



ÉCOLE DOCTORALE

SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'ENVIRONNEMENT ET PHYSIQUE DE L'UNIVERS, PARIS

ed560.stepup@u-paris.fr

Titre du sujet : Origines et compositions isotopiques du soufre des magmas d'arc et leur relation avec leur degré rédox

Directeur (trice) : Pierre Cartigny (DR-CNRS) cartigny@ipgp.fr

Co-directrice : Estelle Rose-Koga (DR-CNRS) estelle.rose-koga@cnrs-orleans.fr

Equipe d'accueil : **IPGP- Equipe de géochimie des isotopes stables – UMR7154**

Financement : **Contrat doctoral avec ou sans mission d'enseignement**

Développement du sujet : (Maximum 2 pages)

Résumé : Cette thèse vise à documenter et comprendre l'origine de la variabilité isotopique du soufre en relation avec la fugacité d'oxygène des échantillons naturels, en incluant basaltes de rides (MORB), basaltes d'îles océaniques (OIB), et surtout des échantillons liés aux contextes de subduction (back-arc et arc) en relation avec la composition chimique, le dégazage, la différenciation et les contextes géodynamiques. Les séries d'échantillons seront choisies pour tester le rôle du taux de trempage, de la composition chimique et du dégazage pour mieux contraindre les conditions initiales de formation des magmas d'arc.

Justification : L'état redox des magmas (formellement leur fugacité en oxygène - fO_2) joue un rôle fondamental sur le comportement chimique de nombreux éléments. Par exemple, les magmas d'arc, qui représentent les principaux agents de formation de la croûte continentale sont nettement plus oxydés (typiquement à FMQ ~ 0 à $+1,5$) que les magmas tholéitiques communs formés au niveau des dorsales médio-océaniques, proches de FMQ, c'est-à-dire le tampon de fugacité d'oxygène Fayalite-Magnétite-Quartz (Figure 1). En conséquence, les magmas d'arc peuvent dissoudre plus de soufre (en théorie jusqu'à 15,000 ppmS) que les basaltes de ride, leurs quantités modérées de soufre (~ 1000 ppm), reflétant le tamponnage par saturation de soufre dans un état réduit.

Malgré leur importance fondamentale et économique, la fugacité en oxygène des magmas d'arc primitifs reste difficile à cerner car plusieurs facteurs interdépendants interviennent, notamment le lien entre évolution de l'état redox et le dégazage du soufre qui modifient les caractéristiques initiales qu'on cherche à déterminer. Cette question n'est pas nouvelle et a fait l'objet de nombreux articles dans la littérature récente. Ce sujet de thèse qui associe géochimie isotopique du S (du sulfate et du soufre co-existants) dans des échantillons naturels en relation avec leur spéciation du S (mesure XANES sur synchrotron), apportera de nouvelles réponses à ces questions fondamentales.

Les magmas d'arc et d'arrière-arc sont plus oxydés et pourraient théoriquement contenir jusqu'à 15000 ppmS. Une telle concentration est beaucoup trop importante pour être dérivée uniquement du manteau appauvri (170-270 ppm S), et le consensus général est donc qu'une partie du soufre dérivé de la plaque subductée contribue au bilan de soufre de l'arc. Ceci inclut les compositions isotopiques du S, les magmas d'arc étant enrichis en ^{34}S par rapport aux sources de basaltes de ride (typiquement $>3\%$ et $<-1\%$ vs CDT). L'hypothèse selon laquelle les basaltes d'arc primitifs sont oxydés (au moment

de leur formation, avant la différenciation et avant le dégazage partiel en profondeur) repose toutefois fortement sur deux hypothèses importantes.

La première concerne le dégazage du soufre. Comme l'oxydation de S^{2-} en S^{6+} nécessite 8 électrons alors que l'oxydation du fer n'en nécessite qu'un, étant donné les quantités plutôt restreintes de Fe^{3+} (par exemple 0.15 du fer total de 8wt%), le dégazage du soufre d'un magma à haute teneur en S changerait l'état redox du magma en le réduisant ou en l'oxydant en fonction de la spéciation initiale du S et des rapports H_2S/SO_2 , deux variables qui restent difficiles à contraindre parce que les rapports H_2S/SO_2 dépendent de la pression de dégazage. Le dégazage entraînerait une évolution distincte du $^{34}S/^{32}S$ en fonction de la fugacité de l'oxygène, c'est-à-dire qu'il refléterait les facteurs de fractionnement distincts entre H_2S ou SO_2 du magma. Le nombre de données reste cependant très limité et ce travail abordera cette question à travers l'analyse de verres et d'inclusions vitreuses.

La seconde est liée à nos résultats les plus récents associant la géochimie des isotopes S du sulfure et du sulfate dissous coexistants dans les verres. Nos résultats montrent que le sulfure et le sulfate ont des compositions isotopiques qui ne correspondent pas à l'équilibre isotopique attendu, avec des valeurs $\Delta^{34}S_{\text{sulfure-sulfate}}$ allant jusqu'à 30‰ alors que l'équilibre est généralement considéré comme étant d'environ 4‰ à 1000°C (ou 3‰ à 1200°C). Si ces valeurs représentent vraiment un déséquilibre isotopique, il doit s'agir d'un processus tardif qui reste obscur ; à ce stade, nous pensons qu'il pourrait être induit par la vitesse de refroidissement et la température de transition vitreuse et le dégazage S tardif plutôt que par un contrôle fort de la composition chimique/structure de la fonte sur le fractionnement isotopique du sulfate-sulfure à l'équilibre. Comme le déséquilibre isotopique S est un processus tardif, il est également possible (mais pas encore vérifié) que l'état redox soit modifié au cours de la dernière étape de l'histoire du magma, ce qui remet en question la signification des déterminations de la fugacité de l'oxygène, en particulier dans les magmas à forte teneur en silice (c'est-à-dire là où les $\Delta^{34}S_{\text{sulfure-sulfate}}$ sont les plus importants).

Ce travail de thèse apportera un éclairage nouveau sur ces questions centrales.