MgO). The same isobaric and *P-T* path for EC and FC procedures as above were applied to this melt.

Fourth, we performed isobaric (1.5 and 2 GPa), hydrous (1-1.5 wt.% H₂O) equilibrium (batch) melting of a lherzolitic source (KLB-1) with variable F and Cl abundances and at variable melting *T* (Fig. 6a). Av2 can be considered as a good estimation of a typical residual Avacha peridotite formed from by high-*T* melting in the asthenosphere (Ionov, 2010; Soustelle et al., 2010), as it contains no vein and no melt pocket (Ionov, 2010). Its bulk F-Cl composition as well as F/Cl ratio is calculated using modal estimates from Ionov (2010) and our F and Cl measurements in individual measurements (amphibole included). We then applied the same melting conditions as for KLB-1 to the calculated bulk Av2 harzburgite (i.e. its two F/Cl end-members based on modal [Ionov, 2010] and analytical uncertainties, Fig. 6a), as well as to the modelled residue of KLB-1 hydrous melting at 1350°C (Fig. 6a). Finally, the residue of Av2 hydrous melting generated at 1250°C was further melted under the same conditions (Fig. 6a). Differences between 1.5 and 2 GPa melting models are generally negligible, in view of major elements, phase stability and F and Cl abundances (Fig. 6a). We chose to present only melting results with 1.5 wt.% H₂O, corresponding to the highest amount available in a chlorite-bearing peridotite (Hacker et al., 2001). Chlorite is indeed the most probable hydrated phase susceptible to be the source of H₂O in Avacha peridotite, according to mineral physics calculation and thermal models of South Kamchatka subduction zone (Manea et al., 2005). It also implies, that during melting models, we neglected the possible ingress of a free fluid phase to check if the melting process in itself could create the variations of F and Cl abundances, observed in the mantle melts (i.e. veins, Fig. 3c and ES_7).

Crystallization modelling results and inferences for South Kamchatka arc magmas

The batch isobaric EC modelling of melt pockets correctly reproduces the major element composition, F-Cl abundances and F/Cl ratios in each phase, as well as in the residual liquid measured in the pocket (Fig. 5). The residual liquid is produced at 910-970°C (in equilibrium with an opx-cpx-amph assemblage) in our modelling, which is close to the equilibration T of host peridotites (Ionov, 2010). This first means that the crystallization of the melt pockets occurred in a closed system. Furthermore, this is successful test for our measured $D^{Mineral/Melt}$ for F and Cl in the melt pocket, which in turn must be almost constant on the range of melt composition occurring during melt pocket crystallization modelling (ex. large variations of MgO content, Fig. 5).

Isobaric EC modelling of websteritic veins correctly reproduces mineral abundances and composition, which implies an initial melt with three times higher F/Cl ratio than that of the melt pockets (Fig. 5). Furthermore, the modelling of websteritic vein crystallization suggests that the initial melt used is a reliable precursor, in terms of F-Cl abundances and F/Cl ratio, for south Kamchatka primary arc melts identified by Portnyagin et al. (2007) in olivine-hosted MIs. Indeed, most of the inclusions analyzed by Portnyagin et al. (2007) lie on the liquid lines of descent of the websteritic veins (for isobaric EC models as well as FC models in isobaric conditions or along a normal geotherm [P - T path], Fig. 5). On the other hand, AFC modelling of the websteritic vein initial liquid along a P - T path suggests a large dependence of F-Cl abundances and F/Cl to the amount of olivine assimilated in ascending arc magmas. This is related to the low F and Cl abundances in the mantle wedge olivine (ES_1) that have a diluting effect in the ascending melts when assimilated, but more importantly to the earlier fractionation of amph due to Si lowering in the reacted melt at decreasing P during AFC process (Fig. 5). As an example Ksudach volcano primary melt analyzed by Portnyagin et al. (2007) lay approximately along the P - T AFC model for websteritic veins Alternatively, the specific erupted lavas from this volcano may be produced by a mantle source with lower F/Cl than other South Kamchatka volcanoes examined by Portnyagin et al. (2007).

Finally, isobaric EC modelling of Type A pyroxenitic veins correctly reproduces mineral abundances and amphibole F and Cl compositions, which implies an initial melt with 101-144 times higher F/Cl ratio than that of the melt pockets (Fig. 5).

We note two limitations in our crystallization models. First in the case of Type A pyroxenitic veins modelling where F and Cl budgets in px are always over-estimated. This may first indicate that our measured $D^{Mineral/Melt}$ for F and Cl are somehow inappropriate for this type of melt composition. Alternatively, the strong zoning of Type 1A veins (Fig. 2d)

suggests that the vein crystallized very fast so that kinetic disequilibrium possibly occurred, a process that can not be modelled using pMELTS thermodynamic algorithm (Ghiorso et al., 2002). We then infer that the F/Cl ratio (up to 22.5) in the modelled parental melt of Type A pyroxenitic veins is certainly an upper limit. Second, olivine always fractionates as a high T liquidus phase, at the early stages of our models. The presence of olivine in melt pockets (Fig. 2b) and pyroxenitic veins (Types A and B, Fig. 2c) is attested from microscopic observations of all the xenoliths in our collection, while no olivine was observed in the websteritic veins. In any cases, as there is only minor differences between $D^{Ol/Melt}$ and $D^{Px/Melt}$ for F and Cl (ES_1), the appearance of olivine is not critical in terms of F/Cl ratio, which is the initial purpose of the modelling.

The striking feature in all the crystallization models in Fig. 5 consists in the major role played by amphibole, as it strongly fractionates F relative to Cl in almost all liquid lines of descent (Fig. 5). As a consequence, it may be very difficult to assess F-Cl recycling in slab agent from MIs in arc lava minerals, if amph fractionation in liquid lines of descent or amph breakdown in the mantle wedge source occurs.

Melting modelling results and inferences for South Kamchatka arc magmas

The melt pocket initial liquid can be produced at 1300-1350°C from hydrous (1.5 wt.% H₂O) partial melting of a lherzolithic source (KLB-1) at 1.5 to 2 GPa with an initial F/Cl~0.3 and 37 ppm F and 100 ppm Cl (Fig. 6a). Calculated bulk abundances in Av2 give 37-59 ppm F and 9-14 ppm Cl, which must account for the F-Cl budget of high-*T* melting residue formed in the asthenosphere (Ionov, 2010; Soustelle et al., 2010). We therefore note that the initial melting source of the melt pocket have very high Cl content. The melting residue of KLB-1 melting at 1300-1350°C give a spinel harzburgitic residue that have distinctively higher F/Cl than Av2 with 30 ppm F and ~2 ppm Cl, implying that almost all Cl is removed from a Cl-enriched lherzolithic source during hydrous melting in the asthenospheric mantle wedge.

Melting of Av2 (harzburgitic melting residue) under the same conditions as KLB-1 give the initial melt composition of the websteritic veins but, without any surprise, at lower melting *T* (1250°C). However, this is only possible if using the Av2 bulk rock estimation that have the lowest F/Cl (Fig. 6a). In other words, the websteritic vein parental melt can only be generated from an harzburgitic melting residue produced after lherzolite hydrous melting, if a supply of Cl is added to the system to lower the F/Cl ratio. Av2 hydrous melting at 1250°C produces a spinel dunitic residue with ~4 % opx with very high F/Cl (Fig. 6a) and 34-54 ppm

F and 0.3-0.5 ppm Cl. As a consequence, and in agreement with the crystallization model and data from Portnyagin et al. (2007), H₂O and F-Cl abundances used in our melting modelling for websteritic vein parental melt may be adequate for that of South Kamchatka mantle wedge. However, Portnyagin et al. (2007) estimated much lower 0.35 and 0.4 wt.% H₂O in the sources of South Kamchatka volcanoes near Avacha.

Finally, very high MgO such the one inferred for the parental melt of Type 1A melt can be produced by partial melting at ~1300°C of the dunitic residue produced by Av2 hydrous melting at 1250°C (Fig. 6a). However, this lead to 40-42 wt.% SiO₂ in the produced melt, which is too low to produce igneous opx-rich lithologies at mantle depth such as Type 1A pyroxenites. The only possible parental liquid having sufficient SiO₂ (~52 wt.%) and MgO (~26 wt.%) to produce Type 1A pyroxenites is generated by hydrous melting of Av2 at high-*T* (1400°C), which is in agreement with harzburgite melting experiments (Falloon & Danyushevsky, 2000). In consequence, the very high F in amphiboles from Type 1A pyroxenite, is unlikely to reflect a high-F mantle source unless this one is a harzburgite dramatically enriched in F relative to Cl (up to 64 times Av2 harzburgite at similar Cl content). This situation is unlikely even if the source is rich in amphibole, when regarding the compatibility of F in this mineral at mantle depth (ES_1 and Hauri et al. [2006a]). Taking into account the discrepancies between measured F-Cl in px from Type 1A pyroxenites and the much lower abundances of these elements in equilibrium crystallization modelling, we think that ‘too high’ F in the amphiboles from these veins further suggest that they were formed in chemical disequilibrium with the px. Alternatively, Type 1A pyroxenitic veins may have been formed a mantle source similar to that of websteritic veins but at higher *T* (1400°C, Fig. 6a). High crystallization rates for Type 1A pyroxenites, inferred from chemical zoning, may have modified the preferential incorporation of F in px vacancies relative to Cl and hence, increase the F/Cl ratio of the residual liquid from which amphibole crystallized.

F and Cl abundances, fractionation and recycling in the subarc mantle

The role of partial melting

Partial hydrous melting in the mantle wedge must produce residual mantle with higher F/Cl than the initial source. This is supported by our measured partition coefficients (ES_1) and related batch crystallization modelling (Fig. 6a) on one side, and by the measurements of websteritic vein minerals with higher F/Cl ratios deriving from increasingly depleted source on the other side. It means that the flowing asthenospheric core of the mantle wedge virtually

acquires progressively higher F/Cl ratio as melt is extracted (Fig. 6b).

The almost constant $D_F^{Mineral/Melt} / D_{Cl}^{Mineral/Melt}$ ratio from one mantle mineral to another (ES_1) suggest no significant F/Cl ratio variation between melts originating from lherzolithic, harzburgitic or even pyroxenitic sources and generated during similar melting regime. The sole lithologies that are susceptible to produce melts with higher F/Cl ratios relative to normal mantle are amphibole-rich rocks, which is supported by our partitioning data (ES_1) and hydrous melting experiments (Hauri et al., 2006a). This suggest that arc melts generated from amphibole-bearing lithospheric mantle wedge (shallow mantle source at the initiation of subduction, Fig. 6b) must be enriched in F and maybe have F/Cl ratios close to unity.

The melting degree is susceptible to control the F/Cl ratio of the generated melts to a large extent (similarly to other incompatible elements in silicates), as suggested by the melting trends in our modelling (Fig. 6a). Increasing melting degree is inferred to decrease the F/Cl ratio in the melts produced.

The role of the slab component

Recent across-arc and along-arc studies in the Kamchatka arc (Churikova et al., 2007; Portnyagin et al., 2007) shown that F/Cl ratio tend to increase with slab-depth. This kind of chemical trend has also been observed in the Izu arc (Straub and Layne, 2003). It has been ascribed to the nature of the fluid being denser and silicate-rich at higher depth and promoting the mobilization of F, relative to front arc H₂O-rich fluids that concentrate Cl relative to F (Churikova et al., 2007). Furthermore, F has been inferred to almost return entirely to the deep mantle during subduction processes (Straub & Layne, 2003). On the other hand, geochemical data (major, trace elements and radiogenic isotopes) on lavas suggest a metasomatism dominated by H₂O-rich fluids at the front arc (sub-arc) and by hydrous melts at the back-arc (Duggen et al., 2007).

Literature data show the strong affinity of Cl for H₂O-rich fluids in general (Keppler, 1996; Philippot et al., 1998) and especially relative to F, while higher pressure fluids may dissolve significantly more silica and hence F from silicate minerals (Stalder et al., 2001). Our analytical results show that Cl is even more incompatible than F when silicate minerals are equilibrated with variable melt compositions, being highly magnesian to andesitic and even dacitic (melt pockets case). Another constraint arises from the high $D_F^{Amph/Melt}$ value measured in the melt pocket, showing that F is highly compatible in amph when equilibrated with andesitic to dacitic melt at mantle pressure. Thermal models suggest that amphibole

breakdown in the eclogitic Pacific slab underneath South Kamchatka will occur at 2.5-3 GPa and 700-750°C (Manea et al., 2005).

Taking all the above inferences together, one can expect that, according to what has been found by previous workers (Churikova et al., 2007; Portnyagin et al., 2007), silica-poor and H₂O-rich arc front fluids budget will be strongly dominated by Cl, due for instance to serpentine dehydration, Sharp & Barnes, 2004), until the amphibole breakdown, which will release F-rich agent. In this model, amphibole may be the major host for F in the slab, down to back-arc depth, as a combination of the F compatibility in this mineral when equilibrated with silicic melt and the low solubility of F in aqueous fluids. According to literature data (Churikova et al., 2007; Portnyagin et al., 2007) and our melting modelling (Fig. 6a), the Cl-rich hydrous agent (low F/Cl) is dominant underneath Avacha, and even essential to explain both the features of the mantle source of the parental melt of the melt pockets and the websteritic veins (Fig. 6a). Hence, amphibole breakdown effect is unseen in our data, contrasting to what has been observed in the back-arc lavas (higher F/Cl, Portnyagin et al., 2007). However, if F can be transported to the back-arc asthenosphere, it is unlikely to be transported deeper due to the key role of the amphibole, contrary to what was proposed previously (Straub and Layne, 2003). We finally note that our very low $D_{Cl}^{Mineral/Melt}$ support the fact that a part of the budget of this element in the slab is preserved from devolatilization and/or partial melting, which agree well with higher Cl in back-arc than in front-arc lavas (Portnyagin et al., 2007).

However, a major limitation of this subduction zone model from the arc lavas-related MIs point of view, is that it may be very difficult to discriminate the respective controls of variable F/Cl ratios in melting residues (Fig. 6a) and in slab-derived metasomatic agent.

The role of melt fractionation and reaction during ascent in the arc lithosphere

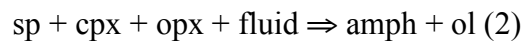
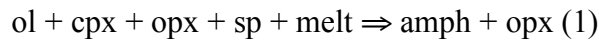
The arc-melts modifications above the melting zone represents, from the arc lavas-related MIs point of view, another limitation to the efficiency of F and Cl as tracers of subduction zone processes. Most inferences brought by our study on this issue come from the crystallization models (Fig. 5). The F-Cl budget of ascending melts in the lithosphere will be mainly controlled by the eventual amphibole fractionation while px formation at mantle depth won't change significantly their F/Cl ratio (only slight decrease expected, Fig. 5). Amphibole fractionation will decrease significantly the F/Cl ratio both in the mantle (Fig. 6a) and in the crust, but to a lesser extent in this latter case, by formation of deep amphibole-rich cumulates

(Fig. 6a). The crustal evolution model of F and Cl is attested by our $D_F^{Amph/Melt}$ and $D_{Cl}^{Amph/Melt}$ measurements in our amphibolite samples (ES_1) but do not take into account the effects of low- P degassing (Aiuppa et al., 2004).

The role of pervasive metasomatism in the arc lithosphere

Metasomatism and possible re-equilibration of the percolating fluids and melts with surrounding peridotite matrices upon ascent are likely to change the F and Cl budget of the lithospheric sub-arc mantle above the asthenospheric melting zone.

When taking into account the mineralogy of the pockets (Fig. 2a) they may be produced by either simplified reactions (1) or (2) according to experimental studies (Sen and Dunn, 1994) and depending on the nature of the percolating metasomatic agent (Si-rich or not).



A general trend during melt- or vein-related pervasive metasomatism in surrounding mantle rocks is a sharp decrease of F abundances from the vein to the surrounding pockets at constant Cl (Fig. 4c). The decrease of F content may be related to the nature of the pervasive metasomatic agent that could be fluid-rich and silicate poor and hence unlikely to transport F on the contrary to Cl (Keppler, 1996).

No significant variation of mineral abundances is identified in all metasomatic pockets and homogeneous P - T equilibration conditions were reported for all the xenoliths suite (Ionov, 2010). As a consequence, the bulk $D_F^{Rock/Fluid}$ and $D_{Cl}^{Rock/Fluid}$ won't certainly change from one sample to another, leading presumably to the preferential incorporation of F in mantle minerals relative to Cl during reactions (1) and (2). In consequence, the linear relationships between F and Cl with variable slope from one sample to another (Fig. 3c) preferentially reflects variable initial chemistries (initial F/Cl ratio) of the percolating agents.

In any case, pervasive metasomatism in the shallow mantle wedge lithosphere should modify profoundly the F-Cl budget of arc xenoliths (Fig. 6a).

CONCLUSIONS

We provide the first $D_F^{Mineral/Melt}$ and $D_{Cl}^{Mineral/Melt}$ data set, measured by SIMS in glass and minerals in subarc mantle wedge xenoliths, which can be applied to melting and crystallization modelling in subduction zones.

Results show that Cl is ~100 times more incompatible than F in mantle silicates, which is in agreement with previous inferences from melt inclusions (MIs) in Mid-Ocean Ridge Basalt (MORB) and other erupted lavas. Little difference between partitioning coefficients from one mineral to another suggest no variation of F/Cl ratios in melts derived from lherzolite, harzburgite and all kind of pyroxenites, at a similar melting regime. Our results also show that F can be strongly compatible in amphibole at mantle depth, while Cl is much more compatible in this mineral than in other mantle silicates. This is in agreement with part of the literature data on hydrous melting experiments. Melts deriving from amphibole-bearing mantle source (shallow mantle wedge at the front-arc) must be enriched in F relative to Cl.

Thermodynamic models using the new partitioning coefficients from this study suggest that (i) hydrous melting produces residues with higher F/Cl than initial sources, (ii) slab component budget is dominated by Cl in the subarc mantle, while it is dominated by F in the back-arc, probably due to amphibole breakdown in the slab and higher affinity of F for silica-rich fluids or melts (back-arc) than in hydrous fluids (front-arc), (iii) F-Cl budget of the liquid lines of descent of ascending arc-melts in the lithosphere are controlled by amphibole fractionation and lead generally to a decrease of the F/Cl ratio, and (iv) pervasive metasomatism by fluids and melts in the arc lithosphere controls the F-Cl budget of the mantle wedge peridotites.

In consequence, F-Cl data on MIs in arc lavas reflect both the initial degree of the melting source and the nature of the slab component.

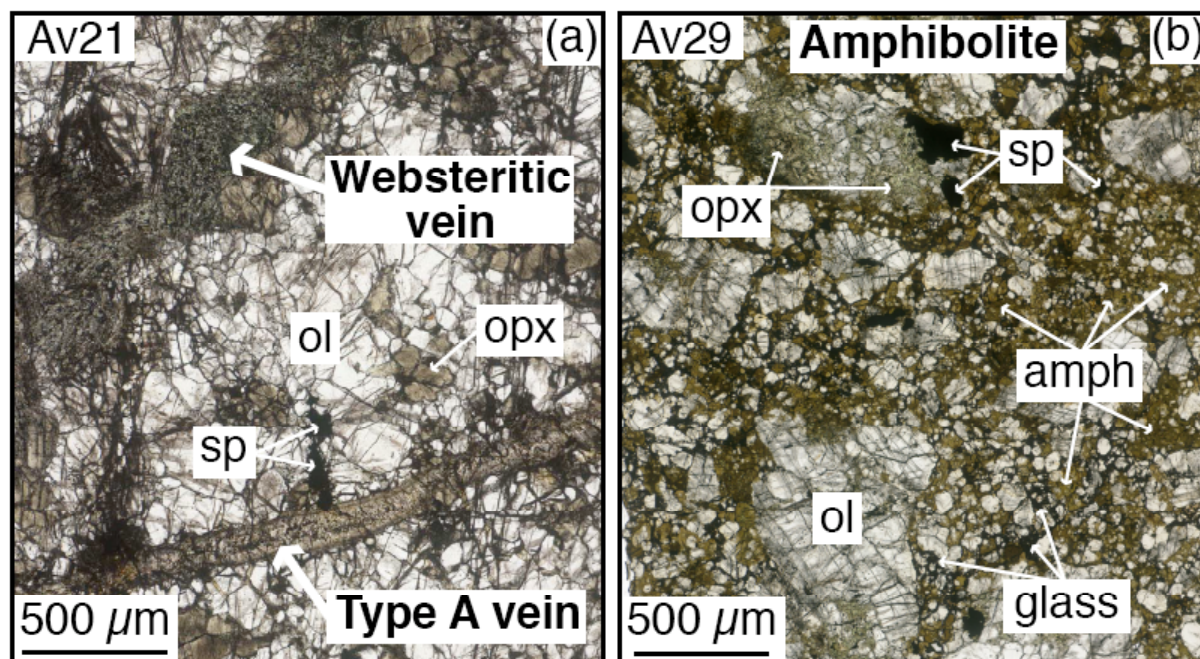


Fig. 1. Photomicrographs in transmitted light of 120 mm-thick sections of Avacha xenoliths. (a) A spinel harzburgite xenolith (sample Av21) cut by a websteritic vein and a pyroxenitic (Type A) vein of mantle origin. (b) An amphibolite xenolith containing crushed fragments of peridotite. Ol, olivine; opx, orthopyroxene; amph, amphibole; sp, spinel.

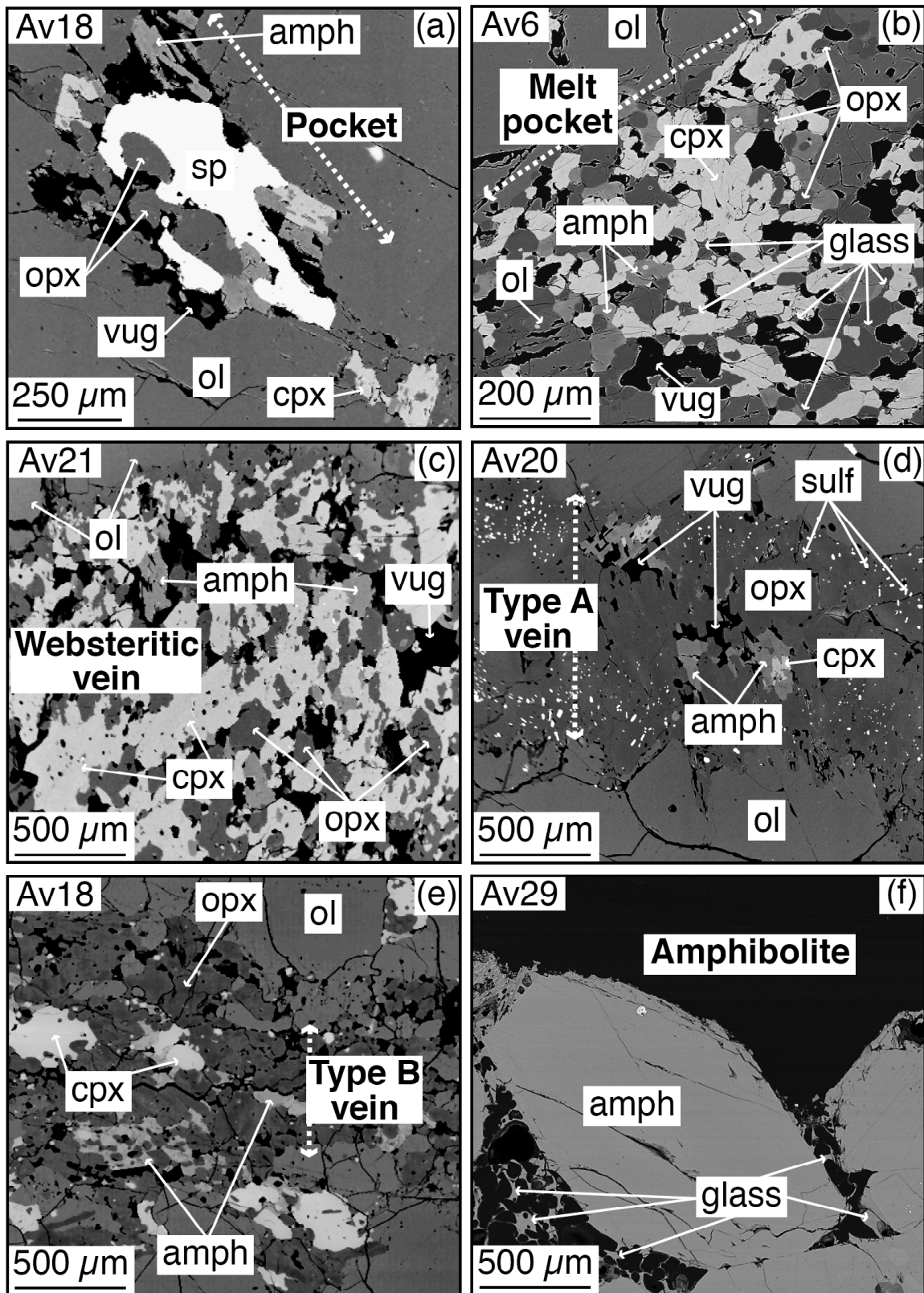


Fig. 2. Back-Scattered Electron (BSE) images of details of (a-b) pockets in the host rock, (c-e) crosscutting websteritic and pyroxenitic (Types A and B) veins, both in Avacha peridotite xenoliths and (f) coexisting amphibole and glass in an Avacha amphibolite xenolith. Cpx, clinopyroxene; sulf, sulfide; other abbreviations are as in Fig. 1. See text for description.

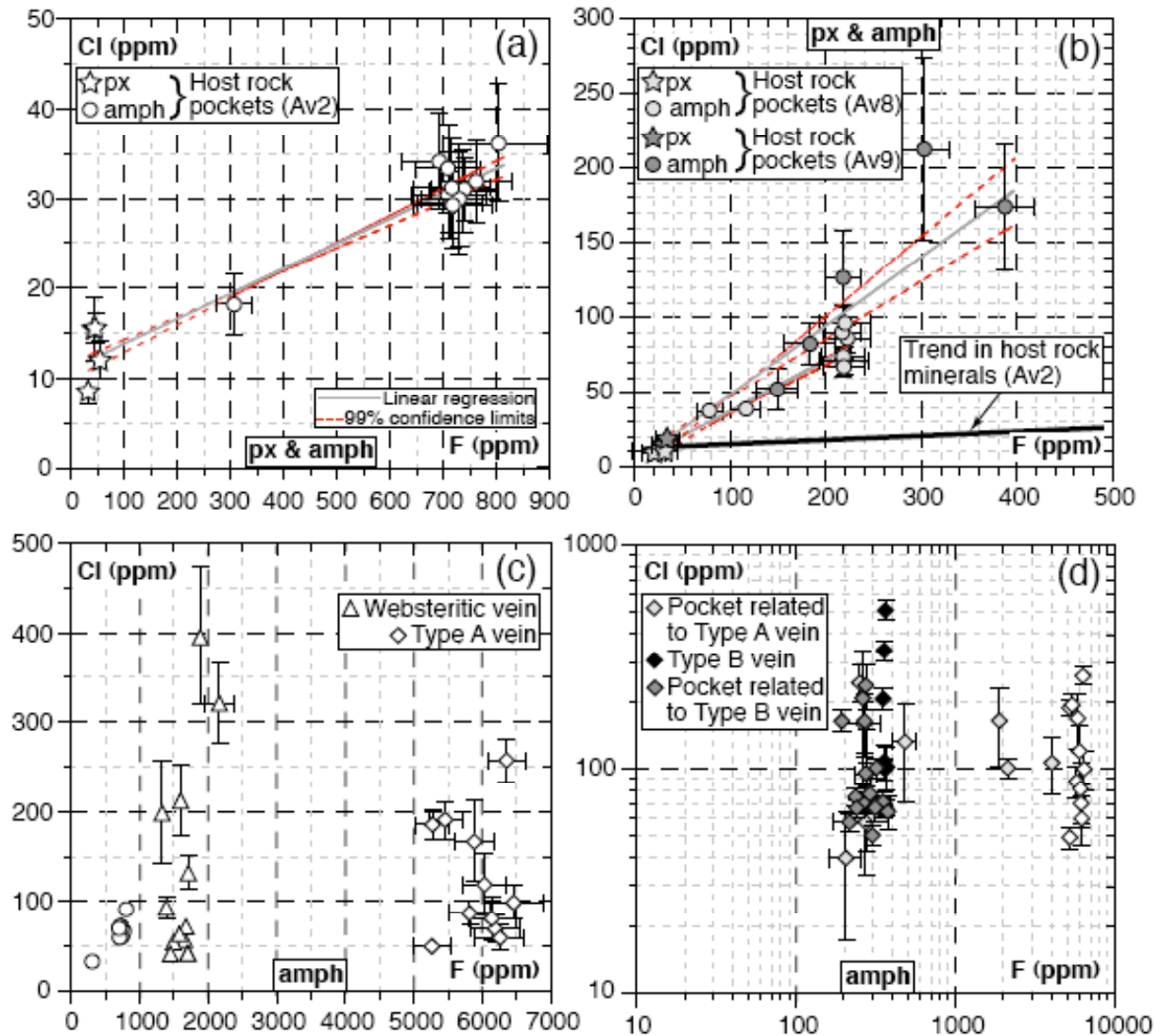


Fig. 3. F-Cl relationships in (a) pyroxenes and amphiboles from sample Av2 pockets in host xenolith, (b) pyroxenes and amphiboles from samples Av8 and Av9 pockets in host xenoliths, (c) amphiboles in websteritic and pyroxenitic (Type A) veins and (d) amphiboles in Type A and Type B pyroxenitic veins and related pockets in the host xenoliths. Px, pyroxenes (i.e. opx and cpx); other abbreviations are as in Figs 1 and 2. All concentrations were measured by SIMS and are reported in ppm. See text for error calculation.

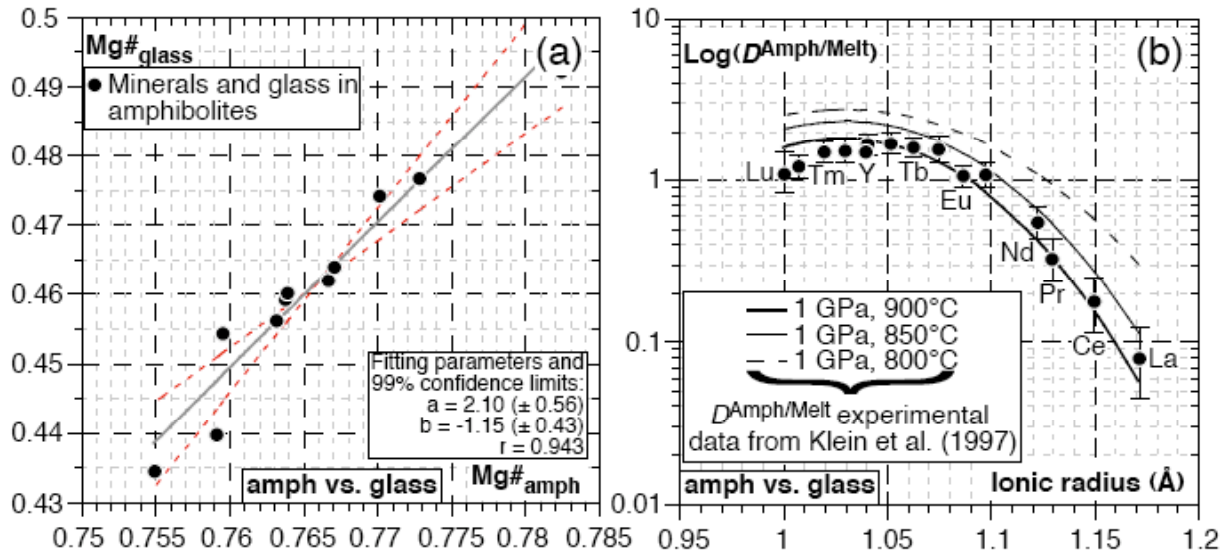


Fig. 4. (a) Mg# (molar Mg/[Mg+Fe]) relationships between glass and amphibole crystals in amphibolite xenoliths from Avacha. (b) Logarithm of calculated partitioning coefficients of Rare Earth Elements (REE) plus Y between amphibole and melt ($D^{Amph/Melt}$) in Avacha amphibolite xenoliths plotted against ionic radii of the elements (given in Ångström [Å]). Abbreviations are as in Figs 1 to 3. See ES_1 for error calculation.

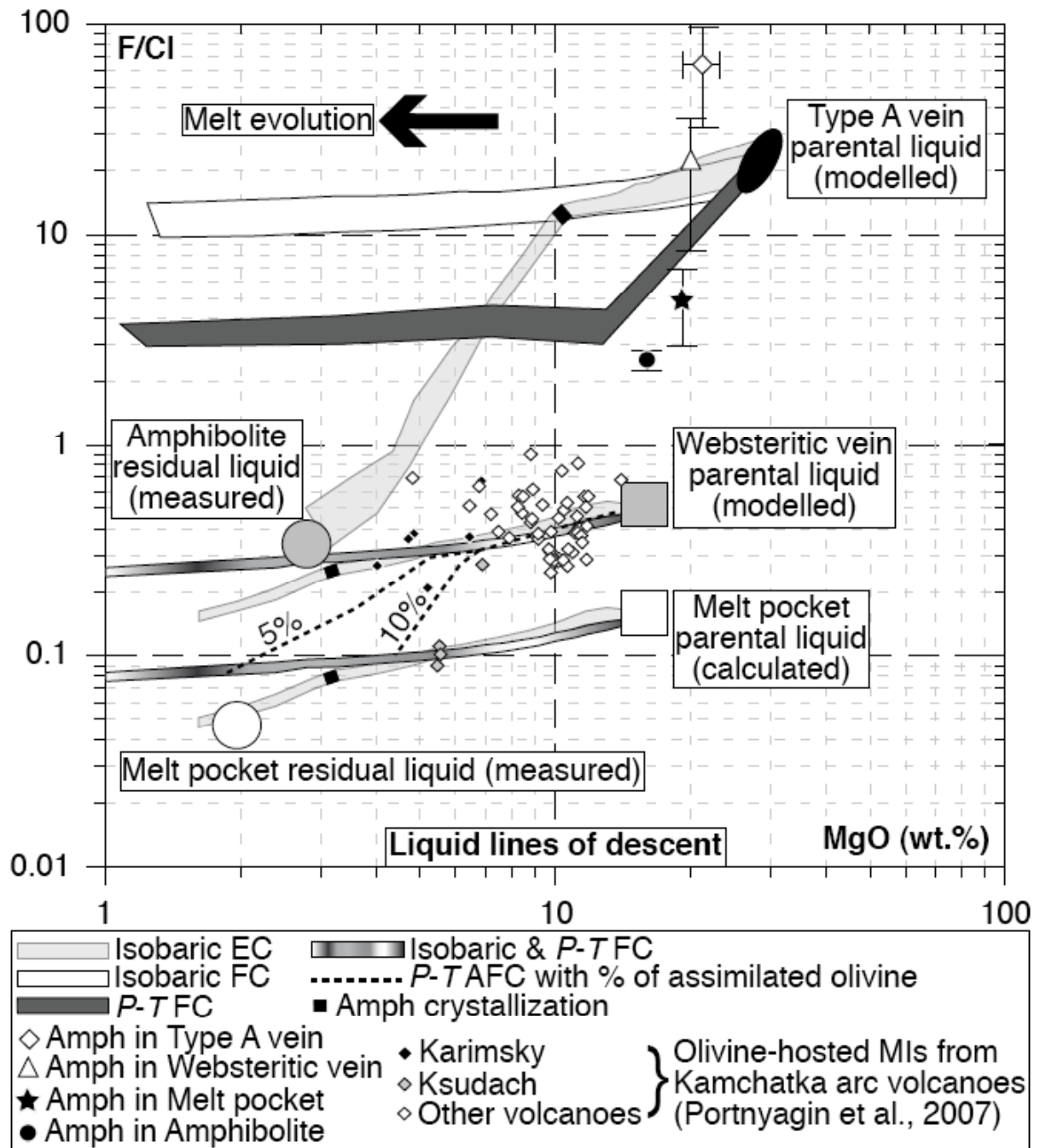


Fig. 5. Bilogarithmic plot of F/CI mass ratio versus MgO content (wt.%) in modelled liquid lines of descent and measured amphiboles and glasses from Avacha xenoliths. All symbols and abbreviations are as in Figs 1 to 4. See text for details.

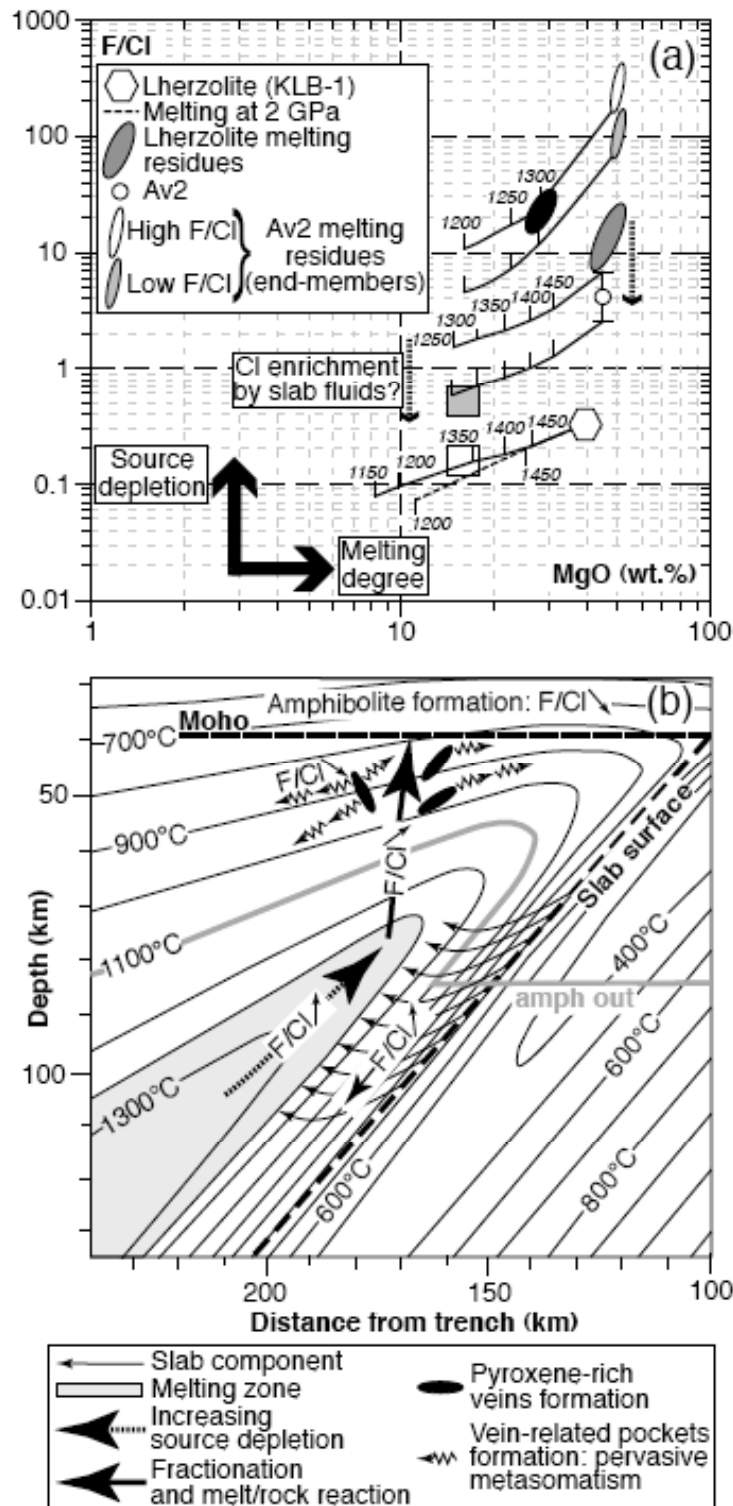
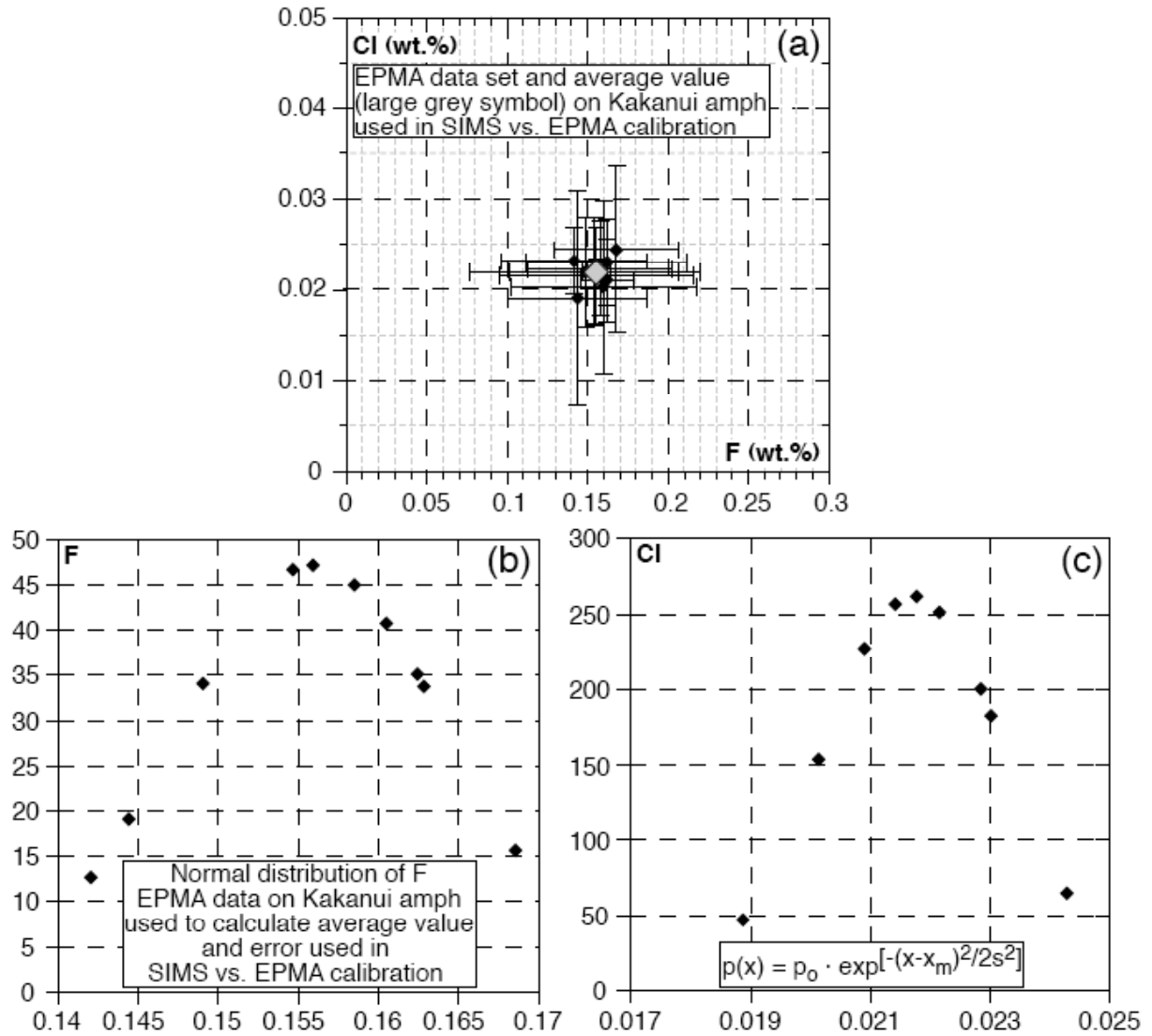
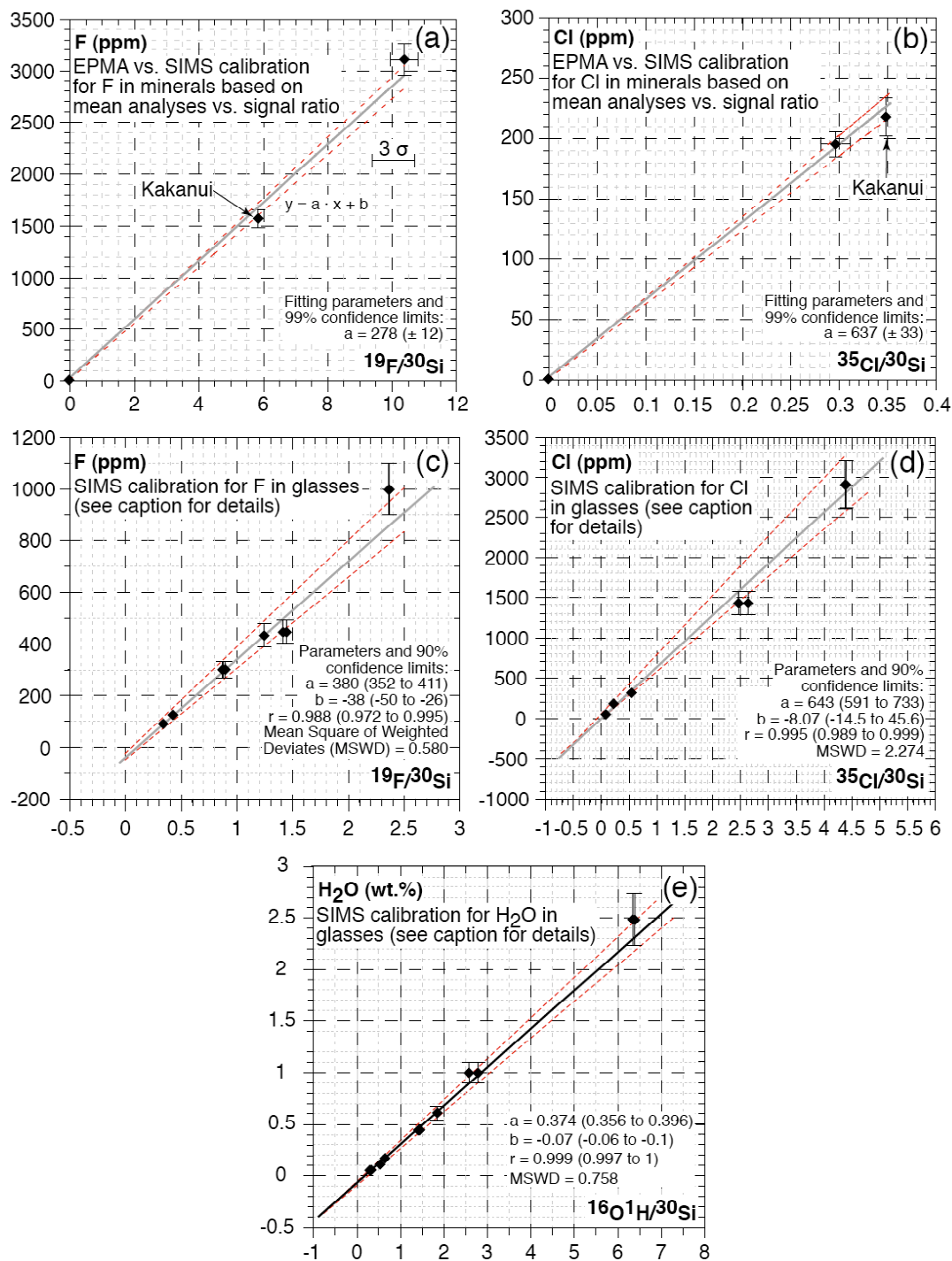


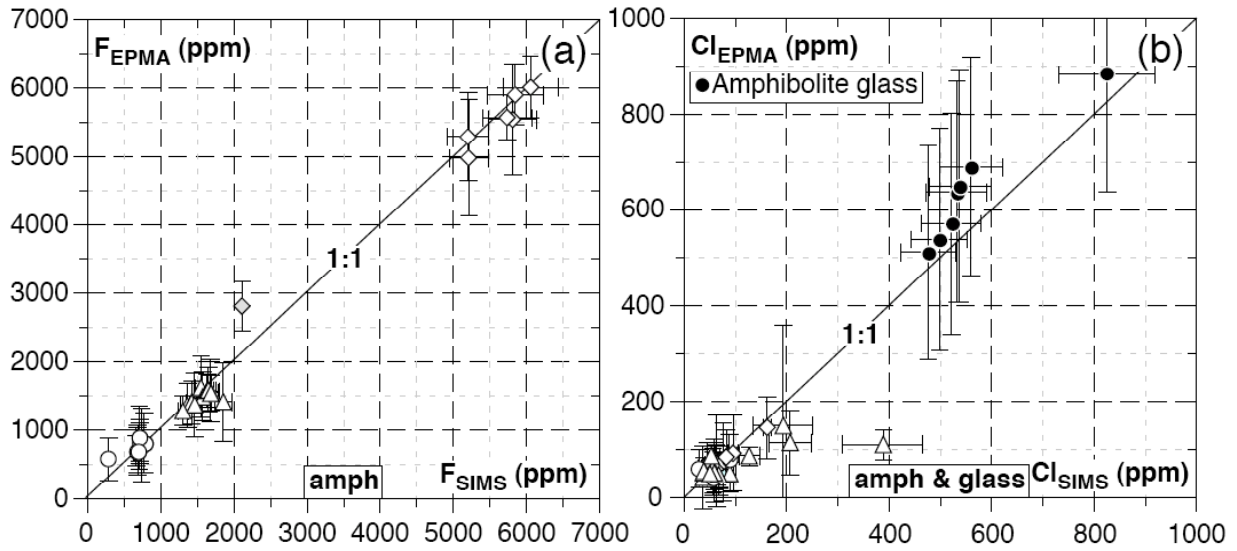
Fig. 6. (a) Bilogarithmic plot of F/Cl mass ratio versus MgO content (wt.%) in modelled melting sources and primary melts from Fig. 5. Black continuous lines are melting trends at 1.5 GPa and 1.5 wt.% H₂O added with given T of melting (°C). (b) Schematic representation of the subarc mantle wedge and lower crustal processes beneath Avacha volcano with related F/Cl evolution in arc melts. Isotherms are adapted from a thermal model of South Kamchatka wedge with T-dependent olivine viscosity and frictional heating at the slab-wedge interface (Manea et al., 2005). Moho, Mohorovicic discontinuity; all other symbols and abbreviations are as in Figs 1 to 4. See text for details.



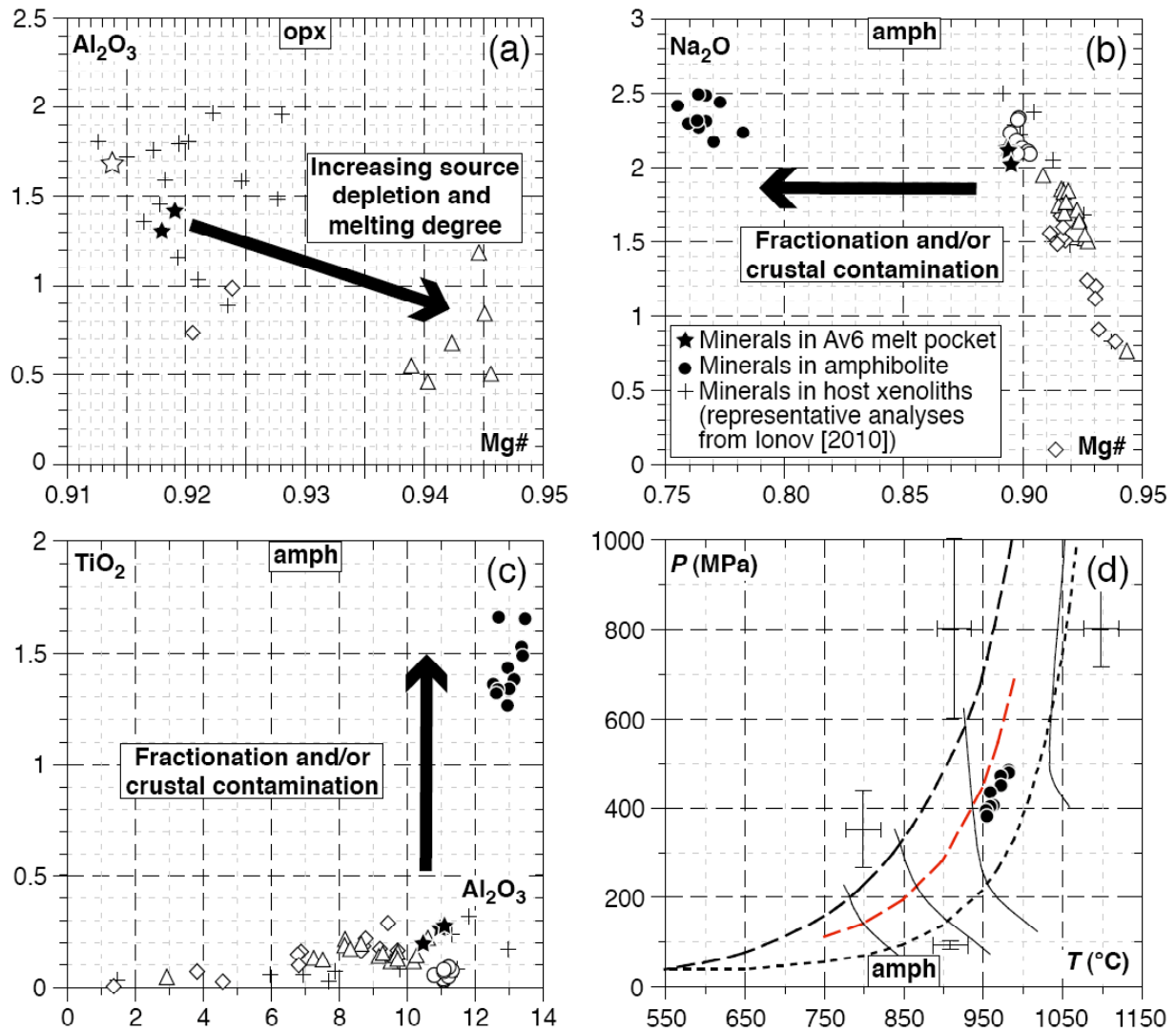
ES_2. (a) Cl versus (vs.) F in Kakanui amphibole standard as measured by EPMA (wt.%) with average used in SIMS standardisation. See text for error calculation. (b) Normal distribution of EPMA F data used in SIMS standardisation. (c) Normal distribution of EPMA Cl data used in SIMS standardisation.



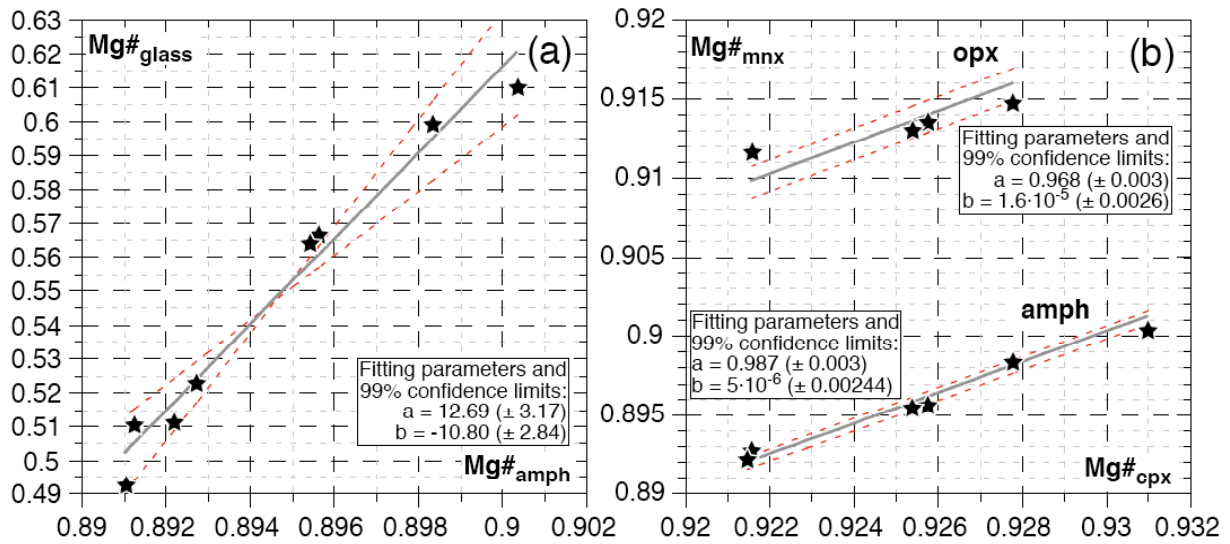
ES_3. SIMS calibration curves against (a-b) amphibole standards for volatile elements measurements in minerals and against (c-e) glassy standards for volatile measurements elements in glass. Known standard element concentrations (EPMA data from ES_2 for [a-b] and references in ES_1 for [c-e]) are plotted versus measured isotope ratios (counts per second/counts per second). The correlation parameter (a) with 99% confidence limits are provided for calibration lines in (a-b) that are forced to the origin. The correlation parameter (a) and linear intercept (b) are given with 90% confidence limits as well as coefficient of determination (r) and mean square of weighted deviates (MSWD) for calibration lines in (c-e) that are not forced to the origin. Counts per second of ^{30}Si for standards are between 1.76 and 3.18×10^5 .



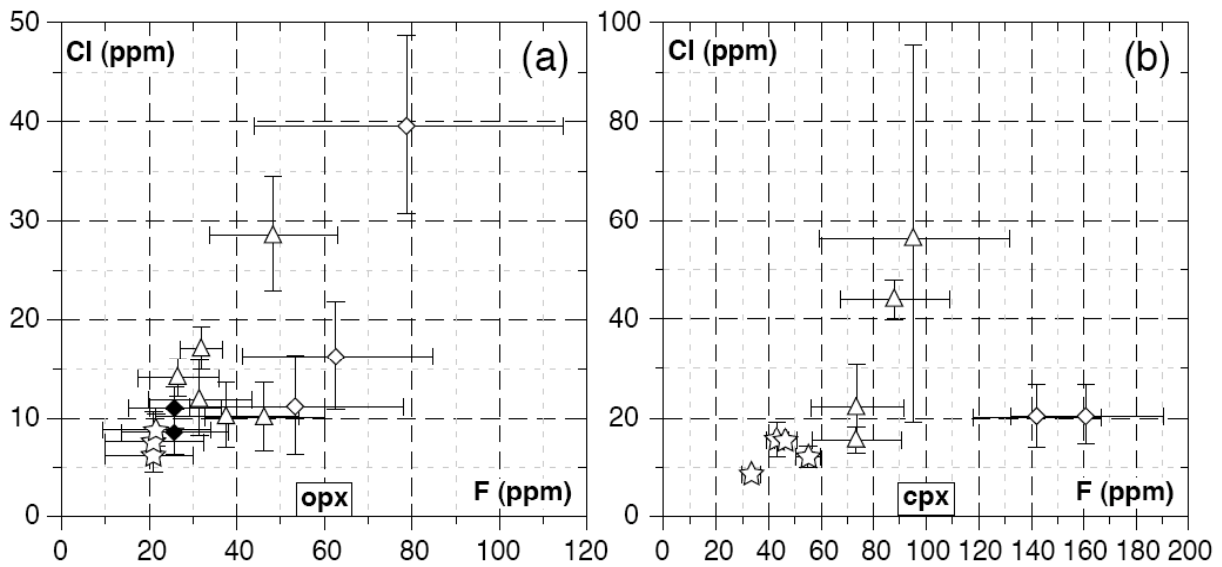
ES_4. EPMA versus SIMS measurements of (a) F content in Av2 host rock pockets, websteritic veins and pyroxenitic vein (Type A). (b) Same thing but for Cl content and with the adding of data on glass in amphibolites. Symbols and abbreviations are the same as elsewhere. See text for error calculation.



ES_5. (a-c) Major element relationship of minerals in Avacha xenoliths and (d) P-T estimates of amphibole in amphibolites. (a) Al_2O_3 (wt.%) versus $Mg\#$ (molar $Mg/[Mg+Fe]$) in orthopyroxene. (b) Na_2O (wt.%) versus $Mg\#$ in amphiboles. (c) TiO_2 (wt.%) versus Al_2O_3 (wt.%) in amphiboles. (d) P-T estimates from amphibole major element compositions in amphibolite xenoliths using the parameterization from Ridolfi et al. (2009). Cross, representative mineral analyses in the xenolith suite from Ionov (2010); black star, mineral and glass in the melt pocket in the host peridotite xenolith from Avacha (sample Av6); other symbols and abbreviations are the same as elsewhere.



ES_6. (a) Mg# (molar Mg/[Mg+Fe]) relationships between glass and amphibole crystals in the melt pocket in the host peridotite xenolith from Avacha (sample Av6). (b) Mg# relationships between clinopyroxene and orthopyroxene and clinopyroxene and amphibole in the melt pocket in the host peridotite xenolith from Avacha (sample Av6). Symbols and abbreviations are the same as in ES_5.



ES_7. F-Cl relationships in (a) orthopyroxenes and (b) clinopyroxenes from host xenolith, websteritic vein and pyroxenitic veins (Types A and B). Symbols and abbreviations are the same as elsewhere. See text for error calculation.

VI.2.2. Abondances et recyclage des éléments volatils dans une zone de subduction

Volatile elements abundances and recycling in the mantle wedge

BÉNARD, A.

Abstract

Volatile elements in the subarc mantle (wedge) control almost all the geodynamical, geophysical and geochemical features of subduction zones¹⁻⁸. Due to the low solubility of volatile elements in natural melts at the subsurface, little can be assessed from erupted magmas and their abundances and role in the subarc mantle wedge processes are unknown. We present the first direct volatile measurements in melts produced and migrating through the mantle wedge. This is achieved thanks to unique samples, which are andesite-hosted peridotite xenoliths, i.e direct rocks from the subarc mantle wedge, containing melt inclusions in first- and second-generation minerals (spinel). Our results suggest that (1) volatile elements are diluted during melting at >1200 °C in the core of the asthenospheric mantle wedge and (2) melts produced in the lithospheric mantle wedge at lower temperature (900-1100 °C) are major recycling agents for CO₂, H₂O, S and Cl derived from the subducting slab up to the Moho. Our results include measurements of some of the highest CO₂ and H₂O abundances in natural silicate magmas on Earth, support models based on hydrous mantle melting experiments and provide direct, essential and unique evidence for how volatile are recycled at subduction zones. Overall, they have strong implications for volatile element transport and heterogeneities in the entire Earth mantle.

Introduction

Volatile elements recycled at subduction zones are major contributors to the chemical evolution of Earth's surface reservoirs (hydrosphere, atmosphere). They also largely influence the geochemistry, geophysics and geometry of subduction zones¹, which in turn, control plate tectonics, arc volcanism (England & Katz, 2010; Grove et al., 2009) and earthquake location (Peacock, 2001). Among volatiles, H₂O plays the major role as it affects mantle buoyancy and rheology¹, triggers and modifies mantle melting^{5,6}, and controls the liquid lines of descent of arc magmas⁷ that finally contribute to the continental crust building⁸.

There is no direct measurement of the amount of volatile elements transferred to the mantle wedge in the scientific literature. If H₂O is frequently taken into account in arc volcanism models², the role and abundance of other important volatile elements such as CO₂ and S are ignored as remaining unknown. The way volatiles are transported from the slab to the arc front is also obscure and very diverse processes were proposed^{9,10,11}.

Most attempt in estimating mantle wedge volatile budget focus on indirect estimates of pre-eruptive volatile abundances from melt inclusions ('MIs') in minerals from arc lavas, generally affected by degassing (Métrich & Wallace, 2008), and possibly by fractionation, melt-rock reaction or contamination prior to entrapment. Some essential information lack to achieve a comprehensive overview of volatile cycling at subduction zones, including the volatile content of primary (first produced) subduction melt but also that of the shallow mantle wedge melts (submoho). This would allow to estimate (1) volatile recycling in the mantle wedge and storage in the Earth lower mantle during subduction, (2) identify series of mechanisms modifying volatile abundances during their ascent in melts or fluids to finally (3) constrain the submoho volatile content of arc magmas.

We present a totally new approach of the volatile issue in subduction zones. We use unique data, which are high-precision volatile measurements in melts preserved as glassy inclusions in minerals from subarc mantle wedge xenoliths. These rocks were transported to the surface by typical arc magmas (andesites) and suffered no alteration. To date, these rocks and our data represent the unique opportunity to directly assess volatile abundances and behaviour in the subarc mantle wedge.

Avacha peridotites and their melt inclusions

South Kamchatka arc is mature, steady-state and highly active. The peridotite xenoliths (spinel harzburgites) were sampled in Holocene andesitic tephra at the Avacha active volcano¹³, hence recorded recent magmatic or metasomatic processes in the subarc mantle wedge. Peridotite xenoliths in this study are the freshest from arc setting studied to date¹³ and are residues of high-degree (28-35 %) fluxed melting in the asthenospheric mantle wedge (70-130 km¹⁴) that were finally equilibrated at 900-1000 °C and less than 1.5 GPa (<60 km)¹⁵. The samples contain MIs trapped both in residual and metasomatic mantle minerals and therefore, these inclusions constitute the unique opportunity to date to examine directly melts produced and migrating in the mantle wedge.

Three MI types are trapped into mantle spinels¹⁵. (1) 'High-temperature' (HT) inclusions are in the central part of a first generation of spinels (sp I, Fig. 1a). They have crystal negative

shapes, contain pyroxenes plus glass (Fig. 1b) and are homogeneous at 1200 °C¹⁵. (2) ‘Low-temperature’ (LT) inclusions are located in second-generation spinel rims (sp II, Fig. 1a, Supplementary Information [SI] Fig. S1a). They are rounded, contain amphibole, glass (Fig. 1c), possibly sulfides and are homogeneous at 900 °C¹⁵. (3) ‘Melt pockets’ (MP) are anhedral, fill lately healed cracks in the Avacha spinels and may contain olivine or pyroxenes coexisting with glass (SI Fig. 1c).

HT inclusions homogeneous glass is the most Mg-rich and Al- and Alkalis-depleted (Fig. 2a-d). Their overall major element composition (see ref. 15 & SI Table S1) is close to that expected for liquids produced in equilibrium with the asthenospheric mantle wedge (primary melt) during HT (>1200 °C) hydrous melting⁵ (Grove et al., 2006; Schiano et al., 1995). HT inclusions were trapped during consolidation and recrystallization, including that of first-generation residual, spinel (sp I), of partially molten asthenospheric melting residue (Avacha peridotite protolith) in the lithosphere. HT inclusions are the first primary MIs identified in the Earth’s mantle¹⁵.

The major element compositions of homogeneous glass in LT and MP are respectively dacitic and andesitic (see ref. 15 & SI Table S1), which is similar to olivine-hosted MIs previously reported from subarc mantle xenoliths¹⁷. MP and LT inclusions parental melt compositions suggest vapour-saturated melting respectively at 1000-1050 °C and <1000 °C of a mantle source (Draper & Green, 1997; Hirose, 1997). However, LT inclusions composition may also originate from fractionation of the MP parental melt while this latter may result of reaction between LT inclusion parental melt and mantle rock upon decompression⁸. LT inclusions and MP have (1) homogenization or inferred melting T close to that of the Avacha peridotite equilibration¹⁵ and (2) may contain amphibole¹⁵, which is not stable⁶ at asthenospheric mantle wedge pressure (P, >70 km¹⁴) and T (>1100 °C). These two features indicate that their parental melts were trapped into sp II during or after incorporation of the asthenospheric protolith of Avacha harzburgite into the subarc mantle wedge lithosphere.

MIs in plagioclase crystals from the host lava (basaltic andesite¹⁵) have distinctive rhyolitic composition (Fig. 2). They were formed by entrapment of an evolved arc melt produced after crystal fractionation in a crustal magma chamber.

Volatile content of Avacha melt inclusions

See ref. 15 and SI Tables S1 & S2 for the complete major and volatile element data set in MIs. Before getting into our volatile data set, let us emphasize that our MIs are trapped into mantle rocks, which is a very unusual and unique situation. Hence, their volatile contents and

related interprétations, even if we use the same toolbox, must differ drastically from that of magmatic MIs in erupted lavas. For instance, we provide in the following calculated saturation P with our volatile data set (see Fig. 3), but note that this only give possible lower P limits of melt entrapment for mantle inclusions, since there is no evidence for volatile saturation as discussed below. Furthermore, we perform several degassing models to fit the volatile element variability in mantle MIs and again, this is only illustrative as the physics of degassing may not be suitable for melts produced or migrating in the mantle. However, fluid-melt immiscibility may produce trends similar to that of degassing²⁰, so that we assign the calculated degassing trend to a devolatilization trend in Fig. 3 and elsewhere in the text. HT inclusions have a restricted range in H₂O (1.45-2.06 wt.%) and CO₂ (2002-4739 ppm) contents, corresponding to saturation P ranging from 3658 ± 200 bars using VOLATILECALC software (Newman & Lowenstern, 2001) and 7619 ± 2000 bars using Papale et al. (2006) model (Fig. 3) with $0 \leq (\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO})_{\text{glass}} \leq 1$ at 1200 °C. The majority of the lower T melts (i.e. LT and MP glasses) exhibit an extremely large range of CO₂ concentrations (37 ppm to 2.61 wt.%) at much less variable H₂O (0.36-2.89 wt.%) with 50 % of the inclusions centred at 1.8 ± 0.6 wt.% H₂O (Fig. 3). A group of LT inclusions is H₂O-rich (3.67-12.09 wt.%), while rare MP are significantly H₂O-depleted (199-441 ppm). The inclusions with >1 wt.% CO₂ correspond to saturation P higher than 1.4 GPa at 900 °C using ref. 21 while the ‘ultrahigh-CO₂’ LT inclusion (2.6 wt.% CO₂ at 2.3 wt.% H₂O, SI Table S1) yield 1.3 to 1.5 GPa saturation P with $0 \leq (\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO})_{\text{glass}} \leq 1$ at 900 °C using Papale et al. (2006) model. In any cases, these measurements, together with the uppermost 12.09 wt.% H₂O obtained in LT inclusions, represent (to our knowledge) the highest dissolved CO₂ and H₂O concentrations reported to date in Earth silicate magmas. Variations of other volatile elements (S, Cl and F) abundances are much more restricted with generally the lowest in HT inclusions, intermediate in MP and highest in LT inclusions (Fig. 4). MIs in plagioclase from the host lavas are located in the lower part of the overall vertical trend in CO₂-H₂O space with abundances corresponding to saturation P <4000 bars using VOLATILECALC software (Newman & Lowenstern, 2001) at 900°C (Fig. 3). Plagioclase-hosted MIs in host lavas have among the lowest S and highest Cl and F abundances (Fig. 4).

Mantle wedge volatile and thermal structure

Major element abundances in HT inclusions suggest they originate of >15% of hydrous melting of peridotite¹⁵, therefore occurring in the core of the mantle wedge (Fig. 5). By using

partitioning coefficients from ref. 27, we estimate the H₂O content of the initial and virtual mantle wedge melting source to range between 1.3 and 1.5 wt.%, consistent with that of a chlorite-bearing peridotite²⁸. Bulk content of bulk anhydrous peridotite assemblage at P of melting in the asthenosphere beneath Avachinsky (>70 km¹⁴) is inferred to be ~0.2 wt.%. This suggests that melting in the core of the mantle wedge (>1200 °C) is virtually H₂O-undersaturated. The relatively low volatile abundances in HT inclusions homogenized glass may be solely due to dilution into the high-degree melting liquid. CO₂ and Cl are significantly more incompatible than H₂O while F and S are less (Saal et al., 2002). The distinctive lower Cl abundances at similar F and S in HT inclusions relative to other glasses (Fig. 4) confirms the diluting effect for most incompatible volatile elements during high-degree melting process.

LT inclusions and MP major element features suggest that their parental melt was produced by lower-degree of melting than that of HT inclusions. High CO₂ abundances in LT inclusions and MP (Fig. 3 and SI Table S1) directly prove that very large amount of this volatile element is transferred from the subducting slab to the overlying mantle wedge. Such high CO₂ transfer is unlikely to be accomplished solely through slab decarbonation³⁰ and requires carbonate dissolution during fluid flow in the altered slab (Frezzotti et al., 2011).

Decompression-driven degassing is likely to form a vertical trend in a CO₂-H₂O space for MIs in erupted magmas as CO₂ will preferentially exsolve and partition in the vapour phase relative to H₂O³² (Dixon & Stolper, 1995). Pertaining to the CO₂ behaviour at higher P²⁰, fluid-melt immiscibility behaviour for silicic arc melt compositions should produce similar vertical trends at P<1 GPa³³, while CO₂-rich fluid inclusions are separated to variable amount (P-dependant, i.e. polybaric entrapment) from ascending melts in the lithosphere. However, the fairly constant H₂O in all LT inclusions and MP must be discussed in view of possible volatile loss through spinel after entrapment. H⁺ diffusion in spinel is not well known, as no relevant experimental data are available in the literature. However, spinel-hosted MIs in komatiites proved to be superior H₂O containers, for instance by comparison with olivine-hosted MIs (Shimizu et al., 2001). As an external test, we measured volatile abundances in glass patches from amphibolite xenoliths (submoho cumulates) sampled at Avacha volcano and found very similar vertical trend in CO₂-H₂O space (SI Table S3 & Fig. S4), strongly suggesting that the origin of this latter is unrelated to any H⁺ diffusion trend in the MIs host spinels (Fig. 3). We therefore propose that LT inclusions and MP were formed during polybaric, open-system melt-rock reaction between an exotic volatile-rich melt migrating upward in the lithosphere and being strongly in disequilibrium with spinels.

'High-H₂O' LT inclusions (>3.67 wt.%) lay along isopleths (or their extrapolation) for higher (0.3-0.7) molar fraction of H₂O vapour in the fluid phase than other MIs, suggesting that their volatile content evolution was fluid-buffered (Fig. 3). All LT inclusions have very restricted major element composition (Fig. 2 and SI Fig. S2) suggesting they were all produced during a single specific mantle-melting regime. Hence, the presence of a specific composition for miscible fluid phase in 'high-H₂O' LT inclusions (Fig. 3) may directly reflect variable volatile abundances in the melting zone. This is consistent with correlated S-F-H₂O enrichment in 'high-H₂O' LT inclusions supporting a source effect involving elements of contrasting compatibilities (Fig. 4). The composition and origin of an H₂O-rich metasomatic fluid flowing into the deep mantle wedge is intimately related to the nature of the hydrous phase that will produce the fluid during breakdown in the slab or overlying mantle wedge. Recent experiments have shown amphibole stability at 0.8-2 GPa⁶ and F compatibility in amphibole²⁷, both on the hydrous peridotite melting solidus. Amphibole may also be stable up to 2.7 GPa and 700 °C along Pacific plate geotherm²³, yet there no evidence for compatibility of F at these P and T conditions. We suggest that H₂O-rich fluids dissolving large amounts of carbonates and sulfates in the altered downgoing slab triggered the partial melting of F-bearing, amphibole-rich mantle wedge peridotite at P<2 GPa near the depth of formation of LT inclusions parental melt (Fig. 5). Contrasting F-Cl relationships in MP (Fig. 4) suggest amphibole-free source progressive depletion (and Cl exhaust) during higher T melting than for LT inclusions parental melt.

'Low-H₂O' MP (<441 ppm) are more or less in agreement with closed-system degassing calculated trends (i.e. post-entrapment evolution), yet these latter are limited to 1 wt.% CO₂ in the initial melt²¹, which may explain differences between model predictions and measurements (Fig. 3).

As stated above, the wide range of CO₂ content in LT melts (Fig. 3) results of polybaric entrapment during melt/rock reaction system of variably reacted and/or devolatilized melts ascending in the lithospheric column section where secondary spinels (sp II) were able to crystallize (Fig. 1a & SI Fig. S1a). Latest entrapment stage of LT melts occurred at shallow mantle wedge depth (final equilibration conditions recorded by the xenoliths¹³). This means that LT melts possibly carrying very high amount of H₂O and S at high F/Cl (Figs 3 & 4) contribute directly to the transfer of the slab-derived volatile from their melting source, all across the mantle wedge to the moho (Fig. 5). LT melts appear to be much more efficient recycling agents than asthenospheric liquids (HT inclusions).

Final stage of volatile evolution in arc melts is illustrated by the features of MIs in plagioclase crystals from host lavas that trapped CO₂-degassed melts at crustal pressure (Fig. 3). S-degassing and undegassed F- and Cl-enrichment through fractionation exert primary control on the evolution of these elements in arc magmas at crustal depth, in line with relative solubility behaviour of these elements at P<20 MPa³⁵ (Figs 4 & 5).

The overall mantle wedge thermal and volatile-bearing structure inferred in our work is in line with previous models based on hydrous mantle melting experimental results⁶ (Fig. 5). Major transfer mechanisms for volatile elements are also revealed in our work. The equilibration of primary melt (i.e. HT inclusions)-bearing, unconsolidated asthenospheric protolite of Avacha peridotite up to the shallow lithosphere¹³, suggests a diapiric ascent (asthenospheric upwelling) of the primary arc melts as thermal models suggested beneath South Kamchatka²³. Alternatively, volatile elements are largely brought to the shallow mantle wedge by LT (<1050°C) melts (with the notable exception of CO₂, as discussed above), which must be transferred from the deep mantle wedge by reactive porous flow¹⁶ in the strained lithosphere as suggested by the rim location of LT inclusions in spinel grains (Fig. 1a).

Inferences on volatiles in arc magmas

We provide the first documentation available for the scientific literature of volatile element in melts produced and migrating through the mantle wedge, which allow a unique opportunity for direct refinement and rationalization of arc magmas volatile budget (e.g. unravel source intrinsic versus slab effects). From this standpoint, a major outcome of our work comes from the discovery of the first CO₂-devolatilized MIs containing primary arc magma (HT inclusions). They indicate that their CO₂ content is significantly higher (up to 4739 ppm) than previous estimates (3000 ppm³⁶), in agreement with formerly proposed large CO₂-devolatilization at depth³⁶, which is clearly demonstrated for the first time by our results (Fig. 3).

The initial H₂O content of the primary melts in the asthenospheric mantle wedge may be lowered by HT dilution⁶ but it is remarkable that the resulting H₂O content (1.78 ± 0.31 wt.%) is almost identical to previous estimates³⁷(Pichavant et al., 2002). This conservative H₂O behaviour in primary arc melts during ascent is mirrored by the overall vertical trend in all CO₂-H₂O spaces (Fig. 3 & SI Fig. S4). In the light of our discovery, the large range of H₂O compositions of erupted arc magmas (0.5-8 wt.%) represent, preventing the effect of H₂O-degassing at subsurface, variable melt-rock interaction during ascent or mixing extent

between 'high-H₂O' LT and HT melts in the mantle (Fig. 3).

S is more abundant in arc magmas than in any other tectonic setting and was inferred to primarily reflect recycled material from the subducting slab (Wallace, 2005). This is directly demonstrated by our high S abundances in LT inclusions (up to 0.6 wt.%, Fig. 4a). Estimates on volatile budget of primary undegassed arc melts from ³He fluxes (Fisher & Marty, 2005) are in agreement with mixed HT and LT melts in terms of H₂O, CO₂ and S compositions.

F is controlled by the mantle wedge source composition rather than by the slab component contrary to Cl, due to its compatibility in amphibole²⁷ and its relatively low solubility in fluids⁴⁰.

Inferences for volatiles in Earth's mantle

Exceptionally high volatile melts with specific behaviour upon ascent in the mantle are discovered in our work, which have far-reaching implications for the entire deep Earth.

The 'ultrahigh' CO₂ abundances and the large range in the overall inclusions suggest open-system melt-rock reaction with devolatilization upon decompression (Fig. 3 and SI Fig. S4). This demonstrate that mantle melts studied through the prism of melt inclusions in surface magmas (almost exclusively formed at <1 GPa¹²) are largely (almost entirely) CO₂-degassed but also devolatilized in the mantle, as suggested by low CO₂ (e.g. MP and LT inclusions with less than 500 ppm CO₂, [Fig. 3] may be reaction or devolatilization end-members). Hence, evaluation of the CO₂ (and carbon in general) budget of the deep Earth through melt inclusions may be inconclusive.

Our 'ultrahigh' CO₂ melts reveal that most subducted carbon is unlikely to be directly transported to great mantle depths in the slab, contrary to predictions from decarbonation models (Gorman et al., 2006). However, CO₂ open-system degassing modelling (Fig. 3), applied to devolatilization at mantle depth, suggests that it is driven by the separation of an immiscible fluid phase from andesite to dacitic LT melts compositions when crossing the second critical endpoint³³ upon decompression. This will occur at P<1 GPa according to the inferred T and composition of our MIs as well as experiments (Kawamoto, 2006), therefore in the shallow mantle wedge. The resulting process (1) give a reliable explanation for the ubiquitous CO₂-rich fluid inclusions in mantle-derived xenoliths (Luth, 2003), including those from Avacha¹³ and (2) should enrich in CO₂ portions of the lithospheric (and possibly the asthenospheric) mantle formed at mature subduction zones and along significant period of times.

CO₂, H₂O and S can be transported in very large amounts (respectively ≥2.5wt.%,

$\geq 12\text{wt.}\%$ and $\geq 6\text{wt.}\%$) into possibly high F/Cl aluminosilicate melts (Fig. 4b) at mantle depth. CO_2 heterogeneities in the deep mantle are inferred from both Ocean-Island Basalts (Hauri, 2002) and Mid Ocean Ridge Basalts (Helo et al., 2011; Kingsley & Schilling, 1995). On the other hand, petrological heterogeneities (pyroxenite) are inferred in mantle plumes to result from hybridization of normal mantle by silicic melts derived from partial melting of recycled crust (Sobolev et al., 2007). In the light of our discovery, one can reconcile both observations thanks to the very efficient CO_2 transport into aluminosilicate melts and suggest similar origin for some H_2O , S and halogen heterogeneities in the Earth mantle.

Methods

Electron Probe Micro Analyser (EPMA) measurements on Avacha mantle MIs were described in earlier study¹⁵. Volatile (H_2O , CO_2 , S, F and Cl) analysis was carried out at Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI) using high mass resolution secondary ion mass spectrometry (SIMS) using a CAMECA IMS 1280. The principal analytical procedure follows the procedure described in SI ref. 34. As epoxy contain significant amount of volatiles that would increase the background signal, the grains were removed from the epoxy mounts using a soldering iron, then pressed into a high-purity indium substrate and finally polished with $0.3\ \mu\text{m}$ alumina oxide suspension. Then indium mounts were subjected to ultrasound in pure ethanol for 10 min followed by 10 min in distilled water, dried in a vacuum oven at 110°C and 10^{-3} torr for ~ 12 h and stored in a turbo-pump-based outgasser at 10^{-7} torr for ~ 24 h. Prior to analysis, the sample was stored in the airlock of the instrument at 5×10^{-9} torr before introducing it into the sample chamber at $(2-4) \times 10^{-9}$. We used a Cs^+ primary ion beam with a current of 1.2-1.5 nA and a diameter of $15\ \mu\text{m}$. An electron beam was employed to compensate for positive charging at the sample surface. The primary ion beam was rastered over a $30 \times 30\ \mu\text{m}$ area (pre-sputtering) and a mechanical aperture was placed at the secondary ion image plane, such that the central $15 \times 15\ \mu\text{m}$ area was analyzed after 3 min of pre-sputtering. The instrument was operated with the contrast aperture at $400\ \mu\text{m}$, the energy slit at 50 eV, the entrance slit at $80.0\ \mu\text{m}$ and the exit slit at $176.8\ \mu\text{m}$. Counting times of 10 s were used for ^{12}C , $^{16}\text{O}^1\text{H}$, and 5 s for ^{19}F , ^{30}Si (reference mass), ^{32}S and ^{35}Cl . Data were acquired over ten cycles and one measurement lasted ~ 12 min per spot. Magnet positions were calibrated for every spot and a mass resolving power of >6700 was used, allowing the discrimination of interferences ($^{34}\text{S}^1\text{H}$ over ^{35}Cl , ^{17}O over $^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{29}\text{Si}^1\text{H}$ over ^{30}Si and $^{31}\text{P}^1\text{H}$ over ^{32}S).

The concentration were determined using calibration curves obtained by measuring a set of natural glasses of basaltic and basaltic andesite compositions during the same session and under the same analytical conditions (D51-3, ALV519-4-1, 46D-2, 1649-3, D20-3, JD17H, 1654-3, 6001 and D52-5)³⁴. The CO₂ content of the standard glasses were analyzed by Fourier Transform infrared (FTIR) spectroscopy after the method of Fine & Stolper (1986). Calibration curves with maximum errors on the regression fits are given in Supplementary Fig. S3. The maximum error are given with the data reported in this paper (see Supplementary Table S1) and were calculated by taking into account the 3 σ reproducibility over the ten cycles of analyses and the errors on the regression of calibration lines.

Special attention was given to verify high CO₂ and H₂O content in melt inclusions. First, we analyzed only the largest melt inclusions without any visual evidence of cracks. Second, to avoid any surface contamination, we sputter-cleaned melt inclusions with a stronger ion beam (5 nA) for 5 min, instead of a regular cleaning procedure at 1.5 nA. As a consequence all ¹²C/³⁰Si and ¹⁶O¹H/³⁰Si of the analyses reported in this study are highly stable from one cycle to another as reported in Supplementary Fig. S4a-d. Third, as the inclusions are spinel-hosted, mingling of inclusion material with host mineral during sputtering was easily identified when processing data by reviewing reproducibility associated to ³⁰Si signal intensity and any suspicious analysis was rejected. As a further test for any CO₂ contamination from the inclusion edges, we plotted CO₂ content versus ³⁰Si signal intensity and found no correlation. Fourth, bulk volatile contents analysed by SIMS correlate well with total oxides deficit measured by EPMA (Supplementary Fig. S4e) while total oxides deficit in LT inclusions not analyzed by SIMS always suggest between 5 and 10 wt.% of total volatile content¹⁵. EPMA analyses of SO₂ also confirm the highest S content analyzed by SIMS in LT inclusions¹⁵. Fifth, the glass analysed in amphibolite samples show a very similar CO₂ range and average H₂O content as those measured in all inclusions (Supplementary Fig. S5). This external test removes all the constraints on the inclusion surface, crack or edge contamination, as well as a possible failure during experiments on MIs, which could have led to only partial re-homogenization.

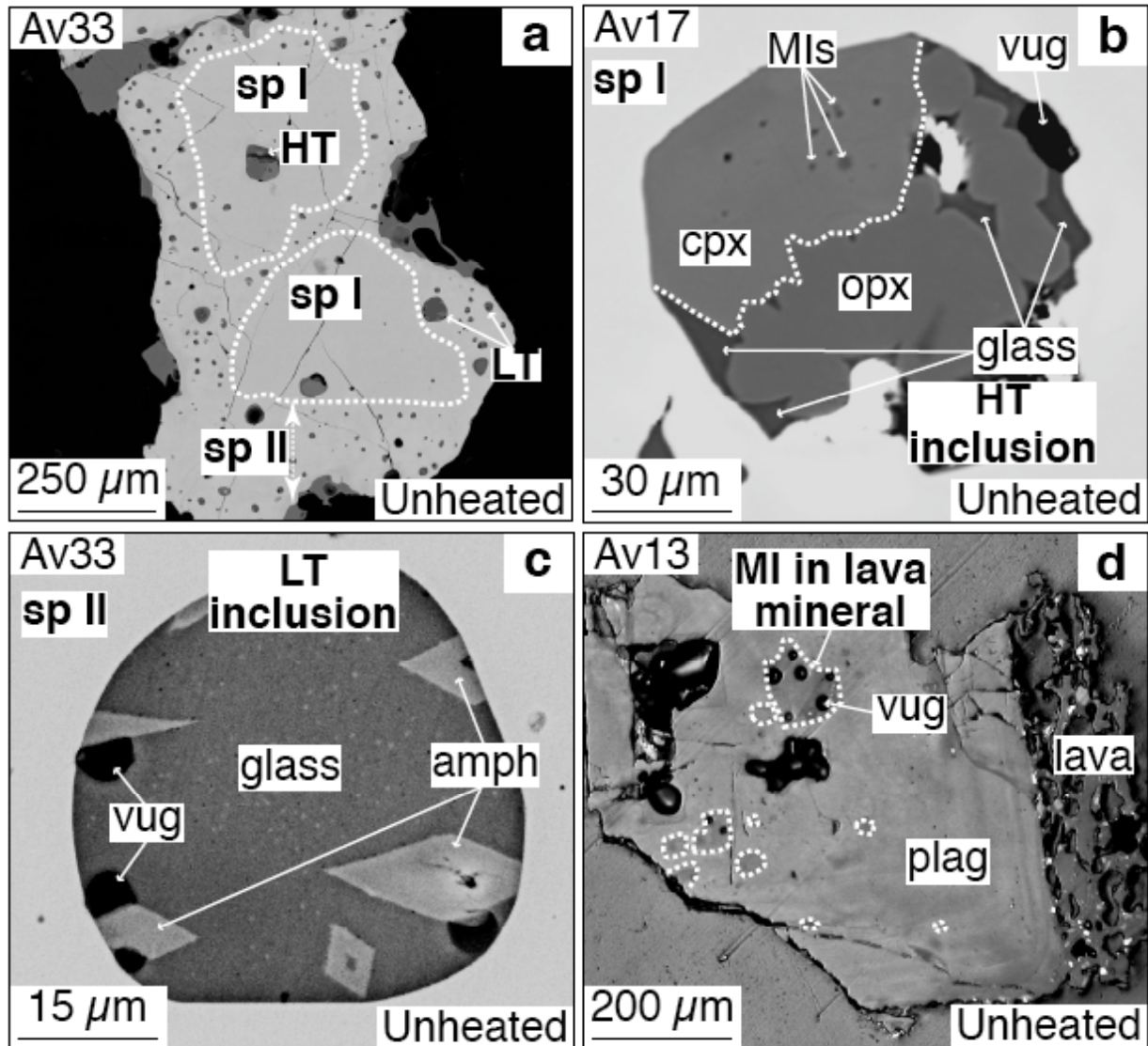


Figure 1. Scanning electron microscope images of spinel-hosted melt inclusions (MIs) in Avacha peridotite xenoliths. a, first-generation spinels (sp I) containing 'high temperature' (HT) inclusions surrounded by rims of second-generation spinel (sp II) containing 'low temperature' (LT) inclusions. b, a HT inclusion included in sp I with crystal negative shape, and containing orthopyroxene (opx), clinopyroxene (cpx) and glass. c, a rounded LT inclusion included in sp II and containing amphibole (amph) and glass. d, MIs in plagioclase from the lava hosting Avacha peridotite xenoliths.

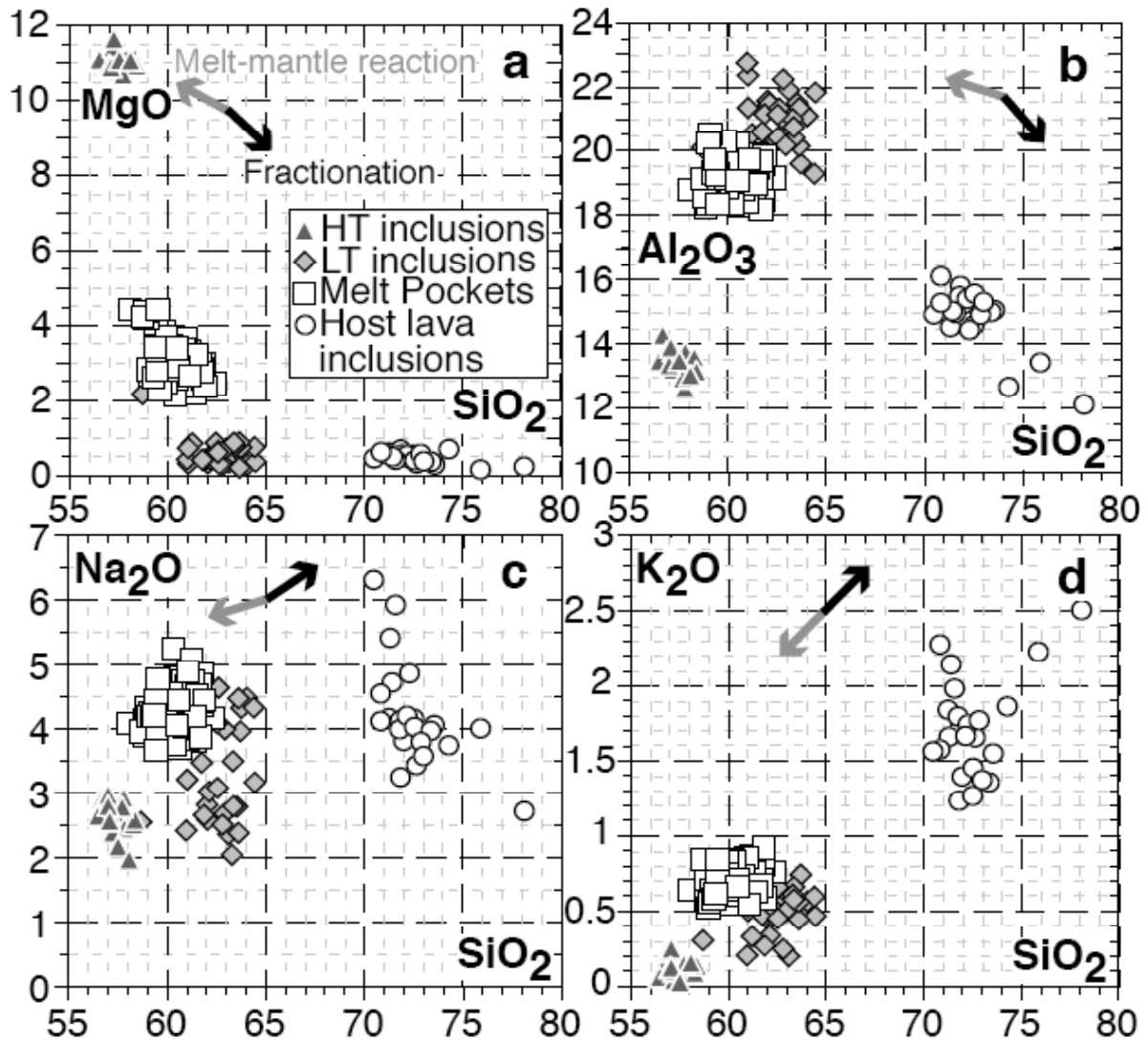


Figure 2. Major element abundances in homogenized melt inclusions (MIs) from peridotite xenoliths and host lava (re-calculated on an anhydrous basis), measured by electron probe micro analyser (EPMA). a, MgO against SiO₂. b, Al₂O₃ against SiO₂. c, Na₂O against SiO₂. d, K₂O against SiO₂. All concentrations are reported in wt.% and chemical trends expected for liquid differentiation and melt-rock reaction are indicated.

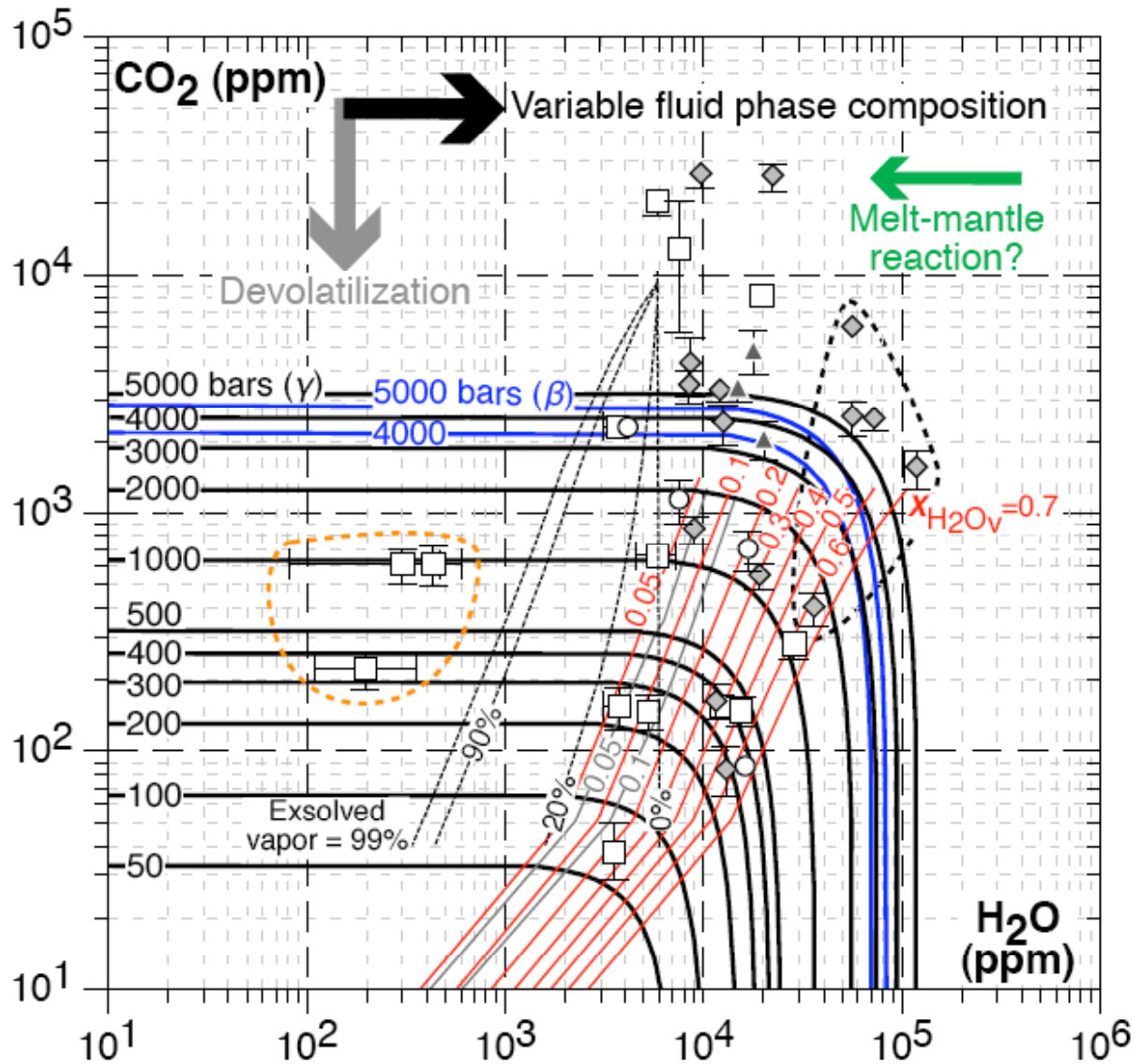


Figure 3. Bilogarithmic plot of CO₂ versus H₂O contents in homogenized melt inclusions from peridotite xenoliths and host lava, measured by secondary-ion mass spectrometry (SIMS). Isobars indicate saturation pressures calculated with ref. 21 for rhyolitic (γ, black) melts at 900 °C and 'high-Si' (49 wt.% SiO₂) basalts (β, blue) at 1200 °C. Red and grey lines are vapour isopleths with relevant H₂O vapour molar fractions in the fluid phase ($X_{H_2O_v}$). They are calculated for rhyolitic (900 °C, red) and high-Si basaltic melts (1200 °C, grey) using ref. 21. Dotted black vertical lines are degassing models with related exsolved vapour percentage calculated for an initial rhyolitic melt with 0.6 wt.% H₂O and 1 wt.% CO₂ at 900 °C using ref. 21. 'High temperature' (HT) inclusions have restricted H₂O and CO₂ abundances while 'low temperature' (LT) inclusions and 'melt pockets' (MP) exhibit an extremely wide range in CO₂ up to 'ultrahigh' abundances (~2.5 wt.%). Specific compositions like 'high-H₂O' LT inclusions (3.67-12.09 wt.% H₂O, black dotted surrounding) and 'low-H₂O' MP (199-441 ppm, orange dotted surrounding) are outlined. Concentrations are reported in ppm and symbols are the same as in Fig. 2. The overall vertical trend in mantle MIs suggest, decompression-driven, CO₂ open-system devolatilization of melts during their ascent in the mantle.

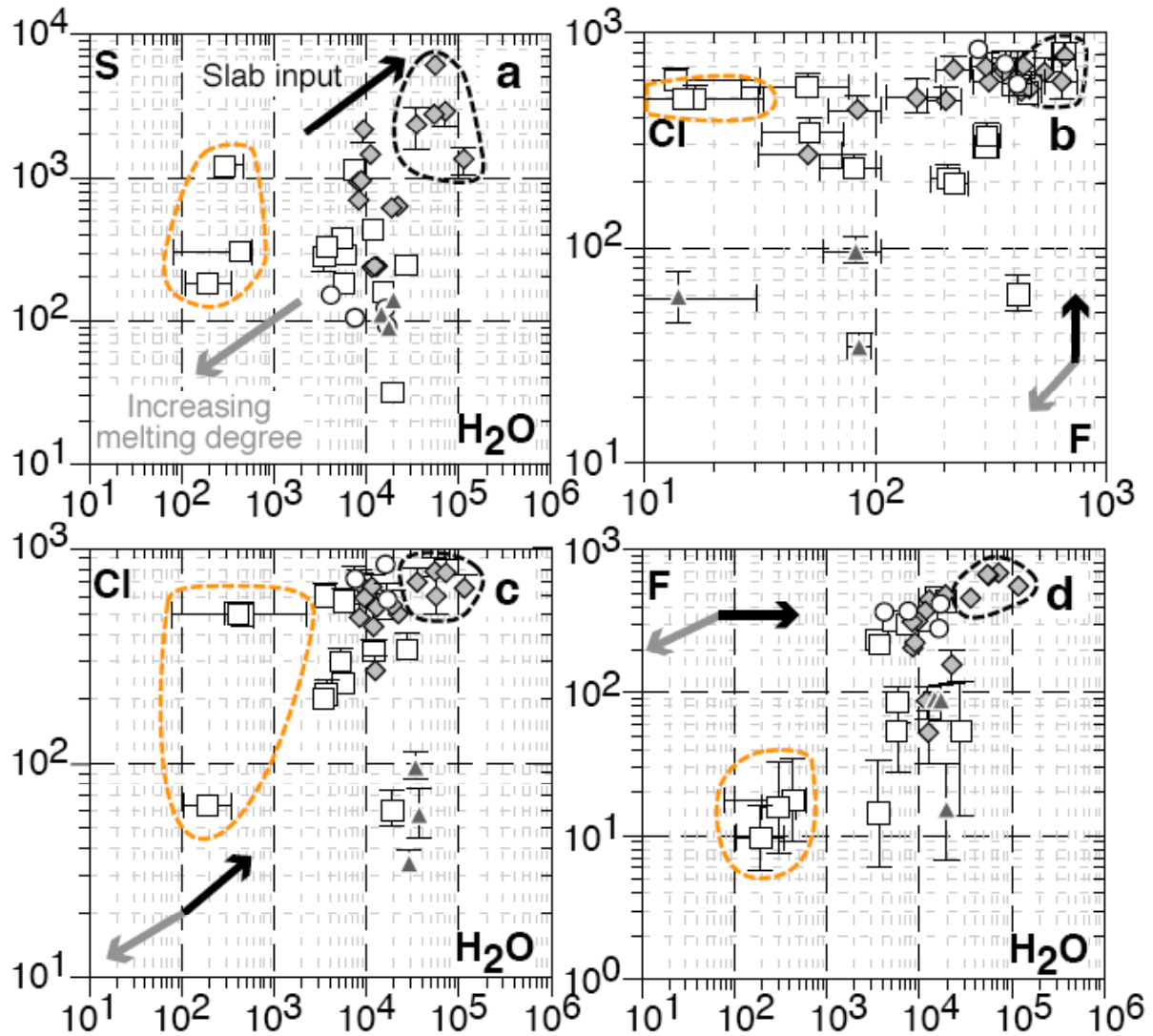


Figure 4. H_2O , S, Cl and F contents in homogenized melt inclusions from peridotite xenoliths and host lava, measured by secondary-ion mass spectrometry (SIMS). a, S against H_2O . b, Al_2O_3 against SiO_2 . c, Na_2O against SiO_2 . d, K_2O against SiO_2 . All concentrations are reported in ppm and symbols and fields are the same as in Fig. 3. LT inclusions and MP are generally enriched in S, Cl and F relative to HT inclusions. 'High- H_2O ' inclusions have also high S content (up to 0.59 wt.%) probably reflecting the influence of dissolved sulfur in H_2O -rich slab component. LT inclusions define a F-Cl trend that we assign to the melting of amphibole-bearing peridotite.

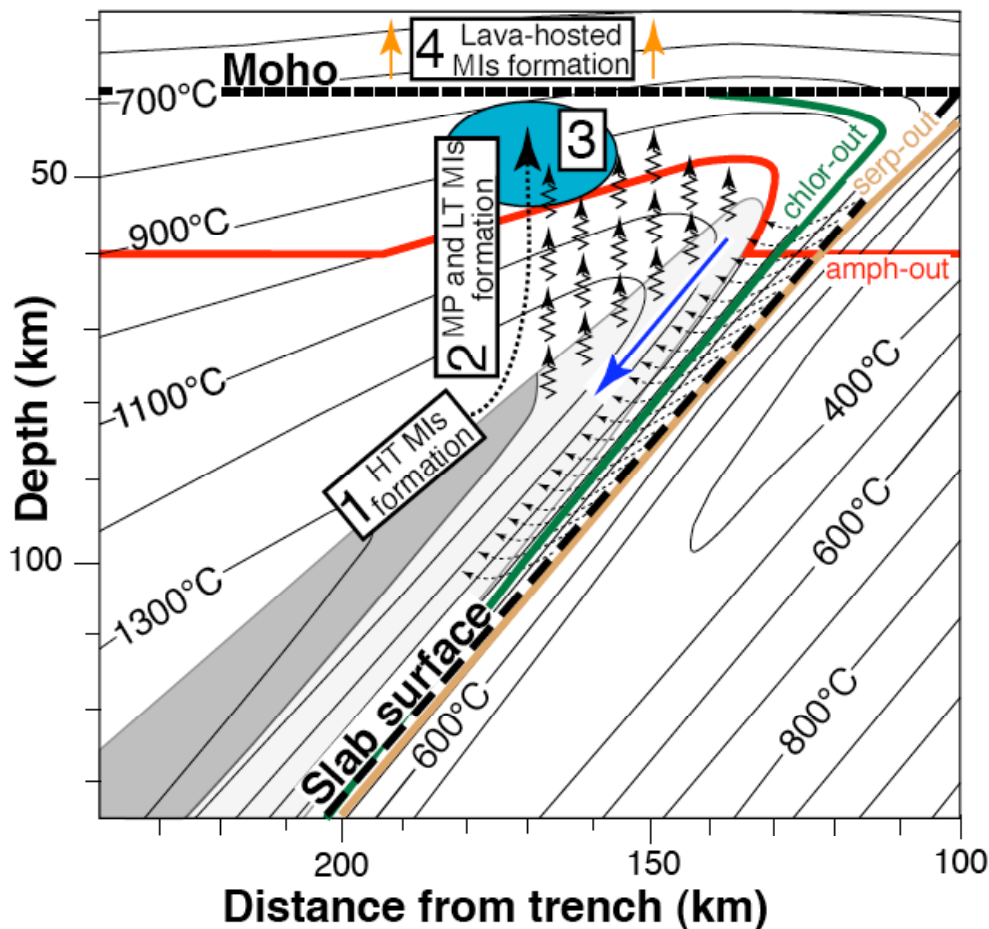
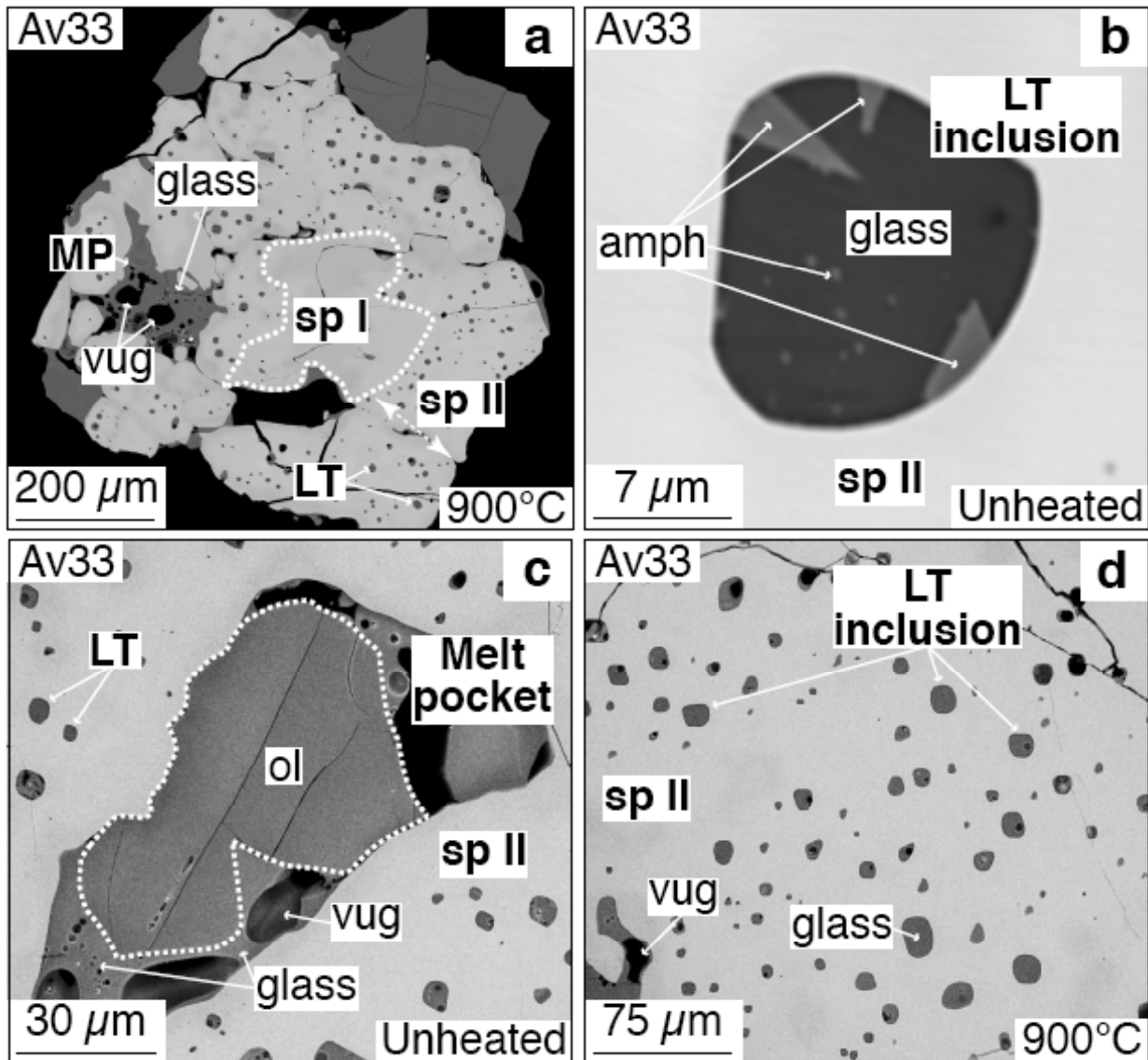
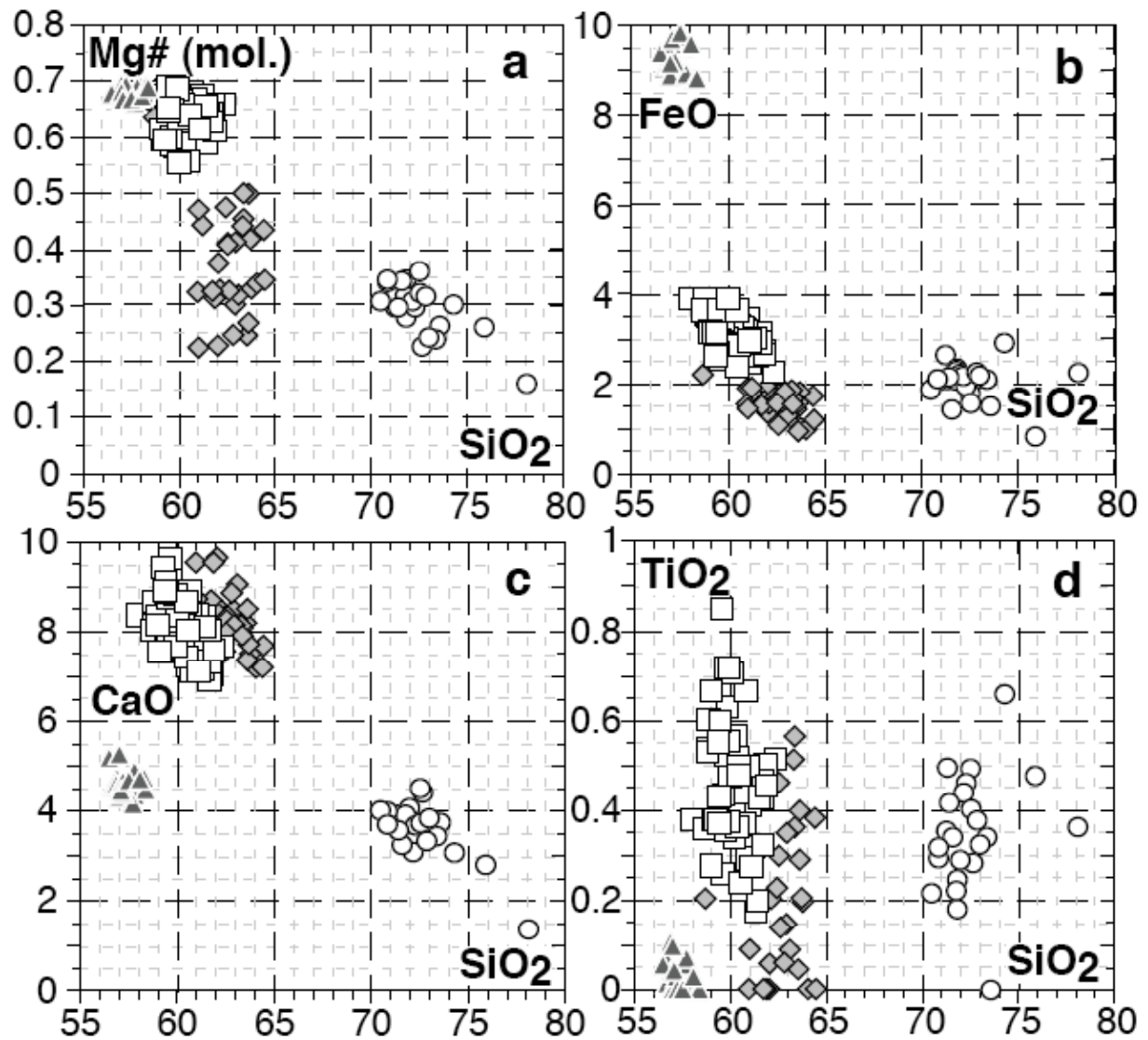


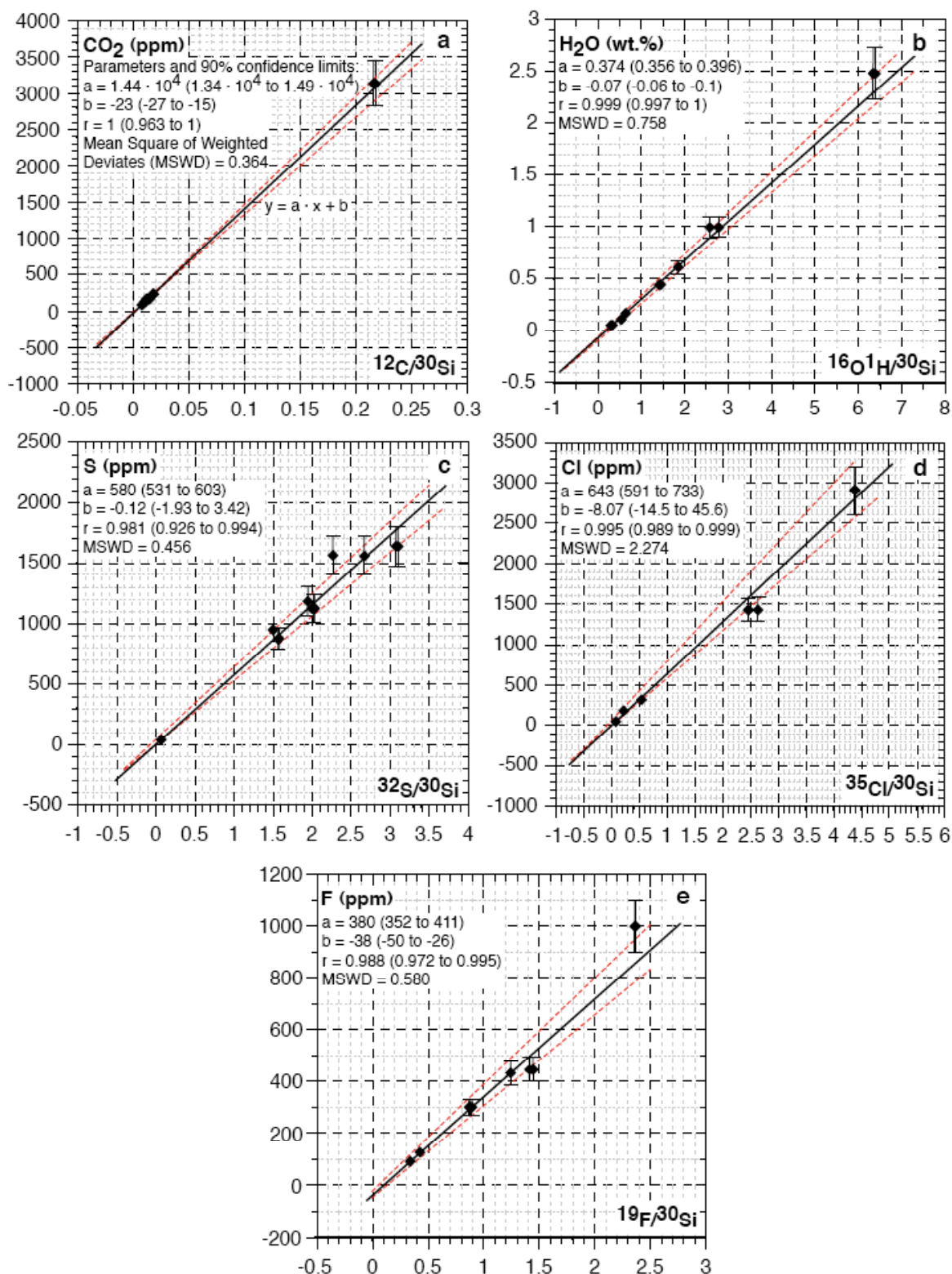
Figure 5. Thermal structure through the prism of volatile element budget evolution in the mantle wedge. The thermal structure of the South Kamchatka mantle wedge is adapted from steady-state modelling including temperature-dependant viscosity of the wedge and fractional heating along the thrust zone²³. Stability of hydrated phases on the hydrous peridotite solidus^{6,24-26}, suggest serpentine-derived fluids at the slab surface, amphibole-derived, fluid-assisted melting at shallow depth ($P < 2$ GPa) and chlorite-derived, fluid-assisted melting at greater depth ($P > 2$ GPa). Thin and black dotted arrows indicate migration paths of H_2O - CO_2 - S - Cl -rich slab fluid. Light-grey zone in the mantle wedge indicates $< 15\%$ melting degree with 2-15 wt.% H_2O in the produced melt (parental melt of low-temperature [LT] inclusions and melt pockets [MP]). Dark-grey zone in the core of the mantle wedge specifies $> 15\%$ of partial melting with ≤ 2 wt.% H_2O in the produced melt. Blue arrow indicates mantle flow to depth with progressive fate of F and increasing temperature in the melting source of LT melts. Large and black dotted arrow illustrate the trajectory of Avacha peridotite protolith recording volatile evolution of mantle wedge melts from (1) the high-degree partial melting formation of volatile-diluted high-temperature (HT) asthenospheric melts (trapped into HT inclusions) through (2) the incorporation of Avacha peridotite protolith into the lithosphere, coeval of the ascent of variably CO_2 -degassed, volatile-rich LT melts (black zigzagging arrow, trapped into LT inclusions and MP), (3) up to the xenolith final equilibration zone where magma mix (blue field). Finally (4) S -degassing and F - Cl -enrichment in the crust affect the pre-eruptive volatile budget of arc magmas (stage of formation of plagioclase-hosted inclusions in lava, thin orange arrows).



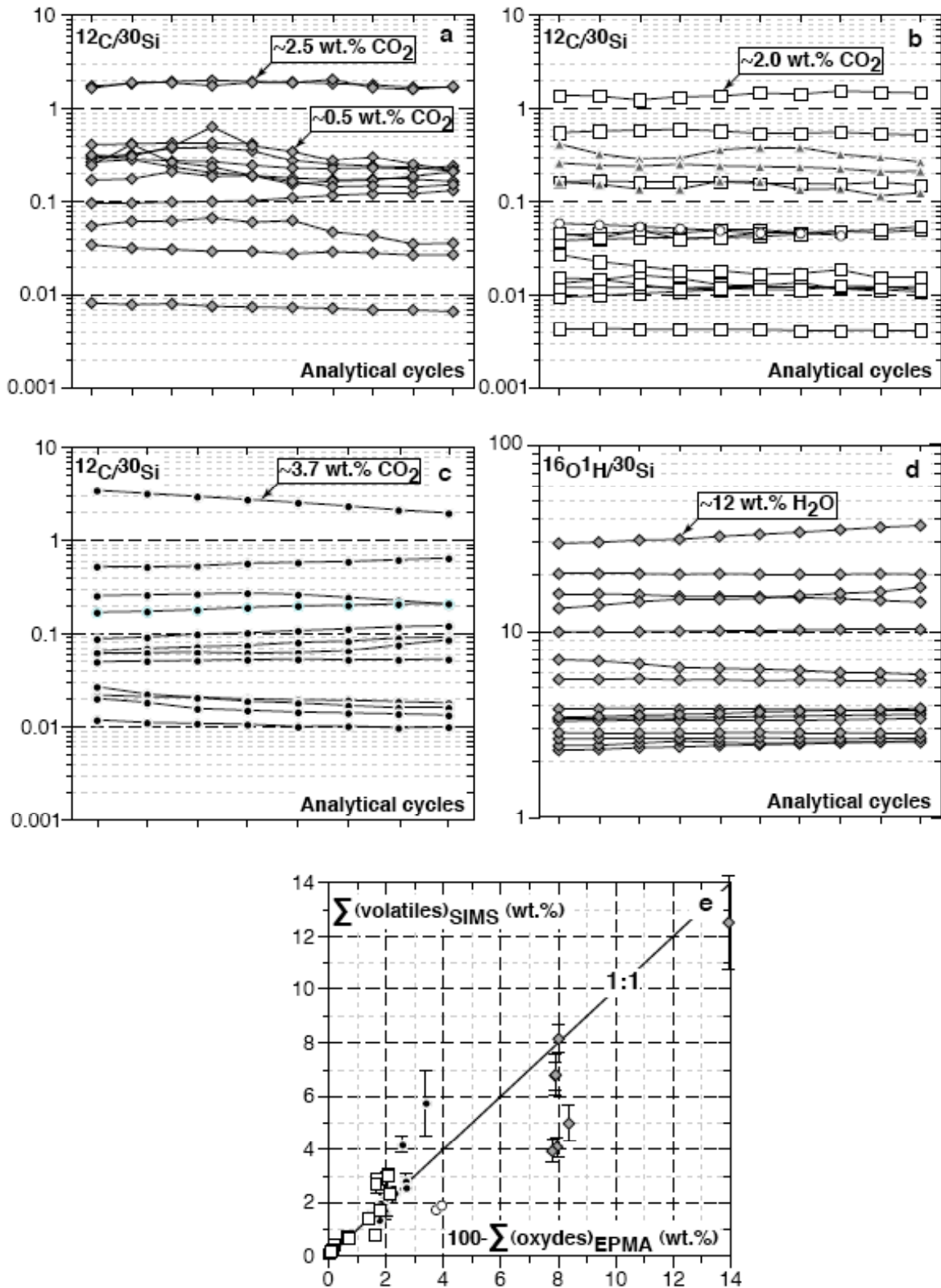
Supplementary Figure S1. Scanning electron microscope images of spinel-hosted melt inclusions (MIs) in Avacha peridotite xenoliths. a, first-generation spinels (sp I) surrounded by a large rim of second-generation spinel (sp II) containing 'low temperature' (LT) inclusions and a large anhedral 'melt pocket' (MP). b, a rounded LT inclusion included in sp II and containing amphibole (amph) and glass. c, a large anhedral MP containing a rounded olivine (ol) crystal coexisting with a vug-rich glass. d, homogeneous LT inclusions in a large sp II crystal at 900°C.



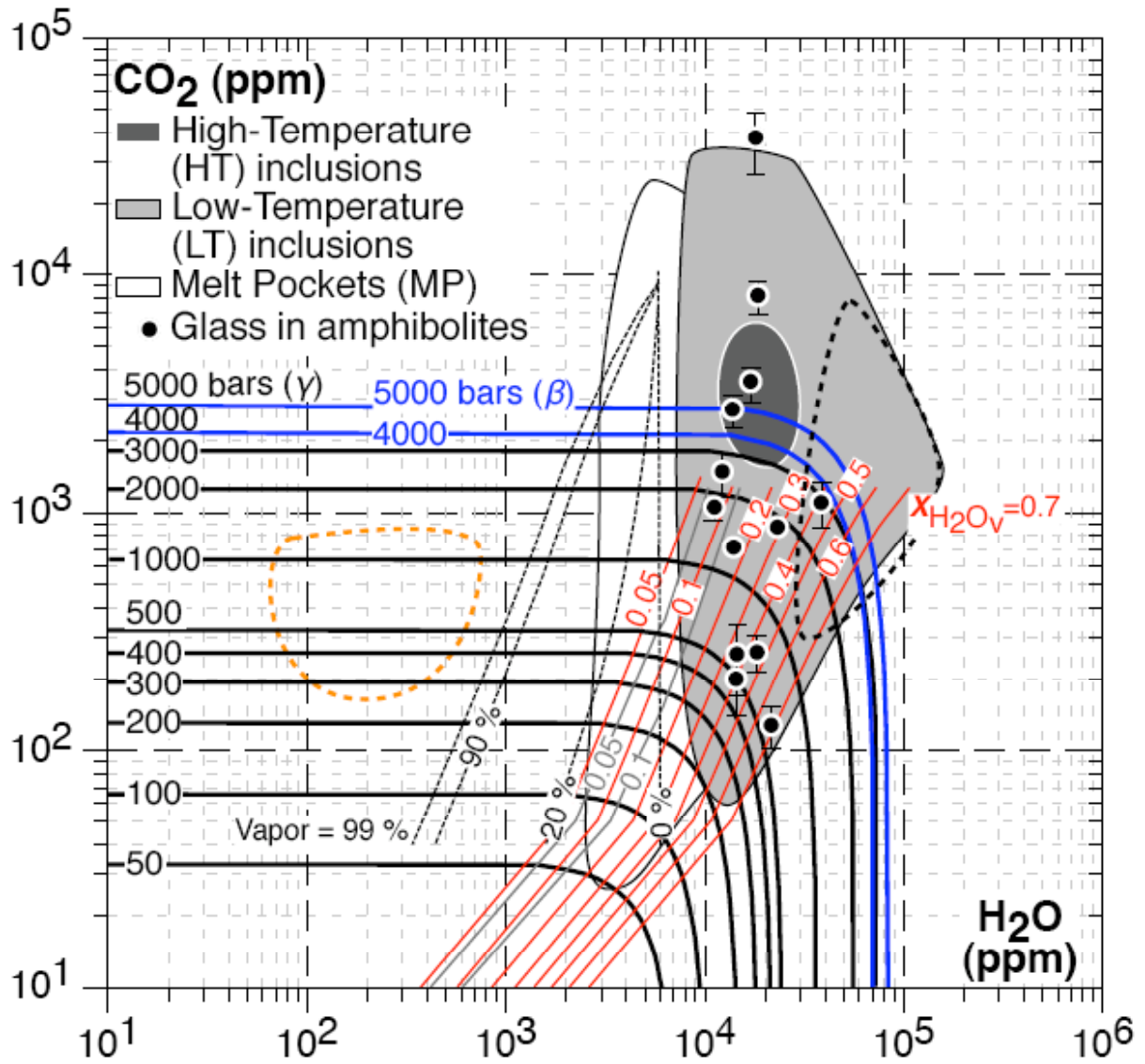
Supplementary Figure S2. Major element abundances in homogenized melt inclusions (MIs) from peridotite xenoliths and host lava (re-calculated on an anhydrous basis), measured by electron probe micro analyser (EPMA). a, Mg# (molar Mg/[Mg+Fe]) against SiO₂. b, FeO against SiO₂. c, CaO against SiO₂. d, TiO₂ against SiO₂. All concentrations are reported in wt.%. Symbols and fields are the same as in Fig. 2.



Supplementary Figure S3. Secondary Ion Mass Spectrometry calibration curves for volatile elements. Known standard element concentrations versus measured isotope ratios (counts per second/counts per second). The correlation parameter (a) and linear intersect (b) are given with maximum errors (90% confidence limits), as well as coefficient of determination ($r=R^2$) and mean square of weighted deviates (MSWD). Counts per second of ^{30}Si for standards are between 1.76 and 3.18×10^5 .



Supplementary Figure S4. $^{12}\text{C}/^{30}\text{Si}$ and $^{16}\text{O}^1\text{H}/^{30}\text{Si}$ (counts per second/counts per second) signal stability during analyses. Shown are the complete $^{12}\text{C}/^{30}\text{Si}$ data set for a, ‘low temperature’ (LT) inclusions, b, ‘melt pockets’ (MP) and c, amphibolite glass, including some ‘ultrahigh’- CO_2 inclusions with corresponding concentrations. Also shown is d, the complete $^{16}\text{O}^1\text{H}/^{30}\text{Si}$ data set for LT inclusions including ‘high- H_2O ’ inclusions with selected concentration.



Supplementary Figure S5. Bilogarithmic plot of CO₂ versus H₂O contents in glass patches from amphibolite xenoliths sampled at Avacha, measured by secondary-ion mass spectrometry (SIMS). Amphibolite glass (black circles with white outlines) are compared to ‘high temperature’ (HT) inclusions (dark-grey field), ‘low-temperature’ (LT) inclusions (medium-grey field) and ‘melt pockets’ (MP, white field). Other symbols, fields and abbreviates are as in Fig. 3.

Chapitre VII. Conclusions générales

Les apports scientifiques majeurs de cette étude sont présentés dans les lignes qui suivent. La **Figure 21** résume les modèles développés et décrivant la pétrogénèse des différents types de xénolithes d'Avachinsky et des inclusions vitreuses et veines qu'elles comportent.

(1) Des inclusions asthénosphériques (inclusions HT, **Figure 21**) ont été identifiées dans le manteau à l'aplomb de l'arc mature du Kamchatka Sud et ceci dans spinelles primaires des xénolithes du volcan Avachinsky. Leur formation dans l'asthénosphère est suivie par le refroidissement (intégration dans la lithosphère) du protolithe résiduel des xénolithes d'Avachinsky. Les liquides ont alors été piégés dans des spinelles dont la composition reflète ce processus de fusion (composition résiduelle). La composition de ces inclusions, une fois ré-homogénéisées, est très proche des liquides expérimentaux (basalte d'arc) produits par fusion hydratée à haute T (1100-1200°C) de roches mantelliques.

L'apport de fluides provenant de la plaque subductante (**Figure 21**) a facilité la genèse de liquides de faible taux de fusion partielle dans la colonne lithosphérique du manteau sous-arc. Ces liquides siliciques ont percolé et ont été piégés (inclusions LT, **Figure 21**) dans une seconde génération de spinelle dans les xénolithes d'Avachinsky, et ce sur toute la hauteur de la colonne (piégeage polybarique). Ces dernières inclusions caractérisent donc une histoire essentiellement lithosphérique à plus basse T (900-1100°C).

La découverte de ces deux types de liquide confirme les résultats d'études antérieures et effectuées sur la base des caractéristiques pétrogéochimiques des xénolithes d'Avachinsky.

(2) L'étude détaillée et la modélisation effectuées sur les veines webstéritiques recoupant les xénolithes d'Avachinsky (**Figure 21**) montrent que certaines ont été produites par la percolation de boninites riches en Ca. Nous argumentons que les propriétés géochimiques des veines webstéritiques étudiées jusqu'ici dans les xénolithes d'Avachinsky sont le fruit de processus secondaires (ré-équilibre post-cristallisation en condition sub-solidus) dans le contexte du manteau sous-arc. Nous remettons en cause les conclusions apportées notamment sur la géochimie des éléments en trace des liquides parentaux des veines webstéritiques des xénolithes d'Avachinsky et excluons également l'hypothèse selon laquelle ces dernières se seraient formées par réaction entre le manteau sous-arc et des fluides riches en Ca, Si et Mg.

La découverte des boninites riches en Ca (liquides de haute T, réfractaires et appauvris, **Figure 21**) dans l'arc mature du Sud-Kamchatka nous montre que ces liquides peuvent être produits à un stade avancé de l'histoire d'un arc et non pas lors de l'initiation de la subduction

en contexte extensif ou de transpression. Cette découverte constitue donc une avancée significative dans la compréhension géodynamique de ce type de magmas. Nous argumentons que ces liquides se sont formés à haute T sur le toit de l'asthénosphère par fusion partielle d'une source rendue réfractaire et appauvrie par l'extraction préalable et abondante de basalte d'arc (**Figure 21**). Par ailleurs, les modélisations montrent que les boninites riches en Ca peuvent être les précurseurs des laves d'arc par l'intermédiaire de la formation de cumulats amphibolitiques et clinopyroxénitiques en base de croûte, **Figure 21**).

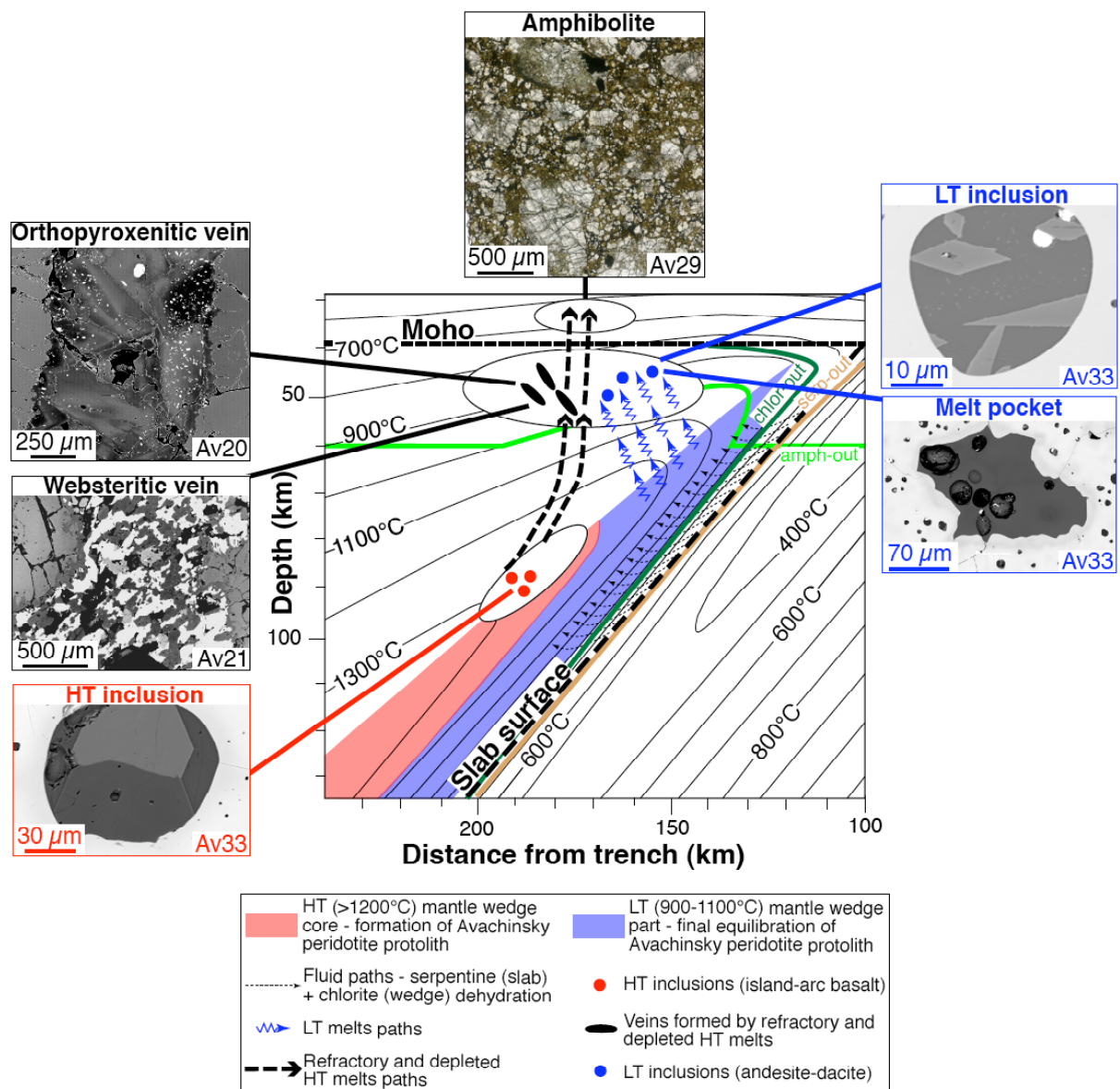


Figure 21. Schéma synthétique reprenant les modèles développés au cours du présent travail et décrivant la pétrogénèse des différents types de xénolithes d'Avachinsky et des inclusions vitreuses et veines qu'elles comportent.

(3) L'étude détaillée des veines orthopyroxénitiques, produites par fusion d'une source très réfractaire et recoupant les xénolithes d'Avachinsky (**Figure 21**), a permis d'établir un modèle d'évolution des magmas lors de leur migration dans la lithosphère sub-arc. En partant du postulat que les liquides percolant sont en déséquilibre avec un assemblage ultramafique, les résultats de l'étude montrent que ces liquides sont très fortement modifiés en termes d'éléments majeurs et en traces, par un processus de « fractionnement-percolation réactive » complexe. Ce processus est principalement conduit par (i) le fractionnement du liquide au sein des conduits de percolation que représentent les veines et (ii) une ré-équilibration chimique partielle à totale des liquides qui sont alors tamponnés par la minéralogie et la chimie de l'encaissant mantellique.

Une caractéristique générale de ce processus est de créer simultanément de fortes anomalies en Zr-Hf et des spectres de REE en forme de U dans les liquides réactants, et ceci à partir de spectres de REE initialement plats avec des anomalies négatives en Zr-Hf. Cette particularité est due à une ré-équilibration cinétique principalement contrôlée par la diffusion des éléments hors du liquide et dans les phases mantelliques (ex. olivine) où la diffusion des REE est nettement plus rapide que celle du Zr et de Hf. Ce processus a été identifié pour plusieurs types de liquides migrant à différents stades de l'évolution des xénolithes d'Avachinsky, et cela tout en conservant des caractéristiques très proches d'un type de liquide à l'autre. Cette dernière observation implique que nombre de types de liquide silicique migrant dans la lithosphère sont susceptibles de subir les effets de ce processus.

Une première application de la découverte du processus de « fractionnement-percolation réactive » est réalisée en proposant un nouveau modèle concernant la pétrogénèse des boninites pauvres en Ca. Ces magmas montrent des caractéristiques géochimiques en éléments majeurs et en traces qui sont très similaires aux produits de réaction liquide-roche encaissante, identifiés dans les veines orthopyroxénitiques recoupant les xénolithes d'Avachinsky. Nous argumentons que les composants métasomatiques issus de la plaque subductante (**Figure 21**), quand bien même incorporant des produits de fusion de la croûte océanique, ne peuvent être responsables de l'enrichissement en Zr-Hf et LREE des boninites pauvres en Ca, comme cela est proposé actuellement dans la littérature. Nous proposons en revanche que ceci soit le fruit du processus de « fractionnement-percolation réactive ». À la lumière des résultats sur les veines orthopyroxénitiques n'ayant peu ou pas réagi, nous proposons que la source des boninites pauvres en Ca ait été métasomatisée par des fluides produits en équilibre avec des phases résiduelles riches en Zr-Hf-Nb-Ta de la plaque Pacifique subductante (**Figure 21**).

À ce stade, nous avons identifié des basaltes d'arc, des boninites pauvres en Ca et des boninites riches en Ca dans la même série de xénolithes, probablement produites peu de temps avant la remontée de ces roches dans les laves porteuses du volcan Avachinsky. Les boninites peuvent donc être produites dans la continuité des basaltes d'arc par l'appauvrissement progressif de la source de fusion asthénosphérique, et notablement, sans changement d'agent métasomatique dérivant de la plaque plongeante (**Figure 21**).

(4) Nous avons développé une nouvelle technique pour effectuer de l'imagerie 3-D de phases naturelles micrométriques. Le MPM permet d'obtenir une résolution sub-micronique, cela avec un minimum de préparation d'échantillon. Nous utilisons dans ce dessein la fluorescence naturelle émise par certains minéraux sous l'excitation d'un faisceau laser. De fait, les performances en termes de résolution latérale de cette technique ($r \sim 0.5 \mu\text{m}$), tout en gardant cette dernière constante jusqu'à des profondeurs importantes (testé jusqu'à $120 \mu\text{m}$), sont similaires à celles des méthodes pré-existantes d'imagerie (ex. tomographie X par rayonnement synchrotron), tout cela avec une mise en œuvre et un matériel bien plus succincts.

Les images 3-D à forte résolution sur les sulfures inclus dans les minéraux des veines orthopyroxénitiques des xénolithes d'Avachinsky ont permis notamment de comprendre leurs relations micro-texturales avec leurs phases hôtes (opx) et d'obtenir de nouvelles informations sur leurs cinétiques de cristallisation, confirmées par la suite par les éléments majeurs. Les images 3-D obtenues à grande échelle (sur des zones de $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) ont mis en évidence la présence de fins films de liquide sulfuré aux joints de grains, cette observation étant décisive dans l'interprétation de certaines des données sur les EGP obtenues par la suite.

(5) Les données géochimiques acquises sur les EGP donnent un aperçu de la phénoménologie induisant leurs fractionnements dans le manteau sous-arc à l'aplomb de la zone de fusion (lithosphère sub-arc). Les globules de sulfures dans les xénolithes d'Avachinsky sont figés, ce qui permet d'envisager les données EGP et $\delta^{34}\text{S}$ acquises sur ces derniers comme reflétant directement les caractéristiques géochimiques de la fraction sulfurée, séparée des magmas silicatés à température décroissante ($<1100^\circ\text{C}$).

En accord avec les données pétrogéochimiques (observation microscopique, éléments majeurs et en traces) et pétrophysiques obtenues précédemment en roche totale sur les xénolithes d'Avachinsky, nous avons identifié (1) une première génération de sulfures

d'origine résiduelle, (2) une signature enrichie en EGP les plus incompatibles dans les veines orthopyroxénitiques, (3) un système complexe magmatique et métasomatique relié aux veines orthopyroxénitiques avec fractionnements des EGP associés conduisant à (4) un enrichissement sélectif des roches du manteau sous-arc en P-EGP.

Par ailleurs, se plaçant du point de vue des magmas percolants, ces derniers voient les signatures en EGP de leurs fractions sulfurées modifiées par le fractionnement (enrichissement en EGP les plus incompatibles) et réaction avec l'encaissant (équilibre avec la roche hôte ou assimilation de liquide sulfuré interstitiel riche en EGP compatibles).

Le processus d'interaction magma-roche affectant les EGP dans les fractions sulfurées est donc similaire à celui identifié précédemment pour les éléments en traces (« fractionnement-percolation réactive ») dans les fractions silicatées des liquides percolants. Ces résultats préliminaires mettent à jour de façon détaillée les modes d'évolution des EGP dans une section de manteau lithosphérique sous-arc.

Les données isotopiques $\delta^{34}\text{S}$ dans les veines orthopyroxénitiques et la roche encaissante sont typiques du manteau « normal ».

(6) Nous avons établi les premiers coefficients de partage (obtenus sur des échantillons naturels) pour F et Cl entre liquide et minéraux mantelliques par des mesures de sonde ionique dans les xénolithes d'Avachinsky. Par ailleurs nous avons établi une large base de donnée nous permettant de contraindre (1) la tendance générale découplée entre fort enrichissement en F et enrichissement modéré en Cl dans les veines recoupant les xénolithes d'Avachinsky et (2) le métasomatisme pervasif lié aux veines, du point de vue de ces deux éléments. Nos résultats sur les silicates anhydres (olivine et pyroxènes) des assemblages mantelliques montrent que F est ~100 fois plus compatible que le Cl, en accord avec les estimations de la littérature. D'autre part F peut être compatible dans les amphiboles mantelliques.

Les modèles que nous avons construit en utilisant nos coefficients de partage ont permis de contraindre l'évolution de F et Cl dans le manteau sous-arc et d'émettre de nouvelles hypothèses sur l'origine de la signature des magmas d'arc en ces deux éléments. Il apparaît que les caractéristiques de cette dernière est contrôlée en premier lieu par le degré d'appauvrissement de la source (càd le degré d'extraction de liquide) qui est corrélé positivement avec le rapport F/Cl et par la présence de minéraux comme l'amphibole et le mica, où F et Cl sont compatibles à fortement moins incompatibles que dans les autres silicates mantelliques, dans cette même source. Le métasomatisme sous le front de l'arc est

caractérisé par des enrichissements en Cl, en accord avec les données de la littérature sur les laves d'arc du Sud-Kamchatka et comme cela est attesté par les caractéristiques des veines pyroxénitiques recoupant les xénolithes d'Avachinsky (**Figure 21**).

En plus de son rôle dans la source des magmas d'arc, l'amphibole est le minéral clé pouvant contrôler l'évolution de ces derniers lors de leur remontée dans la lithosphère (**Figure 21**). L'extrapolation de la compatibilité du F dans ce minéral aux conditions de la plaque plongeante fournit une explication supplémentaire à l'enrichissement des laves d'arrière-arc en F par rapport à celles du front volcanique. Néanmoins, les coefficients de partage doivent encore être reliés à d'autres variables telles la composition des liquides et les conditions P-T.

(7) Les données en éléments volatils et $\delta^{34}\text{S}$ acquises par sonde ionique sur les inclusions vitreuses (**Figure 21**) des xénolithes d'Avachinsky constituent les résultats les plus marquants de notre étude et comportant les implications les plus fortes pour l'évolution chimique générale de la Terre.

Nous avons mesuré les plus fortes concentrations en H_2O , CO_2 et S identifiées à ce jour dans les magmas silicatés terrestres. Les résultats fournissent également (1) les premières données en éléments volatils dans des magmas primaires (basaltes d'arc dans les inclusions HT, **Figure 21**) de zone de subduction, indiquant un contrôle exercé par les conditions de fusion à haute T, (2) des preuves directes de l'étendue et des modes de recyclage des éléments volatils (H_2O , CO_2 et S) depuis la plaque plongeante jusqu'au Moho par des liquides de plus basse T (andésites et dacites lithosphériques dans les inclusions LT, **Figure 21**) et (3) des évidences concernant le rôle essentiel tenu par les sources mantelliques (ex. présence amphibole) des magmas d'arc sur le contrôle de leurs abondances en halogènes, ce dernier apport étant en accord avec les résultats de notre étude sur F et Cl.

Nos modèles suggèrent que tous les magmas ascendants terrestres sont fortement dévolatilisés en CO_2 au niveau du Moho du fait des relations d'immiscibilité de phase fluide-liquide. Ceci procure une explication tangible pour la présence ubiquiste des inclusions fluides riches en CO_2 dans les échantillons du manteau lithosphérique terrestre.

Les très fortes valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ mesurées dans les inclusions vitreuses des xénolithes suggèrent le recyclage de S sous forme de SO_4^{2-} par les fluides dérivant de la plaque Pacifique plongeante (**Figure 21**).

Annexe I. Données géochimiques

Table 1: EPMA (averages) and normative compositions of glasses in inclusions

Sa.No*	Av17	Av33	AP7	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33
Inclusion Type	HT (av. 3)	HT (av. 10)	HT (av. 14)	IT (av. 14)	LT (av. 11)	LT (av. 5)	LT (av. 10)	LT (av. 12)	MP (av. 15)	MP (av. 14)	MP (av. 8)	
T°C	Unheated	900°C	1200°C	900°C	Unheated	500°C	900°C	1100°C	Unheated	900°C	1100°C	
SiO ₂	67.16	63.34	56.74	63.15	57.49	60.00	58.14	55.93	60.45	60.27	61.72	
TiO ₂	0.05	0.10	0.03	0.12	0.06	0.04	0.17	0.34	0.43	0.49	0.65	
Al ₂ O ₃	12.55	19.38	13.18	19.30	17.27	17.98	19.02	20.95	18.51	18.97	19.61	
Cr ₂ O ₃	0.85	0.74	1.17	0.86	0.57	1.05	0.97	1.01	0.55	0.51	1.13	
FeO	0.81	1.83	9.17	1.66	1.19	0.72	1.26	1.64	3.09	2.88	2.59	
MnO	0.05	0.06	0.14	0.04	0.05	0.05	0.03	0.02	0.07	0.11	0.04	
MgO	1.40	1.03	10.92	1.29	0.29	0.34	0.45	0.61	3.26	2.90	0.75	
CaO	4.27	6.77	4.56	6.78	6.57	5.16	7.14	6.29	7.40	8.17	6.64	
Na ₂ O	0.51	3.06	2.51	3.88	3.22	3.56	3.75	4.35	4.53	4.13	4.86	
K ₂ O	0.49	0.52	0.10	0.63	0.49	0.60	0.47	0.94	0.75	0.66	1.16	
NiO	-	0.01	0.03	n.d.	0.03	n.d.	0.02	0.03	n.d.	0.02	0.07	
SO ₂	0.06	0.26	0.10	0.36	0.60	0.29	1.00	0.55	0.14	0.06	0.09	
Total	88.22	97.10	98.66	98.19	87.92	91.93	91.93	92.63	99.40	99.19	99.32	
Mg#	0.755	0.501	0.680	0.582	0.300	0.459	0.390	0.399	0.653	0.642	0.342	
Quartz	58	28	10	23	28	29	24	15	11	12	13	
Plagioclase	28	59	44	65	63	60	66	70	68	68	72	
Orthoclase	3	3	1	4	3	4	3	6	4	4	7	
Corundum	5	2	2	1	1	4	2	3	-	-	-	
Diopside	-	-	-	-	-	-	-	-	6	7	2	
Hypersthene	6	5	41	6	3	2	3	4	9	8	4	

HT, High Temperature inclusions; IT, Intermediate Temperature inclusions; LT, Low Temperature inclusions; MP, Melt Pockets; Mg# = $Mg/(Mg+Fe)_{\text{M}}$.

Table 1. Melt evolution in sub-arc mantle: Evidence from heating experiments on melt inclusions in peridotite xenoliths from the andesitic Avacha volcano (Kamchatka, Russia). *Contrib. Mineral. Petrol.*

Table 1 (continued) Unheated glasses in inclusion compositions

Sa.No°	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33
Inclusion Type	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP
SiO ₂	59.72	60.12	60.65	60.40	59.77	60.85	61.08	60.44	60.28	60.34
TiO ₂	0.47	0.29	0.42	0.17	0.43	0.46	0.50	0.37	0.71	0.34
Al ₂ O ₃	18.53	18.53	18.82	18.22	18.16	17.93	18.46	18.71	18.40	18.41
Cr ₂ O ₃	0.28	0.55	0.44	0.37	0.50	0.63	0.72	0.88	0.89	0.97
FeO	3.25	3.18	2.79	3.04	3.13	3.12	3.20	3.25	3.13	3.15
MnO	0.00	0.05	0.01	0.07	0.04	0.14	0.10	0.01	0.09	0.16
MgO	3.37	3.61	2.82	3.03	3.14	2.95	3.17	3.36	3.48	3.44
CaO	7.15	7.56	6.81	7.06	7.27	7.21	7.50	7.08	7.70	7.68
Na ₂ O	4.50	3.98	4.61	4.67	4.66	4.36	4.65	4.28	4.49	4.55
K ₂ O	0.65	0.75	0.70	0.74	0.79	0.64	0.86	0.73	0.54	0.85
NiO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SO ₂	0.38	0.08	0.15	0.27	0.00	0.11	0.00	0.23	0.27	0.00
P ₂ O ₅	0.26	0.05	0.11	0.42	0.42	0.26	0.00	0.11	0.32	0.37
Total	98.57	98.75	98.32	98.46	98.33	98.67	100.22	99.44	100.28	100.25

Table 1 (continued) Spinel hosting unheated inclusion compositions

Sa.No°	Av7 HT		Av33 HT		Av33 LT		Av33 LT		Av33 MP	
Inclusion type	Modified	Unmodified	Modified	Unmodified	Modified	Unmodified	Modified	Unmodified	Modified	Unmodified
Spinel type	1	14	1	14	5	8	4	11	11	7
No. of										
SiO ₂ (wt.%)	0.06	0.01	0.06	0.01	0.02	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03
TiO ₂	0.05	0.03	0.02	0.04	0.12	0.13	0.08	0.04	0.39	0.24
Al ₂ O ₃	17.50	16.14	14.10	16.61	15.30	13.82	15.34	16.48	20.30	14.78
Cr ₂ O ₃	48.22	49.26	48.27	49.15	48.79	51.08	49.26	48.50	44.13	50.62
FeO	19.47	19.32	22.23	19.13	20.78	20.74	20.04	19.67	19.38	19.74
MnO	0.22	0.28	0.33	0.27	n.d.	n.d.	0.23	0.27	n.d.	n.d.
MgO	13.27	12.80	12.53	13.05	12.54	12.53	12.86	12.88	13.69	12.84
CaO	0.01	0.01	0.01	0.01	n.d.	n.d.	0.02	0.01	n.d.	n.d.
Na ₂ O	0.03	0.01	0.03	0.01	n.d.	n.d.	0.02	0.01	n.d.	n.d.
K ₂ O	0.00	0.01	0.02	0.00	n.d.	n.d.	0.02	0.01	n.d.	n.d.
NiO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	98.83	97.87	97.59	98.28	97.54	98.34	97.90	97.90	97.94	98.25
Mg#	0.548	0.542	0.501	0.549	0.518	0.518	0.534	0.539	0.557	0.539
Cr#	0.649	0.672	0.697	0.665	0.681	0.713	0.683	0.664	0.594	0.697

Modified, spinel against inclusion; unmodified, spinel away from inclusion; Mg# = Mg/(Mg+Fe)₂₊; Cr# = Cr/(Cr+Al)₃₊.

Table 1 (continued) Minerals in host selvage and lava

Sa.No°	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33	Av33
Sample Type	lava	lava	lava	selvage	selvage	selvage	selvage	selvage	selvage	selvage
Mineral Type	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	sp	sp	sp
SiO ₂ (wt.%)	41.11	40.11	40.79	41.81	41.66	41.52	40.88	0.07	0.06	0.08
TiO ₂	1.92	2.05	1.96	2.04	2.01	2.02	1.96	6.82	6.83	6.88
Al ₂ O ₃	13.10	13.62	13.70	13.86	13.93	13.90	14.50	8.37	8.47	8.34
Cr ₂ O ₃	0.04	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03	0.10	0.03	0.01	0.08
FeO	10.10	10.87	11.19	9.39	9.74	10.21	10.73	74.30	74.95	74.76
MnO	0.06	0.10	0.17	0.05	0.08	0.15	0.09	0.28	0.17	0.27
MgO	14.62	14.04	13.82	15.14	14.84	14.70	14.19	4.49	4.34	4.22
CaO	11.78	12.17	11.70	11.86	11.92	11.87	12.17	n.d.	n.d.	n.d.
Na ₂ O	2.39	2.29	2.52	2.61	2.46	2.47	2.56	n.d.	n.d.	n.d.
K ₂ O	0.22	0.29	0.24	0.29	0.22	0.23	0.27	n.d.	n.d.	n.d.
NiO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.05	n.d.	n.d.	n.d.
Total	95.34	95.55	96.09	97.04	96.88	97.05	97.44	94.37	94.85	94.65
Mg#	0.721	0.697	0.688	0.742	0.731	0.720	0.702	0.097	0.094	0.091
Cr#	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0.001	0.007

Sp, spinel.

ES1 (suite). Melt evolution in sub-arc mantle: Evidence from heating experiments on melt inclusions in peridotite xenoliths from the andesitic Avacha volcano (Kamchatka, Russia). *Contrib. Mineral. Petrol.*

Table 2 Representative LA-ICP-MS analyses of homogeneous glasses in melt inclusions and pockets

Standard Type	Av33		Av33		Av33		Av33		Av33		Av33		Av33		Av33		Av33		Mean
	NIST 612	70.24	NIST 612	69.74	NIST 612	73.12	NIST 612	74.11	NIST 612	74.01	NIST 612	73.41	NIST 612	76.27	Mean	Std. Dev.	BCR2	BCR2	
SiO ₂ (wt.%)	78.83	70.24	69.74	73.12	74.11	74.01	73.41	76.27	73.80	73.80	73.80	73.80	73.80	76.27	73.80	2.78	58.42	60.77	59.60
Ti (ppm)	46	40	35	41	42	39	37	42	40	40	40	37	42	40	40	3	12717	12811	12764
Sc	41.1	41.2	39.6	38.7	39.0	40.7	39.8	40.2	39.9	39.9	39.9	39.8	40.2	39.9	39.9	1.0	32.5	34.1	33.3
V	37.6	39.2	37.9	38.6	38.6	37.9	38.5	37.9	38.3	38.3	38.3	38.5	37.9	38.3	38.3	0.5	441	442	442
Rb	32.8	30.9	30.7	32.5	30.4	30.8	32.0	30.8	31.7	31.7	31.7	32.0	31.7	31.7	31.7	1.1	50.9	53.8	52.3
Sr	80.8	80.3	78.6	79.6	78.4	78.0	80.2	80.9	79.5	79.5	79.5	80.2	80.9	79.5	79.5	1.1	362	361	361
Y	40.2	39.6	37.6	37.9	36.9	37.0	38.6	38.3	38.0	38.0	38.0	38.6	38.3	38.3	38.0	1.4	33.8	35.2	34.5
Zr	41.1	39.8	37.7	36.8	37.6	36.8	39.6	39.1	38.4	38.4	38.4	39.6	39.1	38.4	38.4	1.6	184	185	184
Nb	37.0	37.0	34.1	35.0	34.3	34.0	36.5	36.4	35.4	35.4	35.4	36.5	36.4	35.4	35.4	1.3	12.1	11.8	12.0
Cs	43.8	42.8	41.1	42.0	40.3	40.0	41.8	41.8	41.8	41.8	41.8	41.8	41.8	41.8	41.8	1.2	1.0	1.0	1.0
Ba	39.6	39.0	38.1	38.7	38.0	38.6	39.7	38.4	38.4	38.4	38.4	39.7	38.4	38.4	38.4	1.1	680	693	687
La	39.6	40.2	36.7	37.1	36.8	37.1	38.5	38.1	38.4	38.4	38.4	39.7	38.1	38.4	38.4	1.3	27.5	28.4	28.0
Ce	40.1	39.7	37.6	38.5	37.4	37.4	38.5	38.4	38.4	38.4	38.4	39.7	38.4	38.4	38.4	1.1	54.1	54.7	54.4
Pr	37.8	37.9	35.6	37.0	35.3	35.3	37.1	36.7	36.7	36.7	36.7	37.1	36.7	36.7	36.7	0.9	6.7	6.7	6.6
Nd	37.4	37.2	36.0	35.7	35.7	35.3	36.5	36.7	36.5	36.5	36.5	36.7	36.7	36.5	36.5	0.9	27.6	29.7	28.7
Sm	37.6	39.3	37.7	38.8	37.0	38.8	36.1	37.9	37.9	37.9	37.9	38.8	37.9	37.9	37.9	1.2	5.7	6.9	6.3
Eu	37.2	37.4	36.8	37.4	35.6	37.4	37.0	37.4	37.4	37.4	37.4	37.0	37.4	37.4	37.4	1.1	2.4	1.9	2.1
Gd	38.3	41.1	36.9	38.9	36.1	36.2	38.5	37.7	38.1	38.1	38.1	38.5	37.7	38.1	38.1	1.6	6.2	8.0	7.1
Dy	35.8	37.1	35.0	34.4	34.1	34.8	36.1	34.6	35.2	35.2	35.2	36.1	34.6	35.2	35.2	0.9	6.7	5.8	6.2
Ho	39.8	38.8	38.3	37.4	37.4	38.2	38.2	38.6	38.4	38.4	38.4	38.2	38.6	38.4	38.4	1.1	1.5	1.5	1.4
Er	36.7	36.7	36.0	36.5	34.2	35.4	36.3	36.2	35.9	35.9	35.9	36.3	36.2	35.9	35.9	0.8	3.4	3.8	3.6
Yb	39.0	38.6	39.7	38.0	37.8	38.4	38.4	38.1	38.4	38.4	38.4	38.4	38.1	38.4	38.4	0.6	3.5	3.4	3.2
Lu	37.9	38.2	36.8	37.1	36.8	37.1	37.0	36.7	36.8	36.8	36.8	37.0	36.7	36.8	36.8	0.8	0.4	b.d.	0.4
Hf	38.6	38.3	38.0	36.7	37.4	38.1	37.4	37.4	37.4	37.4	37.4	38.1	37.4	37.4	37.4	0.8	5.8	6.3	6.1
Th	39.2	39.1	37.7	38.6	37.2	36.7	37.2	38.9	38.1	38.1	38.1	37.2	38.9	38.1	38.1	0.9	5.7	5.4	5.5

Table 2 (continued) Representative LA-ICP-MS analyses of reference samples

Standard Type	Av33		Av33		Av33		Av33		Av33		Av33		Av33		Av33		Av33		Mean
	NIST 612	70.24 <th>NIST 612</th> <th>69.74 <th>NIST 612</th> <th>73.12 <th>NIST 612</th> <th>74.11 <th>NIST 612</th> <th>74.01 <th>NIST 612</th> <th>73.41 <th>NIST 612</th> <th>76.27 <th>Mean</th> <th>Std. Dev.</th> <th>BCR2</th> <th>BCR2</th> </th></th></th></th></th></th>	NIST 612	69.74 <th>NIST 612</th> <th>73.12 <th>NIST 612</th> <th>74.11 <th>NIST 612</th> <th>74.01 <th>NIST 612</th> <th>73.41 <th>NIST 612</th> <th>76.27 <th>Mean</th> <th>Std. Dev.</th> <th>BCR2</th> <th>BCR2</th> </th></th></th></th></th>	NIST 612	73.12 <th>NIST 612</th> <th>74.11 <th>NIST 612</th> <th>74.01 <th>NIST 612</th> <th>73.41 <th>NIST 612</th> <th>76.27 <th>Mean</th> <th>Std. Dev.</th> <th>BCR2</th> <th>BCR2</th> </th></th></th></th>	NIST 612	74.11 <th>NIST 612</th> <th>74.01 <th>NIST 612</th> <th>73.41 <th>NIST 612</th> <th>76.27 <th>Mean</th> <th>Std. Dev.</th> <th>BCR2</th> <th>BCR2</th> </th></th></th>	NIST 612	74.01 <th>NIST 612</th> <th>73.41 <th>NIST 612</th> <th>76.27 <th>Mean</th> <th>Std. Dev.</th> <th>BCR2</th> <th>BCR2</th> </th></th>	NIST 612	73.41 <th>NIST 612</th> <th>76.27 <th>Mean</th> <th>Std. Dev.</th> <th>BCR2</th> <th>BCR2</th> </th>	NIST 612	76.27 <th>Mean</th> <th>Std. Dev.</th> <th>BCR2</th> <th>BCR2</th>	Mean	Std. Dev.	BCR2	BCR2	
SiO ₂ (wt.%)	78.83	70.24	69.74	73.12	74.11	74.01	73.41	76.27	73.80	73.80	73.80	73.80	73.80	76.27	73.80	2.78	58.42	60.77	59.60
Ti (ppm)	46	40	35	41	42	39	37	42	40	40	40	37	42	40	40	3	12717	12811	12764
Sc	41.1	41.2	39.6	38.7	39.0	40.7	39.8	40.2	39.9	39.9	39.9	39.8	40.2	39.9	39.9	1.0	32.5	34.1	33.3
V	37.6	39.2	37.9	38.6	38.6	37.9	38.5	37.9	38.3	38.3	38.3	38.5	37.9	38.3	38.3	0.5	441	442	442
Rb	32.8	30.9	30.7	32.5	30.4	30.8	32.0	30.8	31.7	31.7	31.7	32.0	31.7	31.7	31.7	1.1	50.9	53.8	52.3
Sr	80.8	80.3	78.6	79.6	78.4	78.0	80.2	80.9	79.5	79.5	79.5	80.2	80.9	79.5	79.5	1.1	362	361	361
Y	40.2	39.6	37.6	37.9	36.9	37.0	38.6	38.3	38.0	38.0	38.0	38.6	38.3	38.3	38.0	1.4	33.8	35.2	34.5
Zr	41.1	39.8	37.7	36.8	37.6	36.8	39.6	39.1	38.4	38.4	38.4	39.6	39.1	38.4	38.4	1.6	184	185	184
Nb	37.0	37.0	34.1	35.0	34.3	34.0	36.5	36.4	35.4	35.4	35.4	36.5	36.4	35.4	35.4	1.3	12.1	11.8	12.0
Cs	43.8	42.8	41.1	42.0	40.3	40.0	41.8	41.8	41.8	41.8	41.8	41.8	41.8	41.8	41.8	1.2	1.0	1.0	1.0
Ba	39.6	39.0	38.1	38.7	38.0	38.6	39.7	38.4	38.4	38.4	38.4	39.7	38.4	38.4	38.4	1.1	680	693	687
La	39.6	40.2	36.7	37.1	36.8	37.1	38.5	38.1	38.4	38.4	38.4	39.7	38.1	38.4	38.4	1.3	27.5	28.4	28.0
Ce	40.1	39.7	37.6	38.5	37.4	37.4	38.5	38.4	38.4	38.4	38.4	39.7	38.4	38.4	38.4	1.1	54.1	54.7	54.4
Pr	37.8	37.9	35.6	37.0	35.3	35.3	37.1	36.7	36.7	36.7	36.7	37.1	36.7	36.7	36.7	0.9	6.7	6.7	6.6
Nd	37.4	37.2	36.0	35.7	35.7	35.3	36.5	36.7	36.5	36.5	36.5	36.7	36.7	36.5	36.5	0.9	27.6	29.7	28.7
Sm	37.6	39.3	37.7	38.8	37.0	38.8	36.1	37.9	37.9	37.9	37.9	38.8	37.9	37.9	37.9	1.2	5.7	6.9	6.3
Eu	37.2	37.4	36.8	37.4	35.6	37.4	37.0	37.4	37.4	37.4	37.4	37.0	37.4	37.4	37.4	1.1	2.4	1.9	2.1
Gd	38.3	41.1	36.9	38.9	36.1	36.2	38.5	37.7	38.1	38.1	38.1	38.5	37.7	38.1	38.1	1.6	6.2	8.0	7.1
Dy	35.8	37.1	35.0	34.4	34.1	34.8	36.1	34.6	35.2	35.2	35.2	36.1	34.6	35.2	35.2	0.9	6.7	5.8	6.2
Ho	39.8	38.8	38.3	37.4	37.4	38.2	38.2	38.6	38.4	38.4	38.4	38.2	38.6	38.4	38.4	1.1	1.5	1.5	1.4
Er	36.7	36.7	36.0	36.5	34.2	35.4	36.3	36.2	35.9	35.9	35.9	36.3	36.2	35.9	35.9	0.8	3.4	3.8	3.6
Yb	39.0	38.6	39.7	38.0	37.8	38.4	38.4	38.1	38.4	38.4	38.4	38.4	38.1	38.4	38.4	0.6	3.5	3.4	3.2
Lu	37.9	38.2	36.8	37.1	36.8	37.1	37.0	36.7	36.8	36.8	36.8	37.0	36.7	36.8	36.8	0.8	0.4	b.d.	0.4
Hf	38.6	38.3	38.0	36.7	37.4	38.1	37.4	37.4	37.4	37.4	37.4	38.1	37.4	37.4	37.4	0.8	5.8	6.3	6.1
Th	39.2	39.1	37.7	38.6	37.2	36.7	37.2	38.9	38.1	38.1	38.1	37.2	38.9	38.1	38.1	0.9	5.7	5.4	5.5

ES2. Melt evolution in sub-arc mantle: Evidence from heating experiments on melt inclusions in peridotite xenoliths from the andesitic Avacha volcano (Kamchatka, Russia). Contrib. Mineral. Petrol.

Table 1 Summary of T - fO_2 conditions for Avacha websteritic veins in this study

Sa.No°	Av24			Av25		Av23	Av21
Sample appearance	Angular with amph selvage			Angular		Angular with amph selvage	Angular
Host olivine Mg#	0.897			0.905		0.901	0.902
Vein type	Type 3a		m.p.	Type 3b		Type 3b	Type 4
Position	Central part	Margin	n.r.	Central part	Margin	Margin	Central part
Vein mineral texture	Subhedral	Subhedral	Anhedral	Euhedral	Subhedral	Subhedral	Anhedral
T (°C) px (Wells)	938	928	n.d.	893	890	n.d.	n.d.
T (°C) cpx-opx (BK)	888	867	n.d.	800	792	n.d.	n.d.
T (°C) Ca-opx (BK)	932	1014	n.d.	961	874	n.d.	n.d.
T (°C) ol-sp (BBG)	n.d.	903	875	n.d.	900	n.d.	n.d.
T (°C) WO	843-1087	n.d.	n.d.	870-1170	n.d.	n.d.	1044-1250
Mg# in ol	n.d.	n.d.	0.897	n.d.	0.895	0.901	n.d.
Mg# in sp	n.d.	n.d.	0.411-0.440	n.d.	0.530-0.553	0.537-0.585	n.d.
Cr# in sp	n.d.	n.d.	0.768 0.862	n.d.	0.676 0.704	0.662 0.687	n.d.
Fe ³⁺ /Fe _{tot} in sp	n.d.	n.d.	0.19-0.28	n.d.	0.13-0.15	0.12-0.26	n.d.
fO_2 (BBG)	n.d.	n.d.	0.67 to 1.22	n.d.	-0.52 to -0.16	-0.29 to 0.72	n.d.
fO_2 (Wood)	n.d.	n.d.	0.30 to 1.05	n.d.	-0.95 to -0.58	-0.91 to 0.16	n.d.

n.r., non-relevant; n.d., non-determined; m.p., metasomatic pocket; px (Wells), pyroxene thermometer of Wells (1977); cpx-opx (BK), cpx-opx equilibrium T method of Brey and Köhler (1990); Ca-opx (BK), Ca in opx method of Brey and Köhler (1990); ol-sp, equilibrium T method of Ballhaus et al. (1991); WO, T calibration of REE partitioning between cpx and opx by the calibration of Witt-Eickchen and O'Neill (2005); fO_2 BBG, oxygen fugacity relative to FMQ buffer by the method of Ballhaus et al. (1991), fO_2 (Wood), oxygen fugacity relative to FMQ buffer by the method of Wood (1991). See results section in text for details.

Table 1. Primary arc melts from the Kamchatkan mantle wedge: websteritic veins in andesite-hosted harzburgite xenoliths and their significance for the petrogenesis of high-Ca boninite.

Table 2 Representative major element compositions of minerals determined by EPMA (all concentrations in wt.%)

Mineral	Olivine								Spinel					
	Av23 core	Av23 rim	Av24 core	Av24 rim	Av25 core	Av25 rim	Av21 core	Av21 rim	Av23 core	Av23 rim	Av25 core	Av25 rim	Av24 core	Av24 rim
Position	h.r.	h.r.	h.r.	h.r.	3b-marg.	3b-marg.	/4	/4	h.r.	h.r.	3b-marg.	3b-marg.	m.p.	m.p.
SiO ₂ (wt.%)	41.50	41.08	41.14	40.92	41.22	40.97	40.70	40.92	0.02	b.d.	0.18	0.16	b.d.	0.04
TiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	0.05	0.08	0.09	0.07	0.13
Al ₂ O ₃	b.d.	0.01	0.03	b.d.	0.02	0.00	b.d.	0.00	21.14	21.79	15.76	15.36	16.43	18.14
Cr ₂ O ₃	b.d.	0.01	b.d.	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	48.03	46.69	53.06	53.08	52.24	46.37
FeO	9.46	9.36	9.90	9.98	9.96	10.14	10.05	9.54	17.48	17.10	18.80	19.26	18.85	21.47
MnO	0.13	0.14	0.14	0.15	0.13	0.16	0.20	0.22	0.24	0.22	0.27	0.30	0.31	0.28
MgO	49.45	49.24	48.47	48.40	48.37	48.19	48.73	48.65	13.11	12.88	11.91	11.74	11.45	12.00
CaO	0.05	0.04	0.05	0.04	0.02	0.03	0.02	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NiO	0.30	0.34	0.32	0.35	0.47	0.40	0.29	0.28	0.09	0.07	0.09	0.12	0.07	0.15
Total	100.90	100.21	100.09	99.85	100.23	99.92	100.04	99.66	100.18	98.79	100.21	100.14	99.43	98.60
Mg#	0.903	0.904	0.897	0.896	0.896	0.894	0.896	0.901	0.572	0.573	0.530	0.521	0.520	0.499
Cr#	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.604	0.590	0.693	0.699	0.681	0.632

b.d., below detection limit; n.d., non-determined; h.r., host rock; 3b-marg., Type 3b margin; /4, against Type 4 vein; m.p., metasomatic pocket; Mg# = Mg/(Mg+Fe)_{bc}; Cr# = Cr/(Cr+Al)_{bc}

Mineral	Orthopyroxene								Clinopyroxene					
	Av24 core	Av24 rim	Av24 core	Av24 rim	Av21 core	Av21 rim	Av24 core	Av24 rim	Av24 core	Av24 rim	Av21 core	Av21 rim	Av24 rim	Av24 core
Position	3	3	3a-marg.	3a-marg.	4	4	m.p.	m.p.	3a	3a	4	4	m.p.	m.p.
SiO ₂ (wt.%)	58.28	57.45	56.35	57.79	57.94	57.81	57.70	56.42	54.84	53.98	54.51	54.70	54.09	54.47
TiO ₂	0.01	0.03	0.05	0.03	0.03	b.d.	0.03	b.d.	b.d.	0.06	0.03	0.02	0.04	0.02
Al ₂ O ₃	0.52	0.97	1.18	1.10	1.10	0.63	0.64	2.26	1.24	1.65	1.11	0.87	2.04	1.40
Cr ₂ O ₃	0.27	0.44	0.53	0.50	0.61	0.22	0.42	0.31	0.88	0.89	0.73	0.56	0.54	0.61
FeO	5.56	5.65	6.59	5.42	4.01	5.00	6.49	7.00	1.94	2.40	1.81	1.74	2.82	2.29
MnO	0.09	0.11	0.14	0.12	0.07	0.13	0.14	0.19	0.04	b.d.	0.02	0.07	0.03	0.07
MgO	34.85	34.11	33.26	34.40	35.72	35.36	34.37	32.96	17.74	17.69	17.81	18.09	17.33	17.55
CaO	0.67	0.65	0.83	0.71	0.72	0.62	0.31	0.71	23.49	23.21	23.73	23.42	22.92	24.06
Na ₂ O	0.03	0.03	0.01	0.00	0.02	0.03	b.d.	0.03	0.16	0.28	0.22	0.20	0.22	0.12
NiO	0.12	0.11	0.08	0.08	0.14	0.09	0.10	0.13	0.03	0.08	0.05	0.05	0.05	0.07
Total	100.40	99.56	99.02	100.17	100.36	99.89	100.20	100.00	100.34	100.24	100.03	99.71	100.09	100.67
Mg#	0.918	0.915	0.900	0.919	0.941	0.926	0.904	0.894	0.942	0.929	0.946	0.949	0.916	0.932
Cr#	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.322	0.265	0.308	0.304	0.151	0.226

3a-marg., Type 3a margin; 3a, Type 3a vein central part; 4, Type 4 vein

Table 2 (continued)

Mineral	Amphibole							
	Av24 core	Av24 rim	Av24 core	Av24 rim	Av21 core	Av21 rim	Av24 core	Av24 rim
Position	3a	3a	3a-marg.	3a-marg.	4	4	m.p.	m.p.
SiO ₂ (wt.%)	46.95	47.29	46.29	46.59	51.17	46.94	45.26	46.35
TiO ₂	0.28	0.29	0.32	0.19	0.11	0.19	0.12	0.22
Al ₂ O ₃	11.18	10.89	11.29	10.91	7.26	10.71	12.02	11.73
Cr ₂ O ₃	1.83	1.96	1.87	1.38	1.54	1.67	1.70	1.28
FeO	3.92	3.94	3.92	3.86	2.41	3.32	4.52	4.55
MnO	0.06	0.06	0.03	0.03	0.09	0.09	0.06	0.09
MgO	19.02	19.28	18.79	18.99	20.72	19.23	18.09	18.75
CaO	11.95	12.05	11.94	12.03	11.97	11.69	11.82	12.04
Na ₂ O	2.19	2.10	2.15	2.15	1.40	1.97	2.30	2.25
K ₂ O	0.23	0.20	0.14	0.19	0.02	0.38	0.15	0.27
NiO	0.08	0.11	0.17	0.12	0.10	0.16	0.07	0.12
Total	97.70	98.16	96.90	96.43	96.79	96.34	96.11	97.66
Mg#	0.896	0.897	0.895	0.898	0.939	0.912	0.877	0.880
Cr#	0.099	0.108	0.100	0.078	0.124	0.095	0.087	0.068

Table 2. Primary arc melts from the Kamchatkan mantle wedge: websteritic veins in andesite-hosted harzburgite xenoliths and their significance for the petrogenesis of high-Ca boninite.

Table 3 Representative trace element abundances in minerals determined by LA-ICPMS (all concentrations in ppm, except for SiO₂, CaO and TiO₂ in wt.%)

Mineral	Orthopyroxene				Clinopyroxene				Amphibole				
	Av24	Av25	Av21	Av24	Av21	Av24	Av24	Av25	Av21	Av24	Av24	Av21	Av24
SaNo°													
Position	3a	3b	4	3a	4	3a	3a	4	4	3a	3a	4	3a
SiO ₂ (wt.%)	i.s.	i.s.	i.s.	53.81	i.s.	56.95	51.84	55.42	55.42	49.41	50.20	47.21	50.16
CaO	0.61	0.63	0.69	0.93	0.65	0.93	i.s.	i.s.	i.s.	i.s.	i.s.	i.s.	i.s.
TiO ₂	0.011	0.013	0.018	0.027	0.016	0.022	0.037	0.026	0.026	0.238	0.283	0.109	0.188
Li (ppm)	0.978	0.672	0.847	1.73	0.723	1.08	1.05	1.08	1.08	0.940	0.893	0.916	1.233
Sc	16	20	27	31	25	31	99	72	110	88	100	101	65
V	64	75	98	145	98	126	376	205	247	596	715	433	587
Co	59	n.d.	n.d.	548	661	n.d.	35	25	20	44	45	34	50
Ni	711	n.d.	n.d.	1139	986	n.d.	744	495	442	1167	1172	1220	1035
Zn	39	36	40	34	31	36	14	8.48	8.66	17	21	17	41
Rb	0.018	0.006	0.007	b.d.	b.d.	0.010	b.d.	0.023	0.023	0.385	0.344	0.622	0.367
Sr	0.043	0.340	0.093	b.d.	0.086	0.108	2.62	17	2.96	66	63	18	91
Y	0.104	0.118	0.153	0.208	0.136	0.201	1.68	1.70	1.29	6.31	7.02	2.97	6.16
Zr	0.053	0.143	0.123	0.088	0.102	0.169	0.518	1.26	0.665	11	11	2.72	25
Nb	b.d.	b.d.	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	0.003	0.003	b.d.	0.005	0.283	0.038	0.396
Ba	0.045	0.383	0.073	0.347	0.053	0.203	0.055	0.580	0.042	1.89	24	17	30
La	0.002	0.009	0.008	b.d.	b.d.	0.001	0.035	0.112	0.069	0.631	0.566	0.134	1.01
Ce	0.007	b.d.	0.011	0.010	0.004	0.005	0.151	0.445	0.214	2.61	2.45	0.393	4.97
Pr	0.001	0.004	0.003	0.004	b.d.	0.001	0.031	0.090	0.012	0.521	0.519	0.065	1.03
Nd	0.002	0.016	0.054	0.052	b.d.	0.004	0.209	0.460	0.106	2.99	3.01	0.385	5.81
Sm	0.006	b.d.	0.003	0.012	b.d.	0.008	0.101	0.146	0.083	0.777	0.838	0.202	1.33
Eu	0.001	b.d.	0.001	0.003	0.004	0.004	0.026	0.051	0.023	0.261	0.298	0.055	0.526
Gd	0.003	0.009	0.010	0.017	b.d.	0.004	0.125	0.173	0.088	0.798	0.824	0.273	1.11
Tb	b.d.	0.001	0.005	0.003	0.003	0.002	0.033	0.031	0.023	0.139	0.145	0.054	0.170
Dy	0.008	0.017	0.018	0.031	0.010	0.020	0.280	0.267	0.241	0.161	1.08	0.468	1.04
Ho	0.003	0.005	0.006	0.006	0.006	0.007	0.064	0.066	0.042	0.051	0.247	0.110	0.208
Er	0.012	0.018	0.031	0.039	0.015	0.039	0.214	0.197	0.154	0.140	0.685	0.372	0.683
Tm	0.004	0.004	0.008	0.010	0.006	0.010	0.035	0.037	0.023	0.026	0.129	0.067	0.120
Yb	0.073	0.055	0.074	0.085	0.049	0.087	0.259	0.309	0.208	0.160	0.936	0.561	0.979
Lu	0.009	0.009	0.015	0.019	0.009	0.018	0.040	0.043	0.034	0.028	0.136	0.078	0.176
Hf	b.d.	0.004	0.005	b.d.	0.016	0.007	0.016	0.051	0.048	0.038	0.437	0.146	0.717
Ta	b.d.	0.001	0.001	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.003	0.021	0.007	0.030
Pb	0.006	0.033	0.023	b.d.	0.022	b.d.	0.053	0.067	0.028	0.125	0.126	0.276	0.158
Th	0.001	0.004	0.005	0.001	0.000	0.002	0.002	0.002	b.d.	0.006	0.004	0.003	0.009
U	b.d.	0.001	0.014	b.d.	0.000	0.000	b.d.	b.d.	b.d.	0.003	b.d.	0.002	0.002

i.s., internal standard; b.d., below detection limit; n.d., non-determined; 3a, Type 3a vein central part; 3b, Type 3b vein central part; 3b-marg., Type 3b vein margin; 4, Type 4 vein margin; 3a-marg., Type 3a vein margin; Type 4 vein; m.p., metasomatic pocket

Table 3. Primary arc melts from the Kamchatkan mantle wedge: websteritic veins in andesite-hosted harzburgite xenoliths and their significance for the petrogenesis of high-Ca boninite.

Table 1: Summary of petrologic data for *Avacua xenoliths in this study*

Sa.N°	Specimen shape, appearance and texture	Mg# in host rock coarse olivine	T°C			fO ₂			Vein types (see Fig. 3 and Plate 1 of ES)
			Host rock data for Av9 and 27 and from vein systems elsewhere	cpX-opx (BK)	Ca-opx (BK)	ol-sp	BGG	Wood	
Av9	Angular, solid, coarse grained	0.910	923	964	-0.27	0.09		Type 1B opx thin vein	
Av18	Angular with amph selvage, solid, coarse grained	0.901	969	1044	930	0.42	0.71	Type 1B opx vein with branching dark-grey veins filling fractures	
Av19	Angular with amph selvage, solid, coarse grained	0.907	940	963	919	0.67	0.91	Type 1B opx veins and thin veins with branching veins filling fractures	
Av20	Angular, medium, coarse grained	0.905	937	908	908	0.05	0.43	Type 1A opx vein with branching versus sub-parallel veins filling fractures	
Av21	Angular, medium, coarse to fine grained	0.902	947	920	920			Type 1A opx vein with abundant branching veins filling fractures	
Av22	Sub-angular with amph selvage, solid, coarse grained	0.906						Oriented fractures	
Av27	Angular with amph selvage, medium, coarse grained	0.905		824	-1.05	-0.61		Type 2 amph + opx vein and branching veinlets	

Mg#, Mg/(Mg+Fe)_o; Cr#, Cr/(Cr+Al)_o (averages for host rock coarse olivine and cores of host rock coarse spinel), ol, olivine; opx, orthopyroxene; cpx, clinopyroxene; amph, amphibole; sp, spinel. T estimates after cpx-opx equilibrium of Brey and Köhler (1990) (BK) are based on average of cpx-opx pairs when found in veins. T estimates after the Ca-opx method of Brey and Köhler (1990) are based on average CaO in cores of coarse opx grains for host rocks and rim values for opx + cpx pairs in veins. T approximations after the ol-sp method of Ballhaus et al. (1991) are also reported. In all cases, P = 1.5 Gpa, fO₂ (oxygen fugacity relative to FMQ) values are after Ballhaus et al. (1991) (BGG) and Wood (1991) using average of cores for host rock coarse grains and mean values for vein minerals. Stoichiometry was used to estimate Fe²⁺ and Fe³⁺ in spinel. T values estimated from the ol-sp method of Ballhaus et al. (1991) and P = 1.5 Gpa.

Table 1. Melt-Rock Interaction in Supra-Subduction Lithospheric Mantle: Evidence from Andesite-Hosted Veined Peridotite Xenoliths. *J. Petrol.*

Table 2: Representative major element compositions of minerals determined by EPMA

Olivine

Sample	Av18	Av9	Av12	Av18	Av19	Av19	Av20	Av20	Av21	Av21	Av27	Av27	Av18	Av19	Av27	Av27	Av18	Av18	Av19	Av19	
Position	core	core	core	core	core	rim	core	rim	core	rim	core	rim	rim	rim	core	rim	core	rim	core	rim	rim
	selv												/1B	/1B	/2	/2	1B	1B	1B	1B	1B
SiO ₂	38.81	41.34	40.73	41.10	41.30	41.47	41.20	41.11	41.15	40.82	40.92	40.80	40.97	41.43	41.21	40.67	40.92	40.69	40.82	41.22	41.22
Al ₂ O ₃	b.d.	0.008	b.d.	0.005	b.d.	0.039	0.004	0.015	0.014	0.009	b.d.	b.d.	0.053	0.024	0.022	0.001	0.016	0.010	0.031	b.d.	
Cr ₂ O ₃	b.d.	0.020	0.032	b.d.	0.073	0.035	b.d.	b.d.	0.004	b.d.	b.d.	0.026	b.d.	0.011	0.000	0.020	0.004	0.026	0.020	0.020	
FeO	20.32	8.77	8.75	9.74	8.83	8.95	8.49	8.57	9.80	9.60	8.87	9.29	10.18	9.94	9.05	11.23	10.40	10.72	10.09	10.36	
MnO	0.27	0.13	0.09	0.10	0.15	0.09	0.09	0.11	0.15	0.12	0.15	0.22	0.13	0.13	0.16	0.27	0.16	0.15	0.13	0.16	
MgO	40.34	49.91	48.95	48.86	49.29	49.44	49.75	49.28	48.84	48.96	48.91	48.86	48.53	48.27	48.90	47.37	48.01	47.93	48.43	48.80	
CaO	0.09	0.07	0.06	0.05	0.03	0.08	0.00	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.04	0.07	0.00	0.02	0.08	0.09	0.07	0.08	
NiO	0.10	0.41	0.33	0.34	0.34	0.28	0.31	0.28	0.42	0.41	0.30	0.32	0.29	0.23	0.36	0.45	0.28	0.27	0.21	0.22	
Total	99.99	100.69	98.99	100.22	100.07	100.39	99.90	99.41	100.46	100.01	99.17	99.56	100.20	100.11	99.7	100.1	99.87	99.88	99.80	100.89	
Mg#	0.780	0.910	0.909	0.899	0.909	0.908	0.913	0.911	0.899	0.901	0.908	0.904	0.895	0.896	0.906	0.883	0.892	0.889	0.895	0.894	

b.d., below detection limit; n.d., non-determined; selv, selvage; coarse, coarse olivine in host rock; /1B, against Type 1B vein in host rock; /2, against Type 2 vein in host rock; 1B, Type 1B vein.

Orthopyroxene

Sample	Av18	Av18	Av20	Av20	Av19	Av19	Av18	Av18	Av9	Av20	Av20	Av19	Av19	Av18	Av19	Av9	Av9	Av27	Av27		
Position	rim	rim	core	core	rim	rim	core	core	rim	core	rim	core	core	core	core	core	core	core	core	core	
	l	l	/1A	/1A	/1B-vff	/1B-vff	/1B-vff	/1B-vff	L	1A	1A	1B	1B	1B	1B	t-1B	t-1B	t-1B	t-1B	2	2
SiO ₂	56.79	57.18	56.86	58.03	57.63	57.26	57.06	56.94	58.13	57.17	58.17	58.85	57.59	57.18	59.04	57.20	58.70	56.65	56.16	55.84	
TiO ₂	b.d.	0.03	0.01	0.01	b.d.	0.03	0.04	0.01	0.03	0.01	0.03	b.d.	b.d.	0.06	0.04	0.01	b.d.	b.d.	0.07	0.26	
Al ₂ O ₃	1.87	1.61	1.60	1.02	1.37	1.82	1.37	1.51	1.00	1.11	1.31	0.46	1.27	1.77	0.58	1.78	0.85	3.08	3.34	3.60	
Cr ₂ O ₃	0.54	0.47	0.56	0.28	0.31	0.44	0.36	0.35	0.31	0.10	0.02	b.d.	0.06	0.23	0.08	0.29	0.02	0.10	0.03	b.d.	
FeO	6.15	6.09	6.05	5.39	5.83	5.82	6.16	6.10	5.65	6.83	5.76	4.09	6.02	6.64	4.59	5.92	5.25	5.84	7.19	6.31	
MnO	0.17	0.23	0.11	0.14	0.09	0.15	0.17	0.13	0.17	0.14	0.08	0.22	0.16	0.14	0.16	0.18	0.11	0.10	0.30	0.11	
MgO	33.32	33.71	33.93	35.33	34.20	34.00	34.24	34.14	34.83	34.36	34.59	36.68	34.35	33.02	36.47	34.34	35.41	34.30	33.13	33.05	
CaO	1.10	0.61	0.50	0.15	0.56	0.74	0.60	0.64	0.45	0.78	0.65	0.03	0.89	0.93	0.07	0.84	0.39	0.31	0.31	0.95	
Na ₂ O	b.d.	0.03	b.d.	0.00	b.d.	0.01	0.00	0.03	0.02	0.05	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	b.d.	0.01	b.d.	0.03	0.02	
NiO	0.09	0.05	0.02	0.03	0.11	0.08	0.09	0.10	0.10	0.04	0.13	0.02	0.05	0.06	0.03	0.05	0.04	0.05	0.11	0.16	
Total	100.0	100.0	99.6	100.4	100.1	100.3	100.1	100.3	100.1	100.7	100.6	100.8	100.3	100.4	100.1	101.1	100.6	100.8	100.4	100.29	
Mg#	0.906	0.908	0.909	0.921	0.913	0.912	0.908	0.909	0.917	0.900	0.915	0.941	0.910	0.899	0.934	0.912	0.923	0.913	0.892	0.903	

b.d., below detection limit; l, opx l in host rock; /1A, crosseut by Type 1A vein; /1B vff, crosseut by Type 1B veins filling fractures (in Type F pocket); L, Type L pocket; 1A, Type 1A vein central part; 1B, Type 1B vein; t-1B, thin Type 1B vein; 2, Type 2 vein central part; 2', Type 2 veinlet.

Table 2: Continued

Amphibole

Sample	Av19	Av19	Av18	Av18	Av20	Av20	Av18	Av18	Av19	Av19	Av9	Av9	Av20	Av20	Av20	Av20	Av18	Av18	Av9	Av9	Av27	Av27	Av27	Av27
Position	core	rim	core	rim	core	core	core	rim	core	rim	core	rim	core	rim	core	rim	core	rim	core	rim	core	rim	core	rim
	selv	selv	l	l	1A-vff	1A-vff	1B-vff	1B-vff	1B-vff	1B-vff	L	1A	1A	1A-iz	1A-iz	1B	1B	t-1B	t-1B	2	2	2'	2'	
SiO ₂	41.50	41.25	46.80	47.50	52.44	49.70	46.60	46.10	47.24	46.78	47.58	47.06	51.81	50.08	54.76	48.39	47.51	46.09	46.25	46.15	46.15	47.05	47.93	45.14
TiO ₂	1.91	2.02	0.00	0.10	0.17	0.00	0.18	0.21	0.12	0.09	0.04	0.08	0.11	0.20	0.06	0.18	0.05	0.24	0.06	0.07	0.73	0.95	0.11	0.21
Al ₂ O ₃	14.01	13.95	11.48	11.25	5.87	8.13	11.42	11.79	11.44	11.14	9.96	10.28	6.63	8.00	3.71	8.74	10.86	11.65	11.16	10.81	11.56	10.47	11.03	13.86
Cr ₂ O ₃	0.19	0.06	0.67	0.71	0.75	1.28	1.40	1.66	0.69	1.44	1.95	1.79	0.47	0.65	0.69	0.38	0.80	2.30	2.30	0.00	0.30	0.00	0.30	0.53
FeO	9.49	11.14	4.14	4.29	2.78	3.21	4.35	4.25	3.78	3.87	3.67	3.46	2.95	3.06	2.59	3.27	4.43	4.59	3.70	3.63	5.93	5.35	4.15	4.50
MnO	0.09	0.11	0.09	0.02	0.02	0.06	0.04	0.07	0.04	0.10	0.06	0.06	0.00	0.01	0.05	0.04	0.03	0.04	0.09	0.04	0.21	0.17	0.10	0.05
MgO	15.11	14.00	19.18	19.41	21.44	20.20	18.92	18.73	19.30	19.43	19.30	19.13	21.12	20.71	22.63	20.65	19.59	18.96	18.89	18.55	18.65	19.00	19.97	18.62
CaO	12.11	12.17	11.95	11.73	12.32	12.43	11.79	11.71	12.13	11.99	11.78	11.79	12.47	12.44	12.01	12.43	11.55	11.75	11.86	11.67	11.20	10.97	11.61	11.69
Na ₂ O	2.56	2.48	2.15	2.17	1.06	1.27	2.19	2.22	2.25	2.04	2.00	1.11	1.37	0.87	1.52	2.15	2.13	2.36	2.31	2.04	2.13	2.10	2.37	
K ₂ O	0.25	0.24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.25	0.30	n.d.	n.d.	0.22	0.93	n.d.	n.d.	0.31	0.28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NiO	b.d.	0.00	0.09	0.09	0.13	0.07	0.07	0.08	0.10	0.05	0.11	0.09	0.05	0.11	0.13	0.10	0.07	0.09	0.11	0.15	0.12	0.10	0.16	0.17
Total	97.22	97.43	96.6	97.27	97.0	96.4	97.0	96.8	97.05	97.1	96.7	96.04	96.72	96.4	97.7	96.9	96.6	96.3	97.1	96.0	96.6	96.5	97.2	97.1
Mg#	0.739	0.691	0.892	0.890	0.932	0.918	0.886	0.887	0.901	0.900	0.904	0.908	0.927	0.924	0.940	0.918	0.888	0.880	0.901	0.901	0.849	0.864	0.896	0.881
Cr#	0.009	0.003	0.038	0.040	0.079	0.096	0.076	0.086	0.039	0.080	0.116	0.105	0.045	0.038	0.105	0.050	0.023	0.044	0.122	0.125	0.000	0.019	0.000	0.025

b.d., below detection limit; n.d., non-determined; selv, selvage; l, amphibole l in host rock; 1A-vff, Type 1A veins filling fractures (in Type F pocket); 1B-vff, Type 1B vein filling fracture (in Type F pocket); L, Type L pocket; 1A, Type 1A vein central part; 1A-iz, Type 1A vein interaction zone; 1B, Type 1B vein; t-1B, thin Type 1B vein; 2, Type 2 vein central part; 2', Type 2 veinlet.

<i>Spinel</i>			<i>Clinopyroxene</i>																					
Sample	Av19	Av19	Av19	Av27	Av27	Av19	Av19	Av21	Av21	Av18	Av18	Av18	Av20	Av20	Av18	Av19	Av9	Av20	Av20	Av18	Av18	Av9		
Position	core	rim	core	rim	core	rim	core	rim	core	rim	core	rim	core	rim	core	core	core	core	rim	core	core	core	core	
	selv	selv	selv	selv	l	l	1B-vff	1B-vff	1A	1A	1B	1B	selv	l	1A-vff	1A-vff	1B-vff	1B-vff	L	1A	1A	1B	1B	
SiO ₂	0.08	0.07	0.07	0.06	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.01	0.03	0.06	51.11	54.14	54.73	53.77	54.74	54.56	54.15	53.63	53.21	53.45	53.94	54.48
TiO ₂	6.46	6.39	7.27	7.29	0.06	0.07	0.10	0.03	0.10	0.02	0.17	0.12	0.44	0.03	0.00	b.d.	0.03	0.03	0.00	0.02	0.01	0.06	0.01	0.08
Al ₂ O ₃	7.82	7.80	8.38	8.36																				

Table 3: Representative trace element abundances in orthopyroxene determined by LA-ICP-MS, in ppm (except for CaO, TiO₂, wt.%).

Sample Position	Host rock			Veins																			
	Av18 core	Av18 rim	Av18 U	Av20 core	Av20 rim	Av20 /1A	Av20 /1B	Av20 /1B-vff	Av20 /1B-vff	Av20 /1A-marg	Av20 /1A	Av20 /1A	Av19 core	Av19 rim	Av19 /1B	Av19 /1B	Av18 core	Av18 rim	Av18 /1B	Av9 core	Av9 rim	Av9 /1B	
CaO %	1.21	0.66	1.20	0.60	0.77	0.56	0.63	0.60	0.60	0.17	0.15	0.15	0.17	0.56	0.92	0.92	0.35	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
TiO ₂ %	0.10	0.08	0.09	0.11	0.09	0.08	0.08	0.09	0.09	0.13	0.14	0.14	0.13	0.08	0.22	0.22	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06
V	120	83	102	102	101	73	101	93	105	105	100	58	64	74	60	60	23	61	68	68	68	68	68
Co	55	68	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	60	169	56	70	70	70	68
Ni	580	872	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	64	64	3101	652	982	982	982	982	982
Sr	0.83	0.77	0.96	0.94	0.85	0.67	0.88	0.56	0.67	0.11	0.11	0.11	0.11	0.78	0.95	0.95	0.43	0.26	0.12	0.12	0.12	0.12	
Y	b.d.	b.d.	0.151	0.318	0.107	0.120	0.085	0.125	0.044	0.077	0.222	0.072	0.193	0.72	0.72	0.72	0.193	0.79	0.26	0.50	0.50	0.50	0.50
Zr	b.d.	b.d.	0.234	0.46	0.19	0.088	0.111	0.055	0.149	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024
Nb	0.07	0.148	1.44	3.12	1.59	0.59	0.378	0.029	0.010	0.007	0.364	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
Ba	0.001	0.005	0.029	0.023	0.009	0.006	0.003	0.003	0.003	0.003	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
La	b.d.	b.d.	0.073	0.062	0.017	0.014	0.017	0.025	0.005	0.032	0.042	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032
Ce	b.d.	b.d.	0.015	0.019	0.004	0.006	0.003	0.007	0.007	0.037	0.049	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022
Pr	b.d.	b.d.	0.029	0.106	0.010	0.018	0.009	0.014	0.004	0.003	0.007	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017
Nd	b.d.	b.d.	0.038	0.038	b.d.	0.008	0.009	0.010	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Eu	b.d.	b.d.	0.035	0.038	b.d.	0.002	0.003	0.002	0.001	0.001	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
Gd	b.d.	b.d.	0.014	0.038	0.002	0.009	0.002	0.010	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Tb	b.d.	b.d.	0.024	0.008	0.001	0.002	0.001	0.002	0.000	0.004	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014
Dy	0.06	0.09	0.021	0.055	0.007	0.023	0.006	0.014	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
Ho	0.004	0.005	0.014	0.003	0.004	0.004	0.004	0.006	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
Er	0.020	0.016	0.027	0.053	0.022	0.019	0.021	0.024	0.008	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014
Tm	0.064	0.005	0.037	0.069	0.006	0.008	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
Yb	0.014	0.007	0.015	0.018	0.014	0.009	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
Lu	b.d.	b.d.	0.033	0.002	b.d.	0.001	b.d.	0.005	0.001	b.d.	0.001	b.d.	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Hf	b.d.	b.d.	0.001	0.002	b.d.	0.001	b.d.	0.001	0.001	b.d.	0.001	b.d.	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Ta	b.d.	b.d.	0.001	0.002	b.d.	0.001	b.d.	0.001	0.001	b.d.	0.001	b.d.	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Pb	0.005	0.017	0.121	0.044	0.035	0.027	0.055	0.035	0.013	0.032	0.017	0.056	0.011	0.009	0.006	0.016	0.006	0.016	0.006	0.016	0.016	0.016	0.016
Th	b.d.	b.d.	0.019	0.005	0.001	0.002	0.000	0.010	0.014	0.096	0.010	0.047	0.010	0.009	0.004	0.033	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
U	b.d.	b.d.	0.007	0.022	0.007	0.008	0.005	0.005	0.005	0.050	0.063	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013

b.d., below detection limit; n.d., non-determined; /opp I in host rock; /1 A, crosscut by Type 1A vein; /1B, crosscut by Type 1B vein; /1B-vff, crosscut by Type 1B veins filling fractures; 1A, Type 1A vein central part; 1A-marg., Type 1A vein margin; 1B, Type 1B vein; 1B-vff, thin Type 1B vein.

Table 3. Melt-Rock Interaction in Supra-Subduction Lithospheric Mantle: Evidence from Andesite-Hosted Veined Peridotite Xenoliths. *J. Petrol.*

Table 4: Representative trace element abundances in clinopyroxene determined by LA-ICPMS, in ppm (except for TiO₂, wt.%).

Sample Position	Host rock			Veins				
	Av10 core I	Av10 core 1B-vff	Av9 core L	Av20 core 1A	Av20 core 1A-iz	Av10 rim 1B	Av10 core 1B-iz	Av9 core t-1B
TiO ₂ %	0.017	0.014	0.019	0.019	0.015	0.060	0.065	0.009
V	190	164	251	145	197	263	274	153
Co	n.d.	22	47	n.d.	n.d.	100	113	29
Ni	n.d.	548	998	n.d.	n.d.	2335	2728	520
Sr	11	7.07	34	3.74	4.99	27	25	20
Y	0.671	0.393	0.546	0.809	0.826	1.94	1.62	0.378
Zr	0.419	0.159	5.97	0.607	0.245	3.880	6.92	4.74
Nb	0.004	b.d.	0.063	b.d.	0.013	0.016	0.050	0.002
Ba	1.22	b.d.	11	0.073	4.36	3.93	6.40	0.014
La	0.096	0.042	0.612	0.025	0.093	0.234	0.321	0.416
Ce	0.238	0.099	1.58	0.308	0.308	0.823	1.05	1.13
Pr	0.037	0.0144	0.189	0.026	0.031	0.138	0.153	0.151
Nd	0.163	0.071	0.572	0.141	0.118	0.751	0.718	0.456
Sm	0.063	0.038	0.076	0.062	0.026	0.280	0.159	0.048
Fu	0.019	0.008	0.030	0.024	0.022	0.097	0.062	0.017
Gd	0.033	0.017	0.040	0.077	0.044	0.272	0.195	0.025
Tb	0.011	0.005	0.007	0.023	0.011	0.043	0.027	0.005
Dy	0.081	0.054	0.059	0.140	0.111	0.332	0.244	0.040
Ho	0.020	0.017	0.022	0.037	0.029	0.075	0.061	0.012
Er	0.105	0.062	0.105	0.103	0.098	0.222	0.227	0.068
Tm	0.023	0.013	0.026	0.034	0.024	0.040	0.039	0.016
Yb	0.178	0.142	0.248	0.182	0.193	0.279	0.286	0.128
Lu	0.037	0.020	0.052	0.041	0.032	0.054	0.052	0.031
Hf	0.005	0.005	0.155	0.034	0.017	0.137	0.220	0.148
Ta	b.d.	b.d.	0.003	0.009	0.002	b.d.	b.d.	b.d.
Pb	0.109	0.109	0.164	0.139	0.135	0.128	0.089	0.114
Th	0.009	0.003	0.015	0.029	0.038	0.016	0.028	0.007
U	0.008	0.004	b.d.	0.180	0.030	0.006	0.039	b.d.

b.d., below detection limit; n.d., non-determined; I, cpx I; 1B-vff, Type 1B veins filling fractures (in Type F pocket); L, Type L pocket; 1A, Type 1A vein central part, 1A-iz, Type 1A vein interaction zone; 1B, Type 1B vein; 1B-iz, Type 1B vein interaction zone; t-1B, thin Type 1B vein.

Table 4. Melt-Rock Interaction in Supra-Subduction Lithospheric Mantle: Evidence from Andesite-Hosted Veined Peridotite Xenoliths. *J. Petrol.*

Table 5: Representative trace element abundances in amphibole determined by LA-ICPMS, in ppm (except for TiO₂, wt.%).

Sample Position	Selvage and host rock				Veins						
	Av18 core selv	AV19 core selv	Av18 core I	Av18 core 1B-vff	Av9 core L	Av20 core 1A	Av20 core 1A	Av20 core 1A-iz	Av18 core 1B	Av27 core 2	Av27 core 2'
TiO ₂ %	1.49	2.12	0.169	0.104	0.050	0.154	0.133	0.164	0.208	0.933	0.534
V	536	683	545	434	486	361	323	395	386	119	117
Co	n.d.	n.d.	43	51	67	46	43	n.d.	44	53	54
Ni	n.d.	n.d.	1299	1631	1624	568	598	n.d.	1760	1813	1751
Sr	113	169	79	114	61	20	17	22	116	75	137
Y	11	17	3.07	2.66	0.86	2.72	2.60	3.83	4.92	70	18
Zr	7.66	9.36	7.09	8.51	16	1.09	0.96	1.31	16	38	152
Nb	0.103	0.152	0.274	0.393	0.395	0.242	0.225	0.390	0.459	0.749	2.04
Ba	26	39	20	38	52	65	48	118	35	11	48
La	0.051	0.254	0.494	0.779	1.25	0.586	0.502	0.899	0.895	1.69	5.90
Ce	1.22	1.54	1.88	2.49	3.16	1.96	1.74	3.09	3.20	11	22
Pr	0.373	0.433	0.358	0.396	0.381	0.290	0.264	0.478	0.553	2.84	3.21
Nd	2.39	3.31	1.87	1.73	1.18	1.31	1.17	2.03	2.81	21	14
Sm	1.24	1.81	0.524	0.361	0.149	0.323	0.315	0.588	0.792	8.85	2.97
Fu	0.504	0.725	0.229	0.131	0.050	0.192	0.155	0.267	0.296	2.69	0.983
Gd	1.96	2.93	0.510	0.282	0.068	0.290	0.260	0.563	0.805	11	2.74
Tb	0.326	0.516	0.071	0.053	0.0119	0.054	0.058	0.109	0.131	1.78	0.432
Dy	2.37	3.48	0.504	0.401	0.087	0.457	0.422	0.831	0.898	13	2.87
Ho	0.480	0.769	0.116	0.089	0.029	0.104	0.095	0.182	0.196	2.65	0.644
Er	1.29	1.90	0.410	0.322	0.146	0.313	0.304	0.532	0.580	8.02	1.92
Tm	0.166	0.279	0.068	0.053	0.033	0.058	0.052	0.086	0.092	1.20	0.319
Yb	1.01	1.48	0.523	0.457	0.314	0.495	0.426	0.684	0.667	8.48	2.37
Lu	0.132	0.196	0.076	0.091	0.063	0.076	0.063	0.098	0.102	1.20	0.351
Hf	0.460	0.517	0.246	0.241	0.413	0.052	0.050	0.084	0.611	2.11	3.96
Ta	0.007	0.015	0.020	0.016	0.030	0.007	0.006	0.012	0.027	0.056	0.162
Pb	0.202	0.287	0.153	0.192	0.284	0.128	0.127	0.330	0.195	0.270	0.645
Th	0.007	0.051	0.014	0.011	0.057	0.050	0.075	0.087	0.015	0.014	0.218
U	0.015	0.053	0.002	0.005	0.006	0.035	0.037	0.091	0.014	b.d.	0.129

n.d., non-determined; selv, selvage; I, amphibole I in host rock; 1B-vff, Type 1B veins filling fractures (in Type F pocket); L, Type L pocket; 1A, Type 1A vein central part; 1A-iz, Type 1A vein interaction zone; 1B, Type 1B vein; 2, Type 2 vein central part; 2', Type 2 veinlet.

Table 5. Melt-Rock Interaction in Supra-Subduction Lithospheric Mantle: Evidence from Andesite-Hosted Veined Peridotite Xenoliths. *J. Petrol.*

Table 1. Representative major (wt.%) and trace element (ppm) data for vein minerals

Position ^a	Type A vein		Type B vein		Type B vein-i.r.			Thin Type B vein			h.r.	n.a
	opx	amph	opx	amph	cpx	cpx	cpx	opx	cpx	amph		
SiO ₂	58.78	54.40	57.60	46.09	53.94	53.26	54.44	57.65	53.66	46.25	54.36	-
TiO ₂	0.02	0.07	0.01	0.24	0.01	0.06	0.06	0.00	0.00	0.06	0.00	-
Al ₂ O ₃	0.12	4.04	1.04	11.65	1.46	2.51	1.45	1.62	2.05	11.16	1.12	-
Cr ₂ O ₃	0.02	0.44	0.21	0.80	0.75	0.85	0.76	0.11	0.64	2.30	0.25	-
FeO	5.80	2.74	6.62	4.59	2.73	3.05	2.78	5.90	2.68	3.70	2.35	-
MgO	35.29	22.46	34.05	18.96	17.76	17.30	17.68	34.85	17.53	18.89	18.17	-
CaO	0.10	11.96	0.44	11.75	22.83	22.73	22.70	0.26	22.50	11.86	24.32	-
Na ₂ O	0.02	1.02	-	2.13	0.19	0.23	0.32	-	0.28	2.36	0.09	-
K ₂ O	0.01	0.24	-	-	-	-	-	-	-	0.31	-	-
Total	100.30	97.55	100.09	96.34	99.83	100.07	100.36	100.51	99.44	97.10	100.77	-
Mg# ^b	0.92	0.94	0.90	0.88	0.92	0.91	0.92	0.91	0.92	0.90	0.93	-
Li	0.644	0.738	0.608	1.01	2.08	1.38	0.930	0.718	0.760	1.23	0.872	9.84
Sc	3.20	27	22	63	86	69	78	18	88	88	82	33
V	105	221	77	386	274	213	181	61	180	346	190	430
Co	-	38	60	44	113	52	24	56	22	68	-	-
Ni	-	481	652	1760	2728	1244	867	622	331	1603	-	-
Zn	80	22	39	23	63	28	8.76	35	9.39	26	13	-
Rb	-	0.836	0.0089	0.802	0.219	-	0.058	-	-	0.681	-	52
Sr	0.007	14	0.695	116	25	11	6.44	0.026	18	48	11	334
Y	0.044	1.97	0.272	4.92	1.62	1.22	0.577	0.026	0.410	0.733	0.671	31
Zr	0.149	0.681	0.349	16	6.92	7.64	4.91	0.499	7.83	11	0.419	168
Nb	-	0.132	-	0.459	0.050	0.025	0.022	0.004	0.005	0.199	0.004	11
Ba	0.010	30	0.362	35	6.40	0.597	0.751	0.040	0.011	36	1.22	655
La	0.003	0.387	0.010	0.895	0.321	0.212	0.193	0.001	0.445	0.853	0.096	25
Ce	0.005	1.40	0.029	3.20	1.05	0.733	0.553	0.004	1.23	2.33	0.238	51
Pr	0.037	0.220	0.006	0.553	0.153	0.122	0.081	0.001	0.156	0.295	0.037	6.57
Nd	0.004	0.876	0.041	2.81	0.718	0.512	0.288	0.005	0.537	0.982	0.163	27
Sm	0.003	0.229	0.015	0.792	0.159	0.135	0.057	0.006	0.047	0.119	0.063	6.26
Eu	0.001	0.156	0.006	0.296	0.062	0.065	0.031	-	0.020	0.036	0.019	1.93
Gd	-	0.211	0.020	0.805	0.195	0.140	0.036	-	0.024	0.074	0.033	7.12
Tb	0.000	0.043	0.002	0.131	0.027	0.027	0.0067	0.001	0.004	0.011	0.011	1.06
Dy	0.004	0.337	0.031	0.898	0.244	0.190	0.064	0.001	0.038	0.083	0.081	5.69
Ho	0.001	0.070	0.011	0.196	0.061	0.055	0.021	-	0.014	0.024	0.020	1.19
Er	0.008	0.240	0.021	0.580	0.227	0.146	0.081	0.004	0.070	0.125	0.105	3.59
Tm	0.002	0.045	0.009	0.092	0.039	0.024	0.017	0.002	0.017	0.029	0.023	0.621
Yb	0.013	0.299	0.070	0.667	0.286	0.239	0.164	0.024	0.182	0.267	0.178	2.90
Lu	0.003	0.046	0.014	0.102	0.052	0.053	0.031	0.006	0.030	0.046	0.037	0.467
Hf	0.001	0.038	0.017	0.611	0.220	0.248	0.109	0.016	0.272	0.354	0.005	4.53
Ta	-	0.007	0.001	0.027	-	0.003	0.002	-	0.001	0.017	-	0.714
Pb	0.013	0.082	0.021	0.195	0.089	0.123	0.098	0.006	0.115	0.166	0.109	11
Th	0.014	0.030	0.003	0.015	0.028	0.025	0.0094	0.004	0.011	0.028	0.009	5.48
U	0.005	0.018	-	0.0135	0.039	0.057	0.0113	-	0.004	0.004	0.008	1.64

^ai.r., interaction zone; h.r., host rock; n.a., not applicable^bMg# = Mg/(Mg+Fe) atomic ratio**Table 1.** *Reassessing the origin of low-Ca boninites: evidence from melt fractionation and interaction with host peridotites in veined sub-arc xenoliths. *Geochem. Geophys. Geosyst.**

Table A1. Trace element (ppm) analyses of bulk Type A veins with BIR-1 standard and analytical blank

Sample ^a	Av21-2	Av21-2bis	Av21-3	Av21-3bis	Av20	Av20bis	Av20ter	BIR-1	Blank
Dilution factor	1:1963	1:2018	1:1968	1:1884	1:2092	1:1490	1:1996	1:2527	n.a. ^b
Li (ppm)	0.743	0.846	0.859	0.827	0.946	0.967	0.931	3.00	0.041
Rb	0.12	0.15	0.11	0.12	0.20	0.21	0.20	0.29	0.01
Sr	2.21	2.41	2.42	2.46	0.84	0.92	0.92	109	0.023
Y	0.665	0.785	0.628	0.632	0.373	0.403	0.394	15	0.001
Zr	0.331	0.277	0.260	0.243	0.209	0.200	0.259	19	0.023
Nb	0.026	0.020	0.022	0.024	0.024	0.027	0.029	0.577	0.004
Cs	0.006	0.007	0.005	0.005	0.008	0.008	0.008	0.009	0.001
Ba	4.45	5.64	2.14	2.33	4.36	4.70	4.59	6.92	0.05
La	0.0801	0.0942	0.0968	0.101	0.0720	0.0755	0.0775	0.6174	0.0017
Ce	0.255	0.289	0.301	0.308	0.189	0.197	0.199	1.89	0.0010
Pr	0.039	0.045	0.051	0.052	0.031	0.033	0.033	0.352	0.0002
Nd	0.200	0.231	0.259	0.269	0.157	0.171	0.169	2.34	0.0005
Sm	0.063	0.074	0.084	0.087	0.050	0.055	0.055	1.04	0.0003
Eu	0.0195	0.022	0.024	0.024	0.0141	0.0151	0.0152	0.508	0.0002
Gd	0.071	0.082	0.086	0.087	0.052	0.057	0.054	1.78	0.0002
Tb	0.0140	0.0163	0.0174	0.0172	0.0104	0.0114	0.0113	0.356	0.00004
Dy	0.104	0.119	0.131	0.128	0.077	0.087	0.083	2.64	0.0001
Ho	0.022	0.025	0.027	0.027	0.0160	0.0176	0.0171	0.581	0.00003
Er	0.068	0.077	0.082	0.082	0.050	0.054	0.053	1.65	0.0001
Tm	0.0112	0.0130	0.0142	0.0140	0.0083	0.0092	0.0088	0.241	0.00003
Yb	0.083	0.095	0.105	0.106	0.063	0.071	0.068	1.60	0.00002
Lu	0.0148	0.0169	0.0187	0.0186	0.0110	0.0123	0.0117	0.261	0.00002
Hf	0.0085	0.0084	0.0084	0.0078	0.0056	0.0054	0.0064	0.608	0.0005
Ta	0.0040	0.0036	0.0048	0.0045	0.0038	0.0079	0.0031	0.065	0.0018
Pb	0.213	0.271	0.191	0.180	0.361	0.338	0.397	3.22	0.056
Th	0.0174	0.0198	0.024	0.025	0.0183	0.0186	0.0178	0.033	0.0002
U	0.020	0.025	0.0090	0.0093	0.0092	0.0094	0.0093	0.0144	0.0001

^aSamples Av21-2, Av21-2bis, Av21-3 and Av21-3bis are different parts of a single Type A vein crosscutting harzburgite Av21, while samples Av20, Av20bis and Av20ter come from harzburgite Av20. BIR-1 standard was measured during the same run as for Type A vein samples

^bn.a., not applicable

Table A1. *Reassessing the origin of low-Ca boninites: evidence from melt fractionation and interaction with host peridotites in veined sub-arc xenoliths. *Geochem. Geophys. Geosyst.**

Table A2. Calculated bulk veins^a.

Modal%	opx: 82 %; cpx: 10 %; amph: 8 %		
	Thick Type B	i.r. ^b	Thin Type B
Ti (ppm)	52	118	157
Sr	6.30	6.30	9.67
Y	0.127	0.377	0.496
Zr	2.57	3.21	1.74
Nb	0.026	0.047	0.035
Ta	0.136	0.146	0.0896
Ce	0.363	0.420	0.303
Nd	0.150	0.239	0.259
Sm	0.021	0.056	0.066
Eu	0.0085	0.026	0.027
Gd	0.0155	0.056	0.071
Dy	0.0144	0.058	0.084
Er	0.022	0.045	0.063
Yb	0.056	0.078	0.091
Lu	0.0105	0.0139	0.0166
Hf	0.073	0.088	0.057
Pb	0.037	0.040	0.071
Th	0.0198	0.021	0.040
U	0.0070	0.0141	0.0126

^aBulk veins were estimated with individual LA-ICPMS analyses of vein minerals and modal proportions calculated by least square regression from Sol-ICPMS and LA-ICPMS analyses of Type A veins and their minerals

^bi.r., interaction zone

Table A2. *Reassessing the origin of low-Ca boninites: evidence from melt fractionation and interaction with host peridotites in veined sub-arc xenoliths. *Geochem. Geophys. Geosyst.**

Table 1: Representative major element (wt.% EPMA) and corresponding F-Cl-H₂O (ppm, EPMA and SIMS) composition in minerals, glass and standard

Sample	Host rock				Melt Pocket				
	Av6	Av18	Av2	Av2	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6
Phase	ol	opx	cpx	amph	glass	ol	opx	cpx	amph
SiO ₂ (wt.%)	41.66	57.00	53.91	46.65	62.84	41.21	57.87	54.80	47.89
TiO ₂	0.02	0.04	0.02	0.04	0.18	b.d.	0.04	0.05	0.19
Al ₂ O ₃	0.01	1.69	1.27	11.06	21.12	0.01	1.41	1.36	10.49
Cr ₂ O ₃	b.d.	0.43	0.54	1.82	0.02	b.d.	0.24	0.66	0.51
FeO	9.09	6.13	1.96	3.98	2.44	8.93	5.71	2.60	4.06
MnO	0.11	0.19	0.06	0.09	0.08	0.15	0.13	0.10	0.02
MgO	49.20	34.24	18.01	19.27	2.05	49.12	34.11	18.13	19.53
CaO	0.07	0.79	23.83	12.02	5.49	0.11	0.84	22.89	11.88
Na ₂ O	b.d.	0.01	0.15	2.11	4.82	0.01	0.01	0.28	2.02
K ₂ O	b.d.	0.01	b.d.	0.30	1.08	b.d.	0.01	0.01	0.29
NiO	0.36	0.09	0.02	0.08	n.d.	0.39	0.09	0.05	n.d.
F _{EPMA} (ppm)	n.d.	n.d.	n.d.	680 ± 217	b.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cl _{EPMA}	n.d.	n.d.	n.d.	52 ± 34	1899 ± 364	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F _{SIMS}	54.7 ± 0.5	20 ± 10	44 ± 4	686 ± 37	80.6 ± 0.4	47.9 ± 0.4	40.4 ± 0.3	41.6 ± 0.3	297 ± 1
Cl _{SIMS}	11.8 ± 0.4	6 ± 1	15 ± 4	70 ± 6	1749 ± 9	9.4 ± 0.2	7.9 ± 0.2	7.9 ± 0.2	47.5 ± 0.3
H ₂ O _{SIMS}	3358 ± 12	n.d.	n.d.	n.d.	3654 ± 37	3180 ± 9	2349 ± 7	2091 ± 10	21413 ± 40
Total (wt.%)	100.51	100.60	99.77	97.41	100.27	99.93	100.46	100.94	96.92
Mg# [†]	0.906	0.909	0.942	0.896	0.599	0.907	0.914	0.926	0.896

Sample	Websteritic vein		Pyroxenitic vein			Amphibolite		Standard	
	Av21	Av21	Av21	Av20	Av20	Av29	Av29	Kakuani	
Phase	opx	cpx	amph	opx	cpx	amph	glass	amph	
SiO ₂ (wt.%)	58.43	53.83	47.85	58.38	54.51	48.96	57.37	43.89	
TiO ₂	b.d.	0.07	0.11	b.d.	0.04	0.18	0.54	1.34	
Al ₂ O ₃	0.50	1.85	10.22	0.73	1.42	8.73	19.45	12.99	
Cr ₂ O ₃	0.28	0.55	0.80	0.12	0.23	0.63	0.07	0.03	
FeO	4.02	2.30	3.31	5.80	2.28	3.18	5.97	9.02	
MnO	0.05	0.05	0.09	0.04	0.08	0.00	0.17	0.13	
MgO	35.77	17.64	20.12	35.35	18.22	20.09	2.63	16.00	
CaO	0.80	23.20	12.07	0.29	23.29	12.09	7.76	11.18	
Na ₂ O	b.d.	0.23	1.73	0.02	0.14	1.50	4.00	2.29	
K ₂ O	0.01	b.d.	0.31	b.d.	0.01	0.86	0.62	0.19	
NiO	0.12	0.02	0.14	0.07	0.05	0.14	n.d.	n.d.	
F _{EPMA} (ppm)	n.d.	n.d.	1608 ± 450	n.d.	n.d.	5889 ± 441	b.d.	b.d.	
Cl _{EPMA}	n.d.	n.d.	49 ± 61	n.d.	n.d.	58 ± 50	509 ± 224	b.d.	
F _{SIMS}	38 ± 16	74 ± 18	1572 ± 79	63 ± 22	142 ± 25	5866 ± 374	185 ± 28	38 ± 2	
Cl _{SIMS}	10 ± 3	22 ± 8	62 ± 4	16 ± 5	20 ± 6	65 ± 15	478 ± 53	15 ± 1	
H ₂ O _{SIMS}	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14666 ± 1027	20617 ± 1340	
Total (wt.%)	99.98	99.76	96.75	100.79	100.29	96.37	98.65	97.14	
Mg#	0.941	0.932	0.916	0.916	0.934	0.918	0.440	0.760	

ol, olivine; opx, orthopyroxene; cpx, clinopyroxene; amph, amphibole; n.d., no data; b.d., below detection. [†]Mg# = Mg/(Mg+Fe), molar ratio. ^{**}SIMS analysis of Kakuani amphibole as unknown during runs. See text for error calculations and ES_1 for complete data set on samples and standards

Table 1. Mineral-melt partitioning of F-Cl measured in arc mantle xenoliths (Kamchatka, Russia): inferences for melting, metasomatism and recycling in subduction zones.

Table 1: All major element (wt.%, EPMA) and corresponding F-Cl H₂O (ppm, EPMA and SIMS) composition in minerals and glass

Sample	Host rock										Melt pocket									
	Av6	Av6	Av18	Av2	Av2	Av2	Av2	Av2	Av2	Av2	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6
Phase	ol	ol	opx	opx	opx	opx	opx	opx	opx	opx	opx	opx	opx	opx	opx	opx	opx	opx	opx	opx
SiO ₂ (wt.%)	41.66	41.70	57.00	53.61	53.91	46.85	46.61	46.50	46.41	46.50	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11
TiO ₂	0.02	0.04	0.05	0.02	0.02	0.04	0.09	0.07	0.07	0.07	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Al ₂ O ₃	0.01	0.01	1.69	1.37	1.95	11.14	11.21	11.09	11.09	11.09	11.21	11.21	11.09	11.09	11.09	11.09	11.09	11.09	11.09	11.09
Cr ₂ O ₃	b.d.	b.d.	0.02	0.73	0.54	1.63	1.64	1.69	1.69	1.69	1.64	1.64	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69
FeO	8.99	8.93	6.13	2.19	2.50	3.72	3.91	3.92	3.91	3.92	3.91	3.91	3.92	3.91	3.91	3.91	3.91	3.91	3.91	3.91
MnO	0.11	0.18	0.07	0.06	0.11	0.07	0.06	0.04	0.04	0.10	0.06	0.06	0.04	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
MgO	49.20	49.18	34.24	17.68	18.01	19.42	19.12	19.19	19.19	19.20	18.99	18.99	19.20	19.36	19.36	19.36	19.36	19.36	19.36	19.36
CaO	0.07	0.05	0.79	23.51	23.83	11.95	11.67	11.84	11.84	11.87	11.87	11.87	11.86	11.87	11.87	11.87	11.87	11.87	11.87	11.87
Na ₂ O	b.d.	0.00	0.01	0.21	0.15	0.28	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
K ₂ O	b.d.	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
NiO	0.36	0.38	0.09	0.05	0.02	0.05	0.12	0.11	0.11	0.12	0.11	0.12	0.11	0.12	0.11	0.12	0.11	0.12	0.11	0.12
F _{min} (ppm)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	561 ± 304	643 ± 364	767 ± 530	64 ± 41	876 ± 459	643 ± 304	643 ± 304	810 ± 314	677 ± 303	689 ± 320	689 ± 320	689 ± 320	689 ± 320	689 ± 320	689 ± 320
Cl _{min}	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	35 ± 38	113 ± 61	75 ± 95	n.d.	73 ± 95	723 ± 33	723 ± 33	63 ± 48	54 ± 36	701 ± 36	701 ± 36	701 ± 36	701 ± 36	701 ± 36	701 ± 36
F _{max}	54.7 ± 0.5	50.4 ± 0.3	20 ± 10	47 ± 4	44 ± 4	305 ± 19	n.d.	754 ± 35	67 ± 5	67 ± 5	67 ± 5	69 ± 5	71 ± 5	60 ± 4	60 ± 4	60 ± 4	60 ± 4	60 ± 4	60 ± 4	
Cl _{max}	11.8 ± 0.4	12.4 ± 0.5	6 ± 1	15 ± 2	15 ± 4	8 ± 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
H ₂ O _{max}	3858 ± 12	3150 ± 11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	96.73	96.85	96.73	96.85	96.73	96.85	97.31	97.31	97.31	97.31	97.31	97.31	
Total (wt.%)	100.51	100.49	100.60	99.50	99.77	99.89	97.35	99.89	99.89	99.89	99.89	99.89	99.89	99.89	99.89	99.89	99.89	99.89	99.89	
Mg#*	0.906	0.908	0.909	0.935	0.942	0.927	0.903	0.927	0.927	0.927	0.927	0.927	0.927	0.927	0.927	0.927	0.927	0.927	0.927	

Sample	Melt pocket										Websterite vein (Type A)									
	Av2	Av2	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6
Phase	amph	amph	glass	glass	glass	glass	glass	glass	glass	glass	glass	glass	glass	glass	glass	glass	glass	glass	glass	glass
SiO ₂ (wt.%)	46.90	46.65	61.72	62.84	61.49	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11	63.11
TiO ₂	0.03	0.04	0.11	0.18	0.17	0.19	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
Al ₂ O ₃	11.07	11.06	20.61	21.12	21.18	20.68	20.53	20.53	20.53	20.53	20.53	20.53	20.53	20.53	20.53	20.53	20.53	20.53	20.53	20.53
Cr ₂ O ₃	1.75	1.82	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
FeO	3.94	3.98	2.37	2.44	2.52	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
MnO	0.05	0.09	0.05	0.08	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
MgO	19.38	19.27	1.54	2.05	2.00	1.96	1.27	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
CaO	11.89	12.02	6.34	5.49	5.83	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73
Na ₂ O	2.18	2.11	4.44	4.82	4.64	5.01	4.82	4.82	4.82	4.82	4.82	4.82	4.82	4.82	4.82	4.82	4.82	4.82	4.82	4.82
K ₂ O	0.25	0.30	0.99	1.08	1.05	1.17	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21
NiO	0.11	0.08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F _{min} (ppm)	810 ± 262	680 ± 217	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Cl _{min}	73 ± 45	52 ± 34	192.4 ± 325	189.9 ± 321	286.2 ± 354	249.4 ± 363	205.0 ± 329	332.3 ± 424	189.3 ± 322	198.5 ± 330	283.9 ± 391	271.8 ± 387	218.7 ± 376	271.0 ± 376	271.0 ± 376	271.0 ± 376	271.0 ± 376	271.0 ± 376	271.0 ± 376	
F _{max}	732 ± 34	696 ± 37	52.9 ± 0.3	86.6 ± 0.3	298 ± 23	80.6 ± 0.4	n.d.	187 ± 13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Cl _{max}	62 ± 4	70 ± 6	737 ± 7	33.6 ± 2	197 ± 351	1749 ± 9	n.d.	1307 ± 4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
H ₂ O _{max}	n.d.	n.d.	2800 ± 12	3079 ± 21	13273 ± 1533	3654 ± 37	n.d.	4506 ± 14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Total (wt.%)	97.55	97.41	98.42	100.31	99.14	100.27	99.50	99.38	98.69	98.15	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	
Mg#*	0.898	0.896	0.537	0.599	0.585	0.608	0.503	0.510	0.711	0.752	0.709	0.766	0.766	0.766	0.766	0.766	0.766	0.766	0.766	

ES_1_Table 1. Mineral-melt partitioning of F-Cl measured in arc mantle xenoliths (Kamchatka, Russia): inferences for melting, metasomatism and recycling in subduction zones.

Sample	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	
Phase	glass	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph
SiO ₂ (wt %)	56.93	43.94	43.91	44.46	43.42	44.40	43.79	43.87	43.89	43.17	43.94	43.89	43.87	43.79	43.89	43.17	43.94	43.89	43.87	43.94
TiO ₂	0.58	1.49	1.66	1.27	1.38	1.36	1.44	1.32	1.34	1.53	1.49	1.32	1.34	1.44	1.34	1.53	1.49	1.32	1.34	1.49
Al ₂ O ₃	19.70	13.40	12.69	12.95	13.15	12.52	12.96	12.61	12.99	13.36	13.40	12.99	12.61	12.96	13.36	13.40	13.36	12.99	12.61	13.40
Cr ₂ O ₃	0.06	0.06	0.10	0.07	0.08	0.10	0.08	0.08	0.08	0.01	0.06	0.08	0.08	0.08	0.01	0.06	0.01	0.08	0.08	0.07
FeO	6.09	8.80	8.83	8.24	9.29	8.66	9.06	8.75	9.02	8.74	8.80	9.02	8.75	9.06	8.74	8.80	8.74	9.02	8.75	8.80
MnO	0.14	0.15	0.08	0.10	0.13	0.10	0.12	0.14	0.13	0.11	0.15	0.13	0.14	0.12	0.11	0.15	0.11	0.13	0.14	0.15
MgO	2.95	15.99	16.03	16.64	16.07	16.53	16.02	16.13	16.00	16.15	15.99	16.00	16.13	16.02	16.15	15.99	16.15	16.00	16.13	16.64
CaO	8.01	11.45	11.64	11.40	11.39	11.38	11.18	11.33	11.18	11.65	11.45	11.18	11.33	11.18	11.65	11.45	11.65	11.18	11.33	11.40
Na ₂ O	3.85	2.49	2.27	2.23	2.41	2.43	2.30	2.49	2.29	2.31	2.49	2.29	2.49	2.30	2.31	2.49	2.31	2.29	2.49	2.23
K ₂ O	0.67	0.23	0.19	0.18	0.25	0.23	0.21	0.20	0.19	0.22	0.23	0.20	0.20	0.21	0.22	0.23	0.22	0.19	0.20	0.18
NI0	n.d.	n.d.	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fe ₂ SiO ₄	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cl _{apatite}	719 ± 243	b.d.	n.d.	b.d.	n.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
F _{base}	n.d.	44 ± 2	32 ± 1	41 ± 2	34 ± 1	38 ± 2	37 ± 2	44 ± 2	38 ± 2	37 ± 2	44 ± 2	44 ± 2	44 ± 2	37 ± 2	37 ± 2	44 ± 2	44 ± 2	44 ± 2	44 ± 2	41 ± 2
Cl _{base}	n.d.	16.1 ± 0.8	15.1 ± 0.8	14.8 ± 0.8	14.0 ± 0.7	18.3 ± 0.9	13.6 ± 0.7	20 ± 1	14.5 ± 0.7	14.3 ± 0.7	16.1 ± 0.8	14.5 ± 0.7	20 ± 1	13.6 ± 0.7	14.3 ± 0.7	16.1 ± 0.8	14.3 ± 0.7	14.5 ± 0.7	20 ± 1	14.8 ± 0.8
H ₂ O _{base}	n.d.	18790 ± 1241	25202 ± 1595	18573 ± 1231	26071 ± 1632	24524 ± 1549	21410 ± 1382	24006 ± 1521	20617 ± 1340	19054 ± 1256	18780 ± 1241	20617 ± 1340	24006 ± 1521	21410 ± 1382	19054 ± 1256	18780 ± 1241	19054 ± 1256	20617 ± 1340	24006 ± 1521	18573 ± 1231
Total (wt %)	99.06	98.04	97.49	97.60	97.70	97.75	97.18	96.98	97.14	97.30	98.04	97.14	96.98	97.18	97.30	98.04	97.30	97.14	96.98	97.60
Mg#*	0.454	0.764	0.764	0.762	0.755	0.773	0.759	0.767	0.760	0.767	0.764	0.760	0.767	0.759	0.767	0.764	0.767	0.760	0.767	0.782

n.d.: *olivine*; *ox.*: *orthopyroxene*; *cpx*: *clinopyroxene*; *amph*: *amphibole*; *A pocket*: *pocket related to type Avain; n.d.*: *no data; b.d.*: *below detection.*

*Mg# = Mg / (Mg + Fe), molar ratio. See text for error calculations

ES_1_Table 1 (suite). Mineral-melt partitioning of F-Cl measured in arc mantle xenoliths (Kamchatka, Russia): inferences for melting, metasomatism and recycling in subduction zones.

Table 2: Complementary F-Cl-H₂O (ppm, SIMS) composition in minerals and glass

Sample	Host rock				Melt pocket		Websterite vein		Pyroxenitic vein (Type A)		Pyroxenitic vein (Type B)		B-pocket	
	Av18	Av18	Av2	Av2	Av6	Av6	Av6	Av16	Av20	Av19	Av19	Av19	Av18	Av18
Phase	opx	amph	opx	opx	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph
F _{min} (ppm)	22±12	21±11	47±4	34±4	218±19	220±22	32±5	223±18	62±2±0.4	145±24	62±22	37±16	355±30	263±20
Cl _{min}	9±2	7±3	12±2	8±1	15±4	8±1	17±2	69±5	250±3	16±5	16±5	9±3	317±48	11±5
H ₂ O _{min}	nd.	r.d.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	r.d.	3673±25	r.d.	r.d.	r.d.	nd.	r.d.
Sample	Av6	Av6	Av2	Av2	Av6	Av6	Av6	Av16	Av20	Av19	Av19	Av19	Av18	Av18
Phase	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph
F _{min} (ppm)	117±15	220±23	224±23	80±13	218±19	220±22	42.4±0.2	373±57	62±2±0.4	145±24	62±22	37±16	355±30	263±20
Cl _{min}	38±3	73±6	85±9	37±4	15±4	8±1	17±2	69±5	250±3	16±5	16±5	9±3	317±48	11±5
H ₂ O _{min}	nd.	r.d.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	r.d.	3673±25	r.d.	r.d.	r.d.	nd.	r.d.
Sample	Av6	Av6	Av2	Av2	Av6	Av6	Av6	Av16	Av20	Av19	Av19	Av19	Av18	Av18
Phase	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph
F _{min} (ppm)	117±15	220±23	224±23	80±13	218±19	220±22	42.4±0.2	373±57	62±2±0.4	145±24	62±22	37±16	355±30	263±20
Cl _{min}	38±3	73±6	85±9	37±4	15±4	8±1	17±2	69±5	250±3	16±5	16±5	9±3	317±48	11±5
H ₂ O _{min}	nd.	r.d.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	r.d.	3673±25	r.d.	r.d.	r.d.	nd.	r.d.
Sample	Av21	Av21	Av21	Av21	Av21	Av21	Av21	Av21	Av20	Av19	Av19	Av19	Av18	Av18
Phase	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph
F _{min} (ppm)	2153±219	54±24	62±22	145±24	62±22	37±16	355±30	263±20	317±48	11±5	16±5	9±3	331±37	66±6
Cl _{min}	317±48	11±5	16±5	9±3	331±37	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6
H ₂ O _{min}	nd.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
Sample	Av19	Av19	Av19	Av19	Av19	Av19	Av19	Av19	Av19	Av19	Av19	Av19	Av18	Av18
Phase	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph
F _{min} (ppm)	355±30	362±24	37±16	349±28	351±27	69±8	66±7	66±7	66±7	66±7	66±7	66±7	66±7	66±7
Cl _{min}	331±37	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6	66±6
H ₂ O _{min}	nd.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
Sample	Av18	Av18	Av18	Av18	Av18	Av18	Av18	Av18	Av18	Av18	Av18	Av18	Av18	Av18
Phase	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph
F _{min} (ppm)	263±20	290±32	237±19	246±19	216±18	216±18	216±18	216±18	216±18	216±18	216±18	216±18	216±18	216±18
Cl _{min}	69±6	75±13	73±7	65±7	56±6	56±6	56±6	56±6	56±6	56±6	56±6	56±6	56±6	56±6
H ₂ O _{min}	nd.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.

opx, orthopyroxene; cpx, clinopyroxene; amph, amphibole; A-pocket, pocket related to Type A vein; B-pocket, pocket related to Type B vein; n.d., no data. See text for error calculations

ES_1_Table 2. Mineral-melt partitioning of F-Cl measured in arc mantle xenoliths (Kamchatka, Russia): inferences for melting, metasomatism and recycling in subduction zones.

Table 3. Complementary major element (wt.%, EPMA) composition in minerals and glass

Sample	Host rock					Melt pocket				
	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6
Phase	ol	ol	ol	ol	ol	amph	amph	amph	amph	amph
SiO ₂ (wt.%)	41.07	41.66	41.72	41.69	41.66	57.65	57.81	56.09	54.88	55.05
TiO ₂	0.05	0.02	0.04	0.02	0.02	0.08	0.08	0.01	0.08	0.05
Al ₂ O ₃	0.03	0.01	b.d.	0.01	1.30	1.46	1.45	1.37	1.25	1.36
Cr ₂ O ₃	b.d.	b.d.	0.04	b.d.	0.22	0.17	0.18	0.16	0.58	0.39
FeO	8.73	5.09	8.95	8.91	5.81	5.69	5.93	5.73	2.64	2.74
MnO	0.15	0.11	0.16	0.20	0.10	0.16	0.08	0.10	0.07	0.11
MgO	49.02	49.20	49.32	49.04	34.22	34.24	33.98	34.32	18.39	17.62
CaO	0.12	0.07	0.07	0.03	0.89	0.69	0.81	0.79	22.62	22.96
Na ₂ O	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	b.d.	b.d.	0.01	0.03	0.30	0.30
K ₂ O	0.00	0.00	0.01	b.d.	b.d.	0.01	0.01	0.02	b.d.	b.d.
NI	0.40	0.36	0.38	0.38	0.08	0.10	0.09	0.07	0.02	0.10
Total	99.56	100.51	100.68	100.29	100.28	100.60	100.97	100.99	100.88	101.33
Mgf#	0.909	0.906	0.908	0.908	0.913	0.915	0.912	0.914	0.925	0.922
Pyroxene vein (Type A)										
Sample	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6	Av6
Phase	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph
SiO ₂ (wt.%)	45.97	46.97	47.06	47.69	47.63	47.63	54.30	48.42	54.69	54.47
TiO ₂	0.27	0.22	0.33	0.21	0.28	0.30	0.04	0.17	0.04	0.02
Al ₂ O ₃	11.24	11.29	10.97	10.94	10.90	10.90	1.24	8.95	1.12	1.08
Cr ₂ O ₃	0.74	0.63	1.12	0.60	1.16	0.62	0.31	1.33	0.26	0.33
FeO	4.17	4.19	3.65	4.13	4.05	4.20	2.99	2.97	2.37	2.23
MnO	0.02	0.08	0.06	0.03	0.06	0.06	0.03	0.03	0.07	0.06
MgO	19.15	19.27	19.07	19.28	19.48	19.49	22.73	20.32	18.27	17.66
CaO	11.92	11.82	12.03	11.91	11.86	11.86	17.91	11.87	22.84	23.40
Na ₂ O	2.16	2.07	2.15	2.05	2.15	2.17	0.76	1.63	0.08	0.11
K ₂ O	0.28	0.26	0.28	0.27	0.25	0.30	0.04	0.18	0.00	0.01
NI	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.04	0.12	0.01	0.08
Total	95.92	97.02	96.96	97.11	96.30	97.65	96.93	96.50	99.76	99.81
Mgf#	0.891	0.891	0.898	0.893	0.896	0.892	0.944	0.924	0.932	0.934
Amphibolite										
Sample	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29
Phase	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph	amph
SiO ₂ (wt.%)	44.31	43.51	43.51	43.51	43.51	43.51	43.51	43.51	43.51	43.51
TiO ₂	1.34	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65
Al ₂ O ₃	12.66	13.47	13.47	13.47	13.47	13.47	13.47	13.47	13.47	13.47
Cr ₂ O ₃	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	8.72	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82
MnO	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
MgO	15.40	15.95	15.95	15.95	15.95	15.95	15.95	15.95	15.95	15.95
CaO	11.40	11.79	11.79	11.79	11.79	11.79	11.79	11.79	11.79	11.79
Na ₂ O	2.17	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32
K ₂ O	0.22	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
NI	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	97.47	97.90	97.90	97.90	97.90	97.90	97.90	97.90	97.90	97.90
Mgf#	0.770	0.783	0.783	0.783	0.783	0.783	0.783	0.783	0.783	0.783

ol, olivine; opx, orthopyroxene; cpx, clinopyroxene; amphib, amphibole; n.d., no data; b.d., below detection.

*Mgf# = Mg/(Mg+Fe), molar ratio

ES_1_Table 3. Mineral-melt partitioning of F-Cl measured in arc mantle xenoliths (Kamchatka, Russia): inferences for melting, metasomatism and recycling in subduction zones.

Table 4: D for F, Cl and H₂O between olivine, pyroxenes, amphibole and glass

$D^{Mineral/Melt}$ for F	Melt pocket			Amphibolite	
	ol*	opx*	cpx*	amph*	amph*
	0.76 ± 0.01	0.67 ± 0.01	0.66 ± 0.01	4.72 ± 0.04	0.13 ± 0.02
	0.72 ± 0.01	0.63 ± 0.01	0.62 ± 0.01	4.46 ± 0.03	0.19 ± 0.04
	0.77 ± 0.01	0.67 ± 0.01	0.67 ± 0.01	4.79 ± 0.02	0.21 ± 0.04
	-	0.64 ± 0.01	0.73 ± 0.01	4.64 ± 0.01	0.21 ± 0.04
	-	0.60 ± 0.01	0.69 ± 0.01	4.38 ± 0.01	0.20 ± 0.04
	-	0.64 ± 0.01	0.74 ± 0.01	4.71 ± 0.01	0.22 ± 0.04
	-	-	-	4.55 ± 0.01	0.24 ± 0.05
	-	-	-	4.29 ± 0.01	1.7 ± 0.4
	-	-	-	4.61 ± 0.01	1.7 ± 0.5
$D^{Mineral/Melt}$ for Cl	ol**	opx**	cpx**	amph**	amph*
	0.005 ± 0.001	0.008 ± 0.002	0.004 ± 0.001	0.025 ± 0.005	0.018 ± 0.003
	0.005 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.024 ± 0.004	0.026 ± 0.004
	0.005 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.025 ± 0.004	0.037 ± 0.006
	0.003 ± 0.001	0.005 ± 0.002	0.003 ± 0.001	0.016 ± 0.002	0.024 ± 0.004
	0.005 ± 0.001	0.008 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.026 ± 0.005	0.042 ± 0.007
	0.003 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.017 ± 0.002	0.027 ± 0.004
	0.004 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.022 ± 0.004	0.027 ± 0.004
	0.003 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.017 ± 0.003	0.10 ± 0.01
	0.003 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.002 ± 0.001	0.014 ± 0.002	0.08 ± 0.02
	-	0.004 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.030 ± 0.001	-
	-	0.004 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.028 ± 0.001	-
	-	0.004 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.029 ± 0.001	-
	-	0.003 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.019 ± 0.001	-
	-	0.004 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.031 ± 0.002	-
	-	0.003 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.020 ± 0.001	-
	-	0.004 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.025 ± 0.001	-
	-	0.003 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.021 ± 0.001	-
	-	0.002 ± 0.001	0.002 ± 0.001	0.017 ± 0.001	-
	-	-	-	0.042 ± 0.002	-
	-	-	-	0.040 ± 0.001	-
	-	-	-	0.042 ± 0.001	-
	-	-	-	0.027 ± 0.001	-
	-	-	-	0.044 ± 0.002	-
	-	-	-	0.028 ± 0.001	-
	-	-	-	0.036 ± 0.001	-
	-	-	-	0.029 ± 0.001	-
	-	-	-	0.024 ± 0.001	-
$D^{Mineral/Melt}$ for H ₂ O	ol*	opx*	cpx*	amph*	amph*
	1.14 ± 0.04	1.04 ± 0.01	0.7 ± 0.2	7.65 ± 0.05	1.4 ± 0.2
	1.03 ± 0.04	0.95 ± 0.01	0.7 ± 0.1	6.95 ± 0.06	1.4 ± 0.2
	0.87 ± 0.04	0.80 ± 0.01	0.6 ± 0.1	5.86 ± 0.07	1.7 ± 0.2
	0.87 ± 0.03	0.80 ± 0.01	0.6 ± 0.1	5.83 ± 0.05	1.4 ± 0.2
	1.20 ± 0.05	1.11 ± 0.02	0.8 ± 0.2	8.1 ± 0.1	1.6 ± 0.2
	-	0.84 ± 0.01	0.72 ± 0.01	7.23 ± 0.01	1.4 ± 0.2
	-	0.76 ± 0.01	0.66 ± 0.01	6.58 ± 0.01	1.5 ± 0.2
	-	0.64 ± 0.01	0.55 ± 0.01	5.54 ± 0.01	-
	-	0.64 ± 0.01	0.55 ± 0.01	5.51 ± 0.01	-
	-	0.89 ± 0.01	0.76 ± 0.01	7.65 ± 0.02	-
	-	-	-	7.51 ± 0.01	-
	-	-	-	6.83 ± 0.01	-
	-	-	-	5.75 ± 0.01	-
	-	-	-	5.72 ± 0.01	-
	-	-	-	7.94 ± 0.02	-

ol, olivine; opx, orthopyroxene; cpx, clinopyroxene; amph, amphibole. *Calculated with SIMS data.

**Calculated with EPMA data for glass and SIMS data for mineral. See text for error calculations

ES_1_Table 4. Mineral-melt partitioning of F-Cl measured in arc mantle xenoliths (Kamchatka, Russia): inferences for melting, metasomatism and recycling in subduction zones.

Table 5: Trace element data (ppm, LA-ICPMS) in amphibole and coexisting glass from amphibolites with calculated D

Sample	Av29		Av29		Av29		Av29		Av29		Av29		Av29		Av29		Av29		Mean	3σ	D _{amph/glass}
	amph	Si (ppm)	amph	Si (ppm)	amph	Si (ppm)	amph	Si (ppm)	amph	Si (ppm)	amph	Si (ppm)	amph	Si (ppm)	amph	Si (ppm)	amph	Si (ppm)			
Y	18	221736	17	200277	16	211810	17	204690	18	204173	17	192551	17	191883	19	206053	17	225980	17	17	1
La	0.909	0.684	0.338	0.407	0.407	0.352	0.352	0.396	0.396	0.396	0.311	0.311	0.310	0.310	0.382	0.382	0.731	0.731	0.484	0.484	0.176
Ce	4.06	3.33	1.86	2.24	2.18	2.04	2.04	2.83	2.83	2.83	1.77	1.77	1.69	1.69	1.99	1.99	3.59	3.59	2.47	2.47	0.71
Pr	0.901	0.517	0.720	0.521	0.583	0.532	0.532	0.564	0.564	0.564	0.460	0.460	0.463	0.463	0.515	0.515	0.769	0.769	0.601	0.601	0.123
Nd	6.07	4.21	5.24	4.06	4.42	4.14	4.14	4.56	4.56	4.56	3.83	3.83	3.80	3.80	4.18	4.18	5.36	5.36	4.54	4.54	0.62
Sm	2.20	1.99	2.41	2.06	2.05	2.18	2.18	2.22	2.22	2.22	2.09	2.09	1.96	1.96	2.13	2.13	2.26	2.26	2.14	2.14	0.11
Eu	0.894	0.793	0.790	0.788	0.801	0.803	0.803	0.836	0.836	0.836	0.824	0.824	0.798	0.798	0.821	0.821	0.838	0.838	0.816	0.816	0.027
Gd	3.11	3.24	3.05	2.90	2.79	2.97	2.97	3.15	3.15	3.15	2.92	2.92	3.00	3.00	3.10	3.10	2.88	2.88	3.00	3.00	0.12
Tb	0.501	0.528	0.463	0.469	0.473	0.465	0.465	0.526	0.526	0.526	0.531	0.531	0.512	0.512	0.567	0.567	0.477	0.477	0.507	0.507	0.025
Dy	3.47	3.83	3.28	3.54	3.28	3.74	3.74	3.65	3.65	3.65	3.72	3.72	3.73	3.73	3.82	3.82	3.44	3.44	3.59	3.59	0.18
Ho	0.762	0.756	0.750	0.713	0.655	0.747	0.747	0.746	0.746	0.746	0.754	0.754	0.749	0.749	0.779	0.779	0.680	0.680	0.734	0.734	0.002
Er	2.12	2.02	2.09	1.96	1.80	2.00	2.00	2.04	2.04	2.04	2.01	2.01	2.03	2.03	2.14	2.14	1.95	1.95	2.02	2.02	0.08
Tm	0.275	0.274	0.278	0.264	0.257	0.259	0.259	0.273	0.273	0.273	0.266	0.266	0.256	0.256	0.280	0.280	0.263	0.263	0.268	0.268	0.007
Yb	1.83	1.54	1.79	1.61	1.57	1.89	1.89	1.69	1.69	1.69	1.57	1.57	1.66	1.66	1.63	1.63	1.64	1.64	1.66	1.66	0.08
Lu	0.228	0.215	0.224	0.206	0.215	0.213	0.213	0.224	0.224	0.224	0.209	0.209	0.198	0.198	0.220	0.220	0.233	0.233	0.217	0.217	0.009

Sample	Av29		Av29		Av29		Av29		Av29		Av29		Av29		Av29		Av29		Mean	3σ	D _{amph/glass}	
	glass	Si (ppm)	glass	Si (ppm)	glass	Si (ppm)	glass	Si (ppm)	glass	Si (ppm)	glass	Si (ppm)	glass	Si (ppm)	glass	Si (ppm)	glass	Si (ppm)				
Y	12	268715	12	263404	12	270262	11	273674	13	311280	12	274469	12	282424	12	383019	12	225980	12	12	1	
La	4.84	6.54	6.24	6.33	6.15	6.19	6.19	6.98	6.98	6.98	6.86	6.86	6.59	6.59	6.87	6.87	6.23	6.23	6.23	6.23	1.4 ± 0.1	
Ce	11	15	15	14	14	14	14	15	15	15	15	12	16	16	16	16	14	14	14	14	0.08 ± 0.04	
Pr	1.65	1.98	1.97	1.88	1.91	1.83	1.83	1.96	1.96	1.96	1.95	1.48	1.48	1.95	2.10	2.10	1.87	1.87	1.87	1.87	0.17 ± 0.09	
Nd	7.20	9.25	8.34	8.55	9.59	8.38	8.38	8.97	8.97	8.97	8.18	6.91	6.91	9.08	8.32	8.32	8.43	8.43	8.43	8.43	0.32 ± 0.09	
Sm	2.06	2.09	2.76	1.84	1.99	1.94	1.94	2.00	2.00	2.00	2.02	1.70	1.70	1.92	2.08	2.08	2.03	2.03	2.03	2.03	0.5 ± 0.1	
Eu	0.703	0.687	0.540	0.680	0.701	0.648	0.648	0.744	0.744	0.744	0.640	0.591	0.591	0.635	0.792	0.792	0.669	0.669	0.669	0.669	1.2 ± 0.2	
Gd	1.95	1.97	1.41	2.63	1.95	2.22	2.22	2.06	2.06	2.06	1.98	1.98	1.98	1.60	1.95	1.95	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.5 ± 0.3
Tb	0.325	0.328	0.270	0.365	0.327	0.314	0.314	0.393	0.393	0.393	0.325	0.301	0.301	0.329	0.298	0.298	0.325	0.325	0.325	0.325	1.6 ± 0.2	
Dy	2.26	2.31	2.69	1.96	2.44	1.96	1.96	2.23	2.23	2.23	2.08	1.94	1.94	2.07	2.08	2.08	2.18	2.18	2.18	2.18	1.6 ± 0.2	
Ho	0.517	0.433	0.394	0.444	0.516	0.459	0.459	0.489	0.489	0.489	0.419	0.468	0.468	0.369	0.461	0.461	0.452	0.452	0.452	0.452	1.6 ± 0.2	
Er	1.29	1.33	1.83	1.24	1.55	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.22	1.22	1.20	1.20	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.5 ± 0.3	
Tm	0.195	0.179	0.172	0.161	0.180	0.198	0.198	0.230	0.230	0.230	0.167	0.174	0.174	0.147	0.214	0.214	0.183	0.183	0.183	0.183	1.5 ± 0.2	
Yb	1.33	1.38	1.23	1.66	1.63	1.27	1.27	1.58	1.58	1.58	1.31	1.19	1.19	1.35	1.37	1.37	1.39	1.39	1.39	1.39	1.6 ± 0.2	
Lu	0.158	0.124	0.295	0.241	0.183	0.181	0.181	0.240	0.240	0.240	0.167	0.209	0.209	0.168	0.255	0.255	0.203	0.203	0.203	0.203	1.1 ± 0.3	

amph, amphibole. See text for error calculations

ES_1_Table 5. Mineral-melt partitioning of F-Cl measured in arc mantle xenoliths (Kamchatka, Russia): inferences for melting, metasomatism and recycling in subduction zones.

Table 6: Major element (EPMA, wt.%) and F and Cl (EPMA, ppm) composition of amphibole standards used in SIMS calibration

Standard name	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani	Kakuani
SiO ₂ (wt.%)	40.38	40.07	40.00	40.25	40.00	38.96	40.18	40.09	40.12	39.86	40.20	40.30	40.30	40.30	40.30	40.30	40.30
TiO ₂	4.97	4.80	5.10	4.85	5.00	4.87	4.85	4.75	4.93	5.20	5.00	5.13	5.13	5.13	5.13	5.13	5.13
Al ₂ O ₃	13.52	13.62	13.88	13.88	13.75	13.65	13.66	13.80	13.83	13.96	13.83	13.69	13.69	13.76	13.69	13.76	13.76
Cr ₂ O ₃	b.d.	b.d.	0.02	0.06	0.05	0.04	0.05	0.01	b.d.	0.02	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	b.d.	0.01	0.01
FeO	11.83	11.71	12.01	11.95	11.83	12.05	11.82	11.86	12.03	11.90	11.87	11.93	11.80	11.80	11.80	11.80	11.80
MnO	0.09	0.12	0.13	0.13	0.06	0.14	0.05	0.16	0.11	0.04	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.06
MgO	11.83	11.69	11.83	11.53	11.64	11.74	11.49	11.44	11.53	11.77	11.73	11.72	11.69	11.69	11.72	11.69	11.69
CaO	9.92	9.81	9.84	9.84	9.95	9.97	9.92	9.78	9.97	9.71	9.67	9.89	9.89	9.67	9.89	9.67	9.67
Na ₂ O	2.66	2.73	2.67	2.77	2.68	2.70	2.67	2.66	2.63	2.71	2.71	2.74	2.63	2.63	2.74	2.63	2.63
K ₂ O	1.91	1.99	1.96	2.01	2.14	1.97	1.93	2.03	2.05	2.09	1.83	2.20	2.05	2.05	2.20	2.05	2.05
NiO	b.d.	b.d.	0.02	0.02	b.d.	b.d.	0.02	0.03	b.d.	b.d.	0.06	b.d.	b.d.	0.06	b.d.	0.01	0.01
F _{ppm}	1445 ± 432	1547 ± 525	1586 ± 450	1421 ± 452	1606 ± 579	1686 ± 387	1629 ± 499	1560 ± 599	1625 ± 163	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cl _{ppm}	189 ± 118	218 ± 60	222 ± 52	230 ± 37	202 ± 96	243 ± 91	229 ± 47	214 ± 53	209 ± 46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total (wt.%)	97.10	96.53	97.18	96.83	97.50	97.09	96.64	96.60	97.39	97.26	97.03	97.73	96.90	97.73	97.03	96.90	96.90
Mg# ^a	0.641	0.640	0.637	0.633	0.631	0.635	0.634	0.632	0.631	0.638	0.638	0.637	0.638	0.637	0.638	0.637	0.638

Standard name	Kakuani	JUG3boc	JUG3boc
SiO ₂ (wt.%)	40.48	39.78	n.d.
TiO ₂	4.96	5.00	n.d.
Al ₂ O ₃	13.79	14.03	n.d.
Cr ₂ O ₃	0.02	b.d.	n.d.
FeO	11.94	11.71	n.d.
MnO	0.08	0.05	n.d.
MgO	11.88	11.64	n.d.
CaO	9.72	9.63	n.d.
Na ₂ O	2.64	2.78	n.d.
K ₂ O	2.01	1.98	n.d.
NiO	0.03	b.d.	n.d.
F _{ppm}	n.d.	n.d.	2942
Cl _{ppm}	n.d.	n.d.	205
Total (wt.%)	97.53	96.81	n.d.
Mg# ^a	0.639	0.639	n.d.

n.d., no data; b.d., below detection. ^aMg# = Mg/(Mg+Fe), molar ratio

ES_1_Table 6. Mineral-melt partitioning of F-Cl measured in arc mantle xenoliths (Kamchatka, Russia): inferences for melting, metasomatism and recycling in subduction zones.

Table 7: Major (EPMA, wt.%) and volatile (see references) elements composition of glass standards used in SIMS calibration

Standard name	All107-D20	ALV1646-3	ALV1654-3	ALV519-4-1	EN11346D	FRND6001	GL07 D51-3	GL07 D52-5	JDH17H	NS-1
SiO ₂ (wt.%)	49.82	51.25	56.6	49.1	49.5	54.78	49.46	48.59	48.59	49.4
TiO ₂	0.63	2.69	2.33	0.78	1.07	0.48	2.45	2.67	1.85	1.54
Al ₂ O ₃	17.38	11.9	11.3	16.6	15.78	15.61	14.9	15.94	13.42	14.78
Cr ₂ O ₃	7.53	15.3	14.9	8.04	9.16	8.38	10.92	10.76	12.73	9.25
FeO	n.d.	0.24	0.25	0.14	0.15	0.16	0.15	0.15	n.d.	0.19
MnO	9.94	4.71	2.49	9.51	8.29	6.42	6.79	6.3	7.05	8.95
MgO	13.06	9.23	7.16	12.47	13.18	10.93	10.59	10.14	10.81	10.69
CaO	1.65	2.65	3.2	2.08	2.52	1.5	2.82	3.34	2.68	2.95
Na ₂ O	0.02	0.2	0.36	0.08	0.05	0.55	0.26	0.39	0.17	0.21
K ₂ O	0.11	0.44	0.63	n.d.	0.21	0.11	0.24	0.31	0.16	0.1
P ₂ O ₅	0.11	0.44	0.63	n.d.	0.21	0.11	0.24	0.31	0.16	0.1
CO ₂ (ppm)	n.d.	161	n.d.	165	237	n.d.	125	88	n.d.	3154
H ₂ O (wt.%)	0.05	0.61	1	0.17	0.112	n.d.	0.443	1	2.49	0.37
F (ppm)	n.d.	445	997	90	124	n.d.	299	431	n.d.	n.d.
S (ppm)	n.d.	1640	1562	950	877	38	1126	1183	n.d.	n.d.
Cl (ppm)	n.d.	1433	2914	45	45	927	182	322	n.d.	n.d.
Total	100.14	98.61	99.22	98.86	98.91	98.92	98.58	98.59	97.46	98.06
References	Meison (1989)	Embley et al. (1988)	Embley et al. (1988)	Langmuir et al. (1977)	Hauri et al. (2006b)	Plank (2007)	Hauri et al. (2008b)	Hauri et al. (2006b)	Webster (1992)	Mandeville and Watson (2010)

n.d., no data. FeO⁸ is all Fe as FeO

ES_1_Table 7. Mineral-melt partitioning of F-Cl measured in arc mantle xenoliths (Kamchatka, Russia): inferences for melting, metasomatism and recycling in subduction zones.

Supplementary Table S1 Major and volatile element data for spinel-hosted melt inclusions (MIs) in Avacha peridotite xenoliths and plagioclase-hosted MIs in Avacha host lava

Sample Inclusion	AP7 HT	AP7 HT	AP7 HT	Av33 LT	Av33 LT	Av33 LT	Av33 LT	Av33 LT	Av33 LT	Av33 LT	Av33 LT	Av33 LT	Av33 LT	Av33 LT	Av33 LT	Av33 LT	Av33 LT
(wt.%)																	
SiO ₂	55.71	56.97	55.90	50.77	57.21	n.d.	n.d.	n.d.	58.62	58.92	57.55	n.d.	n.d.	57.24	59.01	n.d.	n.d.
TiO ₂	0.10	0.03	0.04	b.d.	0.18	n.d.	n.d.	n.d.	0.37	0.27	0.42	n.d.	n.d.	0.05	b.d.	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	13.45	12.76	13.59	19.98	19.76	n.d.	n.d.	n.d.	18.54	19.73	18.76	n.d.	n.d.	19.71	19.39	n.d.	n.d.
Cr ₂ O ₃	1.27	1.18	1.15	2.34	1.68	n.d.	n.d.	n.d.	1.00	1.20	0.91	n.d.	n.d.	1.72	1.28	n.d.	n.d.
FeO*	9.13	9.38	9.47	1.59	1.41	n.d.	n.d.	n.d.	1.44	0.86	1.50	n.d.	n.d.	1.23	0.89	n.d.	n.d.
MnO	0.11	0.12	0.07	b.d.	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	0.15	b.d.	b.d.	n.d.	n.d.	0.00	b.d.	n.d.	n.d.
MgO	10.77	10.83	10.63	0.36	0.38	n.d.	n.d.	n.d.	0.80	0.18	0.58	n.d.	n.d.	0.41	0.25	n.d.	n.d.
CaO	4.49	4.60	4.34	7.86	7.72	n.d.	n.d.	n.d.	7.82	6.80	7.59	n.d.	n.d.	8.88	6.61	n.d.	n.d.
Na ₂ O	2.62	1.91	2.49	2.15	2.76	n.d.	n.d.	n.d.	2.17	4.12	2.82	n.d.	n.d.	2.36	4.11	n.d.	n.d.
K ₂ O	0.22	0.15	0.12	0.29	0.31	n.d.	n.d.	n.d.	0.51	0.41	0.60	n.d.	n.d.	0.40	0.52	n.d.	n.d.
P ₂ O ₅	b.d.	n.d.	n.d.	0.10	0.32	n.d.	n.d.	n.d.	0.06	n.d.	0.21	n.d.	n.d.	0.11	n.d.	n.d.	n.d.
Total	97.90	98.04	97.86	86.05	92.02	n.d.	n.d.	n.d.	92.09	92.57	91.97	n.d.	n.d.	92.20	92.08	n.d.	n.d.
(ppm)																	
CO ₂	2003	3306	4739	1517	392	82	3389	3242	5968	158	2442	4200	843	26103	2496	536	25532
H ₂ O	20654	14546	18150	120906	36747	13329	8660	12345	57304	11825	74377	8720	9203	9884	57942	19674	22829
F	14	53	84	546	445	435	308	85	668	368	672	204	222	314	651	474	153
S	130	105	85	1310	2272	231	915	227	2702	1420	2815	680	998	2096	5999	599	618
Cl	57	12	94	644	689	523	681	427	766	649	759	472	661	577	582	535	488
30Si (cps)	187984	178133	170719	12684	95641	143626	125041	82796	83201	150009	36140	117749	75010	86195	35906	82629	38249

	Av33 LT	Av33 MP	Av33 MP	Av33 MP	Av33 MP	Av33 MP	Av33 MP	Av33 MP	Av33 MP	Av33 MP	Av33 MP	Av33 MP	Av33 MP	Av33 MP	Av33 MP	Av13 LAVA	Av13 LAVA
SiO ₂	n.d.	60.44	61.44	60.35	59.72	58.76	59.77	60.09	60.55	61.40	57.87	59.90	59.52	60.65	61.05	68.54	67.68
TiO ₂	n.d.	0.37	0.45	0.48	0.47	0.62	0.43	0.45	0.38	0.50	0.59	0.55	0.55	0.42	0.51	0.24	0.21
Al ₂ O ₃	n.d.	18.71	19.71	19.05	18.53	18.85	18.16	19.50	19.34	18.36	18.27	18.88	19.30	18.82	18.77	14.77	14.34
Cr ₂ O ₃	n.d.	0.88	b.d.	0.81	0.28	0.30	0.50	0.21	0.62	0.32	0.77	0.60	0.56	0.44	0.55	0.03	0.11
FeO*	n.d.	3.25	2.65	2.38	3.25	3.47	3.13	2.67	2.55	2.73	3.65	3.03	2.55	2.79	2.21	2.19	1.80
MnO	n.d.	0.01	0.12	0.01	0.00	0.00	0.04	0.10	0.14	0.07	0.02	0.05	0.05	0.01	0.11	0.51	0.04
MgO	n.d.	3.36	2.34	3.39	3.37	3.25	3.14	2.15	3.08	2.97	4.19	3.72	2.70	2.82	2.39	0.47	0.45
CaO	n.d.	7.08	7.55	8.64	7.15	8.52	7.27	8.16	8.89	7.00	8.21	7.85	9.32	6.81	7.52	3.59	3.86
Na ₂ O	n.d.	4.28	4.40	4.04	4.50	3.77	4.66	3.73	3.69	4.83	3.94	4.15	4.54	4.61	4.07	3.93	6.06
K ₂ O	n.d.	0.73	0.58	0.66	0.65	0.67	0.79	0.67	0.55	0.91	0.55	0.54	0.73	0.70	0.74	1.18	1.50
P ₂ O ₅	n.d.	0.11	0.05	n.d.	0.26	n.d.	0.42	n.d.	n.d.	0.21	0.00	0.58	n.d.	0.11	n.d.	n.d.	n.d.
Total	n.d.	99.44	99.30	99.81	98.57	98.21	98.33	97.88	99.88	99.32	98.30	100.01	99.85	98.32	97.94	95.45	96.04
(ppm)																	
CO ₂	2348	150	143	37	150	145	651	277	603	2241	7959	217	596	20018	12617	698	1133
H ₂ O	12843	3813	5436	3600	12506	15819	5998	28912	441	3765	20008	199	307	5978	7669	16839	7560
F	52	211	309	224	313	467	52	53	17	14	425	9	15	83	293	414	368
S	230	324	375	276	418	154	290	238	294	332	31	175	1174	177	1098	92	105
Cl	265	205	290	195	323	514	553	333	483	589	59	62	483	230	1212	577	718
30Si (cps)	56994	282896	291457	264676	117960	214410	50647	11742	263281	141699	109990	190260	294303	19559	82745	42185	100514

Major elements were analyzed by EPMA. Volatile elements were analyzed by SIMS. FeO* is all Fe as FeO. Cps, counts per second.

Supplementary Table S1. Volatile elements abundances and recycling in the mantle wedge.

Supplementary Table S2 Major element data for plagioclase-hosted MIs in Avacha host lava

Sample	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43
(wt.%)												
SiO ₂	66.89	64.19	66.30	65.55	65.99	67.46	67.02	67.38	67.52	66.14	67.07	
TiO ₂	0.33	0.25	0.17	0.26	0.46	0.21	0.28	0.46	0.43	0.40	0.32	
Al ₂ O ₃	14.23	13.43	14.60	13.88	13.45	14.57	15.26	13.57	13.50	14.12	14.04	
Cr ₂ O ₃	0.06	0.00	0.01	0.14	0.00	0.11	0.00	0.03	0.00	0.09	0.04	
FeO*	2.48	1.81	2.17	2.02	1.93	1.96	1.94	1.66	1.82	2.00	1.34	
MnO	0.16	0.00	0.21	0.24	0.00	0.00	0.35	0.08	0.11	0.18	0.00	
MgO	0.59	0.30	0.64	0.53	0.50	0.51	0.57	0.53	0.43	0.50	0.39	
CaO	3.53	3.90	3.65	3.71	3.62	3.68	3.78	4.20	3.44	2.83	3.05	
Na ₂ O	3.90	3.03	2.99	3.47	5.01	3.75	3.89	3.86	4.54	3.85	5.55	
K ₂ O	1.73	1.47	1.57	1.27	1.53	1.69	1.49	1.18	1.63	1.53	1.86	
Total	93.89	88.36	92.31	91.07	92.55	93.99	94.62	92.93	93.43	91.66	93.71	

Sample	Av45	Av45	Av45	Av45	Av45	Av49	Av49	Av49	Av13	Av13
(wt.%)										
SiO ₂	67.54	67.53	66.57	68.18	68.61	69.59	68.89	68.72	68.77	71.79
TiO ₂	0.00	0.38	0.39	0.31	0.32	0.36	0.31	0.61	0.43	0.33
Al ₂ O ₃	13.84	14.50	14.01	14.71	14.03	14.24	14.46	11.73	12.18	11.14
Cr ₂ O ₃	0.06	0.00	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.06	0.00	0.07
FeO*	1.38	1.46	2.01	2.03	1.96	2.16	2.06	2.70	0.75	2.07
MnO	0.07	0.04	0.00	0.21	0.05	0.08	0.00	0.01	0.09	0.10
MgO	0.28	0.39	0.47	0.60	0.35	0.56	0.37	0.65	0.15	0.22
CaO	3.44	3.48	3.33	3.57	3.22	3.18	3.63	2.85	2.54	1.27
Na ₂ O	3.72	3.74	4.40	4.37	3.71	3.62	3.37	3.46	3.63	2.49
K ₂ O	1.42	1.35	2.00	2.19	1.27	1.69	1.29	1.72	2.02	2.30
Total	91.83	93.10	93.22	96.26	93.51	95.52	94.38	92.52	90.62	91.91

Major elements were analyzed by EPMA. FeO* is all Fe as FeO.

Supplementary Table S2. Volatile elements abundances and recycling in the mantle wedge.

Supplementary Table S3 Major and volatile element data for glass patches in Avacha amphibolite xenoliths

Sample	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29	Av29
(wt.%)													
SiO ₂	56.75	56.84	55.15	57.19	57.51	55.77	55.17	57.89	57.39	57.16	56.87	56.77	56.76
TiO ₂	0.49	0.46	0.66	0.57	0.44	0.16	0.44	0.61	0.51	0.63	0.53	0.51	0.45
Al ₂ O ₃	18.96	19.39	18.95	19.04	19.43	19.54	19.28	19.34	19.76	19.34	18.92	20.21	19.10
Cr ₂ O ₃	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.05	b.d.	0.05	b.d.	0.15	b.d.	b.d.	b.d.	0.05
FeO*	5.82	5.66	6.35	5.28	5.59	6.00	6.26	5.19	4.98	6.05	6.30	5.57	5.18
MnO	0.04	0.14	0.29	0.28	0.09	0.18	0.29	0.12	0.16	0.27	0.03	0.06	0.07
MgO	2.54	2.79	2.60	2.43	2.45	3.08	2.29	2.65	2.40	2.41	3.06	2.84	2.89
CaO	7.99	7.75	8.58	7.19	7.44	8.17	9.52	7.73	8.25	8.13	8.40	7.80	7.95
Na ₂ O	4.00	3.84	4.22	4.22	4.16	4.18	3.97	4.04	4.07	3.68	3.71	3.86	3.68
K ₂ O	0.51	0.71	0.39	0.77	0.62	0.63	0.42	0.59	0.76	0.49	0.56	0.59	0.48
P ₂ O ₅	0.34	0.11	0.11	0.34	0.45	0.28	0.50	0.11	b.d.	0.39	0.06	0.28	b.d.
Total	97.43	97.69	97.30	97.30	98.23	98.00	98.19	98.26	98.42	98.55	98.42	98.48	96.61
(ppm)													
CO ₂	1087	126	8051	859	1036	3505	257	2695	251	196	705	1464	37283
H ₂ O	39053	21933	18785	23510	11351	17203	18508	14030	14734	14666	14219	12473	18273
F	250	187	156	209	172	172	179	173	177	185	184	180	235
S	458	431	302	413	377	258	156	262	508	228	251	264	682
Cl	674	644	533	480	556	492	541	500	376	478	535	525	828
Si (cps)	19889	57143	16319	11504	16627	31501	32129	21240	29405	25784	31242	28366	47264

Major elements were analyzed by EPMA. Volatile elements were analyzed by SIMS. FeO* is all Fe as FeO. Cps, counts per second.

Supplementary Table S3. Volatile elements abundances and recycling in the mantle wedge.

Supplementary Table S4 Major element data for plagioclase crystals in Avacha host lava

Sample	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	
(wt.%)																	
SiO ₂	53.35	53.39	53.30	53.44	53.55	53.23	53.44	53.22	53.55	53.56	53.53	53.93	53.78	53.82	53.85	53.07	52.70
TiO ₂	0.00	0.04	0.00	0.01	0.03	0.00	0.05	0.03	0.02	0.06	0.05	0.00	0.05	0.02	0.05	0.03	0.00
Al ₂ O ₃	28.98	28.96	29.04	28.66	28.90	28.80	28.74	28.61	28.87	28.74	28.54	28.55	28.42	28.60	28.72	29.29	29.18
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04
FeO*	0.43	0.35	0.40	0.39	0.43	0.36	0.47	0.47	0.45	0.44	0.40	0.46	0.43	0.46	0.40	0.43	0.36
MnO	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.05	0.03	0.00	0.02	0.02	0.06	0.02	0.00	0.00
MgO	0.03	0.04	0.03	0.02	0.05	0.04	0.07	0.03	0.06	0.03	0.02	0.04	0.04	0.04	0.02	0.04	0.05
CaO	11.98	11.77	11.79	11.79	11.80	11.79	11.81	11.64	11.62	11.49	11.70	11.33	11.18	11.51	11.42	12.47	12.27
Na ₂ O	4.52	4.52	4.36	4.58	4.61	4.60	4.66	4.71	4.67	4.65	4.69	4.68	4.65	4.68	4.98	4.36	4.34
K ₂ O	0.06	0.09	0.09	0.09	0.06	0.07	0.11	0.13	0.07	0.10	0.06	0.09	0.06	0.06	0.10	0.11	0.07
Total	99.36	99.19	99.01	99.90	99.51	99.91	99.30	99.04	99.36	99.11	99.11	99.11	99.63	99.28	99.57	99.80	99.02

Sample	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	
(wt.%)																	
SiO ₂	52.20	51.48	51.55	51.87	52.46	52.45	52.74	52.89	53.18	52.94	53.09	52.79	53.02	51.01	51.30	51.61	51.77
TiO ₂	0.06	0.02	0.03	0.01	0.03	0.05	0.03	0.00	0.02	0.01	0.02	0.04	0.01	0.03	0.02	0.04	0.00
Al ₂ O ₃	29.35	29.45	30.13	29.59	29.28	29.37	29.03	28.99	28.63	28.48	28.47	28.39	28.75	30.08	29.78	29.60	29.48
Cr ₂ O ₃	0.00	0.07	0.02	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.03	0.00	0.00
FeO*	0.36	0.47	0.44	0.46	0.39	0.33	0.36	0.40	0.42	0.38	0.38	0.39	0.42	0.39	0.42	0.36	0.38
MnO	0.00	0.00	0.01	0.04	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02	0.03	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00
MgO	0.04	0.01	0.02	0.03	0.04	0.04	0.01	0.05	0.04	0.04	0.04	0.01	0.02	0.02	0.02	0.04	0.05
CaO	12.61	12.69	12.91	12.98	12.56	12.11	12.11	11.75	11.46	11.47	11.38	11.29	11.30	13.20	13.35	12.62	12.54
Na ₂ O	4.25	4.12	4.15	3.99	4.27	4.32	4.36	4.65	4.49	4.67	4.68	4.69	4.65	3.70	4.02	3.98	4.04
K ₂ O	0.06	0.09	0.03	0.08	0.08	0.10	0.06	0.07	0.11	0.11	0.08	0.11	0.05	0.06	0.07	0.05	0.01
Total	98.96	98.43	99.29	99.12	99.17	98.81	98.74	98.87	98.36	98.15	98.16	97.74	98.25	98.51	99.03	98.33	98.27

Sample	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	
(wt.%)																	
SiO ₂	51.76	51.73	52.36	52.51	52.98	53.47	53.25	53.43	54.16	54.06	54.39	51.66	51.86	52.09	52.62	52.31	52.68
TiO ₂	0.00	0.06	0.00	0.03	0.02	0.00	0.06	0.02	0.00	0.02	0.01	0.05	0.05	0.07	0.03	0.00	0.05
Al ₂ O ₃	29.61	29.52	28.99	29.05	28.76	28.74	28.86	28.39	28.12	28.08	28.16	28.09	29.85	29.15	29.16	28.90	29.16
Cr ₂ O ₃	0.00	0.01	0.02	0.00	0.05	0.01	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO*	0.39	0.44	0.41	0.43	0.41	0.40	0.41	0.43	0.37	0.42	0.42	0.49	0.43	0.39	0.45	0.45	0.38
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.04	0.03	0.04	0.04	0.00	0.04	0.04	0.04	0.01	0.03	0.06	0.08	0.05	0.03	0.05	0.04	0.01
CaO	12.79	12.51	12.46	12.08	12.06	11.45	11.45	11.31	11.07	10.82	10.84	11.66	13.18	12.20	12.23	12.36	12.10
Na ₂ O	3.97	4.13	4.25	4.40	4.40	4.52	4.74	4.69	5.03	4.96	4.94	3.66	4.16	4.17	4.38	4.36	4.44
K ₂ O	0.06	0.06	0.06	0.10	0.07	0.11	0.14	0.08	0.14	0.13	0.12	0.04	0.09	0.08	0.07	0.08	0.08
Total	98.61	98.51	98.58	98.65	98.82	98.73	98.97	98.41	98.94	98.52	98.98	95.77	99.80	98.18	99.02	98.50	98.90

Sample	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43	Av43
(wt.%)								
SiO ₂	53.04	52.91	53.13	52.67	53.02	52.74	51.62	52.17
H ₂ O	0.00	0.02	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	28.74	28.86	29.00	28.76	28.88	29.23	30.11	29.80
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.03	0.02	0.06	0.00	0.00	0.01
FeO*	0.45	0.41	0.39	0.42	0.38	0.39	0.35	0.41
MnO	0.01	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01	0.00	0.01
MgO	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.04	0.05	0.02
CaO	11.70	11.73	11.79	11.86	11.96	12.32	13.09	12.48
Na ₂ O	4.63	4.61	4.52	4.51	4.56	4.22	3.85	4.15
K ₂ O	0.08	0.05	0.12	0.08	0.08	0.07	0.08	0.06
Total	90.60	90.65	90.03	90.40	90.05	90.02	90.16	90.12

Major elements were analyzed by EPMA. FeO* is all Fe as FeO.

Supplementary Table S4. Volatile elements abundances and recycling in the mantle wedge.

Supplementary Table S5 Standard glass data used

Standard	AlI107- D20	ALV16 49-3	ALV16 54-3	ALV51 9-4-1	EN113 46D	FRND 6001	GL07 D51-3	GL07 D52-5	JDH17 H	NS-1
(wt.%)										
SiO ₂	49.82	51.25	56.6	49.1	49.5	54.78	49.46	48.59	48.59	49.4
TiO ₂	0.63	2.69	2.33	0.78	1.07	0.48	2.45	2.67	1.85	1.54
Al ₂ O ₃	17.38	11.9	11.3	16.6	15.78	15.61	14.9	15.94	13.42	14.78
FeO*	7.53	15.3	14.9	8.04	9.16	8.38	10.92	10.76	12.73	9.25
MnO	n.d.	0.24	0.25	0.14	0.15	0.16	0.15	0.15	n.d.	0.19
MgO	9.94	4.71	2.49	9.51	8.29	6.42	6.79	6.3	7.05	8.95
CaO	13.06	9.23	7.16	12.47	13.18	10.93	10.59	10.14	10.81	10.69
Na ₂ O	1.65	2.65	3.2	2.08	2.52	1.5	2.82	3.34	2.68	2.95
K ₂ O	0.02	0.2	0.36	0.08	0.05	0.55	0.26	0.39	0.17	0.21
P ₂ O ₅	0.11	0.44	0.63	n.d.	0.21	0.11	0.24	0.31	0.16	0.1
Total	100.14	98.61	99.22	98.86	99.91	98.92	98.58	98.59	97.46	98.06
CO ₂ (ppm)		161		165	237		125	88		3154
H ₂ O (wt.%)	0.05	0.61	1	0.17	0.112		0.443	1	2.49	0.37
F (ppm)		445	997	90	124		299	431		
S (ppm)		1640	1562	950	877	38	1126	1183		
Cl (ppm)		1433	2914	45	45	927	182	322		
Reference	47	48	48	49	50	51	50	50	52	53

n.d., no data. FeO is all Fe as FeO.*

Supplementary Table S5. Volatile elements abundances and recycling in the mantle wedge.

Annexe II. Modèles géochimiques

Nous avons utilisé le programme *adiabat_1ph* (Smith & Asimow, 2005) avec l'algorithme thermodynamique *pMELTS* (Ghiorso et al., 2002) pour modéliser la cristallisation, le fractionnement (éventuellement combiné avec l'assimilation) et la fusion du manteau (éventuellement assisté par des fluides).

Pour le cas des veines webstéritiques (cf. *Section III.2.2.*), le modèle de fusion est non-modal et se déroule en conditions isobariques appropriées à celles du manteau sous-arc du Sud-Kamchatka (1350°C et 2,5 GPa) selon les modèles de structure thermique de Manea et al. (2005). De même, certains paramètres d'entrée du modèle de fusion prennent compte les données obtenues sur les échantillons, incluant notamment les fugacités d'oxygène ($fO_2 = +1$ unité en \log_{FMQ}) calculées sur la base des analyses des éléments majeurs dans les minéraux des veines webstéritiques et des xénolithes encaissantes. La source mantellique utilisée est une harzburgite d'Avacha (échantillon Av11) présentant des caractéristiques représentatives de celles de l'ensemble de la collection étudiée par Ionov (2010) en terme d'éléments majeurs. La fusion est fluxée par un fluide alumino-silicaté (composant métasomatique) dont la composition en éléments majeurs correspond à celle produite en équilibre avec une lherzolite à basse température et haute pression (700-800°C et 4 GPa) lors des récentes expériences de Dvir et al. (2011). Le choix de cette composition repose également sur les modélisations du gradient géothermique suivi par la plaque plongeante Pacifique et de la structure du manteau sus-jacent à l'aplomb du volcan Avachinsky (Manea et al., 2005). Le composant métasomatique est ajouté à chaque incrémentation du modèle de fusion au liquide produit à partir de la harzburgite mère, modélisant ainsi suivant l'algorithme de *pMELTS* (Ghiorso et al., 2002), la fusion fluxée par un composant métasomatique pouvant dériver du slab.

Pour modéliser le processus de cristallisation des veines webstéritiques dans le manteau sous-arc lithosphérique, nous avons utilisé comme liquide initial celui produit précédemment par la modélisation de la fusion fluxée d'une harzburgite d'Avacha. Le liquide est placé initialement dans un état superliquidus. Le modèle, cette fois ci, reproduit la cristallisation isobarique et à l'équilibre dans des conditions appropriées à celle de la lithosphère sous-arc (1,5 GPa) et en accord avec les données acquises sur les veines ($fO_2 = +1$ unité en \log_{FMQ}) ainsi que celles de température d'équilibration des roches encaissantes (~900°C, Ionov (2010)), considérée comme tamponnant celle du liquide et induisant sa cristallisation sous

forme de veines. La séquence de cristallisation du liquide donne un assemblage opx + cpx ± spinelle depuis 1350 à 1200°C, tandis que la Mg-amph (hornblende) apparaît en plus des minéraux cités précédemment entre 1150 et 900°C. Cette séquence de cristallisation, en plus des proportions respectives des différents minéraux, correspond trait pour trait à la paragenèse observée (cf. *Section III.2.2.*). Les éléments en trace ont été inclus dans le modèle ce qui a permis de caractériser la signature du liquide initial par le truchement des coefficients de partage.

L'évolution du liquide parent des veines webstéritiques par pure cristallisation fractionnée (cf. *Section III.2.2.*) a été modélisé le long d'un chemin pression-température, ce dernier étant calqué sur celui parcouru par un diapir de liquide le long du géotherme normal du manteau sous-arc superficiel du Sud-Kamtchatka (Manea et al., 2005). Des calculs complémentaires ont été effectués le long du chemin pression-température pour simuler les effets de l'assimilation de l'olivine (composant majoritaire du manteau sous-arc et possiblement en déséquilibre thermo-chimique avec des liquides siliciques lors de leur ascension) dans des proportions variables (5 à 10% en masse) et toujours combiné au fractionnement.

Les modèles utilisés dans le cadre du comportement du F et du Cl (cf. *Section VI.2.1.*) sont très similaires à ceux décrits précédemment pour les veines webstéritiques. F et Cl sont inclus dans les modèles de fusion, de cristallisation et d'évolution des liquides par le biais des coefficients de partage établis dans notre étude. Ces deux éléments sont donc considérés dans tous nos modèles comme des éléments en trace. Les modèles de fusion sont également étendus sur toute une gamme de taux de fusion partielle pour obtenir les liquides parents des poches de liquide, veines webstéritiques et pyroxénitiques (cf. *Section VI.2.1.*). Une description plus détaillée des différents modèles du comportement de F et Cl dans le manteau sous-arc du Sud-Kamchatka est disponible en *Section VI.2.1.*

Annexe III. Résumés de conférence

Veined peridotite xenoliths from the Avacha volcano, Kamchatka: Fluid types and fluid-rock interaction in supra-subduction mantle

Bénard, A. & Ionov, D.A.

Peridotite xenoliths in subduction-related volcanic rocks are direct samples of the mantle wedge. These peridotites are generally thought to have reacted with fluids originating from downgoing slab, yet many show no or only minor whole-rock enrichments in incompatible elements [1, 2]. The composition and sources of the subduction fluids can be better constrained from studies of metasomatic veins in the peridotite xenoliths.

We report petrographic, major and trace element data obtained on eight veined harzburgite xenoliths from the active Avacha volcano in southern Kamchatka peninsula, Russia (see also [1]). Four types of veins of likely mantle origin are identified in the Avacha xenoliths. (1) Coarse orthopyroxenite and websterite with diffuse margins may be related to an ancient event that produced opx and silica enrichments in the host harzburgites [1]. (2) Thin veins filling fractures in coarse olivine and opx and containing empty cavities with accessory amphibole attest to recent fluid-assisted recrystallisation of their host minerals after brittle fracturing. (3-4) Thin, fine-grained, cross-cutting veins are made up of subhedral opx \pm olivine as well as variable cpx, amphibole, accessory glass and sulfides. When cut by such veins, wall-rock olivine has only thin recrystallisation rims whereas coarse opx is partly transformed to produce metasomatic cpx and amph. These latter veins, formed shortly before the transport of the xenoliths to the surface, are of particular interest because they contain direct crystallisation and *in situ* fractionation products of melts with likely subduction-related origins. The vein opx have high Mg# (≥ 0.90), low Al₂O₃ (0.2 to 1.5 wt.%) and high Cr₂O₃ (<0.5 wt.%) and are depleted in light REE relative to heavy REE. The cpx and amph are low in alkalis and show fractionated REE patterns with variable moderate enrichments in middle and light over heavy REE. The amph have low Zr/Sm and Nb/La and high U/Th and Ba/Th ratios.

Comparisons of mineral assemblages and compositions in the veins with those in high pressure crystallisation experiments and natural subduction-related volcanic rocks suggest likely affinities with Ca- and Ti-poor boninitic liquids.

[1] Ionov, D.A. (2009) *Geochim. Cosmochim. Acta*, this volume.

[2] Ishimaru, S. *et al.* (2007) *J. Petrol.* **48**, 395-433.

Melt-rock interaction in supra-subduction mantle: evidence from veined peridotites from the Avacha volcano, Kamchatka

Bénard, A. & Ionov, D.A.

Peridotite xenoliths in calc-alkaline volcanic rocks are direct samples of the sub-arc mantle. They are generally thought to have reacted with slab-derived fluids, yet many show no or minor whole-rock enrichments in incompatible elements [1]. Metasomatic veins that may cut these samples are crystallisation products of fluids and melts and give then direct informations on these latter. New major and trace element data were obtained on eleven veined harzburgite xenoliths from the active Avacha volcano in southern Kamchatka peninsula, Russia. Two of the three vein types of mantle origin previously identified in these samples [2] are compared to late stage ones.

Type 1 veins are thin, quenched with fine-grained subhedral opx, accessory cpx, amphibole, glass and sulfides. Wall-rock olivine cut by these veins show no reaction whereas coarse opx is partly transformed to produce metasomatic cpx and amph by local fluid release. Cr₂O₃ (<0.1 wt.% in opx), Na₂O and TiO₂ poor vein minerals (respectively <1.5 wt.% and ~0.2 wt.% in am), low HREE in opx, HFSE negative anomalies, and LILE enrichment attest for an hybrid mantle source. REE enrichment in cross-cut coarse opx and LREE and LILE in isolated host rock parts (metasomatic pockets) by vein-derived fluids is identified.

Type 2 veins and veinlets are made of thin opx and empty cavities with accessory cpx and amphibole. They derive from a liquid similar to Type 1 but constantly re-equilibrating (Cr-Al enrichment trends in opx and Na and HFSE relative enrichment in am) with host minerals while fracturing them. They attest of (fluid-assisted) dissolution-precipitation reactions at rims (Fe enrichment in residual host olivine) and massive fluid-melt extraction through branching paths (LREE enrichment but low U/Th in vein-derived melt pockets and extreme veinlets-host rock interaction end-products). Late stage quenched veins made of subhedral am (TiO₂~1 wt.% and Na₂O ≥2 wt.%) with fine opx rims are related to andesitic melt. They can also evolve into LREE enriched extreme end-products of veinlets-host rock interaction. Comparison of melt and fluid-rock interaction at sub-moho and late stage levels allow us to establish a complete geochemical model for subduction zones primary magma evolution and impact at mantle depths.

[1] Ionov, D.A. (2009) *J. Petrol.*, **51**, 327-361.

[2] Bénard, A. & Ionov, D.A. (2009) *Geochim. Cosmochim. Acta*, Issue **13**, Supplement 1, A108.

Multiphotonic Confocal Microscopy 3D imaging: Application to mantle sulfides in sub-arc environment (Avacha Volcano, Kamchatka)

Bénard A., Doucet L.-S., ¹Palle S. & Ionov D.A.

¹Centre de Microscopie Confocale Multiphotonique, Université de Lyon, Université J. Monnet, Saint-Etienne 42023, France

Petrogenetic relations in igneous rocks are usually studied in natural samples using classical optical microscopy and subsequent geochemical data acquisition. Multiphotonic Laser Scanning Confocal Microscopy (MLSCM) can be a powerful tool to section geological materials optically with sub-micrometric resolution and then generate a three-dimensional (3D) reconstruction (ca. 106 μm^3 stack). MLSCM is used here to investigate textural relations of Monosulfide Solid Solution (MSS) with silicate phases in fresh spinel harzburgite xenoliths from the andesitic Avacha volcano (Kamchatka, Russia). The xenoliths contain MSS disseminated in olivine and orthopyroxene (opx) neoblasts as well as MSS-rich quenched magmatic opx veins [1].

First, Reflection Mode (RM) was tested on vein sulfides in resin-impregnated thick (120 μm) polished rock sections. Then we used a combination of Differential Interference Contrast (DIC) with a transmitted light detector, two photons-excited fluorescence (2PEF) and Second Harmonic Generation (SHG). Sequential imaging feature of the Leica TCS-SP2 software was applied. The excitation laser used for 2PEF was a COHERENT MIRA 900 with a 76 Hz repetition rate and 800 nm wavelength. Image stacks were analysed using ImageJ software [2]. The aim of the tests was to try to discriminate sulfides in silicate matrix as a tool for a better assessment of equilibrium conditions between the two phases.

Preliminary results show that Fe-Ni rich MSS from vein and host rock have a strong auto-fluorescence in the Near UV-VIS domain (392-715 nm) whereas silicate matrix is only revealed through DIC. SHG is obtained only from dense nanocentrosymmetrical structures such as embedded medium (organic matter like glue and resin). The three images were recorded sequentially enabling efficient discrimination between the different components of the rock slices. RM permits reconstruction of the complete 3D structure of the rock slice. High resolution (ca. 0.2 μm along X-Y axis vs. 0.4 along Z axis) 2PEF enables analysis of 3D

textural relations of tiny individual MSS globules (~10 µm) in their various habitus. Statistical microgeometric descriptions can be derived from volumetric image data.

These results may permit refinement of models concerning (re-) crystallisation kinetics and miscibility conditions of sulphur species in various media likely to act in different mantle environments: silicate melt, fluid-rich silicate melt, silicate-rich fluid. Furthermore, this study provides 3D images with improved resolution of several components (silicate phases, sulfides, silicate glass) over the full thickness (>100 µm) of rock slices which cannot be done with classical methods. Besides 3D imaging of 'hidden' phases in mantle rocks, it opens up new possibilities for other domains in geosciences like crystallography or petrophysics.

[1] Bénard, A. & Ionov, D.A. (2010) *Geophys. Res. Abs.*, this volume.

[2] Abramoff, M.D. *et al.* (2004) Image processing with ImageJ. *Biophoton. Int.*, **11**, 36-42.

PGE and trace elements in veined sub-arc mantle xenoliths, Avachinsky volcano, Kamchatka

Bénard, A. & Ionov, D.A.

PGE and lithophile trace elements were determined by LA-ICPMS in minerals of pyroxene-rich veins in spinel harzburgite xenoliths from the andesitic Avacha volcano in Kamchatka, Russia. Type 1 veins are quenched magmatic liquids with arc-related trace element signatures. Type 2 veins are produced by fractionation of the initial liquids and their reaction with host refractory mantle [1].

Residual sulfides in refractory harzburgites are rich in Ir and Os and depleted in P-PGE and Au [2]. Type 1 veins contain MSS globules that are either pyrrhotite (2-5% Ni) or pentlandite (~25% Ni) and have fractionated P-PGE patterns. Sulfides in Type 2 veins contain ~16% Ni (hence intermediate in Fe/Ni between the two Type-1 end-members) and a broad P-PGE vs. I-PGE fractionation range with $0.15 \leq (\text{Rh}/\text{Pt})_N \leq 1$, $0.7 \leq (\text{Rh}/\text{Ru})_N \leq 5.3$, $1 \leq (\text{Os}/\text{Ir})_N \leq 3.6$ (Fig. 1). Sulfides in host peridotites next to Type 2 veins typically have negative Pt anomalies: $2.4 \leq (\text{Rh}/\text{Pt})_N \leq 5.4$. We attribute these variations to fractionation of the initial sulfide liquid and varying degrees of its interaction with host mantle.

Sulfides in amphibole selvages precipitated from host andesite show fractionated Rh/Ru ratios and negative Pt anomalies ($(\text{Rh}/\text{Pt})_N$ up to 200). Residual harzburgites are enriched in heavy sulfur ($\delta^{34}\text{S}$ about +4‰) relative to Type 1 veins ($\delta^{34}\text{S}$ from -0.1 to +0.8‰) and average mantle.

[1] Bénard, A. & Ionov, D.A. (2009) *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 13 (S1) A108.

[2] Pearson, D.G. *et al.* (2004) *Chem. Geol.* **208**, 29-59.

Melt inclusions in sub-arc mantle xenoliths from the andesitic Avacha volcano (Kamchatka)

Bénard A., Ionov D.A. & ¹Plechov, P.Y.

¹Moscow State University, Department of Geology, 119899 Moscow, Russia

Petrographic and geochemical data were obtained on melt inclusions in spinels from fresh mantle harzburgite xenoliths in andesitic tephra from the Avacha volcano in Kamchatka, Russia. Three types of melt inclusions (10-50 μm) are identified: Type 1 are the more numerous and are crystal free or, depending on their size, contain exclusively fine, euhedral and zoned amphibole crystals with minor sulfides; Types 2 and 3 are rare and constituted respectively of subhedral to euhedral $\text{Cpx}\pm\text{amphibole}$ and $\text{Opx}\pm\text{Cpx}$, all with coexisting minor glass. Larger (up to 200 μm) melt pockets possibly containing euhedral Opx may occur in the core of the spinels. Type 1 inclusions are homogeneous at 840°C while equilibration temperature of Type 3 inclusions is situated at 1060°C using Cpx-Opx geothermometer at 1.5 GPa. The samples also contain metasomatic veins of two types: (1) opx-rich and (2) amphibole-rich. Each type is subdivided in two subgroups: one made up of “quenched” magmatic liquids with arc-related trace element signatures and one produced by fractionation of the “quenched” initial liquids and their reaction with host refractory mantle [1, 2].

Compositions of minerals in melt inclusions are closed to those in the Opx-rich veins previously reported [1, 2]. Homogenized Type 1 inclusions consist of a highly silicic ($\text{SiO}_2\sim 60$ wt.%) alumino-calcic ($\text{Al}_2\text{O}_3\sim 20$ wt.% and $\text{CaO}\sim 7$ wt.%) glass low in alkalis ($\text{Na}_2\text{O}\sim 4$ wt.% and $\text{K}_2\text{O}\sim 0.5$ wt.%) and rich in sulfur ($\text{SO}_2\sim 1$ wt.%). Oxygen decrease in the measured glass compositions with increasing temperature of heating experiments indicates high water content. Importantly, this glass composition is identical to the one identified in melt pockets and Type 3 inclusions, interpreted there as a quenched residual melt appearing after $\text{Opx}\pm\text{Cpx}$ crystallization. We propose a multi-stage melt evolution model with combined fractionation and interaction processes in the shallow sub-arc mantle, based on the melt signature variations in the inclusions and in the related veins.

[1] Bénard, A. & Ionov, D.A. (2009) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, Issue 13, Supplement 1, A108.

[2] Bénard, A. & Ionov, D.A. (2010) *Geophys. Res. Abs.*, **12**, 2112.

The volatile content of subduction zone melts and fluids

Bénard A., Ionov D.A., ¹Shimizu, N. & ²Plechov, P.Y.

¹Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, USA

²Moscow State University, Department of Geology, 119899 Moscow, Russia

Harzburgite xenoliths from the andesitic Avacha volcano (Kamchatka, Russia) contain two types of spinel-hosted melt inclusions: (a) high-T inclusions (homogenized at 1200°C) containing $\text{opx} \pm \text{cpx} + \text{glass}$ and (b) low-T inclusions (homogenized at 900°C) containing $\text{amph} \pm \text{sulf} + \text{glass}$.

Homogeneous glass in the high-T inclusions is similar in major element composition to basaltic andesite experimentally produced by high-degree, hydrous melting of peridotite [1]. Homogeneous glass in the low-T inclusions is silica oversaturated, Al- and Ca-rich, enriched in LREE_N and LILE_N relative to MREE_N - HREE_N ; it displays a strong slab-related chemical overprint. The xenoliths also contain melt pockets originating from local, fluid-assisted melting, produced shortly before the entrapment of the xenoliths.

We analyzed the volatile content of melt inclusions and pockets by Secondary-Ion Mass Spectrometry (SIMS) with Cameca IMS 1280. Most inclusions contain much more CO_2 and H_2O than predicted by saturation curves for these species in silicate melt at 600 bar, implying that the melt entrapment occurred at mantle depth. High-T inclusions have 0.20 ± 0.02 wt.% CO_2 , 2.05 ± 0.01 wt.% H_2O and 130 ± 1 ppm S. Low-T inclusions display a wide range of CO_2 (0.01 - 0.57 ± 0.01 wt.%) and H_2O (0.86 - 7.45 ± 0.02 wt.%). The abundances of CO_2 and H_2O are positively correlated. The low-T inclusions define also an F-enrichment trend (from 50 to 672 ± 5 ppm) with less variable Cl (540 - 759 ± 14 ppm) and are strongly enriched in S (up to 0.59 wt.%). Glass in the melt pockets has the lowest CO_2 and H_2O contents (respectively $\leq 0.03 \pm 0.01$ and $\leq 1.58 \pm 0.02$ wt.%). The $\delta^{34}\text{S}$ range of +7.0 to +11.0‰ (± 0.6 ‰, 2σ) in the melt inclusions indicates the presence of heavy oxidized sulfur, likely with surface provenance [2].

The results suggest and/or confirm that (1) the high-T inclusions trapped a mantle-derived primary melt, (2) the low-T inclusions are produced by polybaric entrapment of fluid-rich, hydrous melts in the lithospheric mantle; and provide the first “in situ” evidence for volatile recycling in the lithospheric mantle above a subducting slab.

[1] Grove, T.L. *et al.* (2003) *Contrib. Mineral. Petrol.* **145**, 515-533.

[2] Shimizu, N. *et al.* (2010) *Geochim. Cosmochim. Acta* **74** (S1), A953.

Annexe IV. Bibliographie

- Ackerman, L., Jelinek, E., Medaris, G., Jezek, J., Siebel, W. & Strnad, L. (2008). Geochemistry of Fe-rich peridotites and associated pyroxenites from Horní Bory, Bohemian Massif: Insights into subduction-related melt-rock reactions. *Chemical Geology* **259**, 152-167
- Aiuppa, A., Federico, C., Giudice, G., Gurrieri, S., Paonita, A. & Valenza, M. (2004). Plume chemistry provides insights into mechanisms of sulfur and halogen degassing in basaltic volcanoes. *Earth and Planetary Science Letters* **222**, 469-483
- Alard, O., Griffin, W.L., Lorand, J.P., Simon, J.E. & O'Reilly, S.Y. (2000). Non-chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulphides. *Nature* **407**, 891-894
- Alexeiev, D.V., Gaedicke, C., Tsukanov, N.V. & Freitag, R. (2006). Collision of the Kronotskiy arc at the NE Eurasia margin and structural evolution of the Kamchatka-Aleutian junction. *International Journal of Earth Sciences (Geol Rundsch)* **95**, 977-993
- Allègre, C.J. & Turcotte, D.L. (1986). Implications of a two-component marble-cake mantle. *Nature* **323**, 123-127
- Andersen T. & Neumann, E.R. (2000). Fluid inclusions in mantle xenoliths, *Lithos* **55**, 299-318
- Aoki, K. (1968). Petrogenesis of ultrabasic and basic inclusions in Iki Island, Japan. *American Mineralogist* **53**, 241-256
- Arai, S., Abe, N. & Ishimaru, S. (2007). Mantle peridotites from the Western Pacific. *Gondwana Research* **11**, 180-199
- Arai, S. & Ishimaru, S. (2008). Insights into petrological characteristics of the lithosphere of mantle wedge beneath arc through peridotite xenoliths: a review. *Journal of Petrology* **49**, 665-695
- Arai, S., Ishimaru, S. & Okrugin, V.M. (2003). Metasomatized harzburgite xenoliths from Avacha volcano as fragments of mantle wedge of the Kamchatka arc: Implication for the metasomatic agent. *Island Arc* **12**, 233-246
- Arai, S., Shimizu, Y., Morishita, T. & Ishida, Y. (2006). A new type of orthopyroxenite xenolith from Takashima, Southwest Japan: silica enrichment of the mantle by evolved alkali basalt. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **152**, 387-398
- Arai, S., Takada, S., Michibayashi, K. & Kida, M. (2004). Petrology of peridotite xenoliths from Iraya volcano, Philippines, and its implication for dynamic mantle-wedge

- processes. *Journal of Petrology* **45**, 369-389
- Ariskin, A.A. & Nikolaev, G.S. (1996). An empirical model for the calculation of spinel-melt equilibria in mafic igneous systems at atmospheric pressure: 1. Chromian spinels. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **123**, 282-292
- Avdeiko, G.P., Popruzhenko, S.V. & Palueva, A.A. (2002). The tectonic evolution and volcano-tectonic zonation of the Kuril-Kamchatka island-arc system. *Geotectonics* **36**, 64-80
- Avdeiko, G.P., Palueva, A.A. & Khleborodova, O.A. (2006). Geodynamic conditions of volcanism and magma formation in the Kurile-Kamchatka island-arc system. *Petrology* **14**, 230-246
- Ayers, J.C., Dittmer, S.K. & Layne, G.D. (1997). Partitioning of elements between peridotite and H₂O at 2.0-3.0 GPa and 900-1100°C and implication to models of subduction zone processes. *Earth and Planetary Science Letters* **150**, 381-398
- Bailey, J.C. (1993). Geochemical history of sediments in the northwestern Pacific Ocean. *Geochemical Journal* **27**, 71-90
- Bailey, J.C. (1996). Role of subducted sediments in the genesis of Kurile-Kamchatka island arc basalts: Sr isotopic and elemental evidence. *Geochemical Journal* **30**, 289-321
- Ballhaus, C., Tredoux, M. & Spath, A. (2001). Phase relations in the Fe-Ni-Cu-PGE-S system at magmatic temperature and application to massive sulphide ores of the Sudbury igneous complex. *Journal of Petrology* **42**, 1911-1926
- Ballhaus, C., Berry, R.F. & Green, D.H. (1991). High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **107**, 27-40
- Bali, E., Falus, G., Szabó, C., Peate, D.W., Hidas, K., Török, K. & Ntaflou, T. (2007). Remnants of boninitic melts in the upper mantle beneath the central Pannonian Basin? *Mineralogy and Petrology* **90**, 51-72
- Barnes, S.J., Fiorentini, M.L., Austin, P., Gessner, K., Hough, R.M. & Squelch, A.P. (2008). Three-dimensional morphology of magmatic sulfides sheds light on ore formation and sulphide melt migration. *Geology* **36**, 655-658
- Batanova, V.G. & Sobolev, A.V. (2000). Compositional heterogeneity in subduction-related mantle peridotites, Troodos massif, Cyprus. *Geology* **28**, 55-58
- Bédard, J.H. (1989). Disequilibrium mantle melting. *Earth and Planetary Science Letters* **91**, 359-366
- Bédard, J.H. (1999). Petrogenesis of boninites from the Betts Cove Ophiolite, Newfoundland,

- Canada: Identification of subducted source components. *Journal of Petrology* **40**, 1853-1889
- Belousov, I. A., Batanova, V. G., Savelieva, G. N. & Sobolev, A. V. (2009). Evidence for the Suprasubduction Origin of Mantle Section Rocks of Voykar Ophiolite, Polar Urals. *Doklady Earth Sciences* **429**, 1394-1398
- Bellomo, S., Aiuppa, A., D'Alessandro, W. & Parello, F. (2007). Environmental impact of magmatic fluorine emission in the Mt. Etna area. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **165**, 87-101
- Bénard, A. & Ionov, D.A. (2009). Veined peridotite xenoliths from the Avacha volcano, Kamchatka: fluid types and fluid-rock interaction in supra-subduction mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73** (S1), A 108
- Bénard, A. & Ionov, D.A. (2010a). Melt-rock interaction in supra-subduction mantle: evidence from veined peridotites from the Avacha volcano, Kamchatka. *Geophysical Research Abstracts* **12**, EGU2010-2112
- Bénard, A. & Ionov, D.A. (2010b). PGE and trace elements in veined sub-arc mantle xenoliths, Avachinsky volcano, Kamchatka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **78** (S1), A 76
- Bénard, A., Ionov, D.A., Shimizu, N. & Plechov, P.Y. (2011). The volatile content of subduction zone melts and fluids. *Mineralogical Magazine* **75** (3), A513
- Bénard, A., Palle, S., Doucet, L.S. & Ionov, D.A. (2011). Three-dimensional imaging of sulfides in silicate rocks at sub-micron resolution with multi-photon microscopy. *Microscopy and Microanalysis* **17**, 937-943
- Berly, T.J., Hermann, J., Arculus, R.J. & Lapiere, H. (2006). Supra-subduction Zone Pyroxenites from San Jorge and Santa Isabel (Solomon Islands). *Journal of Petrology* **47**, 1531-1555
- Bindeman, I.N., Eiler, J.M., Yogodzinski, G.M., Tatsumi, Y., Stern, C.R., Grove, T.L., Portnyagin, M., Hoernle, K. & Danyushevsky, L.V. (2005). Oxygen isotope evidence for slab melting in modern and ancient subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters* **235**, 480-496
- Bindeman, I.N., Ponomavera, V.V., Bailey, J.C. & Valley, J.W. (2004). Volcanic arc of Kamchatka: a province with high- $\delta^{18}\text{O}$ magma sources and large-scale $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ depletion of the upper crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 841-865.
- Blichert-Toft, J., Albarède, F. & Kornprobst, J. (1999). Lu-Hf isotope systematics of garnet pyroxenites from Beni Bousera, Morocco: implications for basalt origin. *Science* **283**,

1303-1306

- Bodinier, J.-L., Dupuy, C. & Dostal, J. (1988). Geochemistry and petrogenesis of eastern Pyrenean peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 2893-2907
- Bodinier, J.-L., Garrido, C.J., Chanefo, I., Bruguier, O. & Gervilla, F. (2008). Origin of Pyroxenite-Peridotite Veined Mantle by Refertilization Reactions: Evidence from the Ronda Peridotite (Southern Spain). *Journal of Petrology* **49**, 999-1025
- Bodinier, J.-L., & Godard, M. (2003). Orogenic, ophiolitic, and abyssal peridotites, in *Treatise on geochemistry*, vol. **2**, edited by H.D. Holland & K.K. Turekian, pp. 103-170, Elsevier, Amsterdam
- Bodinier, J.-L., Guiraud, M., Fabries, J., Dostal, J. & Dupuy, C. (1987). Petrogenesis of layered pyroxenites from the Lherz, Freychinède and Prades ultramafic bodies (Ariège, Franch Pyrenees). *Geochimica Cosmochimica Acta* **51**, 279-290
- Bodinier, J.-L., Merlet, C., Bedini, R.M., Simien, F., Remaidi, M. & Garrido, C.J. (1996). Distribution of niobium, tantalum, and other highly incompatible trace elements in the lithospheric mantle: The spinel paradox. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 545-550
- Bodinier, J.-L., Vasseur, G., Vernieres, J., Dupuy, C. & Fabries, J. (1990). Mechanisms of mantle metasomatism: Geochemical evidence from the Lherz orogenic peridotite. *Journal of Petrology* **31**, 597-628
- Bonadiman, C., Beccaluva, L., Colcorti, M. & Siena, F. (2005). Kimberlite-like metasomatism and 'garnet signature' in spinel-peridotite xenoliths from Sal, Cape Verde archipelago: relics of a sub-continental mantle domain within the Atlantic oceanic lithosphere? *Journal of Petrology* **46**, 2465-2493
- Bouilhol, P., Burg, J.-P., Bodinier, J.-L., Schmidt, M.W., Dawood, H. & Hussain, S. (2009). Magma and fluid percolation in arc to forearc mantle: Evidence from Sapat (Kohistan, Northern Pakistan). *Lithos* **107**, 17-37
- Braitseva, O.A., Bazanova, L.I., Melekestsev, I.V. & Sulerzhitskiy, L.D. (1998). Large Holocene eruptions of Avacha volcano, Kamchatka (7250-3700 14C years B.P.). *Volcanology and Seismology* **20**, 1-27
- Braitseva, O.A., Melekestsev, I.V., Ponomareva, V.V. & Sulerzhitskiy, L.D. (1995). Ages of calderas, large explosive craters and active volcanoes in the Kuril-Kamchatka region, Russia. *Bulletin of Volcanology* **57**, 383-402
- Brandon, A.D., Becker, H., Carlson, R.W. & Shirey, S.B. (1999). Isotopic constraints on timescales and mechanisms of slab material transport in the mantle wedge: evidence

- from the Simcoe mantle xenoliths, Washington USA. *Chemical Geology* **160**, 387-407
- Brenan, J.M., Shaw, H.F., Phinney, D.L. & Ryerson, F.J. (1994). Rutile-aqueous fluid partitioning of Nb, Ta, Hf, Zr, U and Th: implications for high field strength element depletions in island-arc basalts. *Earth and Planetary Science Letters* **128**, 327-339
- Brenan, J.M., Shaw, H.F., Ryerson, F.J. & Phinney, D.L. (1995). Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900°C and 2.0 GPa: Constraints on the trace element chemistry of mantle and deep crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3331-3350
- Brey, G.P. & Köhler, T. (1990). Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *Journal of Petrology* **31**, 1353-1378
- Bryant, J.A., Yogodzinski, G.M. & Churikova, T.G. (2007). Melt-mantle interactions beneath the Kamchatka arc: Evidence from ultramafic xenoliths from Shiveluch volcano. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **8**, Q04007
- Bureau, H., & Keppler, H. (1999). Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications, *Earth and Planetary Science Letters* **165**, 187-196
- Bureau, H., Keppler, H. & Metrich, N. (2000). Volcanic degassing of bromine and iodine; experimental fluid/melt partitioning data and applications to stratospheric chemistry. *Earth and Planetary Science Letters* **183**, 51-60
- Byerlee, J.D. (1978). Pure friction of rocks. *Pure Applied Geophysics* **116**, 615-626
- Cameron, W.E., Nisbet, E.G. & Dietrich, V.J. (1979). Boninites, komatiites and ophiolitic basalts, *Nature* **280**, 550-553
- Cameron, W.E. (1989). Contrasting boninite–tholeiite associations from New Caledonia, in *Boninites and related rocks*, edited by A.J. Crawford, pp. 314-338, Unwin Hyman, London
- Campagnola, P.J., Wei, M., Lewis, A. & Loew, L.M. (1999). High-resolution nonlinear optical imaging of live cells by second harmonic generation. *Biophysical Journal* **77**, 3341-3349
- Cao, L.-Q., Arculus, R.J. & McKelvey, B.C. (1995). Geochemistry and petrology of volcanic ashes recovered from Sites 881 through 884: A temporal record of Kamchatka and Kurile volcanism, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, vol. **145**, edited by D.K. Rea, D.W. Scholl & J.F. Allan, pp. 345-381
- Carlson, W. D. (2006). Three-dimensional imaging of earth and planetary materials. *Earth*

- and Planetary Science Letters* **249**, 133-147
- Carroll, M.R. & Webster, J.D. (1994). Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas in *Volatiles in magmas, Reviews in Mineralogy*, vol. **30**, edited by M.R. Carroll & J.R. Holloway, pp 231-279, Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- Castellana, B. (1998). Geology, chemostratigraphy, and petrogenesis of the Avachinsky volcano, Kamchatka, Russia, PhD, University of California, Los Angeles
- Cervantes, P. & Wallace, P.J. (2003). Role of H₂O in subduction-zone magmatism: New insights from melt inclusions in high-Mg basalts from central Mexico. *Geology* **31**, 235-238
- Chauvel, C. & Blichert-Toft, J. (2001). A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **190**, 137-151
- Churikova, T., Dorendorf, F. & Wörner, G. (2001). Sources and fluids in the mantle wedge below Kamchatka, evidence from across-arc geochemical variation. *Journal of Petrology* **42**, 1567-1593
- Churikova, T., Wörner, G., Mironov, N. & Kronz, A. (2007). Volatile (S, Cl and F) and fluid mobile trace element compositions in melt inclusions : implications for variable fluid sources across the Kamachatka arc. *Contributions to mineralogy and petrology* **154**, 217-239
- Coltorti, M., Beccaluva, L., Bonadiman, C., Salvini, L. & Siena, F. (2000). Glasses in mantle xenoliths as geochemical indicators of metasomatic agents. *Earth and Planetary Science Letters* **183**, 303-320
- Coltorti, M., Bonadiman, C., Faccini, B., Grégoire, M., O'Reilly, S.Y. & Powell, W. (2007). Amphiboles from suprasubduction and intraplate lithospheric mantle. *Lithos* **99**, 68-84
- Condie, K. (2005). TTGs and adakites: are they both slab melts? *Lithos* **80**, 33-44
- Conquéré, F. (1977). Pétrologie des pyroxénites litées dans les complexes ultramafiques de l'Ariège (France) et autres gisements de lherzolite à spinelle - Compositions minéralogiques et chimiques, évolutions des conditions d'équilibre des pyroxénites. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie* **100**, 42-80
- Cox, G. & Sheppard, C.J.R. (2004). Practical limits of resolution in confocal and non-linear microscopy. *Microscopy Research and Technique* **63**, 18-22
- Crawford, A.J. & Keays, R.R. (1987). Petrogenesis of Victorian cambrian tholeiites and implications for the origin of associated boninites, *Journal of Petrology* **28**, 1075-1109
- Crawford, A.J., Falloon, T.J. & Green, D.H. (1989). Classification, petrogenesis and tectonic

- setting of boninites, in *Boninites and related rocks*, edited by A.J. Crawford, pp. 2-49, Unwin Hyman, London
- Dalou, C., Koga, K.T. & Shimizu, N. (2010). Fluorine and chlorine behaviour in mantle wedge, new implications for slab component. *EOS Transactions*, AGU Fall Meeting, abstract #V34C-06
- Dantas, C., Ceuleneer, G., Grégoire, M., Python, M., Freydier, T., Warren, J. & Dick, H.J.B. (2007). Pyroxenites from the Southwest Indian Ridge, 9°-16°E: cumulates from incremental melt fractions produced at the top of a cold melting regime. *Journal of Petrology* **48**, 647-660
- Danyushevsky, L.V., McNeill, A.W. & Sobolev, A.V. (2002). Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications. *Chemical Geology* **183**, 5-24
- Danyushevsky, L. V., Sobolev, A. V. & Falloon, T. J. (1995). North Tongan high-Ca boninite petrogenesis: The role of Samoan plume and subduction zone-transform fault transition. *Journal of Geodynamics* **20**, 219-241
- Davaille, A. & Lees, J.M. (2004). Thermal modelling of subducted plates: tear and hotspot at the Kamchatka corner. *Earth and Planetary Science Letters* **226**, 293-304
- Defant, M.J. & Drummond, M.S. (1990). Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted oceanic lithosphere. *Nature* **347**, 662-665
- Denk, W. (1996). Two-photon excitation in functional biological imaging. *Journal of Biomedical Optics* **1**, 296-304
- Denk, W., Strickler, J.H. & Webb, W.W. (1990). Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science* **248**, 73-76
- Deruelle, B., Dreibus, G. & Jambon, A. (1992). Iodine abundances in oceanic basalts: implications for Earth dynamics. *Earth and Planetary Science Letters* **108**, 217-227
- Dhuime, B., Bosch, D., Bodinier, J.L., Garrido, C.J., Bruguier, O., Hussain, S.S. & Dawood, H., (2007). Multistage evolution of the Jijal ultramafic-mafic complex (Kohistan, N Pakistan): Implications for building the roots of island arcs. *Earth and Planetary Science Letters* **261**, 179-200
- Dick, H.J.B. & Bullen, T. (1984). Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine type peridotites and spatially associated lavas. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **69**, 54-76
- Dixon, J.E. & Stolper, E.M. (1995). An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. 2. Applications to degassing. *Journal of*

Petrology **36**, 1633-1646

- Dobson, P.F., Skogby, H. & Rossman, G.R. (1995). Water in boninite glass and coexisting orthopyroxene: concentration and partitioning. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **118**, 414-419
- Dohmen, R., Becker, H.-W. & Chakraborty, S. (2007). Fe-Mg diffusion in olivine I: experimental determination between 700 and 1200°C as a function of composition, crystal orientation and oxygen fugacity. *Physics and Chemistry of Minerals* **34**, 389-407
- Downes, H. (2007). Origin and significance of spinel and garnet pyroxenites in the shallow lithospheric mantle: Ultramafic massifs in orogenic belts in Western Europe and NW Africa. *Lithos* **99**, 1-24
- Draper, D.S. (1992). Spinel lherzolite xenoliths from Lorena Butte, Simcoe Mountains, southern Washington (USA). *Journal of Geology* **100**, 766-776
- Draper, D.S. & Green, T.H. (1997). *P-T* phase relations of silicic, alkaline, aluminous mantle-xenolith glasses under anhydrous and C-O-H fluid-saturated conditions. *Journal of Petrology* **38**, 1187-1224
- Duggen, S., Portnyagin, M., Baker, J., Ulfbeck, D., Hoernle, K., Garbe-Schönberg, D. & Grassineau, N. (2007). Drastic shift in lava geochemistry in the volcanic-front to rear-arc region of the Southern Kamchatkan subduction zone: Evidence for the transition from slab surface dehydration to sediment melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 452-480
- Dungan, M.A. & Ave'Lallement, H.G. (1977). Formation of small dunite bodies by metasomatic transformation of harzburgite in the Canyon Mountain ophiolite, Northeast Oregon, in *Bulletin of State of Oregon Department of Geology and Mineral Industries*, vol. **96**, edited by H.J.B. Dick, pp. 109-128
- Dvir, O., Pettke, T., Fumagalli, P. & Kessel, R. (2011). Fluids in the peridotite-water system up to 6 GPa and 800°C: new experimental constraints on dehydration reactions. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **161**, 829-844
- Eiler, J.M., Schiano, P., Valley, J.W., Kita, N.T. & Stolper, E.M. (2007). Oxygen-isotope and trace element constraints on the origins of silica-rich melts in the subarc mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **8**, Q09012
- Embley, R.W., Jonasson, I.R., Perfit, M.R., Franklin, J.M., Tivey, M.A., Malahoff, A., Smith, M.F. & Francis, T.J.G. (1988). Submersible investigation of an extinct hydrothermal system on the Galapagos Ridge: sulfide mounds, stockwork zone, and differentiated lavas. *Canadian Mineralogist* **26**, 517-539

- England, P.C. & Katz, R.F. (2010). Melting above the anhydrous solidus controls the location of volcanic arcs. *Nature* **467**, 700-704
- Erlank, A.J., Waters, F.G., Hawkesworth, C.J., Haggerty, S.E., Allsopp, H.L., Rickard, R.S. & Menzies, M. (1987). Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley pipes, South Africa, in *Mantle metasomatism* edited by M.A. Menzies & C.J. Hawkesworth, pp. 221-309, Academic Press, London
- Ersen, O., Hirlimann, C., Drillon, M., Werckmann, J., Tihay, F., Pham-Huu, C., Crucifix, C. & Schultz, P. (2007). 3D-TEM characterization of nanometric objects. *Solid State Sciences* **9**, 1088-1098
- Etschmann, B., Pring, A., Putnis, A., Grguric, B.A. & Studer, A. (2004). A kinetic study of the exsolution of pentlandite (Ni,Fe)₉S₈ from the monosulfide solid solution (Fe,Ni)S. *American Mineralogist* **89**, 39-50
- Fabriès, J., Lorand, J.-P. & Guiraud, M. (2001). Petrogenesis of mantle-derived amphibole-rich veins and relationships between amphibole-pyroxenites and hornblendites in the Lherz orogenic massif. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **140**, 383-403
- Falloon, T. J. & Crawford, A.J. (1991). The petrogenesis of high-calcium boninites from the north Tonga ridge. *Earth and Planetary Science Letters* **102**, 375-394
- Falloon, T. J. & Danyushevsky, L. V. (2000). Melting of refractory mantle at 1.5, 2.0 and 2.5 GPa under H₂O-undersaturated conditions: implications for the petrogenesis of high-Ca boninites and the influence of subduction components on mantle melting. *Journal of Petrology* **41**, 257-283
- Falloon, T.J. & Green, D.H. (1988). Anhydrous partial melting of peridotite from 8 to 35 kbars and the petrogenesis of MORB. *Journal of Petrology, Lithosphere Special Volume*, 379-414
- Fedotov, S.A. (1968). On deep structure, properties of the upper mantle, and volcanism of the Kuril-Kamchatka island arc according to seismic data, in *The Crust and Upper Mantle of the Pacific Area*, vol. **12**, edited by L. Knopoff, C.L. Drake & P.J. Hart, pp. 131-139, Geophysical Monographs Series, AGU, Washington, D.C.
- Fedotov, S.A. Gusev, A.A., Cherniskova, G.V. & Shumilina, L.S. (1985). Seismofocal zone of Kamchatka: geometry, distribution of earthquake sources and relation with volcanism. *Volcanology and Seismology* **4**, 83-90
- Fine, G. & Stolper, E. (1986). Dissolved carbon dioxide in basaltic glasses: Concentration and speciation. *Earth and Planetary Science Letters* **76**, 263-278
- Fischer, T.P. & Marty, B. (2005). Volatile abundances in the sub-arc mantle: insights from

- volcanic and hydrothermal gas discharges. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **140**, 205-216
- Fleet, M.E. (2006). Phase Equilibria at High Temperatures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **61**, 365-420
- Fourcade, S., Maury, R.C., Defant, M.J. & McDermott, F. (1994). Mantle metasomatic enrichment versus arc crust contamination in the Philippines: Oxygen isotope study of Batan ultramafic nodules and northern Luzon arc lavas. *Chemical Geology* **114**, 199-215
- Francis, D.M. (1976). The origin of amphibole in lherzolite xenoliths from Nunivak Island, Alaska. *Journal of Petrology* **17**, 357-378
- Franz, L., Becker, K.-P., Kramer, W. & Herzig, P.M. (2002). Metasomatic mantle xenoliths from the Bismarck Microplate (Papua New Guinea) - thermal evolution, geochemistry and extent of slab-induced metasomatism. *Journal of Petrology* **43**, 315-343
- Fredrich, J.T. (1999). 3D imaging of porous media using laser scanning confocal microscopy with application to microscale transport processes. *Physics and Chemistry of the Earth (A)* **24**, 551-561
- Fredrich, J.T., Menendez, B. & Wong, T.F. (1995). Imaging the pore structure of geomaterials. *Science* **268**, 276-279
- Frey, F.A. (1980). The origin of pyroxenites and garnet pyroxenites from Salt Lake Crater, Oahu, Hawaii, trace element evidence. *American Journal of Science* **A280**, 427-449
- Frey, F.A. & Prinz, M. (1978). Ultramafic inclusions for San Carlos Arizona: petrologic and geochemical data bearing on their petrogenesis. *Earth and Planetary Science Letters* **38**, 129-176
- Frezzotti, M.L., Selverstone, J., Sharp, Z.D. & Compagnoni, R. (2011). Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps. *Nature Geosciences*, doi: 10.1038/NGEO1246
- Frost, D.J. (2006). The stability of hydrous mantle phases. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **62**, 243-271
- Gaetani, G.A. & Grove, T.L. (1998). The influence of water on melting of mantle peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **131**, 323-346
- Gaetani, G.A., Kent, A.J.R., Grove, T.L., Hutcheon, I.D. & Stolper, E.M. (2003). Mineral/melt partitioning of trace elements during hydrous peridotite partial melting. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **145**, 391-405
- Garrido, C.J., Bodinier, J.-L., Dhuime, B., Bosch, D., Chanefo, I., Bruguier, O., Hussain, S.S.,

- Dawood, H. & Burg, J.-P. (2007). Origin of the island arc Moho transition zone via melt-rock reaction and its implications for intracrustal differentiation of island arcs: Evidence from the Jijal complex (Kohistan complex, northern Pakistan). *Geology* **35**, 683-686
- Ghiorso, M.S., Hirschmann, M.M., Reiners, P.W., & Kress, V.C. (2002). The pMELTS: A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 Gpa. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **3**, 1030
- Gill, J. (1981). *Orogenic andesites and plate tectonics*. Springer-Verlag, New-York
- Godel, B., Barnes, S.-J. & Maier, W.D. (2006). 3-D distribution of sulphide minerals in the Merensky reef (Bushveld complex, south Africa) and the J-M reef (Stillwater complex, USA) and their relationship to microstructures using X-ray computed tomography. *Journal of Petrology* **47**, 1853-1872
- Göppert-Mayer, M. (1931). Über elementarakte mit zwei quantensprüngen. *Annals of Physics* **9**, 273-294
- Gorbatov, A., Dominguez, J., Suarez, G., Kostoglodov, V., Zhao, D. & Gordeev, E. (1999). Tomographic imaging of the P-wave velocity structure beneath the Kamchatka peninsula. *Geophysical Journal International* **137**, 269-279
- Gorbatov, A. & Kostoglodov, V. (1997). Maximum depth of seismicity and thermal parameter of the subducting slab: general empirical relation and its application. *Tectonophysics* **277**, 165-187
- Gorbatov, A., Kostoglodov, V., Suárez, G. & Gordeev, E. (1997). Seismicity and structure of the Kamchatka subduction zone. *Journal of Geophysical Research* **102**, 17883-17898
- Gorbatov, A., Vidiyantoro, S., Fukao, Y. & Gordeev, E. (2000). Signature of remnant slabs in the North Pacific from P-wave tomography. *Geophysical Journal International* **142**, 27-36
- Gorman, P.J., Kerrick, D.M. & Connolly, J.A.D. (2006). Modelling open-system metamorphic decarbonation of subducting slabs. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **7**, Q04007
- Green, T.H., Blundy, J.D., Adam, J. & Yaxley, G.M. (2000). SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2-7.7 GPa and 1080-1200°C. *Lithos* **53**, 165-187
- Grégoire, M., Cottin, J.Y., Giret, A., Mattielli, N. & Weis, D. (1998). The metagneous xenoliths from Kerguelen archipelago: evidence of a continent nucleation in an oceanic

- setting. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **133**, 259-283
- Grégoire, M., Jago, S., Maury, R.C., Polve, M., Payot, B., Tamayo Jr., R.A. & Yumul Jr., G.P. (2008). Metasomatic interactions between slab-derived melts and depleted mantle: Insights from xenoliths within Monglo adakite (Luzon arc, Philippines). *Lithos* **103**, 415-430
- Grégoire, M., McInnes, B.I.A. & O'Reilly, S.Y. (2001). Hydrous metasomatism of oceanic sub-arc mantle, Lihir, Papua New Guinea - Part 2. Trace element characteristics of slab-derived fluids. *Lithos* **59**, 91-108
- Grégoire, M., Moine, B.N., O'Reilly, S.Y., Cottin J.Y. & Giret, A. (2000). Trace element residence and partitioning in mantle xenoliths metasomatized by highly alkaline, silicate- and carbonate-rich melts (Kerguelen Islands, Indian Ocean). *Journal of Petrology* **41**, 477-509
- Grove, T.L., Chatterjee, N., Parman, S.W. & Médard, E. (2003). The influence of H₂O on mantle wedge melting. *Earth and Planetary Science Letters* **249**, 74-89
- Grove, T.L., Elkins-Tanton, L.T., Parman, S.W., Chatterjee, N., Müntener, O. and Gaetani, G.A. (2003). Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **145**, 515-533
- Grove, T.L., Parman, S.W., Bowring, S.A., Price, R.C. & Baker, M.B. (2002). The role of an H₂O-rich fluid component in the generation of primitive basaltic andesites and andesites from the Mt. Shasta region, N. California. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **142**, 375-396
- Grove, T.L., Till, C.B., Lev, E., Chatterjee, N. & Médard, E. (2009). Kinematic variables and water transport control the formation and location of arc volcanoes. *Nature* **459**, 694-697
- Gualda, G.A.R. & Rivers, M. (2006). Quantitative 3D petrography using X-ray tomography : application to bishop tuff pumice clast. *Journal and Volcanology and Geothermal Research* **154**, 48-62
- Gurney, J.J. & Harte, N. (1980). Chemical variations in upper mantle nodules from southern African kimberlites. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London (A)* **297**, 273-293
- Hacker, B.R., Abers, G.A. & Peacock, S.M. (2003). Subduction factory 1. Theoretical mineralogy, densities, seismic wave speeds, and H₂O contents. *Journal of Geophysical Research* **108**, doi: 10.1029/2001JB001127
- Halama, R., Savov, I., Rudnick, R. & McDonough, W. (2009). Insights into Li and Li isotope

- cycling and sub-arc metasomatism from veined mantle xenoliths, Kamchatka. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **158**, 197-222
- Hall, P.S. & Kincaid, C. (2001). Diapiric flow at subduction zones: A recipe for rapid transport. *Science* **292**, 2472-2475
- Harmon, R.S. & Hoefs, J. (1995). Oxygen isotope heterogeneity of the mantle deduced from global ^{18}O systematics of basalts from different geotectonic settings. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **120**, 95-114
- Harte, B. (1983). Mantle peridotites and processes-the kimberlite sample, in *Continental basalts and mantle xenoliths*, edited by C.J. Hawkesworth & M.J. Norry, pp. 46-91
- Harte, B., Hunter, R.H. & Kinny, P.D. (1993). Melt geometry, movement and crystallization, in relation to mantle dykes, veins and metasomatism. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London (A)* **342**, 1-21
- Hauff, F., Hoernle, K. & Schmidt, A. (2003). Sr-Nd-Pb composition of Mesozoic Pacific oceanic crust (Site 1149 and 801, ODP Leg 185): Implications for alteration of ocean crust and the input into the Izu-Bonin-Mariana subduction system. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **4**, 8913
- Hauri, E.H. (2002). SIMS analysis of volatiles in volcanic glasses, 2: Abundances and isotopes in Hawaiian melt inclusions. *Chemical Geology* **183**, 115-141
- Hauri, E.H., Gaetani, G.A. & Green, T.H. (2006). Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H_2O -undersaturated conditions. *Earth and Planetary Science Letters* **248**, 715-734
- Hauri, E.H., Shaw, A.M., Wang, J., Dixon, J.E., King, P.L., Mandeville, C., 2006b. Matrix effects in hydrogen isotope analysis of silicate glasses by SIMS. *Chemical Geology* **235**, 352-365
- Hart, S.R. (1984). A large-scale isotope anomaly in the Southern Hemisphere mantle. *Nature* **309**, 753-757
- Hawkesworth, C.J., Gallagher, K., Hergt, J.M. & McDermott, F. (1993). Mantle and slab contributions in arc magmas. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **21**, 175-204
- Helo, C., Longpré M.-A., Shimizu, N., Clague, D.A. & Stix, J. (2011). Explosive eruptions at mid-ocean ridges driven by CO_2 -rich magmas. *Nature Geosciences* **4**, 260-263
- Herzberg, C. (2004). Geodynamic information in peridotite petrology. *Journal of Petrology* **45**, 2507-2530
- Hickey, R.L. & Frey, F.A. (1982). Geochemical characteristics of Boninite series volcanics-

- implications for their source. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 2099-2115
- Hirose, K. (1997). Melting experiments on lherzolite KLB-1 under hydrous conditions and generation of high-magnesian andesitic melts. *Geology* **25**, 42-44
- Hirose, K. & Kawamoto, T. (1995). Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: The effect of H₂O on the genesis of basaltic magmas. *Earth and Planetary Science Letters* **133**, 463-473
- Hirschmann, M.M., Asimov, P.D., Ghiorso, M.S. & Stolper, E.M. (1999) Calculation of Peridotite Partial Melting from Thermodynamic Models of Minerals and Melts. III. Controls on Isobaric Melt Production and the Effect of Water on Melt Production. *Journal of Petrology* **40**, 831-851
- Hirschmann, M.M. & Stolper, E.M. (1996). A possible role for garnet pyroxenite in the origin of the « garnet signature » in MORB. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **124**, 185-208
- Ho, K.-s., Chen, J.-C., Smith, A.D. & Juang, W.-S. (2000). Petrogenesis of two groups of pyroxenite from Tungchihsu, Penghu Islands, Taiwan Strait: implications for mantle metasomatism beneath SE China. *Chemical Geology* **167**, 355-372
- Hochstaedter, A.G., Kepezhinskas, P.K., Defant, M.J., Drummond, M.S. & Bellon, H. (1994). On the tectonic significance of Neogene arc-related rocks from northern Kamchatka, Russia. *Journal of Geology* **102**, 639-654
- Hofmann, A.W. (1988). Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* **90**, 297-314
- Hofmann, A.W. (1997). Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. *Nature* **385**, 219-229
- Hopp, J. & Ionov, D.A. (2011). Tracing partial melting and subduction-related metasomatism in the Kamchatkan mantle wedge using noble gas compositions. *Earth and Planetary Science Letters* **302**, 121-131
- Horath, T., Neu, T.R. & Bachofen, R. (2006). An endolithic microbial community in dolomite rock in central Switzerland: characterization by reflection spectroscopy, pigment analyses, scanning electron microscopy, and laser scanning microscopy. *Microbial Ecology* **51**, 353-364
- Inoue, T. (1994). Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system Mg₂SiO₄-MgSiO₃-H₂O up to 15 GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **85**, 237-263

- Ionov, D.A. (2010). Petrology of mantle wedge lithosphere: New data on supra-subduction zone peridotite xenoliths from the andesitic Avacha volcano, Kamchatka. *Journal of Petrology* **51**, 327-361
- Ionov, D.A., Ashchepkov, I.V. & Jagoutz, E. (2005). The provenance of fertile off-craton lithospheric mantle: Sr-Nd isotope and chemical composition of garnet and spinel peridotite xenoliths from Vitim, Siberia. *Chemical Geology* **217**, 41-75
- Ionov, D.A., Bénard, A. & Plechov, P.Y. (2011). Melt evolution in sub-arc mantle: Evidence from heating experiments on melt inclusions in peridotite xenoliths from the andesitic Avacha volcano (Kamchatka, Russia). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, doi: 10.1007/s00410-011-0645-0
- Ionov, D.A., Bodinier, J.-L., Mukasa, S.B. & Zanetti, A. (2002). Mechanisms and sources of mantle metasomatism: major and trace element compositions of peridotite xenoliths from Spitsbergen in the context of numerical modeling. *Journal of Petrology* **43**, 2219-2259
- Ionov, D.A., Chafeno, I. & Bodinier, J.-L. (2005). Origin of Fe-rich lherzolites and wehrlites from Tok, SE Siberia by reactive melt percolation in refractory mantle peridotites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **150**, 335-353
- Ionov D.A., Chazot, G., Chauvel, C., Merlet, C., & Bodinier, J.-L. (2006). Trace element distribution in peridotite xenoliths from Tok, SE Siberian craton: A record of pervasive, multi-stage metasomatism in shallow refractory mantle. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **70**, 1231-1260
- Ionov, D.A., Hoefs, J., Wedepohl, K.H. & Wiechert, U. (1992). Content and isotopic composition of sulphur in ultramafic xenoliths from central Asia. *Earth and Planetary Science Letters* **111**, 269-286
- Ionov, D.A. & Hofmann, A.W. (1995) Nb-Ta-rich mantle amphiboles and micas: Implications for subduction-related metasomatic trace element fractionations. *Earth and Planetary Science Letters* **131**, 341-656
- Ionov, D.A. & Hofmann, A.W. (2007). Depth of formation of sub-continental off-craton peridotites. *Earth and Planetary Science Letters* **261**, 620-634
- Ionov, D.A., Hofmann, A.W. & Shimizu, N. (1994) Metasomatism-induced melting in mantle xenoliths from Mongolia. *Journal of Petrology* **35**, 753-785
- Ionov, D.A., Kramm, U. & Stosch, H.-G. (1992). Evolution of the upper mantle beneath the southern Baikal rift zone: a Sr-Nd isotope study of xenoliths from the Bartoy volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **111**, 235-247

- Ionov, D.A., O'Reilly, S.Y. & Ashchepkov, I.V. (1995). Feldspar-bearing lherzolite xenoliths in alkali basalts from Hamar-Daban, southern Baikal region, Russia. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **122**, 174-190
- Ionov, D.A., O'Reilly, S.Y. & Griffin, W.L. (1997). Volatile-bearing minerals and lithophile trace elements in the upper mantle. *Chemical Geology* **141**, 153-184
- Ionov, D.A., Prinkhod, V.S. & O'Reilly, S.Y. (1995). Peridotite xenoliths in alkali basalts from the Sikhote-Alin, southeastern Siberia, Russia; trace-element signatures of mantle beneath a convergent margin. *Chemical Geology* **120**, 275-294
- Ionov, D.A., Savoyant, L. & Dupuy, C. (1992). Application of the ICP-MS technique to trace element analysis of peridotites and their minerals. *Geostandard Newsletters* **16**, 311-315
- Ionov, D.A. & Seitz, H.M. (2008). Lithium abundances and isotopic compositions in mantle xenoliths from subduction and intra-plate settings: mantle sources versus eruption histories. *Earth and Planetary Science Letters* **266**, 316-331
- Ionov, D.A., Shirey, S.B., Weis, D. & Brugmann, G. (2006). Os-Hf-Sr-Nd isotope and PGE systematics of spinel peridotite xenoliths from Tok, SE Siberian craton: Effects of pervasive metasomatism in shallow refractory mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **241**, 47-64
- Ishikawa, T. & Nakamura, E. (1994). Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes. *Nature* **370**, 205-208
- Ishimaru, S. & Arai, S. (2009). Highly silicic glasses in peridotite xenoliths from Avacha volcano, Kamchatka arc; implications for melting and metasomatism within the sub-arc mantle. *Lithos* **107**, 93-106
- Ishimaru, S. & Arai, S. (2008). Calcic amphiboles in peridotite xenoliths from Avacha volcano, Kamchatka, and their implications for metasomatic conditions in the mantle wedge, in *Metasomatism in Oceanic and Continental Lithospheric Mantle*, vol. **293**, edited by M. Coltorti & M. Grégoire, pp. 35-55, Geological Society, London, Special Publications
- Ishimaru, S. & Arai, S. (2011). Peculiar Mg-Ca-Si metasomatism along a shear zone within the mantle wedge: inference from fine-grained xenoliths from Avacha volcano, Kamchatka. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, doi: 10.1007/s00410-010-0558-3
- Ishimaru, S., Arai, S., Ishida, Y., Shirasaka, M. & Okrugin, V.M., (2007). Melting and multi-stage metasomatism in the mantle wedge beneath a frontal arc inferred from highly depleted peridotite xenoliths from the Avacha volcano, southern Kamchatka. *Journal of*

Petrology **48**, 395-433

- Ishiwara, T., Tera, F. & Nakazawa, T. (2001). Boron isotope and trace element systematics of the three volcanic zones in the Kamchatka arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 4523-4537
- Jaques, A.L. & Green, D.H. (1980). Anhydrous melting of lherzolite at 0-15 kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **73**, 287-310
- Jarosewich, E., Parkes, A. S. & Wiggins, L. B. (1979). Microprobe analyses of four natural glasses and one mineral: an interlaboratory study of precision and accuracy. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences* **22**, 53-67
- Jenner G.A. (1981). Geochemistry of high-Mg andesites from Cape Vogel, Papua New Guinea. *Chemical Geology* **33**, 307-332
- Jiang, G., Zhao, D. & Zhang, G. (2009). Seismic tomography of the Pacific slab edge under Kamchatka. *Tectonophysics* **465**, 190-203
- Kalfoun, F., Ionov, D. & Merlet, C. (2002) HFSE residence and Nb-Ta ratios in metasomatised, rutile-bearing mantle peridotites. *Earth and Planetary Science Letters* **199**, 49-65
- Kamenetsky, V., Crawford, A.J., Eggins, S. & Mühe, R. (1997) Phenocryst and melt inclusion chemistry of near-axis seamounts, Valu Fa Ridge, Lau Basin: insight into mantle wedge melting and the addition of subduction components. *Earth and Planetary Science Letters* **151**, 205-223
- 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
- Kamenetsky, V.S., Sobolev, A.V., Eggins, S.M., Crawford, A.J. & Arculus, R.J. (2002) Olivine-enriched melt inclusions in chromites from low-Ca boninites, Cape Vogel, Papua New Guinea: evidence for ultramafic primary magma, refractory mantle source and enriched components. *Chemical Geology* **183**, 287-303
- Karato, S.I. (1993). Importance of anelasticity in the interpretation of seismic tomography. *Geophysical Research Letters* **20**, 1623-1626
- Kawamoto, T. (2006). Hydrous phases and water transport in the subducting slab. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **62**, 273-289
- Kelemen, P.B. (1986). Assimilation of ultramafic rock in subduction-related magmatic arcs. *Journal of Geology* **94**, 829-843
- Kelemen, P.B. (1995). Genesis of high Mg# andesites and the continental crust. *Contributions*

to Mineralogy and Petrology **120**, 1-19

- Kelemen, P.B. & Ghiorso, M.S. (1986). Assimilation of peridotite in zoned calc-alkaline plutonic complexes: evidence from the Big Jim complex, Washington Cascades. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **120**, 95-114
- Kelemen, P.B., Hanghøj, K. & Greene, A.R. (2003). One view of the Geochemistry of Subduction-related Magmatic Arcs with an emphasis on primitive andesite and lower crust, in *Treatise on Geochemistry*, vol. **2**, edited by R.W. Carlson, pp. 594-649, Elsevier, Amsterdam
- Kelemen, P.B., Hart, S.R. & Bernstein, S. (1998). Silica enrichment in the continental upper mantle via melt/rock reaction. *Earth and Planetary Science Letters* **164**, 387-406
- Kelemen, P.B., Johnson, K.T.M., Kinzler, R.J. & Irving, A.J. (1990). High-field-strength element depletions in arc basalts due to mantle-magma interaction. *Nature* **345**, 521-524
- Kelemen, P.B., Shimizu, N. & Dunn, T. (1993). Relative depletion of niobium in some arc magmas and the continental crust: partitioning of K, Nb, La and Ce during melt/rock reaction in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **120**, 111-134
- Kepezhinskas, P.K. & Defant, M.J. (1996). Contrasting styles of mantle metasomatism above subduction zones: Constraints from ultramafic xenoliths in Kamchatka, in *Subduction Top to Bottom*, vol. **96**, edited by G.E. Bebout, D.W. Scholl, S.H. Kirby & J.P. Platt, pp. 307-314, AGU, Washington, D.C.
- Kepezhinskas, P.K., Defant, M.J. & Drummond, M.S. (1995). Na metasomatism in the island-arc mantle by slab melt-peridotite interaction: evidence from mantle xenoliths in the North Kamchatka arc. *Journal of Petrology* **36**, 1505-1527
- Kepezhinskas, P.K., Defant, M.J. & Drummond, M.S. (1996). Progressive enrichment of island arc mantle by melt-peridotite interaction inferred from Kamchatka xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1217-1229
- Kepezhinskas, P., Defant, M.J. & Widom, E. (2002). Abundance and distribution of PGE and Au in the island-arc mantle: implications for sub-arc metasomatism. *Lithos* **60**, 113-128
- Kepezhinskas, P.K., McDermott, F., Defant, M.J., Hochstaedter, A., Drummond, M.S., Hawkesworth, C.J., Koloskov, A., Maury, R. & Bellon, H. (1997). Trace element and Sr-Nd-Pb isotopic constraints on a three-component model of Kamchatka Arc petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 577-600
- Keppler, H. (1996). Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. *Nature* **380**, 237-240
- Kessel, R., Schmidt, M.W., Ulmer, P. & Pettke, T. (2005). Trace element signature of

- subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120-180 km depth. *Nature* **437**, 724-727
- Kingsley, R.H. & Schilling, J.-G. (1995). Carbon in Mid-Atlantic Ridge Basalt glasses from 28°N to 63°N: Evidence for a carbon-enriched Azores mantle plume. *Earth and Planetary Science Letters* **129**, 31-53
- Klein, M., Stosch, H.-G., Seck, H.A., 1997. Partitioning of high field-strength and rare-earth elements between amphibole and quartz-dioritic to tonalitic melts: an experimental study. *Chemical Geology* **138**, 257-271
- Klemme, S., Blundy, J.D. & Wood, B.J. (2002), Experimental constraints on major and trace element partitioning during partial melting of eclogite, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3109-3123
- Klimm, K. & Botcharnikov, R.E. (2010): The determination of sulphate and sulphide species in silicate glasses using Raman spectroscopy. *American Mineralogist* **95**, 1574-1579
- Klimm, K., Kohn, S.C., Botcharnikov R.E., O'Dell, L.A., Smith, M.E. & Janousch, M. (2011). The dissolution mechanism of sulphur in silicate melts. Part II: Solubility and speciation of sulphur in hydrous silicate glasses as a function of fO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, in press
- Klügel, A. (1998). Reactions between mantle xenoliths and host magma beneath La Palma (Canary Islands): constraints on magma ascent rates and crustal reservoirs. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **131**, 237-257
- Klügel, A. (2001) Comment on "Silicic melts produced by reaction between peridotite and infiltrating basaltic melts: ion probe data on glasses and minerals in veined xenoliths from La Palma, Canary Islands" by Wulff-Pedersen et al. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **141**, 505-510
- König, S., Münker, C., Schuth, S. & Garbe-Schönberg, D. (2008). Mobility of tungsten in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters* **274**, 82-92
- König, S., Münker, C., Schuth, S., Luguet, A., Hoffmann, J.E. & Kuduon, J. (2009). Boninites as windows into trace element mobility in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 684-704
- Konstantinovskaya, E.A. (2001). Arc-continent collision and subduction reversal in the Cenozoic evolution of the Northwest Pacific: an example from Kamchatka (NE Russia). *Tectonophysics* **333**, 75-94

- Langmuir, C.H., Bender, J.F., Bence, A.E. & Hanson, G.N. (1977). Petrogenesis of basalts from the FAMOUS area: Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* **36**, 133-156
- Le Bas, M.J. (2000). IUGS classification of the high-Mg and picritic volcanic rocks, *Journal of Petrology* **41**, 1467-1470
- Lee, C. T. (2002). Platinum-group element geochemistry of peridotite xenoliths from the Sierra Nevada and the Basin and Range, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3987-4006
- Lee, C.-T., Harbert, A. & Leeman, W.P. (2007). Extension of lattice strain theory to mineral/mineral rare-earth partitioning: an approach for assessing disequilibrium and developing internally consistent partition coefficients between olivine, orthopyroxene, clinopyroxene and basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 481-496
- Levin, V., Park, J., Brandon, M., Lees, J., Peyton, V., Gordeev, E. & Ozerov, A. (2002). Crust and upper mantle of Kamchatka from teleseismic receiver functions. *Tectonophysics* **358**, 233-265
- Li, C., Barnes, S.-J., Marovicky, E., Rose-Hansen, J. & Marovicky, M. (1996). Partitioning of nickel, copper, iridium, rhenium, platinum, and palladium between monosulfide solid solution and sulfide liquid: Effects of composition and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1231-1238
- Lindquist, W.B. & Venkatarangan, A. (1999). Investigating 3D geometry of porous media from high resolution images. *Physics and Chemistry of the Earth (A)* **25**, 593-599
- Lorand, J.-P. & Alard, O. (2001). Platinum-group element abundances in the upper mantle: new constraints from in situ and whole-rock analyses of Massif Central xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 2789-2806
- Lorand, J.-P. & Grégoire, M. (2010). Petrogenesis of Fe-Ti oxide mineral assemblages in amphibole-rich veins from Lherz orogenic peridotite (northeastern Pyrenees; France). *Contributions to Mineralogy and Petrology* **160**, 93-104
- Lorand, J.-P., Pattou, L. & Gros, M. (1999). Fractionation of platinum-group elements and gold in the upper mantle: a detailed study in Pyrenean orogenic lherzolites. *Journal of Petrology* **40**, 957-981
- Luguet, A., Alard, O., Lorand, J.P., Pearson, N.J., Ryan, C. & O'Reilly, S.Y. (2001). Laser-ablation microprobe (LAM)-ICPMS unravels the highly siderophile element geochemistry of the oceanic mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **189**, 285-294
- Luth, R.W. (2003). Mantle volatiles-Distribution and consequences, in: *Treatise on*

- Geochemistry*, vol. **2**, edited by R.W. Carlson, pp. 594-649, Elsevier, Amsterdam
- Mandeville, C. & Watson, B., 2010. Personal communication
- Manea, V.C., Manea, M., Kostoglodov, V. & Sewell, G. (2005). Thermal models, magma transport and velocity anomaly estimation beneath southern Kamchatka, in *Plates, Plumes, and Paradigms*, vol. **388**, edited by G.R. Foulger *et al.*, pp. 517-536, Geological Society of America Special Papers
- Manning, C.E. (2004). The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth and Planetary Science Letters* **223**, 1-16
- Maury, R.C., Defant, M.J. & Joron, J.-L. (1992). Metasomatism of the sub-arc mantle inferred from trace elements in Philippine xenoliths. *Nature* **360**, 661-663
- McDade, P., Blundy, J.D. & Wood, B.J. (2003). Trace element partitioning between mantle wedge peridotite and hydrous MgO-rich melt. *American Mineralogist* **88**, 1825-1831
- McDonough, W.F. & Sun, S.-s. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**, 223-253
- McInnes, B.I.A. & Cameron, E.M. (1994). Carbonated alkaline hybridising melts from a sub-arc environment: mantle wedge samples from the Tabar-Lihir-Tanga-Feni arc, Papua New Guinea. *Earth and Planetary Science Letters* **122**, 125-141
- McInnes, B.I.A., Gregoire, M., Binns, R.A., Herzig, P.M. & Hannington, M.D. (2001). Hydrous metasomatism of oceanic sub-arc mantle, Lihir, Papua New Guinea: petrology and geochemistry of fluid-metasomatised mantle wedge xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters* **188**, 169-183
- McPherson, E., Thirlwall, M.F., Parkinson, I.J., Menzies, M.A., Bodinier, J.L., Woodland, A. & Bussod, G. (1996). Geochemistry of metasomatism adjacent to amphibole-bearing veins in the Lherz peridotite massif. *Chemical Geology* **134**, 135-157
- Melson, W., 1989. Personal communication
- Menendez, B. David, C. & Darot, M. (1999). A study of the crack network in thermally and mechanically cracked granite samples using confocal scanning Laser. *Physics and Chemistry of the Earth* **24**, 627-632
- Menzies, M.A., Rogers, N., Tindle, A. & Hawkesworth, C.J. (1987). Metasomatic enrichment processes in lithospheric peridotites, an effect of asthenosphere-lithosphere interaction, in *Mantle Metasomatism*, edited by M.A. Menzies & C.J. Hawkesworth, pp. 313-361, Academic Press, London
- Merlet, C. (1994). An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis. *Mikrochimica Acta* **114/115**, 363-376

- Métrich, N., Schiano, P., Clochiatti, R. & Maury, R.C. (1999). Transfer of sulfur in subduction settings; an example from Batan Island (Luzon volcanic arc, Philippines). *Earth and Planetary Science Letters* **167**, 1-14
- Métrich, N. & Wallace, P.J. (2008). Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt inclusions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **69**, 363-402
- Milholland, C.S. & Presnall, D.C. (1998). Liquidus phase relations in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system at 3.0 GPa: the aluminous pyroxene thermal divide and high-pressure fractionation of picritic and komatiitic magmas. *Journal of Petrology* **39**, 3-27
- Mitchell R. H. & Keays R. R. (1981). Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites. Implications for the nature and origin of precious metal rich intergranular components in the upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 2425-2445
- Morgan, J. W. (1986). Ultramafic xenoliths: clues to Earth's late accretionary history. *Journal of Geophysical Research* **91**, 12375-12387
- Morgan, J. W., Wandless, G. A., Petrie, R. K. & Irving, A. J. (1981). Composition of the Earth's upper mantle: I. Siderophile trace elements in ultramafic nodules. *Tectonophysics* **75**, 47-67
- Moyen, J.-F. (2009). High Sr/Y and La/Yb ratios: The meaning of the "adakitic signature". *Lithos* **112**, 556-574
- Mukasa, S.B., Blatter, D.L. & Andronikov, A.V. (2007). Mantle peridotite xenoliths in andesite lava at El Penon, central Mexican Volcanic Belt: Isotopic and trace element evidence for melting and metasomatism in the mantle wedge beneath an active arc. *Earth and Planetary Science Letters* **260**, 37-55
- Münker, C., Wörner, G., Yogodzinski, G. & Churikova, T. (2004). Behaviour of high field strength elements in subduction zones: constraints from Kamchatka-Aleutian arc lavas. *Earth and Planetary Science Letters* **224**, 275-293
- Müntener, O., Kelemen, P.B. & Grove, T.L. (2001). The role of H₂O during crystallization of primitive arc magmas under uppermost mantle conditions and genesis of igneous pyroxenites: an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **141**, 643-658
- Mysen, B.O. & Boettcher, A.L. (1975). Melting of hydrous mantle: I. Phase relations of natural peridotite at high pressures and temperatures with controlled activities of water, carbon dioxide, and hydrogen. *Journal of Petrology* **16**, 520-548

- Nakamura, E., Campbell, I.H. & Sun, S.-S. (1985). The influence of subduction processes on the geochemistry of Japanese alkaline basalts. *Nature* **316**, 55-58
- Navon, O. & Stolper, E. (1987). Geochemical consequences of melt percolation: the upper mantle as a chromatographic column. *Journal of Geology* **95**, 285-307
- Neumann, E.-R. & Wulff-Pedersen, E. (1997). The origin of highly silicic glass in mantle xenoliths from the Canary Islands. *Journal of Petrology* **38**, 1513-1539
- Neumann, E.-R., Wulff-Pedersen, E., Johnsen, K., Andersen, T. & Krogh, E. (1995). Petrogenesis of spinel harzburgite and dunite suite xenoliths from Lanzarote, eastern Canary Islands: implication for upper mantle. *Lithos* **35**, 83-107
- Neumann, E.-R., Wulff-Pedersen, E., Pearson, N.J. & Spenser, E.A. (2002). Mantle xenoliths from Tenerife (Canary Islands): evidence for reactions between mantle peridotites and silicic carbonite melts inducing Ca metasomatism. *Journal of Petrology* **43**, 825-857
- Newman, S. & Lowenstern, J.B. (2001). VOLATILECALC: A silicate melt-H₂O-CO₂ solution model written in Visual Basic for Excel. *Computers and Geosciences* **28**, 597-604
- Nichols, G.T., Wyllie, P.J. & Stern, C.R. (1994). Subduction zone melting of pelagic sediments constrained by melting experiments. *Nature* **371**, 785-788
- Nielson, J.E. & Wilshire, H.G. (1993). Magma transport and metasomatism in the mantle: A critical review of current geochemical models. *American Mineralogist* **78**, 1117-1134
- Nizkous, I.V., Sanina, I.A., Kissling, E. & Gontovaya, L.I. (2006). Velocity properties of the lithosphere in the ocean-continent transition zone in the Kamchatka region from seismic tomography data. *Izvestiya Physics of the Solid Earth* **42**, 286-296
- Nowell, G.M., Kempton, P.D., Noble, S.R., Fitton, J.G., Saunders, A.D., Mahoney, J.J. & Taylor, R.N. (1998). High precision Hf isotope measurements of MORB and OIB by thermal ionisation mass spectrometry: insights into the depleted mantle. *Chemical Geology* **149**, 211-233
- Onishi, C. T. & Shimizu, I. (2005). Microcrack networks in granite affected by a fault zone: visualization by confocal laser scanning microscopy. *Journal of Structural Geology* **27**, 2268-2280
- Onuma, N., Higuchi, H., Wakita, H. & Nagasawa, H., 1968. Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth and Planetary Science Letters* **5**, 47-51
- Palme, H. & O'Neill, H.S.T.C. (2003). Cosmochemical estimates of mantle composition, in *Treatise on Geochemistry*, vol. **2**, edited by R.W. Carlson, pp. 1-38, Elsevier, Amsterdam

- Papale, P., Moretti, R. & Barbato, D. (2006). The compositional dependence of the saturation surface of H₂O + CO₂ fluids in silicate melts. *Chemical Geology* **229**, 78-95
- Parkinson, I.J. & Arculus, R.J. (1999). The redox state of subduction zone: insights from arc peridotites. *Chemical Geology* **160**, 409-423
- Parkinson, I.J., Arculus, R.J. & Eggins, S.M. (2003). Peridotite xenoliths from Grenada, Lesser Antilles Island Arc. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **146**, 241-262
- Parkinson, I.J., Hawkesworth, C.J. & Cohen, A.S. (1998). Ancient mantle in a modern arc: osmium isotopes in Izu-Bonin-Mariana forearc peridotites. *Science* **281**, 2011-2013
- Parkinson, I.J. & Pearce, J.A. (1998). Peridotites from the Izu-Bonin-Mariana forearc (ODP Leg 125): evidence for mantle melting and melt-mantle interaction in a supra-subduction zone setting. *Journal of Petrology* **39**, 1577-1618
- Parman, S.W. & Grove, T.L. (2004). Harzburgite melting with and without H₂O: Experimental data and predictive modeling. *Journal of Geophysical Research* **109**, B02201
- Pasteris, J.D., Freeman, J.J., Goffredi, S.K. & Buck, K.R. (2001). Raman spectroscopic and laser scanning confocal microscopic analysis of sulfur in living sulfur-precipitating marine bacteria. *Chemical Geology* **180**, 3-18
- Patchett, P.J. (1983). Importance of the Lu–Hf isotopic system in studies of planetary chronology and chemical evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 81-91
- Patchett, P.J. & Tatsumoto, M. (1980). Hafnium variations in oceanic basalts. *Geophysical Research Letters* **7**, 1077-1080
- Pawley, J.B. (1995). *Handbook of Biological Confocal Microscopy*. New-York: Springer
- Pawley, A. (2003). Chlorite stability in mantle peridotite: the reaction chlinochlore plus enstatite = forsterite + pyrope + H₂O. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **144**, 449-456
- Peacock, S.M. (1993). Large-scale hydration of the lithosphere above subducting slabs. *Chemical Geology* **108**, 49-59
- Peacock, S.M. (2001). Are double seismic zones caused by serpentine dehydration reactions in the subducting oceanic mantle? *Geology* **29**, 299-302
- Peacock, S.M., Rushmer, T. & Thompson, A.B. (1994). Partial melting of subducting oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* **121**, 227-244
- Pearce, J.A., Kempton, P.D., Nowell, G.M. & Noble, S.R. (1999). Hf-Nd element and isotope perspective on the nature and the provenance of mantle and subduction components in western pacific arc-basin systems. *Journal of Petrology* **40**, 1579-1611

- Pearson, D.G., Canil, D. & Shirey, S.B. (2003). Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds, in *Treatise on Geochemistry*, vol. 2, edited by R.W. Carlson, pp. 594-649, Elsevier, Amsterdam
- Pearson, D.G., Davies, G.R. & Nixon, P.H. (1993). Geochemical constraints on the petrogenesis of diamond facies pyroxenites from the Beni Boussera peridotitic massif, North Morocco. *Journal of Petrology* **34**, 125-172
- Pearson, D. G., Shirey, S. B., Harris, J. W. & Carlson, R. W. (1998b). A Re-Os isotope study of sulfide diamond inclusions from the Koffiefontein kimberlite S. Africa: constraints on diamond crystallisation ages and mantle Re-Os systematics. *Earth and Planetary Science Letters* **160**, 311-326
- Peslier, A.H., Francis, D. & Ludden, J. (2002). The lithospheric mantle beneath continental margins: melting and melt-rock reaction in Canadian Cordillera xenoliths. *Journal of Petrology* **43**, 2013-2047
- Philippot, P., Agrinier, P. & Scambelluri, M. (1998). Chlorine cycling during subduction of altered oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* **161**, 33-44
- Pichavant, M., Mysen, B.O. & Macdonald, R. (2002). Source and H₂O content of high-MgO magmas in island arc settings: An experimental study of a primitive calc-alkaline basalts from St. Vincent, Lesser Antilles arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 2193-2209
- Pilet, S., Ulmer, P. & Villiger, S. (2010). Liquid line of descent of a basanitic liquid at 1.5 Gpa: constraints on the formation of metasomatic veins. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **159**, 621-643
- Plank, T. (2007). Personal communication
- Polvé, M. & Allègre, C.J. (1980). Orogenic lherzolite complexes studied by ⁸⁷Rb-⁸⁷Sr: a clue to understand the mantle convection processes? *Earth and Planetary Science Letters* **51**, 71-93
- Portnyagin, M.V. (1997). Origin of mantle-derived magmas in supra-subduction zones: a case study of the Troodos ophiolite (Cyprus), PhD, Vernadsky Institute of Geochemistry, Moscow
- Portnyagin, M., Hoernle, K., Plechov, P., Mironov, N. & Khubunaya, S. (2007). Constraints on mantle melting and composition and nature of slab components in volcanic arcs from volatiles (H₂O, S, Cl, F) and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka Arc. *Earth and Planetary Science Letters* **255**, 53-69
- Portnyagin, M. & Manea, V.C. (2008). Mantle temperature control on composition of arc magmas along the Central Kamchatka Depression. *Geology* **36**, 519-522

- Portnyagin, M.V., Plechov, P.Y., Matveev, S.V., Osipenko, A.B. & Mironov, N.L. (2005a) Petrology of Avachites, High-Magnesian Basalts of Avachinsky Volcano, Kamchatka: I. General Characteristics and Composition of Rocks and Minerals. *Petrologiya* **13**, 99-121
- Portnyagin, M.V., Mironov, N.L., Matveev, S.V. & Plechov, P.Y. (2005b). Petrology of Avachites, High-Magnesian Basalts of Avachinsky Volcano, Kamchatka: II. Melt Inclusions in Olivine. *Petrologiya* **13**, 305-321
- Prouteau, G., Scaillet, B., Pichavant, M. & Maury, R. (2001). Evidence for mantle metasomatism by hydrous silicic melts derived from subducted oceanic crust. *Nature* **410**, 197-200
- Portnyagin, M.V., Simakin, S.G. & Sobolev, A.V. (2002). Fluorine in primitive magmas of the Troodos Ophiolite complex, Cyprus: analytical methods and main results. *Geochemistry International* **40**, 625-632
- Pyle, D.M. & Mather, T.A. (2009). Halogens in igneous processes and their fluxes to the atmosphere and oceans from volcanic activity: A review. *Chemical Geology* **263**, 110-121
- Rapp, R.P., Shimizu, N., Norman, M.D. & Applegate, G.S. (1999). Reaction between slab-derived melts and peridotite in the mantle wedge: experimental constraints at 3.8 GPa. *Chemical Geology* **160**, 335-356
- Reagan, M.K., Ishizuka, O., Stern, R.J., Kelley, K.A., Ohara, Y., Blichert-Toft, J., Bloomer, S.H., Cash, J., Fryer, P., Hanan, B.B., Hickey-Vargas, R., Ishii, T., Kimura, J.-I., Peate, M.C., Rowe, D.W. & Woods M. (2010). Fore-arc basalts and subduction initiation in the Izu-Bonin-Mariana system. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **11**, Q03X12
- Rehkämper, M., Halliday, A. N., Barford, D., Fitton, J. G. & Dawson, J. B. (1997). Platinum-group element abundance patterns in different mantle environments. *Science* **278**, 1595-1598
- Ridolfi, F., Renzulli, A. & Puerini, M. (2009). Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, doi: 10.1007/s00410-009-0465-7
- Rowe, E.C. & Schilling, J.G. (1979). Fluorine in Iceland and Reykjanes Ridge basalts. *Nature* **279**, 33-37
- Saal, A.E., Hauri, E.K., Langmuir, C.H. & Perfit, M.R. (2002). Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle.

- Nature* **419**, 451-455
- Salters, V.J.M. (1996). The generation of mid-ocean ridge basalts from the Hf and Nd isotope perspective. *Earth and Planetary Science Letters* **141**, 109-123
- Salters, V.J.M. & White, W.M. (1998). Hf isotope constraints on the mantle evolution. *Chemical Geology* **145**, 447-460
- Santos, J.F., Scharer, U., Gil Ibarguchi, J.I. & Girardeau, J. (2002). Genesis of Pyroxenite-rich Peridotite at Cabo Ortegal (NW Spain): Geochemical and Pb-Sr-Nd Isotope Data. *Journal of Petrology* **43**, 17-43
- Savelieva, G., Sobolev, A., Batanova, V., Suslov, P. & Brüggmann, G. (2008). Structure of melt flow channels in the mantle. *Geotectonics* **42**, 430-447
- Schiano, P. (2003). Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. *Earth-Science Reviews* **63**, 121-144
- Schiano, P. (2008). Communication personnelle.
- Schiano, P. & Bourdon, B. (1999). On the preservation of mantle information in ultramafic nodules: glass inclusions within minerals versus interstitial glasses. *Earth and Planetary Science Letters* **169**, 173-188
- Schiano, P., Bourdon, B., Clocchiatti, R., Massare, D., Varela, M.E. & Bottinga, Y. (1998). Low-degree partial melting trends recorded in upper mantle minerals. *Earth and Planetary Science Letters* **160**, 537-550
- Schiano, P. & Clocchiatti, R. (1994). Worldwide occurrence of silica-rich melts in sub-continental and sub-oceanic mantle minerals. *Nature* **368**, 621-624
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Boivin, P. & Medard, E. (2004). The nature of melt inclusions inside minerals in an ultramafic cumulate from Adak volcanic center, Aleutian arc: implications for the origin of high-Al basalts. *Chemical Geology* **203**, 169-179
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Bourdon, B., Burton, K.W. & Thellier, B. (2000). The composition of melt inclusions in minerals at the garnet-spinel transition zone. *Earth and Planetary Science Letters* **174**, 375-383
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Ottolini, L. & Busi, T. (2001). Transition of Mount Etna lavas from a mantle-plume to an island-arc magmatic source. *Nature* **412**, 900-904
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Shimizu, N., Maury, R.C., Jochum, K.P. & Hofman, A.W. (1995). Hydrous, silica-rich melts in the sub-arc mantle and their relationships with erupted arc lavas. *Nature* **377**, 595-600
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Shimizu, N., Weis, D. & Mattielli, N. (1994). Cogenetic silica-rich and carbonate-rich melts trapped in mantle minerals in Kerguelen ultramafic

- xenoliths: Implications for metasomatism in the oceanic upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **123**, 167-178
- Schiano, P., Provost, A., Clochiatti, R. & Faure, F. (2006). Transcrystalline Melt Migration and Earth's Mantle. *Science* **314**, 970-974
- Schilling, J.G., Bergeron, M.B. & Evans, R. (1980). Halogens in the mantle beneath the North Atlantic. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **A297**, 147-178
- Schmidt A. (2001). Temporal and spatial evolution of the Izu Island arc, Japan, in terms of Sr-Nd-Pb isotope geochemistry, PhD, Geomar Research Center for Marine Geosciences
- Schmidt, M.W. & Poli, S. (2003). Generation of mobile components during subduction of oceanic crust, in *Treatise on Geochemistry*, vol. **2**, edited by R.W. Carlson, pp. 567-588, Elsevier, Amsterdam
- Schopf, J.W. & Kudryavtsev, A. (2009). Confocal laser microscopy and Raman imagery of ancient microscopic fossils. *Precambrian Research* **173**, 39-49
- Seal, R.R. (2006). Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **61**, 633-677
- Sen, C. & Dunn, T. (1994). Experimental modal metasomatism of a spinel lherzolite and the production of amphibole-bearing peridotite. *Contributions to mineralogy and petrology* **119**, 422-432
- Sharp, Z.D. & Barnes, J.D. (2004). Water-soluble chlorides in massive seafloor serpentinites: a source of chloride in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters* **226**, 243-245
- Shaw, A.M., Hauri, E.H., Fischer, T.P., Hilton, D.R. & Kelley, K.A. (2008). Hydrogen isotopes in Mariana arc melt inclusions: Implications for subduction dehydration and the deep-Earth water cycle. *Earth and Planetary Science Letters* **275**, 138-145
- Shimizu, K., Komiya, T., Hirose, K., Shimizu, N. & Maruyama, S. (2001). Cr-spinel: an excellent micro-container for retaining primitive melts-implications for a hydrous plume origin for komatiites. *Earth and Planetary Science Letters* **189**, 177-188
- Shimizu, N., Mandeville, C., Jackson, M., Yamamoto, J. & Kurz, M. (2010). Sulfur isotopic variations in mantle-derived magmas: Initial observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **78**, A 953
- Shimizu, K., Shimizu, N., Komiya, K., Suzuki, K., Maruyama, S. & Tatsumi, Y. (2009). CO₂-rich komatiitic melt inclusions in Cr-spinels within beach sand from Gorgona Island, Colombia. *Earth and Planetary Science Letters* **299**, 33-43
- Smith, P.M. & Asimow, P.D. (2005). Adiapath_1ph: A new public front-end to the MELTS,

- pMELTS, and pHMELTS models. *Geochemistry, Geophysics, and Geosystems* **6**, Q02004
- Smith, D. & Riter, J.C.A. (1997). Genesis and evolution of low-Al orthopyroxene in spinel peridotite xenoliths, Grand Canyon field, Arizona, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **127**, 391-404
- Sobolev, A.V. & Chaussidon, M. (1996). H₂O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: Implications for H₂O storage and recycling in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **137**, 45-55
- Sobolev, A.V. & Danyushevsky, L.V. (1994). Petrology and geochemistry of boninites from the north termination of the Tonga trench: constraints on the generation conditions of primary high-Ca boninite magmas. *Journal of Petrology* **35**, 1183-1211
- Sobolev, A.V., Migdisov, A.A. & Portnyagin, M.V. (1996). Incompatible element partitioning between clinopyroxene and basalt liquid revealed by the study of melt inclusions in minerals from Troodos lavas, Cyprus. *Petrologiya* **4**, 326-336
- Sobolev, A.V. *et al.* (2007). The amount of recycled crust in mantle-derived melts. *Science* **316**, 412-417
- Song, L., Hennink, E.J., Ted Young, I. & Tanke, H.J. (1995). Photobleaching kinetics of fluorescein in quantitative fluorescence microscopy. *Biophysical Journal* **68**, 2588-2600
- Soustelle, V. & Tommasi, A. (2010). Seismic properties of the supra-subduction mantle: Constraints from peridotite xenoliths from the Avacha volcano, southern Kamchatka. *Geophysical Research Letters* **37**, L13307
- Soustelle, V., Tommasi, A., Demouchy, S. & Ionov, D.A. (2010). Deformation and fluid-rock interactions in supra-subduction mantle: Microstructures and water contents in peridotite xenoliths from the Avacha volcano, Kamchatka, *Journal of Petrology* **51**, 363-394
- Spandler, C. & O'Neill, H.St.C. (2010). Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in San Carlos olivine at 1300°C with some geochemical implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **159**, 791-818
- Spielgman, M. & McKenzie, D. (1987). Simple 2D models for melt extraction at mid-ocean ridges and island arcs. *Earth and Planetary Science Letters* **83**, 137-152
- Stalder, R. (2002). Synthesis of enstatite single crystals at high pressure. *European Journal of Mineralogy* **14**, 637-640

- Stalder, R. & Ulmer, P. (2001). Phase relations of a serpentine composition between 5 and 14 GPa; significance of clinohumite and phase E as water carriers into the transition zone. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **140**, 670-679
- Stern, R.J. (2002). Subduction zones. *Reviews of Geophysics* **40**, doi:10.1029/2001RG000108
- Stoller, P., Krüger, Y., RičKa, J. & Frenz, M. (2007). Femtosecond lasers in fluid inclusion analysis: three-dimensional imaging and determination of inclusion volume in quartz using second harmonic generation microscopy. *Earth and Planetary Science Letters* **253**, 359-368
- Stolper, E. & Newman, S. (1994). The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas. *Earth and Planetary Science Letters* **121**, 293-325
- Stosch, H.-G., Lugmair, G.W. & Kovalenko, V.I. (1986). Spinel peridotite from the Tariat Depression, Mongolia: I. Geochemistry and Nd and Sr isotopic composition and their implications for the evolution of the subcontinental lithosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 2601-2614
- Straub, S.M. & Layne, G.D. (2003). The systematics of chlorine, fluorine, and water in Izu arc front volcanic rocks: Implications for volatile recycling in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4179-4203
- 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
- Sun, S.-s. & McDonough, W.F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes, in *Magmatism in the Ocean Basins*, vol. **42**, edited by A.D. Saunders & M.J. Norry, pp. 313-345, Geological Society
- Sutton, S.R., Bertsch, P.M., Newville, M., Rivers, M., Lanzirrotti, A. & Eng, P. (2002). Microfluorescence and Microtomography Analyses of Heterogeneous Earth and Environmental Materials. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **49**, 429-483
- Takahashi, E. (1980). Thermal history of lherzolite xenoliths—I. Petrology of lherzolite xenoliths from the Ichinomegata crater, Oga Peninsula, northeast Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1643-1658
- Takahashi, E. (1986). Genesis of calc-alkali andesite magma in a hydrous mantle-crust boundary: Petrology of lherzolite xenoliths from the Ichinomegata Crater, Oga Peninsula, northeast Japan, part II. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **29**, 355-395
- Takazawa, E., Frey, F.A., Shimizu, N. & Obata, M. (2000). Whole rock compositional

- variations in an upper mantle peridotite (Horoman, Hokkaido, Japan): Are they consistent with a partial melting process. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 2601-2614
- Tamura, A. & Arai, S. (2006). Harzburgite-dunite-orthopyroxenite suite as a record of supra-subduction zone setting for the Oman ophiolite mantle. *Lithos* **90**, 43-56
- Tamura, Y., Tatsumi, Y., Zhao, D., Kido, Y. & Shukuno, H. (2002). Hot fingers in the mantle wedge: new insights into magma genesis in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters* **197**, 105-116
- Tatsumi, Y. (1989). Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones. *Journal of Geophysical Research* **94**, 4697-4707
- Tatsumi, Y., Furukawa, Y., Kogiso, T., Yamanaka, Y., Yokoyama, T. & Fedetov, S.A. (1994). A third volcanic chain in Kamchatka: thermal anomaly at transform/convergence plate boundary. *Geophysical Research Letters* **21**, 537-540
- Tatsumi, Y., Hamilton, D.L. & Nesbitt, R.W. (1986). Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: evidence from high-pressure experiments and natural rocks. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **29**, 293-309
- Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., Vidal, P., Harmon, R.S., Auvray, B. & Croudace, I.W. (1994). Mineralogy, chemistry and genesis of the boninite series volcanics, Chichijima, Bonin islands, Japan. *Journal of Petrology* **35**, 577-617
- Thompson, A.B., Aerts, M. & Hack, A.C. (2007). Liquid immiscibility in silicate melts and related systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **65**, 99-127
- Tiepolo, M., Oberti, R., Zanetti, A., Vannucci, R. & Foley, S.F. (2007). Trace-element partitioning between amphibole and silicate melt. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **67**, 417-452
- Tollstrup, D.L. & Gill, J.B. (2005). Hafnium systematics of the Mariana arc: evidence for sediment melt and residual phases. *Geology* **33**, 737-740
- Tribuzio, R., Tiepolo, M. & Fiameni, S. (2008). A mafic-ultramafic cumulate sequence derived from boninite-type melts (Niagara Icefalls, northern Victoria Land, Antarctica). *Contributions to Mineralogy and Petrology* **155**, 619-633
- Turner, S., McDermott, F., Hawkesworth, C. & Kepezhinskas, P. (1998). A U-series study of lavas from Kamchatka and the Aleutians: constraints on source composition and melting processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **133**, 217-234

- Umino, S. & Kushiro, I. (1989). Experimental studies on boninite petrogenesis, in *Boninites and Related Rocks*, edited by A.J. Crawford, pp 89-111, Unwin Hyman, London
- Van Den Bleeken, G. Müntener, O. & Ulmer, P. (2010). Reaction processes between tholeiitic melt and residual peridotite in the uppermost mantle: an experimental study at 0.8 GPa. *Journal of Petrology* **151**, 153-183
- Van Der Laan, S.R., Flower, M.J.F. & Koster Van Groos, A.F. (1989). Experimental evidence for the origin of boninites: near liquidus phase relations to 7.5 kbar, in *Boninites and Related Rocks*, edited by A.J. Crawford, pp. 112-147, Unwin Hyman, London
- van Keken, P.E. (2003). The structure and dynamics of the mantle wedge. *Earth and Planetary Science Letters* **215**, 323-338
- Varfalvy, V., Hebert, R. & Bedard, J.H. (1996). Interactions between melt and upper-mantle peridotites in the North Arm Mountain massif, Bay of Islands ophiolite, Newfoundland, Canada: Implications for the genesis of boninitic and related magmas. *Chemical Geology* **129**, 71-90
- Varfalvy, V., Hebert, R., Bedard, J.H. & Lafleche, M.R. (1997). Petrology and geochemistry of pyroxenite dykes in upper mantle peridotites of the North Arm Mountain massif, Bay of Islands ophiolite, Newfoundland: Implications for the genesis of boninitic and related magmas. *Canadian Mineralogist* **35**, 543-570
- Vasseur, G., Vernières, J. & Bodinier, J.-L. (1991). Modeling of trace element transfer between mantle melt and heterogranular peridotite matrix. *Orogenic Lherzolites and Mantle Processes, Journal of Petrology Special Volume*, 41-54
- Vervoort, J.D., Patchett, P.J., Blichert-Toft, J. & Albarède, F. (1999). Relationships between Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systems in the global sedimentary system. *Earth and Planetary Science Letters* **168**, 79-99
- Vidal, P., Dupuy, C., Maury, R. & Richard, M. (1989). Mantle metasomatism above subduction zones: Trace-element and radiogenic isotope characteristics of peridotite xenoliths from Batan Island (Philippines). *Geology* **17**, 1115-1118
- Walker, D.A. & Cameron, W.E. (1983). Boninite primary magmas: Evidence from the Cape Vogel peninsula, PNG. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **83**, 150-158
- Wallace, P.J. (2005). Volatiles in subduction zone magmas: concentration and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **140**, 217-240
- Waltham, T. (2001). A guide to the volcanoes of southern Kamchatka, Russia. *Proceedings of the Geologists' Association* **112**, 67-78

- Wang, J., Hattori, K. & Stern, C. (2008). Metasomatic origin of garnet orthopyroxenites in the subcontinental lithospheric mantle underlying Pali Aike volcanic field, southern South America. *Mineralogy and Petrology* **94**, 243-258
- Wasson, J.T. (1985). Their record of early solar-system history, in *Meteorites*, edited by W.H. Freeman *et al.*, pp. 267, New York
- Waychunas, G.A. (2002). Apatite luminescence. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **48**, 701-742
- Webb, S.A.C. & Wood, B.J. (1986). Spinel-pyroxene-garnet relationships and their dependence on Cr/Al ratio. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **92**, 471-480
- Webster, J., 1992. Personal communication
- Webster, J.D. (1997). Chloride solubility in felsic melts and the role of chloride in magmatic degassing. *Journal of Petrology* **38**, 1793-1807
- Webster, J.D., Kinzler, R.J. & Mathez, E.A. (1999). Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 729-738
- Wells, P.R.A. (1977). Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **62**, 129-139
- Weyer, S. & Ionov, D.A. (2007). Partial melting and melt percolation in the mantle: The message from Fe isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* **259**, 119-133
- White, W.M. Radiogenic isotope geochemistry, in: *Geochemistry*, Chapter **8**, pp. 313-358, on-line textbook
- Wiechert, U., Ionov, D.A. & Wedepohl, K.H. (1997). Spinel peridotite xenoliths from the Atsagin-Dush volcano, Dariganga lava plateau, Mongolia: A record of partial melting and cryptic metasomatism in the upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **126**, 345-364
- 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
- Wilke M., Klimm, K. & Kohn, S.C. (2011). Spectroscopic studies on sulphur speciation in synthetic and natural glasses. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **73**, 41-78
- Wilshire, H.G. (1987). A model of mantle metasomatism, *Geological Society of America Special Paper* **215**, 47-60
- Wilshire, H.G., Pike, J.E.N., Meyer, C.E. & Schwarzmann, E.C. (1980). Amphibole-rich veins in lherzolite xenoliths Dish Hill and Deadman Lake, California. *American Journal*

- of Science* **A280**, 576-593
- Wincott, P.L. & Vaughan, D.J. (2006). Spectroscopic studies of sulfides. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **61**, 181-229
- Wirth, R. (2009). Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chemical Geology* **261**, 217-229
- Witt-Eickschen, G. & O'Neill, H.St.C. (2005). The effect of temperature on the equilibrium distribution of trace elements between clinopyroxene, orthopyroxene, olivine and spinel in upper mantle peridotite. *Chemical Geology* **221**, 65-101
- Wood, B.J. (1990). An experimental test of the spinel oxygen barometer. *Journal of Geophysical Research* **95**, 15845-15851
- Wood, B.J. (1991). Oxygen barometry of spinel peridotites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **25**, 417-431
- Wood, B.J. & Blundy, J.D. (2002). The effect of H₂O on crystal-melt partitioning of trace elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3647-3656
- Wood, B.J. & Virgo, D. (1989). Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of lherzolite spinels by ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 1277-1291
- Wyllie, P.J. (1979). Magmas and volatile components. *American Mineralogist* **654**, 469-500
- Yaxley, G.M. & Kamenetsky, V. (1999). In situ origin for glass in mantle xenoliths from southeastern Australia: insights from trace element compositions of glasses and metasomatic phases. *Earth and Planetary Science Letters* **172**, 97-109
- Yaxley, G.M. & Sobolev, A.V. (2007). High-pressure partial melting of gabbro and its role in the Hawaiian magma source. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **154**, 371-384
- Yogodzinski, G.M. & Kelemen, P.B. (2007). Trace elements in clinopyroxenes from Aleutian xenoliths: Implications for primitive subduction magmatism in an island arc. *Earth and Planetary Science Letters* **256**, 617-632
- Yogodzinski, G.M., Lees, J.M., Churikova, T.G., Dorendorf, F., Woerner, G. & Volynets, O.N., (2001). Geochemical evidence for the melting of subducting oceanic lithosphere at plate edges. *Nature* **409**, 500-504
- Zindler, A. & Hart, S. (1986). Chemical geodynamics. *Annual Reviews in Earth and Planetary Science Letters* **14**, 493-571