AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

CRPG
centre de recherches pétrographiques et géochimiques

THESE

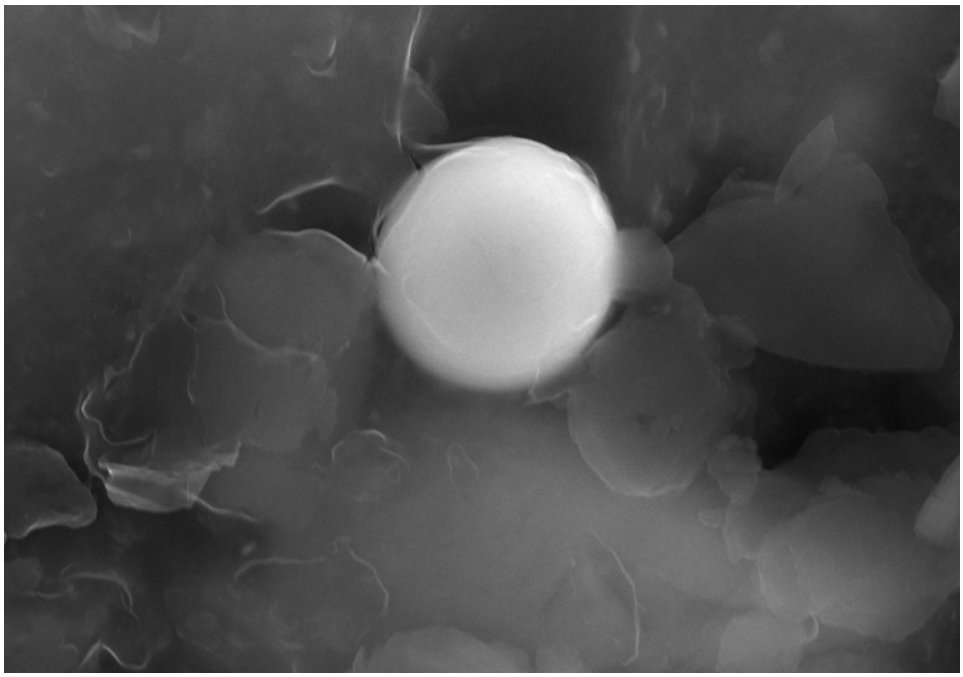
Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Sciences de la Terre et de l'Univers

par **Céline Martin**

Mobilisation des REE et de l'Hf par les fluides lors du métamorphisme HP-BT. Influence sur les datations Sm-Nd et Lu-Hf



Soutenue prévue le 6 mai 2009

Rapporteurs	**Catherine Chauvel**	Directrice de Recherches, UJF, Grenoble
	Wilhelm Heinrich	Professeur, GFZ, Postdam
Examinateurs	**Pierre Barbey**	Professeur, CRPG-CNRS, Nancy
	Loïc Labrousse	Maître de Conférences, UPMC, Paris 6
	Olivier Vidal	Directeur de Recherches, UJF, Grenoble
Directeur de thèse	**Etienne Deloule**	Directeur de Recherches, CRPG-CNRS, Nancy
Co-directrices de thèse	**Stéphanie Duchêne**	Maître de Conférences, CRPG/UHP, Nancy
/Invitées	**Béatrice Luais**	Chargé de Recherches, CRPG-CNRS, Nancy

RP2E

Nancy-Université

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Catherine Chauvel et Wilhelm Heinrich pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi que Pierre Barbey, Loïc Labrousse et Olivier Vidal pour avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail.

Je tiens ensuite à remercier mes directeurs de thèse : Etienne Deloule et Stéphanie Duchêne. Stéphanie s'est beaucoup impliquée dans ce travail tout en me laissant une grande liberté en ce qui concerne l'orientation donnée à mes recherches. En outre, elle a accepté mon caractère "bien trempé" avec beaucoup de calme et n'a jamais cherché à imposer son point de vue lors des nombreuses discussions que nous avons eues. Pour tout cela, Stéphanie, je te remercie du fond du cœur ! Merci à Etienne pour avoir poussé mon raisonnement scientifique dans ses derniers retranchements. Mes idées ne seraient pas aussi claires sans cela !

Merci à tous ceux qui m'ont accueilli pendant ces 4 ans au CRPG, et tout d'abord Bernard Marty et Christian France-Lanord, directeurs du CRPG. Un immense merci à tous les membres de l'équipe pétro, pour leur soutien de tous les jours et pour avoir financé ma mission en Norvège en 2006. Je tiens à remercier tout le personnel de l'équipe "TIMS-Isoprobe", en particulier Nathalie Vigier, Céline Fournier, Catherine Zimmerman et Christiane Parmentier, Emile et Christophe. Les équipes du SARM ont également beaucoup œuvré pour cette thèse. Merci à Luc Marin, Delphine Yeghicheyan et Jérôme Marin. Merci également aux habitants du sous-sol pour leur aide en pétrologie expérimentale : François Faure, Laurent Tissandier et Romain Mathieu. Les analyses pétrologiques ont mis à contribution les différents appareils du Service Commum de l'UHP, je voudrais donc remercier Johann Ravaux, Alain Kohler, Sandrine Mathieu et Jaafar Ghambaja. Merci aussi à ma paire de co-turne : Clément et Julien.

Pendant ces presque 4 années de thèse, je suis partie plus d'une fois sac au dos vers diverses destinations. Je tenais à remercier tout particulièrement Sandra Birtel, Bernhard Stöckert et Klaus Röller de l'Université de Bochum pour m'avoir emmenée avec eux lors de leur travail de terrain en Norvège au mois d'août 2006, ainsi que les étudiants de la faculté de Bochum et Katharina Telenga, qui faisaient aussi partie du voyage. Merci aussi à Philippe Goncalves, qui m'a initiée aux joies de la modélisation thermodynamique et à lui et son épouse Béatrice qui m'ont cordialement hébergée lors de mon séjour à Besançon au printemps 2008. La quasi-totalité du travail expérimental de cette thèse a été réalisé à l'ENS

Paris. Je voudrais donc dire un immense merci à Fabrice Brunet, avec qui ces manips' ont été mises au point et qui grâce à son optimisme, m'a toujours fait voir le côté positif de ces expériences ; à Nathaniel Findling pour les diffractions aux rayons X mais surtout pour sa bonne humeur inaltérable. J'ai eu l'opportunité – sur l'invitation de Fabrice - de passer cinq semaines dans ce laboratoire à l'automne 2008 pour rédiger un article, et j'ai reçu un accueil très chaleureux. Merci à Abdeltif, Corentin, François, Jérôme, Julia, Julien, Nadaya, Nathaniel, Nicolas, Pauline, Ramzy et Sylvain pour m'avoir intégrée à la vie du labo… et du Requin ! Ces séjours à Paris n'auraient pas été possibles si je n'avais pas eu de nombreux logeurs. Merci donc à Elodie, Yves et Guillaume, Sophie et Gabriel, Benjamin, Corentin, Jérémie, Julien, Manuel et Thomas pour m'avoir permis de squatter sans vergogne leurs appartements. Une partie des analyses de ces expériences se sont déroulées à Toulouse, je voudrais donc remercier Rémi Freydier et Frédéric Candaudap. Enfin, merci à Caty et Aurélie, secrétaires au CRPG, qui ont facilité le bon déroulement de ces voyages.

Merci aussi, pêle-mêle, à tous ceux qui par leur petit coup de pouce ou leur grand coup de main, ont contribué à la réussite de ce travail : François Faure, Janne Blichert-Toft, Françoise Chalot-Prat, Michel Fialin, Emilie Pourtier, Bernard Bingen et tout le personnel du Service Général, ainsi que Jacques Degeorge pour l'impression de cette thèse.

Elodie, Lise, Sophie, Christophe, Erwan, Fabien, Jacques et Valier, vous avez été présents à mes côtés tout au long de cette thèse, dans les bons comme les moins bons moments. Merci du fond du cœur pour votre présence, votre soutien, vos encouragements, vos conseils, vos rires, votre confiance…

Enfin, je voudrais dire un immense merci à ma mère qui a été tellement présente tout au long de ces quatre années. Je voudrais surtout la remercier pour m'avoir toujours soutenue et encouragée à poursuivre ma passion de la géologie. Merci, maman !

Je souhaite dédier ce mémoire à ma grand-mère qui n'est malheureusement plus là pour voir l'aboutissement de ce travail.

Le désert est souvent employé. Arthur Eddington a donné le moyen de récupérer tous les lions qu'il contient ; il suffit de tamiser le sable et les lions restent sur la toile. Ceci comporte une phase – la plus intéressante – la phase d'agitation. A la fin, on a bien tous les lions sur la toile du tamis. Mais Eddington a oublié qu'il reste les cailloux. Je crois que je parlerai des cailloux, de temps en temps.

Boris Vian

L'automne à Pékin (1956)

Sommaire

Introduction générale 1

1) Comportement des REE et des HFSE lors des processus géologiques 1

1-a) Distribution des éléments 1

1-b) Systèmes isotopiques Lu-Hf et Sm-Nd 3

2) Systématiques Sm-Nd et Lu-Hf 3

2-a) Différenciation du manteau 3

2-b) Basaltes d'arc (IAV) : les basaltes des zones de subduction 5

2-c) En domaine métamorphique 6

3) Rôle des fluides lors du métamorphisme 8

3-a) L'importance des fluides dans le métamorphisme 8

3-b) Déshydratation du slab et nature des fluides 9

3-c) La mobilisation des REE et des HFSE par des fluides au cours du métamorphisme 10

4) Problématique et plan de l'étude 12

Chapitre I : Histoire géologique de la Norvège 17

I-1) Reconstruction paléogéographique entre 1,8 et 0,9 Ga 18

I-2) La chaîne calédonienne 19

I-3) L'Arc de Bergen (Fig I-10) 25

I-4) La Région des Gneiss de l'Ouest ou *Western Gneiss Region* (Fig. I-10) 27

I-5) Le Dalsfjord et Vårdalsneset. 30

Chapitre II : Etude pétrographique et modélisation thermodynamique des roches de Vårdalsneset 39

II-1) Description des échantillons 39

II-1-a) Technique analytique 39

II-1-b) Eclogites anhydres 40

II-1-c) Eclogites hydratées 47

II-1-d) Amphibolites 53

II-1-e) Gneiss encaissant 58

II-2) Reconstruction du chemin P - T des roches basiques de Vårdalsneset. 60

II-2-a) Calculs de thermo-barométrie : méthode 60

II-2-b) Calculs de thermo-barométrie : résultats 62

II-2-c) Le logiciel Perple_X : principe 63
II-2-d) Stratégie pour la construction des pseudosections 67
II-2-e) Paragenèse "bordure des grenats" 69
II-2-f) Paragenèse "cœurs des grenats" 73
II-2-g) Paragenèse amphibolitique 74
II-3) Conclusions 76
Chapitre III : Géochimie élémentaire et isotopique. Informations sur la mobilité des REE et de l'Hf à l'échelle de l'affleurement et à l'échelle de l'échantillon. Impact sur les datations Sm-Nd et Lu-Hf 83
III-1) Les roches totales 83
III-1-a) Techniques mises en oeuvre 83
III-1-b) Protolithe(s) des métabasites 84
III-1-c) Protolithe du gneiss 92
III-1-d) Ages modèles : théorie 94
III-1-e) Ages modèles Nd et Hf des roches totales. 97
II-1-f) Modèle d'évolution du contexte géodynamique 107
III-2) Article soumis à Contributions to Mineralogy and Petrology. 109
III-2-a) Préface 109
III-2-b) Manuscrit 114
Chapitre IV : Détermination expérimentale des coefficients de partage entre un fluide aqueux à NaCl ou à CO_2 et les minéraux éclogitiques 163
IV-1 Techniques mises en oeuvre 164
IV-1-a) Préparation des échantillons 164
IV-1-b) Techniques analytiques 168
IV-2) Expériences sur roche totale 169
IV-2-a) Matériau de départ et conditions expérimentales 169
IV-2-b) Description des phases néoformées 170
IV-2-c) Eléments majeurs 171
IV-2-d) Les éléments traces dans les phases silicatées 180
IV-2-e) Les éléments traces dans le fluide aqueux 187
IV-2-f) Répartition des éléments traces entre les minéraux et les fluides 189
IV-2-g) Conclusions 191

IV-3) Expériences sur pyropes synthétiques – article soumis à American Mineralogist. 191
IV-3-a) Préface 191
IV-3-b) Manuscrit 193
Conclusion générale 227
Bibliographie 235

Liste des tables

Table I-1 :Récapitulatif des conditions P-T enregistrées par le faciès éclogitique dans le Sunnfjord..... 32
Table II-1 : Composition en éléments majeurs des minéraux de l'éclogite NOG 12.. 41
Table II-2 : Composition en éléments majeurs des minéraux de l'amphibolite NOG 13..... 56
Table II-3 : Modèles de solutions solides et liste des pôles purs utilisés pour les modélisations Perple_X. 69
Table II-4 : Compositions chimiques utilisées pour les différentes modélisations (en wt %)..... 70
Table III-1 : Composition des roches totales en éléments majeurs..... 85
Table III-2 : Composition des roches totales en éléments traces (ppm).. 87
Table III-3 : Valeurs des rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ et $^{176}Lu/^{177}Hf$ actuels et facteurs k utilisés pour le calcul des âges modèles..... 96
Table III-4 : Données isotopiques et âges modèles obtenus sur les roches totales de Vårdalsneset avec le système Sm-Nd. 99
Table III-5 : Données isotopiques et âges modèles obtenus sur les roches totales de Vårdalsneset avec le système Lu-Hf..... 102
Table III-6 : Récapitulatif des données obtenues par les différentes méthodes de séparation mécanique..... 112
Table IV-1 : Liste des expériences réalisées et conditions expérimentales correspondantes 164
Table IV-2 : Composition initiale de la roche utilisée pour les expériences. Les éléments majeurs sont en wt. %, les éléments traces sont en ppm..... 169
Table IV-3 : Conditions expérimentales pour les expériences réalisées sur roche totale. 170
Table IV-4 : Composition chimique (ox. %) des minéraux cristallisés dans les capsules expérimentales. 172
Table IV-5 : Estimation par bilan de masse (BM) des pourcentages massiques de chacune des phases néoformées dans les capsules expérimentales et comparaison aux modélisations thermodynamiques (Perple_X). 174

Table IV-6 : Roche totale recalculée dans chaque capsule et erreur par rapport à la roche totale initiale NOG 14 175
Table IV-7 : Teneur (ppm) en éléments traces des minéraux des capsules RT_CO2 et RT_NaCl. 182
Table IV-8 : Teneurs (ppm) en éléments traces mesurées dans les agrégats de diamants 188
Table IV-9 : Répartition des éléments traces (en %) entre les minéraux et les phases fluides (liquide silicaté + fluide aqueux) 190

Liste des figures

Fig. 1 : Spectres des HFSE et des REE de la croûte océanique (MORB, étoiles vertes) et de la croûte continentale (champ mauve) normalisés au manteau primitif. 2
Fig. 2 : Tableau isotopique a) du système Sm-Nd et b) du système Lu-Hf. 3
Fig. 3 : Diagramme εHf vs. εNd des différents réservoirs terrestres. 5
Fig. 4 : Diagramme multi-élémentaire des IAV et comparaison à celui des MORB. ... 6
Fig. 5 : Exemple de spectre de REE typique des grenats 7
Fig. 6 : Isochrone obtenue avec le système Lu-Hf sur des éclogites alpines 8
Fig. 7 : Exemple de découplage des systèmes Sm-Nd et Lu-Hf par un fluide aqueux lors du métamorphisme 10
Fig. 8 : Croquis montrant les deux types de veines existant dans une éclogite en cours de déshydratation..... 11
Fig. I-1 : Carte des provinces métamorphiques de Norvège et de Suède..... 17
Fig. I-2 : Evolution paléogéographique de Laurentia et Baltica entre 1,2 et 0,75 Ga 19
Fig. I-3 : Carte générale des provinces affectées par l'orogenèse calédonienne..... 20
Fig. I-4 : Carte tectonostratigraphique simplifiée des Calédonides de Norvège..... 22
Fig. I-5 : Phase Finnmarkienne (520 -500 Ma)..... 23
Fig. I-6 : Phase Trondheim (480 – 475 Ma). 23
Fig. I-7 : Phase Taconienne (470 – 450 Ma)..... 24
Fig. I-8 : Phase Scandienne (420 – 400 Ma)..... 24
Fig. I-9 : Chemin P-T-t du métamorphisme calédonien dans les provinces norvégiennes du Sognefjord (HP), du Nordfjord (UHP) et du Moldefjord (UHP) 25
Fig. I-10 : Région des Gneiss de l'Ouest (WGR)..... 26
Fig. I-11 : Développement du faciès éclogitique le long d'une fracture dans une granulite massive (Holsnøy, Arc de Bergen)..... 27
Fig. I-12 : Répartition des âges U-P obtenus sur les zircons de la WGR..... 29
Fig. I-13 : Carte géologique détaillée du Dalsfjord. 31
Fig. II-1 : Image d'un grenat zoné automorphe. 41
Fig. II-2 : Variabilité chimique des grenats de l'éclogite NOG 12. 42
Fig. II-3 : Variabilité chimique des grenats de l'éclogite NOG 14. 48
Fig. II-4 : Amphiboles de l'amphibolite NOG 13 (d'après Leake, 1978) 54

Fig. II-5 : Images BSE de l'amphibolite NOG 13 obtenues au MEB. 56
Fig. II-6 : Variabilité chimique des grenats de l'amphibolite NOG 13. 57
Fig. II-7 : Représentation graphique de la minimisation de l'énergie de Gibbs pour un système X composé de deux constituants présents en quantité égale (X1 = X2) dans le cas d'une solution solide idéale. 64
Fig. II-8 : Représentation graphique de la minimisation de l'énergie de Gibbs pour un système X composé de deux constituants dans le cas d'une solution solide réelle. 65
Fig. II-9 : a) Diagramme de phases dans les trois dimensions P, T, X d'un système chimique à 3 phases α, β, γ b) pseudosection P-T pour une composition chimique S 66
Fig. II-10 : a) méthode de construction d'une pseudosection par le logiciel Perple_X, b) pseudosection obtenue 66
Fig. II-11 : Diagramme P – X pour l'éclogite NOG 12. 71
Fig. II-12 : Diagramme P-T pour la paragenèse "bords des grenats" 72
Fig. II-13 : Evolution du rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} dans les omphacites de NOG 12. 73
Fig. II-14 : Diagramme P-T pour la paragenèse "cœurs des grenats" 74
Fig. II-15 : Diagramme P-T pour l'amphibolite 76
Fig. II-16 : Modèle synthétique expliquant les trois paragenèses métabasiques rencontrées à Vårdalsneset. 79
Fig. III-1 : Diagrammes pétrogénétiques des roches de Vårdalsneset. 86
Fig. III-2. Diagrammes multi-élémentaires et spectres de REE des roches de Vårdalsneset. 90
Fig. III-3 : Diagrammes multi-élémentaires (a) et spectres de REE (b) du gneiss NOG 617 93
Fig. III-4 : Etude des zircons du gneiss NOG 617. 94
Fig. III-5 : Modèle d'évolution de la composition du manteau appauvri et explication graphique des différences d'âge modèle significatives obtenues avec le système Lu-Hf selon les valeurs utilisées. 105
Fig. III-6 : Zircon de l'amphibolite NOG 13. 106
Fig. III-7 : Genèse des protolithes de Vårdalsneset sur la marge de Baltica entre 1,3 et 0,9 Ga 108
Fig. III-8 : Méthode d'abrasion par air pulsé en vue de la séparation mécanique des cœurs et des bords des grenats 111

Fig. III-9 : Les différentes étapes de l'abrasion par microfraise diamantée. 113
Fig. IV-1 : Schéma d'une charge expérimentale avant passage dans la presse hydraulique (vue en coupe) 165
Fig. IV-2 : Schéma représentant les différentes couches des cellules de sel vues en coupe et le piston-cylindre de la presse hydraulique (ENS Paris) 166
Fig. IV-3 : Dispositif expérimental destiné à inclure les capsule dans la résine époxy à chaud et sous vide 167
Fig. IV-4 : Différentes étapes du polissage d'une capsule expérimentale. 168
Fig. IV-5 : Images BSE des capsules expérimentales. 171
Fig.IV-6 : Diagramme P-T montrant les conditions présentes dans les expériences, et la position du solidus anhydre du basalte. 173
Fig. IV-7 : Comparaison des pyroxènes de NOG 14, de la capsule RT_CO_2 et de la capsule RT_NaCl. 176
Fig. IV-8 : Comparaison des amphiboles de NOG 14, de la capsule RT_CO_2 et de la capsule RT_NaCl. 177
Fig. IV-9 : Comparaison des mésostases de la capsule RT_CO_2 et de la capsule RT_NaCl. 178
Fig. IV-10 : a) comparaison des grenats de NOG 14, de la capsule RT_CO_2 et de la capsule RT_NaCl, b) comparaison des épidotes de la capsule RT_CO_2 et de la capsule RT_NaCl. 179
Fig. IV-11 : Image BSE de l'agrégat diamanté de la capsule RT_NaCl, montrant la présence des cristaux de NaCl (en blanc) dans le piège de diamant. 180
Fig. IV-12 : Exemple d'un cratère d'analyse dans un minéral de la capsule RT_CO_2 181
Fig. IV-13 : Comparaison des teneurs minimales, maximales et des moyennes dans les grenats des capsules RT_CO_2 et RT_NaCl 183
Fig. IV-14 : Comparaison des teneurs minimales, maximales et des moyennes dans les épidotes des capsules RT_CO_2 et RT_NaCl 184
Fig. IV-15 : Comparaison des teneurs minimales, maximales et des moyennes dans les omphacites des capsules RT_CO_2 et RT_NaCl 185
Fig. IV-16 : Comparaison des teneurs minimales, maximales et des moyennes dans les amphiboles des capsules RT_CO_2 et RT_NaCl 186
Fig. IV-17 : Comparaison des teneurs minimales, maximales et des moyennes dans les agrégats de diamants des capsules RT_CO_2 et RT_NaCl 188

Fig. IV-18 : Répartition des éléments traces entre minéraux et fluides 189
Fig. 1 : Chemin P-T-t synthétique des roches de l'affleurement de Vårdalsneset, basé sur le couple NOG 12 – NOG 13. 228
Fig. 2 : Comparaison des coefficients de partage fluide aqueux à NaCl / grenat pyrope et fluide aqueux à CO_2 / grenat pyrope (seulement les HREE)..... 230

Liste des planches

Planche I-1 : Corps métabasique de Vårdalsneset - comparaison avec les éclogites du Nordfjord 35
Planche II-1 : Pétrographie de l'éclogite NOG 12. 43
Planche II-2 : fractures bordées d'amphiboles et veine de calcite 45
Planche II-3 : Contact éclogite anhydre NOG 616 - veine de quartz..... 47
Planche II-4 : Pétrographie de l'éclogite NOG 14. 49
Planche II-5 : grenats et phengites secondaires dans NOG 614 51
Planche II-6 : NOG 614 et NOG 618..... 52
Planche II-7 : Pétrographie de l'amphibolite NOG 13 55
Planche II-8 : Texture de NOG 613..... 57
Planche II-9 : NOG 617 et NOG 618..... 59

Liste des abréviations

REE : Rare Earth Element (La => Lu)

HFSE : High Field Strengh Element (Zr, Hf, Nb, Ta)

LREE, MREE, HREE : Light REE (La => Nd), Medium REE (Sm => Tb), Heavy REE (Dy => Lu)

LILE : Large Ion Lithophile Element (K, Ba, Sr…)

BSE : Back Scattered Electron ou Electrons Rétrodiffusés

MEB : Microscope Electronique à Balayage

Alm : Almandin

Pyr : Pyrope

Sps : Spessartine

Grs : Grossulaire

grt : grenat

omph : omphacite

czoi : clinozoïsite

phen : phengite

amph : amphibole

cpx : clinopyroxene

sympl : symplectite

bt : biotite

qtz : quartz

rt : rutile

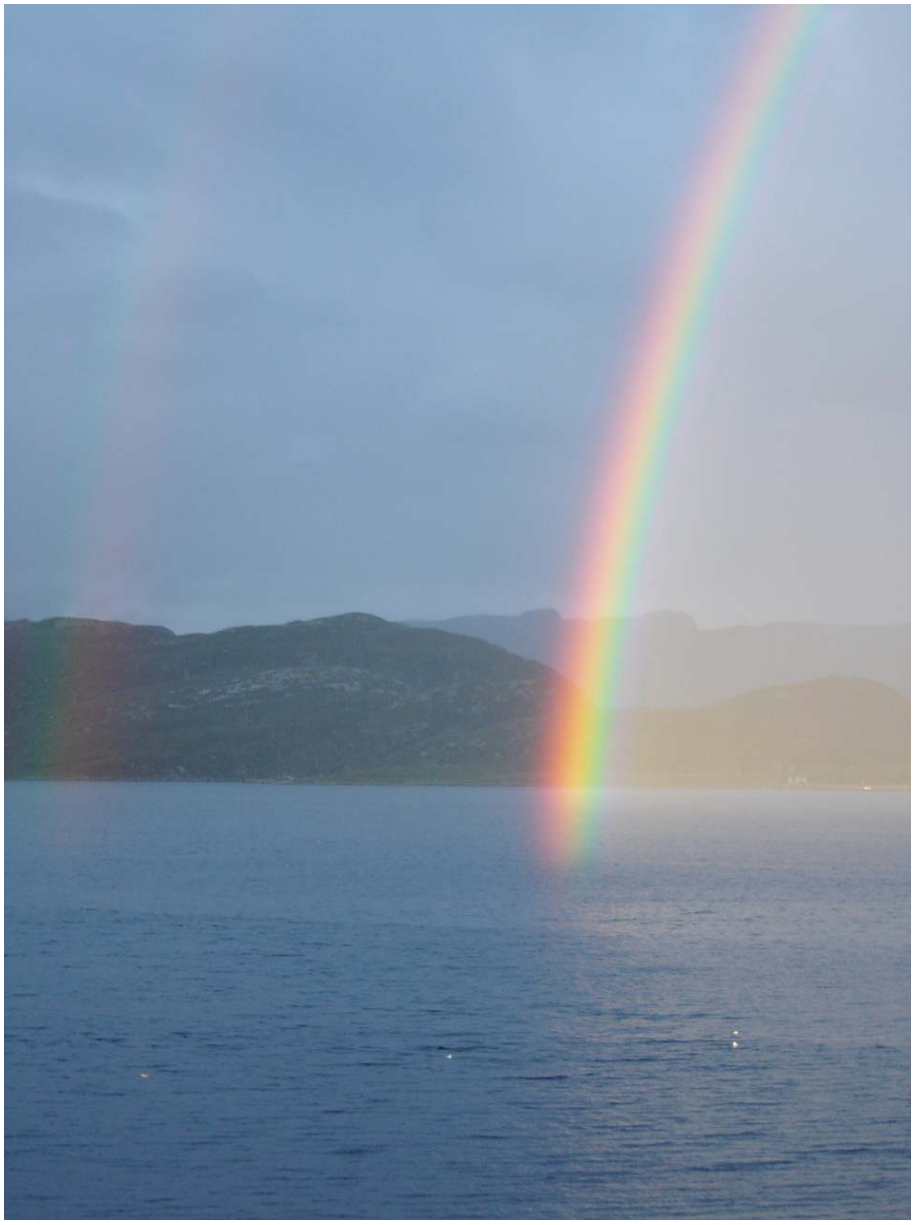
m.b. : mica blanc

plag : plagioclase

s.s. : sensu stricto

p. f. u. : per formulae unita

CL : cathodoluminescence



Arc-en-ciel sur le Nordfjord

Introduction générale

Les Terres Rares – Rare Earth Elements (REE) - et les éléments à faible rayon ionique et forte charge - High Field Strengh Elements (HFSE) - sont des éléments présents à l'état de traces dans les roches terrestres. Malgré leur faible abondance, exprimée le plus souvent en ppm (partie par million ou gramme par tonne), ces éléments se retrouvent dans une très grande majorité des minéraux ou roches terrestres, et leur distribution entre les différentes roches ou phases minérales sont régies par des lois thermodynamiques étudiés depuis près d'un siècle. De ce fait, ces éléments sont très fréquemment utilisés en tant que traceurs des sources et des processus magmatiques. En outre, le Sm et le Lu (REE) sont des éléments radioactifs à longue période qui se désintègrent en Nd et Hf (REE et HFSE), avec des demi-vies de respectivement 106 et 37 Ga. Parce que le grenat, minéral presque ubiquiste de processus métamorphique, fractionne fortement les REE, ces deux systèmes sont particulièrement utiles pour dater le métamorphisme de roches anciennes. Les datations obtenues ont une signification géologique uniquement si le système que représente la roche métamorphique est resté clos depuis sa formation. Or il est apparu au cours de la dernière décennie que la circulation de fluides aqueux (par opposition aux fluides silicatés qui résultent d'une fusion) pendant le cycle métamorphique, c'est-à-dire lors de la phase prograde (augmentation de température) et/ou lors de la phase rétrograde (diminution de température), pourrait entraîner une mobilité de tout ou partie de ces éléments, et ainsi entraîner des perturbations dans les signatures des sources ainsi que dans les âges obtenus. Ce travail de thèse a donc pour but d'apporter sa pierre à l'édifice - ô combien complexe - de la mobilisation des traces par l'intermédiaire de fluide(s) en domaine métamorphique Haute Pression - Basse Température.

1) Comportement des REE et des HFSE lors des processus géologiques

1-a) Distribution des éléments

Les REE - ou lanthanides - sont un groupe de 15 métaux qui présentent des propriétés chimiques similaires. En effet, ils sont tous situés dans la même ligne du

tableau périodique de Mendeleev, et ne diffèrent que par leur degré de saturation d'une sous-couche électronique. Les HFSE sont également des métaux présentant une forte charge électrique lorsqu'ils sont sous forme ionique. Le titane (Ti) est assimilé aux HFSE ; ces éléments ont en effet des propriétés chimiques voisines de celles du Ti. Les REE et les HFSE sont des éléments dits incompatibles, c'est-à-dire qu'ils vont rester préférentiellement dans le liquide silicaté lors de la cristallisation d'un magma. Les processus de différenciation crustale induisent une ségrégation des REE et des HFSE avec une croûte océanique (MORB pour *Median Oceanic Ridge Basalt*) enrichie en Terres Rares Lourdes (HREE) par rapport aux Terres Rares Intermédiaires (MREE), elles mêmes plus enrichies que les Terres Rares Légères (LREE) alors que la croûte continentale présente une distribution inverse (Fig. 1). Les HFSE, hormis Ti, sont enrichis dans la croûte continentale par rapport aux MORB et Nb et Ta sont plus enrichis que Zr et Hf. À l'inverse, les MORB sont enrichis en Zr et Hf par rapport à Nb et Ta (Fig. 1).

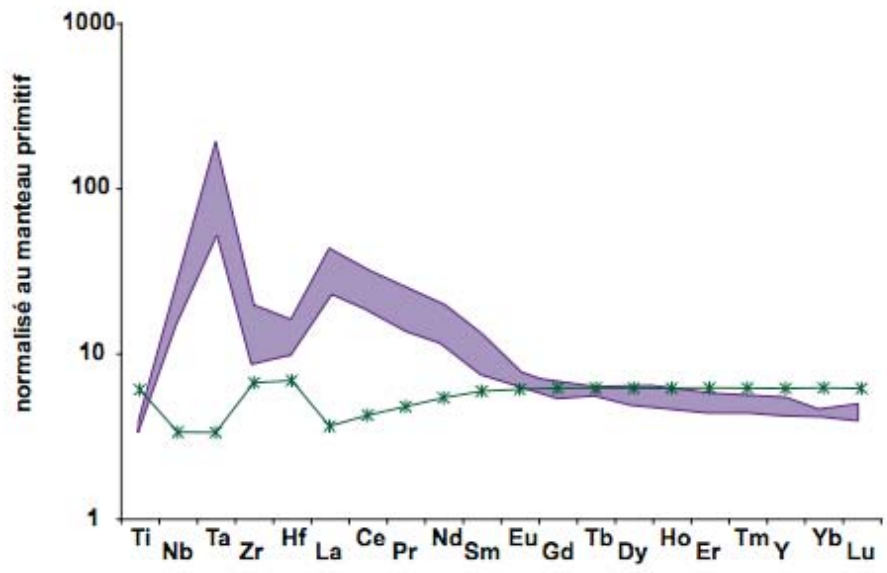


Fig. 1 : Spectres des HFSE et des REE de la croûte océanique (MORB, étoiles vertes) et de la croûte continentale (champ mauve) normalisés au manteau primitif. Valeurs des MORB et du manteau primitif : Sun et McDonough, 1989, valeurs de la croûte continentale : Wedepohl 1991 ; Taylor et McLennan 1985

1-b) Systèmes isotopiques Lu-Hf et Sm-Nd

Les quatre éléments qui composent ces systèmes sont respectivement une LREE : le néodyme (Nd), une MREE: le samarium (Sm), une HREE : le lutétium (Lu) et un HFSE, l'hafnium (Hf).

Le Nd présente sept isotopes (^{142}Nd, ^{143}Nd, ^{144}Nd, ^{145}Nd, ^{146}Nd, ^{148}Nd et ^{150}Nd), dont ^{143}Nd qui est produit par la désintégration radioactive de ^{147}Sm, selon une radioactivité α((Fig. 2a). La constante de désintégration λ_{Sm} du ^{147}Sm est de 6,54 x 10^{-12} an^{-1} (Lugmair et Marti, 1978).

L'Hf présente six isotopes (^{174}Hf, ^{176}Hf, ^{177}Hf, ^{178}Hf, ^{179}Hf et ^{180}Hf), dont ^{176}Hf qui est produit par la désintégration radioactive de ^{176}Lu selon une radioactivité de type β (Fig. 2b). La constante de désintégration λ_{Lu} du ^{176}Lu est de 1,865 x 10^{-11} an^{-1} (Scherer et al., 2001).

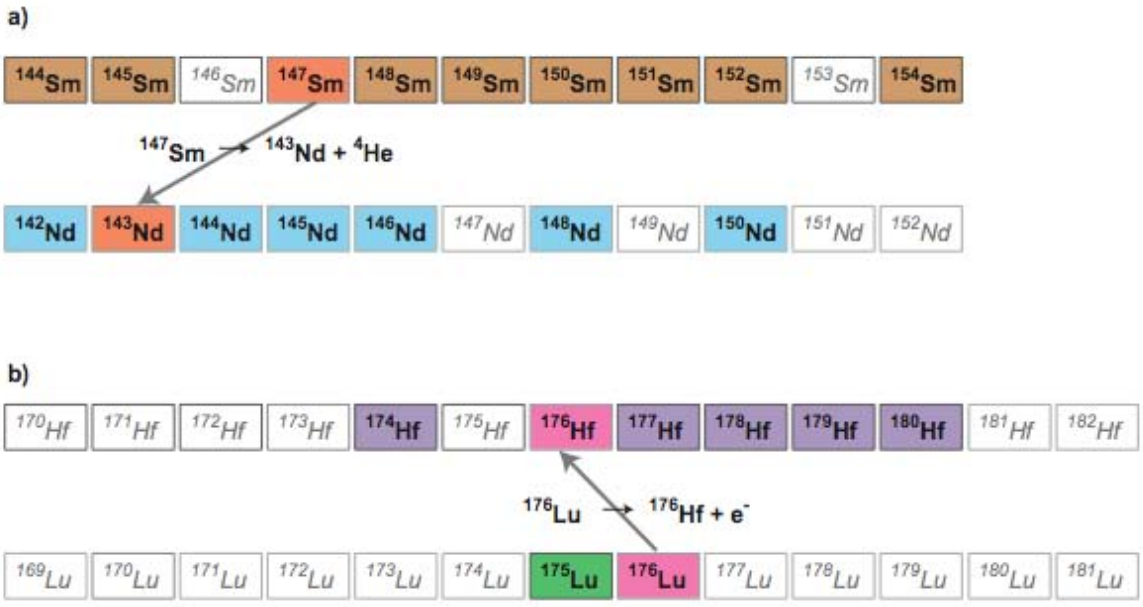


Fig. 2 : Tableau isotopique a) du système Sm-Nd et b) du système Lu-Hf. Les cases blanches représentent les isotopes instables ou à très courte période

2) Systématiques Sm-Nd et Lu-Hf

2-a) Différenciation du manteau

Comme il a été dit précédemment, les REE et les HFSE sont des éléments incompatibles dans les solides. Pourtant, les éléments-pères (Sm et Lu) sont moins incompatibles que les éléments-fils (Nd et Hf) et un fractionnement père-fils va être

induit lors des phénomènes de fusion et de cristallisation (Patchett et al., 1981; Hofmann, 1988). Lors de la différenciation crustale, la croûte continentale (granitique, acide) va ainsi acquérir des rapports Sm/Nd et Lu/Hf faibles et le manteau (basique) des rapports Sm/Nd et Lu/Hf élevés par rapport au manteau primitif. Au cours de l'évolution de la Terre, les différents réservoirs (croûte continentale, basaltes de rides (MORB), basaltes d'île (OIB pour *Oceanic Island Basalt*), basaltes d'arc (IAV pour *Island Arc Volcanic*)...) ont donc acquis des signatures isotopiques $^{143}Nd/^{144}Nd$ et $^{176}Hf/^{177}Hf$ distinctes. Néanmoins, quel que soit le réservoir considéré, il existe une relation globale entre εHf et εNd (Fig. 3), définie par l'équation εHf = 1,36 x εNd +2,95 (Vervoort et al., 1999), avec

$$\varepsilon_{Hf} = \frac{\left(^{176}Hf/^{177}Hf\right)_{échantillon} - \left(^{176}Hf/^{177}Hf\right)_{CHUR}}{\left(^{176}Hf/^{177}Hf\right)_{CHUR}} \times 10000$$

$$\varepsilon_{Nd} = \frac{\left(^{143}Nd/^{144}Nd\right)_{échantillon} - \left(^{143}Nd/^{144}Nd\right)_{CHUR}}{\left(^{143}Nd/^{144}Nd\right)_{CHUR}} \times 10000,$$

où CHUR *: CHondritic Uniform Reservoir*.

Cette relation est définie en prenant en compte toutes sortes d'échantillons terrestres (basaltes de types MORB, OIB, IAV, croûte continentale, sédiments) ; elle représente une droite moyenne entre la droite de corrélation mantellique (εHf = 1,33 x εNd + 3,19) et la droite de corrélation crustale (εHf = 1 ,35 x εNd + 2,82). Hf et Nd ne sont donc pas découplés au cours des différents processus magmatiques.

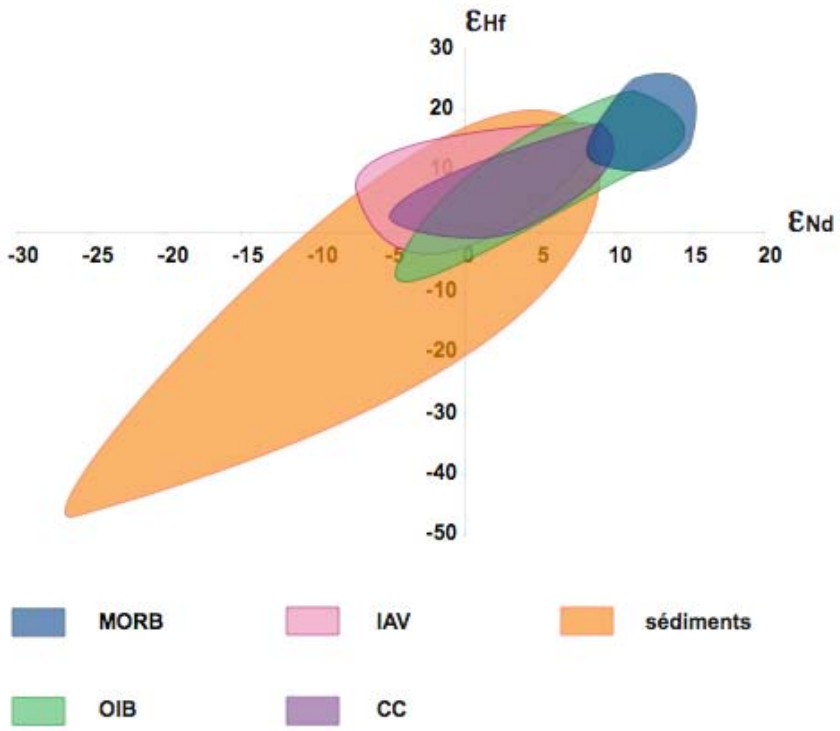


Fig. 3 : Diagramme εHf vs. εNd des différents réservoirs terrestres. Les valeurs εHf et εNd sont recalculées à l'age de cristallisation T. . Valeurs utilisées ici pour les MORB et les OIB (Salters et Hart, 1991; Nowell et al., 1998; Salters et White, 1998; Chauvel et al., 2009), pour les IAV (White et Patchett, 1984; Marini et al., 2005), pour la croûte (Vervoort et Blichert-Toft, 1999) et pour les sédiments (Vervoort et al., 1999).

Le champ des IAV ne respecte pas tout à fait la relation définie par Vervoort et al. (1999). Cela s'explique par le fait que ces basaltes sont issus d'un mélange entre le coin de manteau qui est fondu, un liquide silicaté et un fluide qui proviennent des sédiments subductés (Marini et al., 2005).

2-b) Basaltes d'arc (IAV) : les basaltes des zones de subduction

Les zones de subduction sont les endroits de la planète où les croûtes océaniques sont recyclées dans le manteau. Lors de la subduction, la croûte océanique plongeante est constituée d'un basalte métasomatisé par l'eau de mer recouvert de sédiments. La subduction va entraîner une libération continue de fluides (Ringwood, 1976), provenant des minéraux hydratés contenus dans la croûte métasomatisée et/ou dans les sédiments. Ces fluides sont responsables d'un enrichissement en alcalins et alcalino-terreux (Rb, Cs, Ba, Sr - LILE pour *Large Ion Lithophile Element*) et en LREE des basaltes d'arc (White et Patchett, 1984,

McCulloch et Gamble, 1990) et favorisent la fusion du coin de manteau (White et Patchett, 1984 et références incluses). La plaque subductée (ou slab) subit une augmentation de pression et de température qui a pour conséquence son métamorphisme. Les minéraux titanifères réfractaires que sont le rutile (TiO_2), le sphène ($CaTiSiO_5$) ou la perovskite ($CaTiO_3$) sont stabilisés aux hautes pression, lors du plongement du slab (Hellman et Green, 1979; Mcculloch et Gamble, 1990; Brenan et al., 1994), ce qui entraîne la rétention des HFSE (Nb, Ta, Ti, ainsi que Zr et Hf dans une moindre mesure) dans le slab, et par conséquent la signature typique des basaltes d'arc très appauvris en HFSE (Fig. 4).

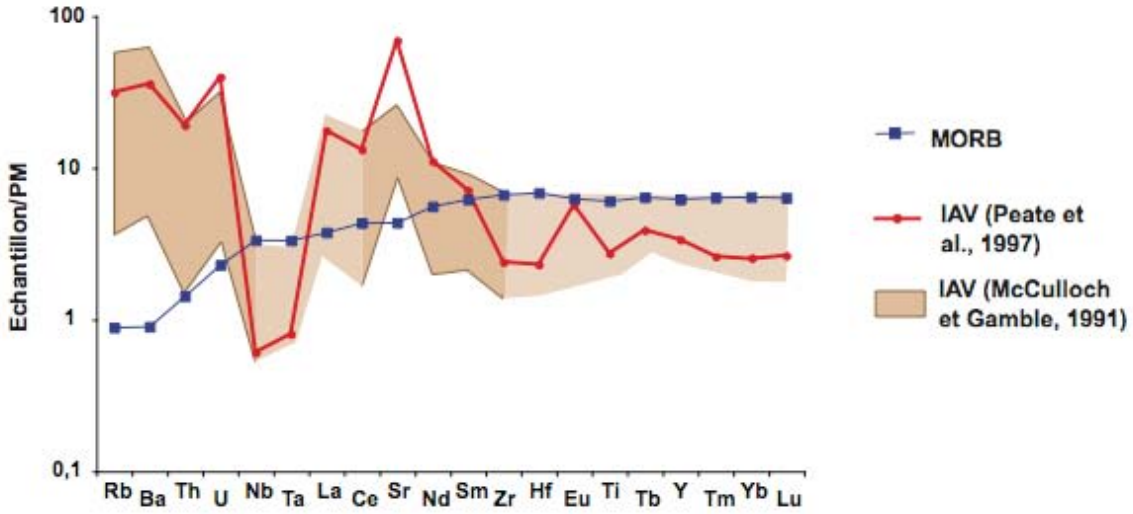


Fig. 4 : Diagramme multi-élémentaire des IAV et comparaison à celui des MORB. Valeurs des MORB et normalisation au Manteau Primitif (PM) d'après Sun et McDonough (1989), valeurs de IAV d'après McCulloch et Gamble (1990) extrapolées (zones claires) selon les valeurs de Peate et al. (1997)

2-c) Domaine métamorphique

Les systèmes radioactifs Sm-Nd et Lu-Hf sont fréquemment utilisés pour dater le métamorphisme des roches basiques (principalement éclogites), essentiellement parce que les paragenèses métabasiques contiennent du grenat, minéral qui fractionne les REE avec un enrichissement important en HREE. Il est ainsi enrichi en Sm relativement au Nd, et très enrichi en Lu (Fig. 5).

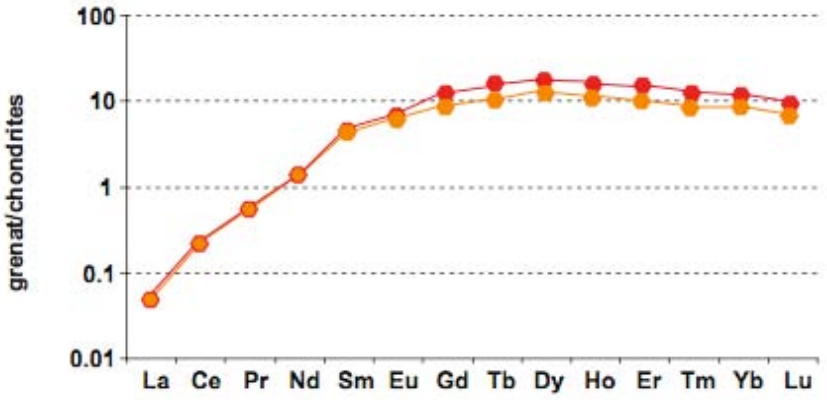


Fig. 5 : Exemple de spectre de REE typique des grenats (ici, Ionov et al., 2005)

Le grenat présente donc des rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ et $^{176}Lu/^{177}Hf$ très élevés (Fig. 6, Duchene et al., 1997), ce qui permet une bonne définition de l'isochrone. L'avantage du système Lu-Hf sur le système Sm-Nd est que l'Hf est presque uniquement porté par le zircon alors que Sm et Nd sont portés par de nombreux minéraux (allanite, monazite mais aussi zoïsite/clinozoïsite, amphibole, sphène, zircon en quantité moindre…). Si le zircon est assez peu présent dans les roches basiques, les autres minéraux sont très fréquents et ils peuvent perturber les résultats obtenus avec le système Sm-Nd lorsqu'ils sont en inclusions dans le grenat (Luais et al., 2001). Enfin, Hf et Lu ont été jusqu'à récemment (Philippot et Selverstone, 1991; Rubatto et Hermann, 2002) considérés comme des éléments non mobilisables par des fluides aqueux tandis que la possible mobilité des LREE est démontrée depuis une trentaine d'années (White et Patchett, 1984; Mcculloch et Gamble, 1990; Brenan, 1993; John et al., 2004).

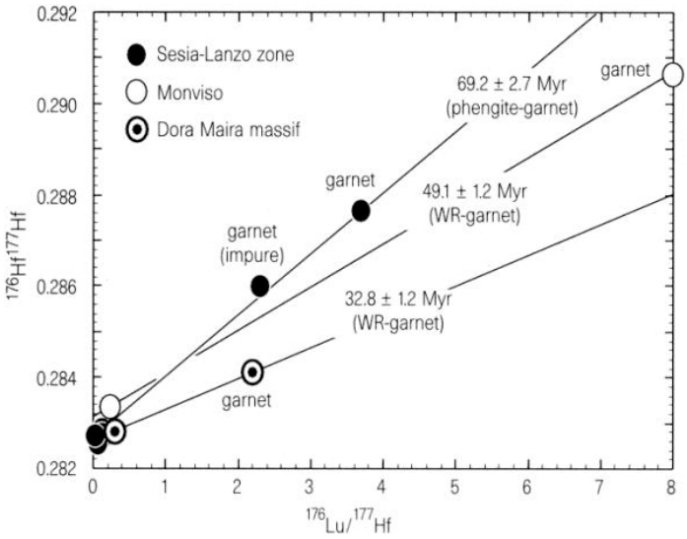


Fig. 6 : Isochrone obtenue avec le système Lu-Hf sur des éclogites alpines (Duchene et al., 1997). Noter le rapport $^{176}Lu/^{177}Hf$ du grenat extrêmement élevé.

3) Rôle des fluides lors du métamorphisme

3-a) L'importance des fluides dans le métamorphisme

La déshydratation continue des roches au cours du métamorphisme prograde conduit en principe à des paragenèses métamorphiques anhydres, par exemple éclogite et granulite. La présence de veines avec une paragenèse éclogitique (Philippot et Selverstone, 1991; Andersen et al., 1994; Engvik et Andersen, 2000; Rubatto et Hermann, 2002) témoigne pourtant de circulations de fluides aux pressions et températures du faciès éclogitique. De plus, les nombreuses études menées sur l'île granulitique d'Holsnøy (Arc de Bergen, Norvège) démontrent qu'un fluide est indispensable à la rétromorphose (Austrheim, 1987; Austrheim, 1989; Jamveit et al., 1990; Kühn, 2002; Glodny et al., 2008). En effet, Austrheim montre en 1987 que l'éclogitisation (16-19 kbar et 700-750°C) des granulites d'Holsnøy (10 kbar et 800-900°C) ne dépend pas uniquement des variations de pression et de température, ni du chimisme de la roche, mais aussi de la déformation et de l'accès au fluide. Les zones de cisaillement associées à la déformation du slab vont drainer les fluides et favoriser ainsi la rétromorphose de la roche le long de ces zones de cisaillement sur des épaisseurs qui peuvent mesurer quelques centimètres ou quelques mètres. L'interface roche métabasique / encaissant gneissique est également décrit comme étant une zone préférentielle de circulation des fluides (Andersen et al., 1994; Engvik et Andersen, 2000). De plus, Rubie (1990) indique

que l'eau est un facteur cinétique des réactions, tant pour la nucléation que pour la diffusion, même si l'eau à proprement parler n'intervient pas dans les réactions.

3-b) Déshydratation du slab et nature des fluides

Lors de la subduction du slab, l'élévation continue de la température conduit à la destruction des minéraux hydratés, tant dans les roches basiques que dans les sédiments pélitiques ; minéraux des serpentines (Kastner et al., 1991; Scambelluri et al., 1997) dans un premier temps (quelques kilomètres de profondeur), puis lawsonite, zoïsite, chloritoïde, talc (à partir de 10 km de profondeur) et enfin amphiboles (65 – 90 km de profondeur) (Schmidt et Poli, 1998). Ces destructions successives entraînent la libération d'importantes quantités de fluides aqueux (Mcculloch et Gamble, 1990; Schmidt et Poli, 1998; Spandler et al., 2003) mais aussi de différentes espèces dissoutes. La nature exacte des fluides libérés lors de la subduction et intervenant en domaine métamorphique est largement débattue (Scambelluri et Philippot, 2000). Néanmoins, d'après les études menées sur les inclusions fluides des minéraux métamorphiques ainsi que sur les veines éclogitiques, on peut définir deux grands types de fluides : les fluides salins ou saumures, qui contiennent des halogènes, principalement Cl, et les fluides à CO_2. Le chlore retrouvé dans les éclogites provient de l'altération hydrothermale du plancher océanique par l'eau de mer (Scambelluri et al., 1997; Philippot et al., 1998) et la teneur en Cl des fluides est estimée entre 100 et 3500 ppm (Brenan, 1993; Philippot et al., 1998). Le fluor n'a pu être mis en évidence dans ces fluides. La libération de fluides à CO_2 (et CH_4) est attestée dès les premiers stades de subduction (~200°C, Kastner et al., 1991). Les sédiments marins carbonatés entraînés en profondeur libèrent des quantités significatives de CO_2 avec une proportion de CO_2 estimée entre 50 à 85 % dans le mélange H_2O-CO_2 (Graham et al., 1983; Molina et Poli, 2000). John et al. (2008) estiment que 3 % de la masse des sédiments subductés est libérée sous forme de CO_2 dans les fluides aqueux au moment de l'éclogitisation. Enfin, des inclusions fluides contenant uniquement du CO_2 sans eau détectable ont été analysées dans les granulites de l'Arc de Bergen (Norvège, Andersen et al., 1993). Il faut noter que les deux types de fluides peuvent être retrouvés de manière concomitante dans les roches métabasiques soit à l'intérieur des mêmes inclusions fluides – inclusions à H_2O-CO_2 contenant plusieurs centaines de ppm de Cl (Brenan, 1993) – soit sous forme de fluides immiscibles - inclusions fluides à CO_2-N_2 et

inclusions fluides à saumure dans les éclogites de l'Arc de Bergen (Andersen et al., 1993).

3-c) La mobilisation des REE et des HFSE par des fluides au cours du métamorphisme

La mobilité des éléments traces (REE et HFSE) lors du métamorphisme prograde est contrôlée par la destruction de minéraux hôtes (lawsonite, épidote, sphène…) et par la libération d'un fluide aqueux. La mobilisation des REE, particulièrement des LREE, est reconnue (Hellman et al., 1979; Becker et al., 2000; John et al., 2004; Zack et John, 2007; Van Der Straaten et al., 2008), tandis que les HREE et les HFSE (particulièrement Zr et Hf) sont tantôt décrites comme immobiles (Becker et al., 2000; John et al., 2004; Zack et John, 2007) tantôt décrites comme mobiles (Philippot et Selverstone, 1991; Rubatto et Hermann, 2002; Van Der Straaten et al., 2008). Dans le cas où le Nd est mobile et l'Hf immobile – ou l'inverse – il y a un découplage des systèmes Sm-Nd et Lu-Hf (Fig. 7).

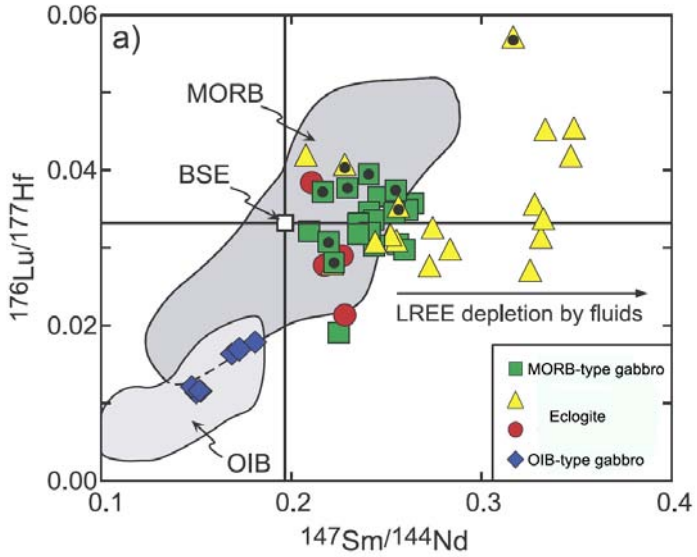


Fig. 7 : Exemple de découplage des systèmes Sm-Nd et Lu-Hf par un fluide aqueux lors du métamorphisme (John et al. 2004)

Deux questions restent en suspens : à quelle échelle ces éléments sont-ils mobiles et quelle est la nature du fluide qui permet ou ne permet pas cette mobilité ? Si pour les LREE la mobilité sur de grandes distances est démontrée – par exemple

du slab aux magmas d'arc (White et Patchett, 1984; Mcculloch et Gamble, 1990) – tout au moins à l'échelle kilométrique (Van Der Straaten et al., 2008), la distance sur laquelle les HREE et les HFSE peuvent être transportées reste discutée. Les études sur les éclogites alpines de Philippot et Selverstone (1991) et de Rubatto et Hermann (2002) démontrent une mobilité de Zr et Hf à l'échelle de l'affleurement, alors que John et al. (2008) distinguent des fluides de déshydratation, faiblement chargés en REE et HFSE et des fluides extérieurs à la roche, qui circulent préférentiellement le long des artefacts géologiques (failles, zones de cisaillements…), et qui sont susceptibles de transporter HREE et HFSE sur des plus grandes distances (Fig. 8).

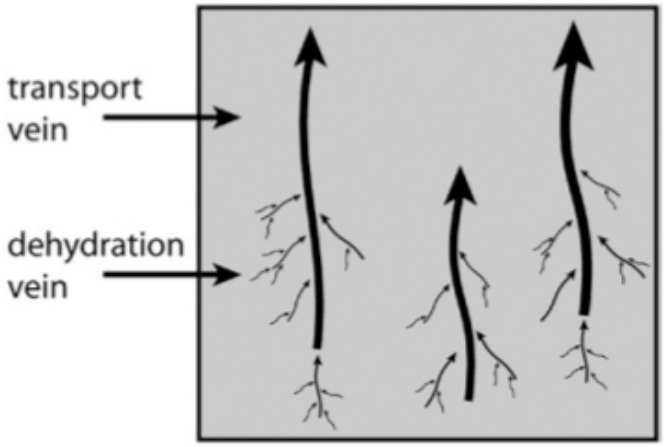


Fig. 8 : Croquis montrant les deux types de veines existant dans une éclogite en cours de déshydratation. Les veines de transport ne sont pas nécessairement à l'équilibre avec la roche. La taille des flèches est proportionnelle à l'importance des flux (John et al., 2008)

La mobilité d'un élément chimique dépend également du coefficient de partage de cet élément entre le fluide qui circule et les minéraux qui cristallisent dans le même temps. C'est la raison pour laquelle il est primordial de connaître la nature des fluides qui circulent en domaine métamorphique. A l'heure actuelle, peu d'informations sont disponibles quant aux relations mobilité – nature du fluide. La présence conjointe dans une inclusion fluide d'une veine éclogitique du Monviso (Alpes) de cristaux de halite (NaCl), de calcite ($CaCO_3$), de rutile (TiO_2), de sphène ($CaTiSiO_5$), de monazite ($LREEPO_4$) et de baddeleyite (ZrO_2) semble indiquer qu'un mélange H_2O-CO_2-Cl^- est susceptible de mobiliser ensemble REE et HFSE (Philippot et Selverstone, 1991). La mobilité des REE par ce mélange H_2O-CO_2-Cl^- est confirmée expérimentalement (Brenan, 1993). Murphy et Hynes (1979) supposent quant à eux que la présence d'un fluide à CO_2 est responsable de la mobilisation des HFSE dans

le faciès schiste vert, tandis que Tourpin et al. (1991) démontrent un apport de LREE en relation avec un fluide métasomatique source de carbonatites. De rares études expérimentales sont également menées pour déterminer les coefficients de partage entre un fluide et les minéraux éclogitiques (grenat et/ou clinopyroxène) (Mysen, 1979; Ayers et al., 1997; Stalder et al., 1998; Kessel et al., 2005). Outre le fait que les résultats varient de plusieurs ordres de grandeur d'une étude à l'autre – par exemple $D_{Sm}^{fluide\ /\ grenat}$ est égal à 2 pour Mysen (1979), 0,001 pour Ayers et al. (1997), 0,5 pour Stalder et al. (1998) et 0,012 pour Kessel et al. (2005) - le fluide étudié est uniquement de l'eau pure, sauf pour Stalder et al (1998) qui réalisent des expériences avec de l'eau pure et avec de l'eau additionnée d'HCl (1,5 N à 5 N).
Enfin, il faut noter que l'immense majorité des études réalisées sur la mobilité des REE et des HFSE sur cas naturel sont menées lors des transitions prograde (transition schiste bleu – éclogite). Les très rares études menées sur la mobilité des REE et des HFSE lors de la transition rétrograde éclogite – amphibolite indiquent que les REE sont immobiles lors de la rétromorphose (Krogh et Brunfelt, 1981; Shatsky et al., 1990) ou qu'elles sont mobilisées à l'échelle de l'échantillon (Schneider et al., 2007). En effet, au cours de la rétromorphose, les fluides aqueux ont tendance à être piégés au cours de réactions d'hydratation dès qu'ils rencontrent des lithologies non saturées.

4) Problématique et plan de l'étude

Comme on peut le voir, les REE et les HFSE peuvent être mobilisés lors des processus métamorphiques, mais les conditions P-T-X (pression – température – composition chimique du fluide) et l'échelle de mobilité demeurent mal connues.

L'objectif de cette thèse est ainsi d'étudier la mobilisation des REE et de l'Hf par l'intermédiaire de fluide(s) aqueux lors du métamorphisme HP-BT. L'étude de la transition rétrograde éclogite – amphibolite permet de définir deux échelles locales de mobilité - échelle intergranulaire et échelle de l'affleurement. La question du transfert des REE et de l'Hf à l'échelle de la subduction n'est donc pas abordée ici, en revanche, la préservation de la signature géochimique des protolithes est étudiée. L'impact de cette mobilité sur les âges Sm-Nd et Lu-Hf obtenus sur les éclogites et les amphibolites est également envisagé. En effet, il a été démontré que les géochronomètres Sm-Nd et Rb-Sr ne sont parfois rééquilibrés qu'au moment de

l'amphibolitisation (Luais et al., 2001, Glodny et al., 2008) et non lors de l'éclogitisation, et Glodny et al. (2008) font le lien entre rééquilibrage tardif et présence d'un fluide responsable de la rétromorphose. À notre connaissance, il n'existe pas d'étude sur le comportement du géochronomètre Lu-Hf lors de la rétromorphose.

Ce travail a donc été mené à travers l'étude pétrographique et géochimique de l'affleurement de Vårdalsneset (Sunnfjord, Norvège) et l'étude expérimentale des coefficients de partage des REE et de l'Hf entre fluides et minéraux éclogitiques.

Cette thèse a bénéficié d'une approche pluridisciplinaire. L'étude pétrologique utilise la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET), ainsi que la microsonde électronique (EMP). De nombreuses techniques de caractérisation géochimique ont été utilisées au cours de ce travail : spectrométrie de masse à multicollection – MC-ICP-MS Isoprobe (CRPG-CNRS) – pour les analyses isotopiques Lu-Hf et Sm-Nd, spectrométrie de masse à thermo-ionisation – TIMS Mat 262 (CRPG-CNRS) – pour les analyses isotopiques Sm-Nd, spectrométrie de masse par ablation laser – LA-ICP-MS (LMTG Toulouse) – pour les analyses élémentaires de charges expérimentales et sonde ionique – IMS 1270 (CRPG-CNRS) – pour les analyses U-Pb sur zircon. Un aspect important de ce travail a consisté à développer le processus chimique de séparation de l'Hf au CRPG. Les modélisations thermodynamiques à l'aide du logiciel Perple_X, ont été réalisées en collaboration avec Philippe Goncalves (Université de Franche Comté, Besançon). Enfin, les expériences sur les coefficients de partage fluide/minéraux éclogitiques ont été effectuées sur une presse hydraulique de type piston-cylindre en collaboration avec Fabrice Brunet (Ecole Normale Supérieure, Paris).

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres. Dans un premier temps, l'histoire géologique de la Norvège, cadre de cette étude, va être décrit. Le second chapitre consiste en une étude pétrologique détaillée des roches de Vårdalsneset, tandis que le troisième chapitre est consacré à l'étude géochimique de cet affleurement. Dans ce troisième chapitre est inséré l'article soumis à *Contributions to Mineralogy and Petrology* qui traite de la mobilité intergranulaire de Sm, Nd, Lu et Hf et de l'impact sur les âges Lu-Hf. Le quatrième chapitre concerne les expériences sur les coefficients de partage entre les REE et l'Hf et les minéraux éclogitiques. Ce chapitre contient un second article, soumis à *American Mineralogist*, qui compare

l'influence de CO_2 et de Cl^- sur le partage des REE et de l'Hf entre fluide et pyrope, et l'impact du CO_2 sur la cinétique des chemins réactionnels.



La péninsule de Stadlandet vue de Kråkenes

Chapitre I : Histoire géologique de la Norvège

L'histoire de la Norvège, comme celle de toute la Scandinavie, commence dès l'Archéen, il y a environ 3 Ga. Quatre phases orogéniques précambriennes majeures - orogenèse Archéenne (3,1 - 2,7 Ga), orogenèse Svecokarélienne (2,1 - 1,75 Ga), orogenèse du Sud-Ouest Scandinave (1,75 - 1,55 Ga), associée à la ceinture de Granites et Porphyres Transcandinaves et orogenèse Svéconorvégienne -ou Grenvillienne - (1,25 Ga - 850 Ma) (Gorbatschev, 1985) – et une orogenèse phanérozoïque – orogenèse Calédonienne- sont enregistrées dans la région. Dans ce chapitre, nous allons particulièrement détailler les orogenèses Svéconorvégienne et Calédonienne, d'une part parce qu'elles sont en rapport avec notre étude et d'autre part parce que chaque orogenèse nouvelle efface de nombreuses informations concernant les épisodes précédents. Ainsi, les informations dont nous disposons sur l'histoire Svéconorvégienne sont obtenues dans le sud de la Norvège (Télémark, Rogaland, Vest-Adger…, Fig. I-1), où l'orogenèse Calédonienne n'a pas remanié les terrains.

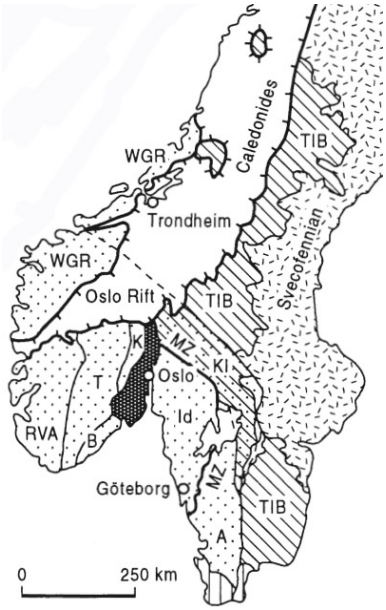


Fig. I-1 : Carte des provinces métamorphiques de Norvège et de Suède. Seule la Norvège est considérée ici. WGR = Western Gneiss Region, RVA = Rogaland Vest-Adger, T = Télémark (Brewer et al., 1998)

I-1) Reconstruction paléogéographique entre 1,8 et 0,9 Ga

Un modèle paléogéographique (Park, 1992) montre la position et l'évolution de la Norvège (coloriée en rouge) durant la période 1,2 – 0,75 Ga (Fig. I-2). Deux super continents sont mis en scène : Laurentia, qui comporte les actuels Groenland, Canada et Amérique du nord et Baltica, qui comporte l'actuelle Scandinavie et une partie de la Russie.

L'actuelle côte ouest de la Norvège serait située sur une marge active qui subi un magmatisme d'arc (1,85 – 1,65 Ga, Fig. I-2A). La région du Télémark (Fig. I-1) se serait effectivement formée lors d'un unique épisode magmatique entre 1,52 et 1,48 Ga (Bingen et al., 2005), relié à un magmatisme d'arc insulaire et continental dû à la présence d'une marge active convergente (Corfu et Laajoki, 2008 et références incluses). Des indices de volcanisme d'arc sont par ailleurs relevés dans le secteur d'Idefjorden (I, Fig. I-1), comme en témoigne un volcanisme bi-modal daté à ~1,5 Ga (Ahall et Connelly, 1998), et dans la Région des Gneiss de l'Ouest (WGR, Fig. I-1), également estimé à 1,5 Ga (Lappin et al., 1979; Gorbatschev, 1985; Tucker et al., 1990).

Le rifting qui sépare Baltica de Laurentia aurait eu lieu aux alentours de 1,3 Ga (Fig. I-2A). Dans le même temps, des dikes se mettent en place au Canada, au Groenland et en Scandinavie (Park, 1992, et références incluses), ainsi que dans le Télémark (métadiabase, 1347 ± 4 Ma, âge U-Pb sur zircon, (Corfu et Laajoki, 2008) et dans le Moldefjord (dolérite, 1247 ± 3 Ma, âge U-Pb sur zircon, (Austrheim et al., 2003). Pourtant, un second épisode de volcanisme bi-modal – qui témoignerait d'un arc volcanique insulaire et continental - est enregistré dans le Rogaland (Fig. I-1) à la même époque (âge U-Pb sur un zircon rhyolitique à 1259 ± 2 Ma, Brewer et al., 2004).

La Baltica tourne ensuite sur elle-même, décrivant une rotation d'environ 80° (Fig. I-2B). La zone de subduction aurait migré suite à cette rotation et un second épisode de magmatisme d'arc aurait pu être enregistré par le Sud de la Norvège vers 1,1 Ga (Fig. I-2C). Baltica entre ensuite en collision avec l'actuelle Amérique du Sud (Amazonia, Fig. I-2D), c'est le début de l'orogenèse Svéconorvégienne. Cet épisode est indiqué comme ayant lieu vers 1 Ga (Fig. I-2E, Park, 1992, et références incluses), pourtant, Bingen et al. (2005) estiment que le métamorphisme de haute pression - responsable de la granulitisation du Sud - Ouest de la Norvège -

enregistré par le secteur de Bamble (Vestfold, Fig. I-1) à 1,13 – 1,10 Ga, témoigne de la collision entre ces terrains. De même, le volcanisme bi-modal (1259 ± 2 Ma) du Rogaland, décrit comme aérien, puisque des alternances de basaltes et de sédiments clastiques sont enregistrées, est quant à lui décrit comme un magmatisme d'arc insulaire et continental, qui précèderait la collision Svéconorvégienne (1,15 – 0,9 Ga) (Brewer et al., 2004). On peut alors supposer que s'il y a eu un second épisode de volcanisme d'arc qui a affecté le sud de la Norvège, il est antérieur à 1,1 Ga. Cette orogenèse s'achève vers 900 Ma (Fig. I-2F) par un épisode de rifting qui correspond à l'ouverture de l'océan Iapétus.

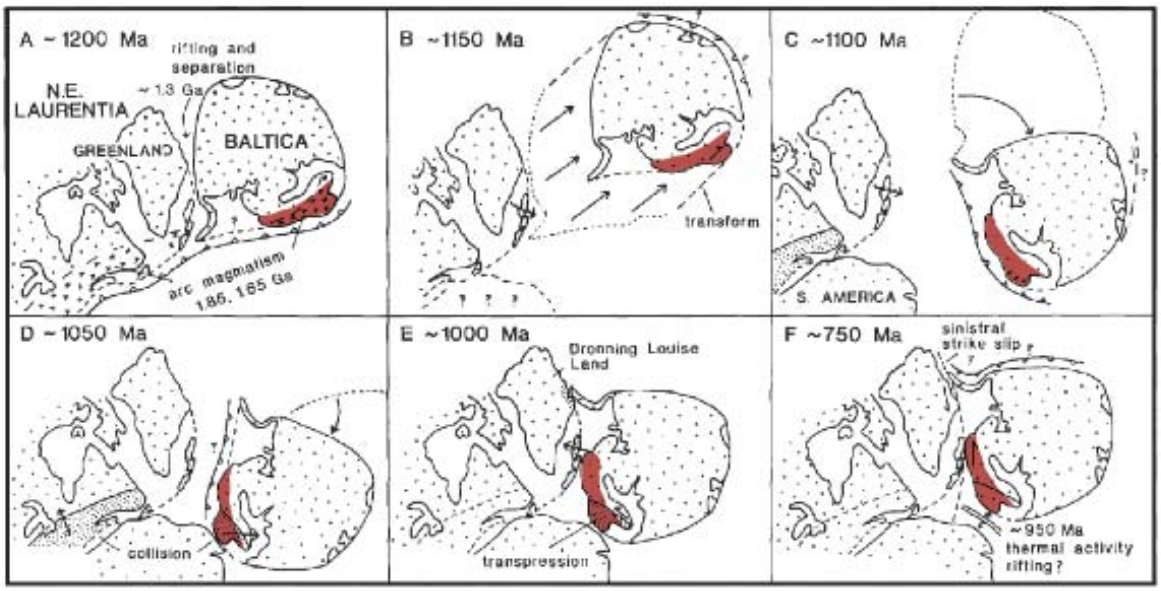


Fig. I-2 : Evolution paléogéographique de Laurentia et Baltica entre 1,2 et 0,75 Ga (d'après Park, 1992)

La présence d'un ou plusieurs arcs magmatiques avant l'orogenèse Svéconorvégienne, de même que la mise en place de dikes liés au rifting qui sépare Laurentia de Baltica vers 1,3 Ga, sont attestées dans de nombreux terrains. Néanmoins, les âges absolus du second épisode de volcanisme ainsi que de la collision sont assez imprécis.

I-2) La chaîne calédonienne

La première grande orogenèse précambrienne - orogenèse Calédonienne – se déroule dans le même cadre paléogéographique. Elle résulte de la collision entre

les continents Laurentia et Baltica et le microcontinent Avalonia, provoquée par la fermeture de l'océan Iapétus (Fig. I-3). Ses témoins actuels sont les Calédonides en Scandinavie, les Highlands en Ecosse et au nord de l'Irlande et les Appalaches aux Etats-Unis (Mckerrow et al., 2000; Bingen et al., 2008).

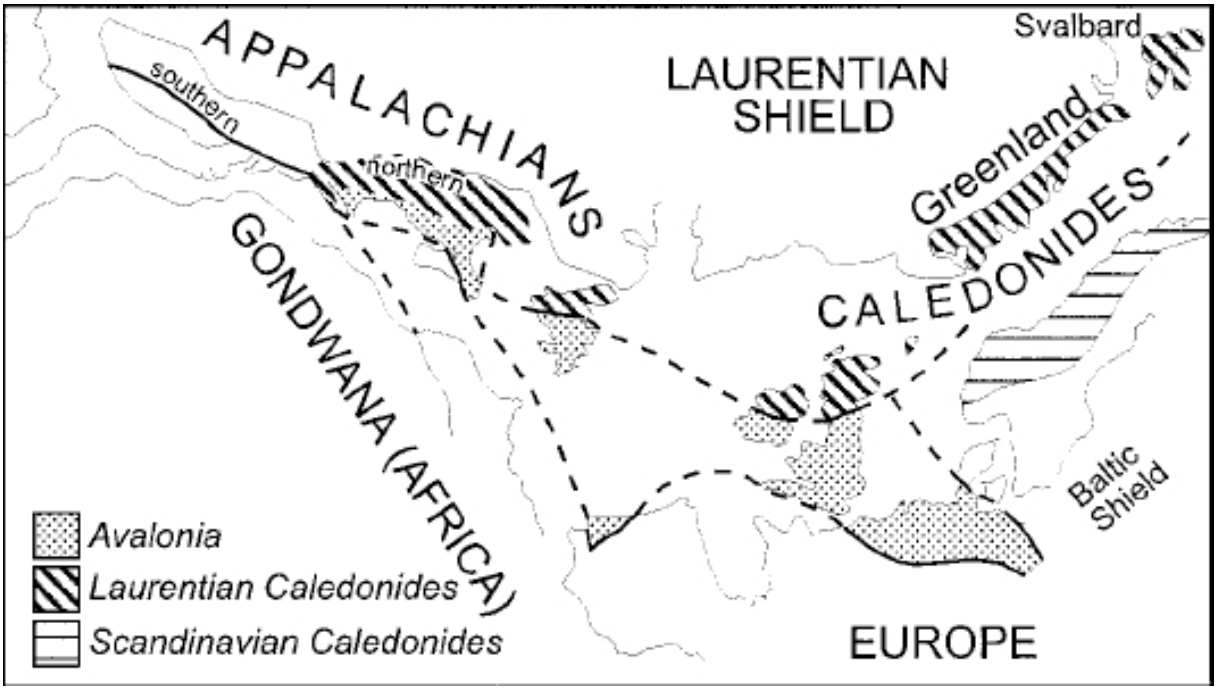


Fig. I-3 : Carte générale des provinces affectées par l'orogenèse calédonienne (McKerrow et al., 2000)

La chaîne des Calédonides s'étend sur plus de 1800 km à l'ouest de la Scandinavie. Elles sont ainsi constituées d'un empilement de nappes autochtones et allochtones, séparées par un détachement majeur appelé Nordfjord - Sognefjord Detachment Zone (NSDZ). L'Autochtone (ou parautochtone) correspond au socle baltique cristallin ; il est principalement constitué de granites et granitoïdes formés au précambrien et au paléozoïque inférieur, et métamorphisés lors de l'orogenèse Sud-Ouest Scandinave. L'Allochtone est divisé en quatre unités (Inférieur, Médian, Supérieur et Sommital), présentant des lithologies variées (Fig I-4). L'Allochtone Inférieur est constitué de sédiments d'âges compris entre le Paléozoïque Supérieur et le Silurien Moyen (Basset, 1985), métamorphisés dans le faciès schiste vert. L'Allochtone Médian est composé de roches cristallines précambriennes et de grès métamorphisés, provenant de Laurentia. Ces roches ont subi lors de l'orogenèse calédonienne un métamorphisme dans le faciès schiste vert, voire amphibolite et

éclogite à l'ouest et au nord de la chaîne. L'Allochtone Supérieur est constitué d'un ensemble hétérogène de fragments d'ophiolites, de terrains volcano-sédimentaires et de séquences d'arrière-arc, métamorphisé dans les faciès schiste vert, amphibolite ou éclogite. L'Allochtone Sommital est présent uniquement au nord de la chaîne et est constitué de gneiss et de schistes métamorphisés dans le faciès schiste vert.

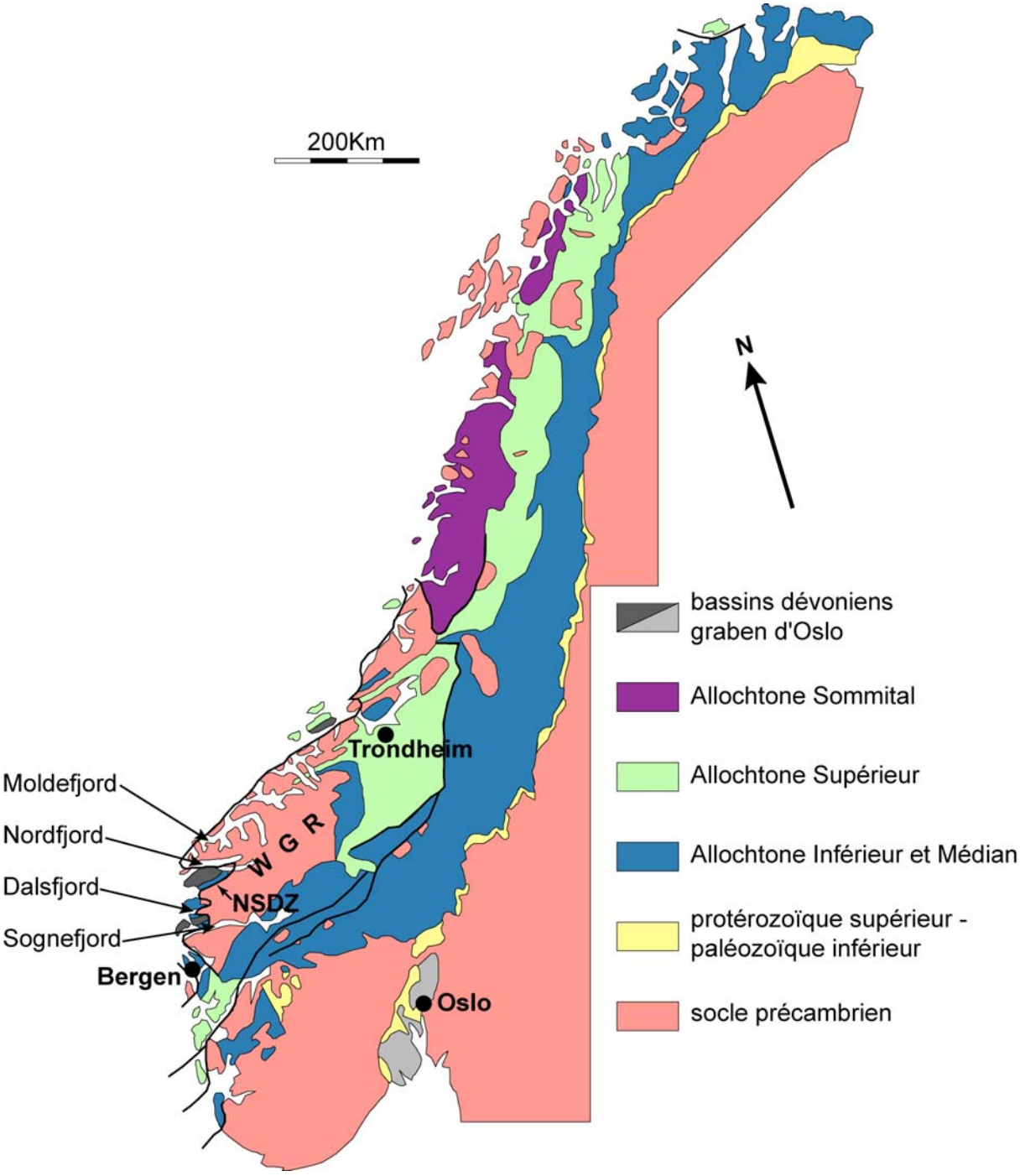


Fig. I-4 : Carte tectonostratigraphique simplifiée des Calédonides de Norvège (d'après Gee et Sturt, 1985) et localisation des repères géographiques (villes, fjords).

L'orogenèse calédonienne compte quatre phases distinctes (Roberts, 2003) : trois phases précoces (Finnmarkienne, Trondheim et Taconnienne) et une phase majeure (Scandienne) et couvre une période qui s'étend du Cambrien au Dévonien.

- La phase Finnmarkienne implique les Allochtones Médian et Supérieur lors de la collision entre Baltica et un arc magmatique (Fig. I-5). Cette phase n'est visible qu'à l'extrême nord de la Norvège. Elle a eu lieu entre 520 et 500 Ma.

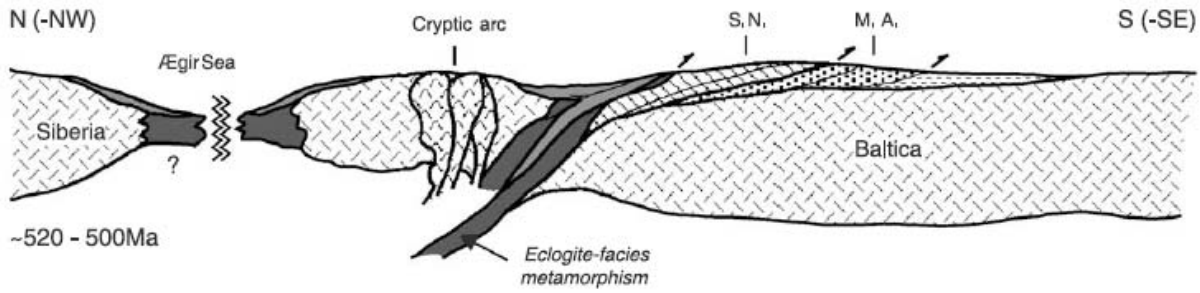


Fig. I-5 : Phase Finnmarkienne (520 -500 Ma) impliquant Baltica et un arc volcanique (cryptic arc), d'après Roberts, 2003. M. A. = Allochtone Médian

- La phase Trondheim est visible dans le centre de la Norvège, près de Trondheim (d'où son nom). Elle correspond à l'obduction des ophiolites sur le microcontinent de Gula (Roberts, 2003) et à leur métamorphisme dans le faciès schiste bleu (Eide et Lardeaux, 2002). Elle est estimée aux alentours de 480 – 475 Ma (Fig. I-6)

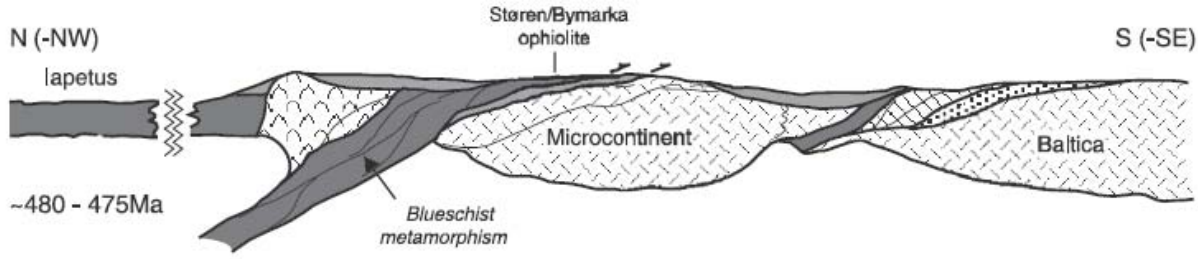


Fig. I-6 : Phase Trondheim (480 – 475 Ma). Microcontinent = Gula (Roberts, 2003)

- La phase Taconienne correspond à l'accrétion d'une plate-forme sédimentaire sur la marge Laurentienne et au développement d'un volcanisme d'arc pendant le Dévonien moyen et supérieur (Fig. I-7).

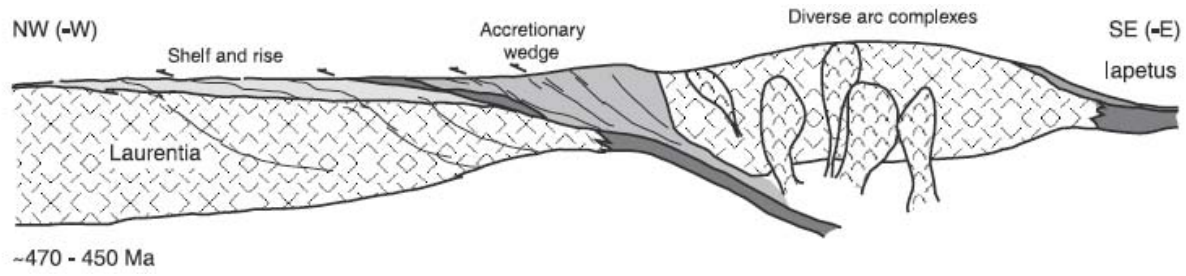


Fig. I-7 : Phase Taconienne (470 – 450 Ma) (Roberts, 2003)

- La phase Scandienne – phase majeure de l'orogenèse Calédonienne - correspond à la subduction de Baltica sous Laurentia, c'est-à-dire à la collision continentale à proprement parler. Elle implique le charriage sur plusieurs centaines de kilomètres vers le Sud - Est de nappes Laurentiennes (dont l'arc volcanique décrit dans la phase Taconienne) sur Baltica. Le métamorphisme éclogitique de Haute et Ultra Haute Pression à lieu durant cette phase, entre 420 et 400 Ma (Fig. I- 8).

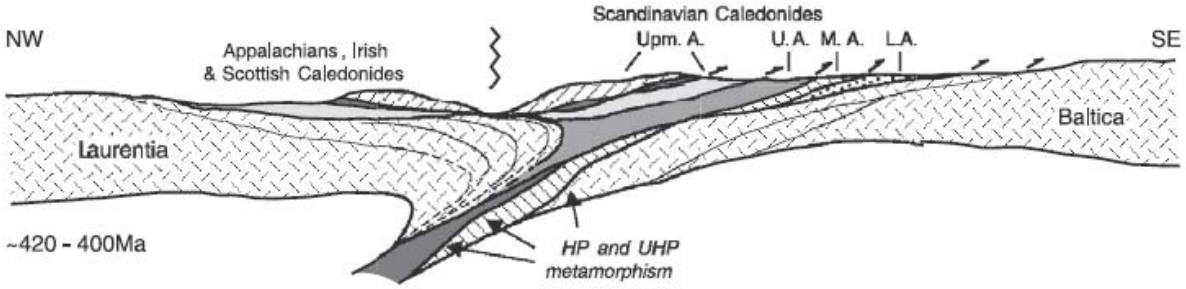


Fig. I-8 : Phase Scandienne (420 – 400 Ma). Ump A = Allochtone Sommital, U. A. = Allochtone Supérieur, M. A. = Allochtone Médian, L. A. = Allochtone Inférieur (Roberts, 2003)

- L'orogenèse calédonienne s'achève lors de l'extension post-collisionnelle dévonienne, qui entraîne la formation de cisaillements majeurs dans les premiers stades de destruction de la chaîne, par exemple le NSDZ, puis la formation de bassins sédimentaires. La déformation extensive très marquée dans ces bassins, liée à la décompression, impose une contrainte temporelle quant à la rétromorphose des éclogites en amphibolites. Le chemin P-T-t suivi par les roches impliquées dans le métamorphisme HP et UHP est décrit Fig. I-9 (Labrousse et al., 2004, Martin et al., 2009, soumis).

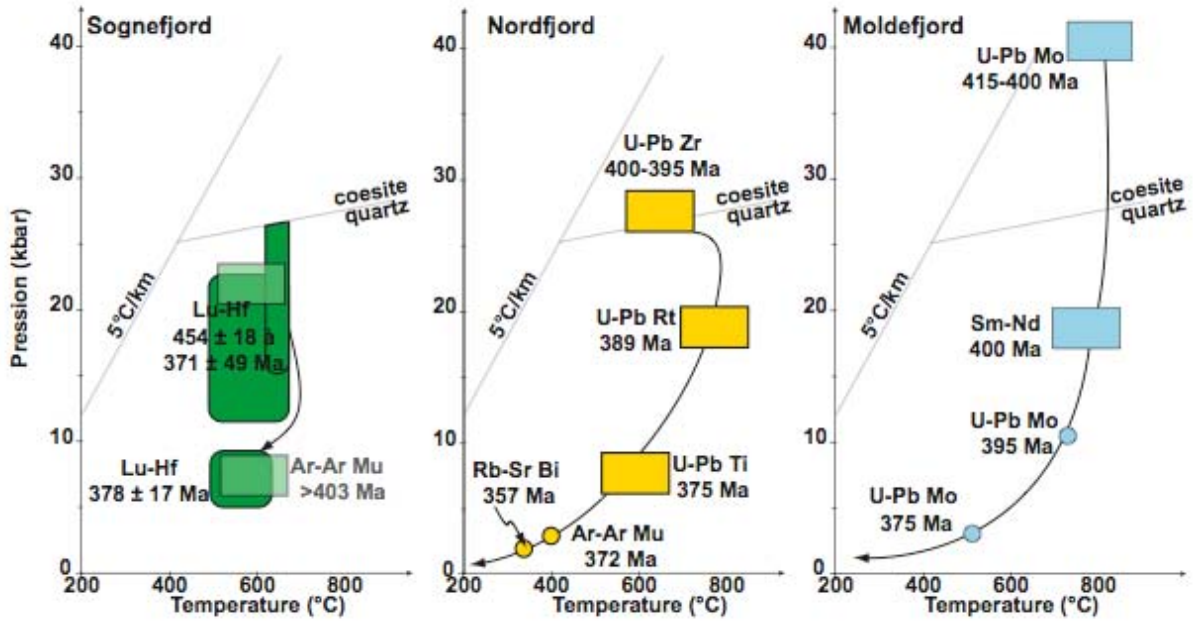


Fig. I-9 : Chemin P-T-t du métamorphisme calédonien dans les provinces norvégiennes du Sognefjord (HP), du Nordfjord (UHP) et du Moldefjord (UHP). Modifié d'après Labrousse et al. (2004). Zr = zircon, Rt = rutile, Ti = titanite, Bi = biotite, Mu = muscovite, Mo = monazite

I-3) L'Arc de Bergen (Fig I-10)

L'Arc de Bergen est situé au Sud-Ouest de la Norvège ; il est séparé de la Région des Gneiss de l'Ouest par un détachement appelé Bergen Arc Shear Zone (BASZ) qui est parfois interprété comme la prolongation au sud du NSDZ (Wennberg et Milnes, 1994), mais les relations entre les deux détachements ne sont pas clairement établies (Schärer et Labrousse, 2003). La majorité des études menées sur l'Arc de Bergen sont réalisées dans l'île d'Holsnøy où affleurent les formations de la Nappe de Lindås, corrélée à l'Allochtone Médian (Raimbourg, 2005). La Nappe de Lindås est essentiellement composée de gneiss et d'anorthosites métamorphisés dans le faciès granulites lors de l'orogenèse Sveconorvégienne. D'autre part, c'est la seule unité de l'Arc de Bergen qui a subi le métamorphisme calédonien Haute Pression/Basse Température.

Les datations du métamorphisme éclogitique calédonien, réalisées par différentes méthodes (U-Pb, Rb-Sr, Sm-Nd, Ar-Ar) donnent une gamme d'âge allant de 460 à 425 Ma (Fig. I-10b) avec une rétromorphose dans le faciès amphibolitique estimée par la méthode Rb-Sr à 414 ± 3 Ma (Glodny et al., 2008).

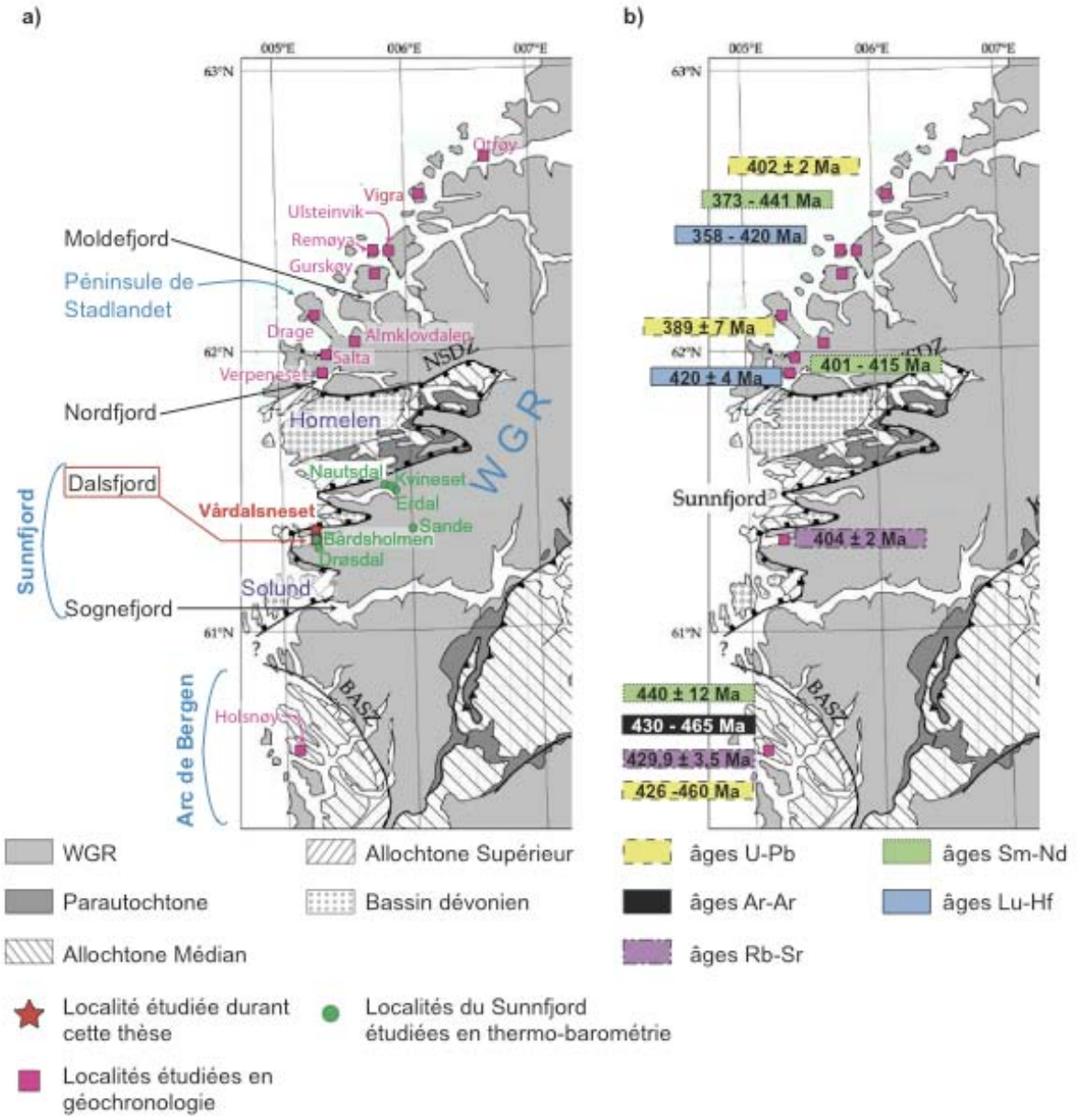


Fig. I-10 : Région des Gneiss de l'Ouest (WGR). a) Carte des localités déjà étudiées pour la géochronologie ou la thermobarométrie et localité étudiée durant cette thèse. Position des fjords et des provinces norvégiennes. b) Carte des âges obtenus pour le métamorphisme calédonien (Boundy et al., 1997; Schärer et Labrousse, 2003; Root et al., 2004; Kylander-Clark et al., 2007; Glodny et al., 2008; Glodny et al., 2008)

C'est sur l'île d'Holsnøy qu'ont été démontrées les premières évidences de rétromorphose induite par la circulation de fluide (Austrheim and Griffin, 1985). Les anorthosites sont en effet des paragenèses leucocrates et la présence de fractures remplies par une paragenèse éclogitique vert sombre y est remarquable (Fig. I-11). Les fractures sont une zone privilégiée dans le massif rocheux pour le transport de fluide(s), et la paragenèse granulitique anhydre est alors rétromorphosée de part et

d'autre de cette fracture, sur quelques dizaines de centimètres, en une paragenèse éclogitique hydratée (présence de clinozoïsite et de phengite). Le lien entre rétromorphose et circulation de fluide peut alors être fait (Austrheim et Griffin, 1985; Austrheim, 1987; Austrheim, 1989; Kühn, 2002; Glodny et al., 2008).

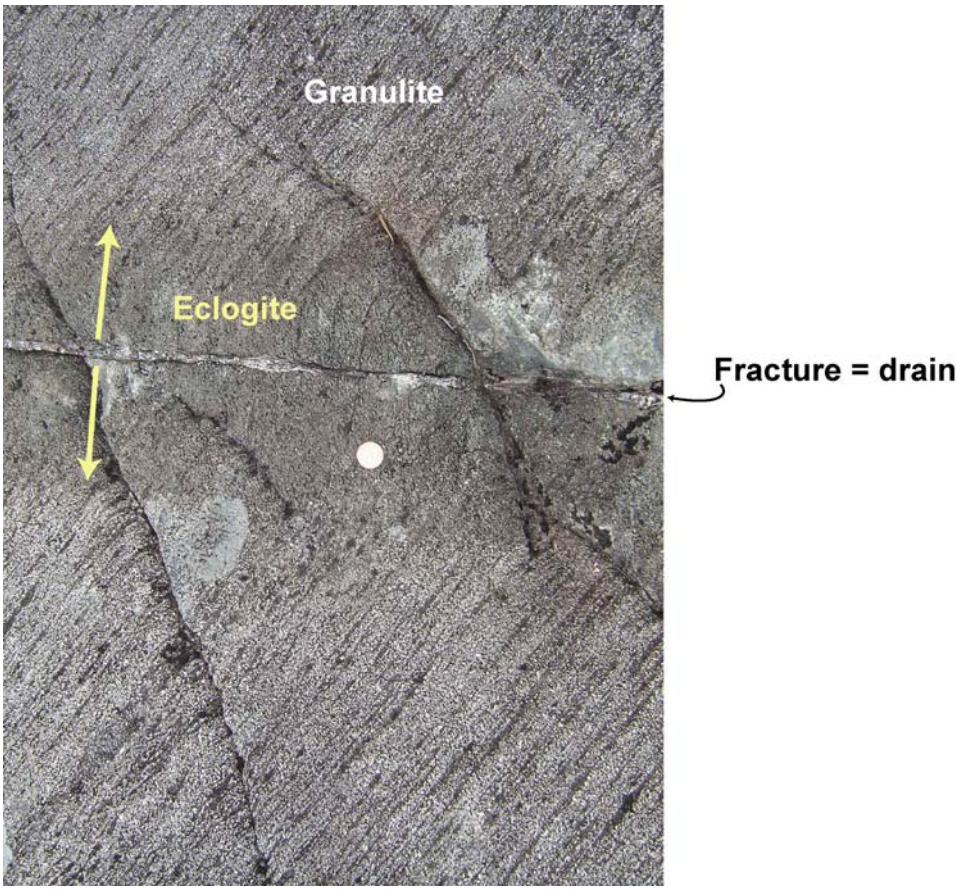


Fig. I-11 : Développement du faciès éclogitique le long d'une fracture dans une granulite massive (Holsnøy, Arc de Bergen)

I-4) La Région des Gneiss de l'Ouest ou *Western Gneiss Region* (Fig. I-10)

Le nom Région des Gneiss de l'Ouest provient de la traduction de l'anglais *Western Gneiss Region*, le plus souvent abrégé en WGR. Pour des raisons de lisibilité et de correspondance avec les cartes extraites d'articles utilisées dans ce manuscrit, cette abréviation va dorénavant être employée pour désigner cette Région.

La WGR est une partie de l'orogenèse calédonienne qui se situe sur la côte Ouest de la Norvège, entre le nord de la ville de Bergen et la ville de Trondheim (Fig. I-4). Deux grand fjords incisent la WGR : le Sognefjord au sud et le Nordfjord au nord. La

majeure partie de la WGR est constituée par la nappe Autochtone (craton baltique précambrien) mais à l'extrême ouest, le NSDZ met en contact l'Autochtone avec des nappes de l'Allochtone Supérieur. Les éclogites liées à l'orogenèse calédonienne apparaissent dans cette région sous la forme de lentilles ou de boudins, de taille variable allant du cm au km, inclus dans le socle cristallin (Milnes et al., 1997; Engvik and Andersen, 2000; Walsh and Hacker, 2004; Foreman et al., 2005). Ces éclogites sont rétromorphosées en amphibolites au contact boudin - encaissant ou le long de fractures. Elles ont été affectées par un métamorphisme de Haute Pression (HP) dans le Sognefjord et le Dalsfjord et par un métamorphisme de Ultra Haute Pression (UHP), comme en témoigne la présence de coésite, dans le Nordfjord et le Moldefjord (Smith, 1984). Deux grands bassins sédimentaires dévoniens, liés aux cisaillements qui provoquent l'effondrement des Calédonides, sont présents dans la WGR : il s'agit des bassins de Solund et du Hornelen (Fig. I-10a).

Les gneiss de la WGR se sont majoritairement formés lors de l'orogenèse du Sud-Ouest Scandinave (1,75 - 1,55 Ga), qui a généré de nombreuses intrusions magmatiques. Les âges obtenus avec la méthode U-Pb sur zircon, sphène et baddeleyite sont compris entre 942 et 1686 Ma (Tucker et al., 1990; Austrheim et al., 2003; Skar et Pedersen, 2003). La majorité des âges obtenus sont effectivement corrélables à l'orogenèse Sud-Ouest Scandinave (Fig. I-12) mais il y a également quelques âges aux alentours de 950 Ma, indiquant une seconde génération de croissance de zircons lors de l'orogenèse Svéconorvégienne.

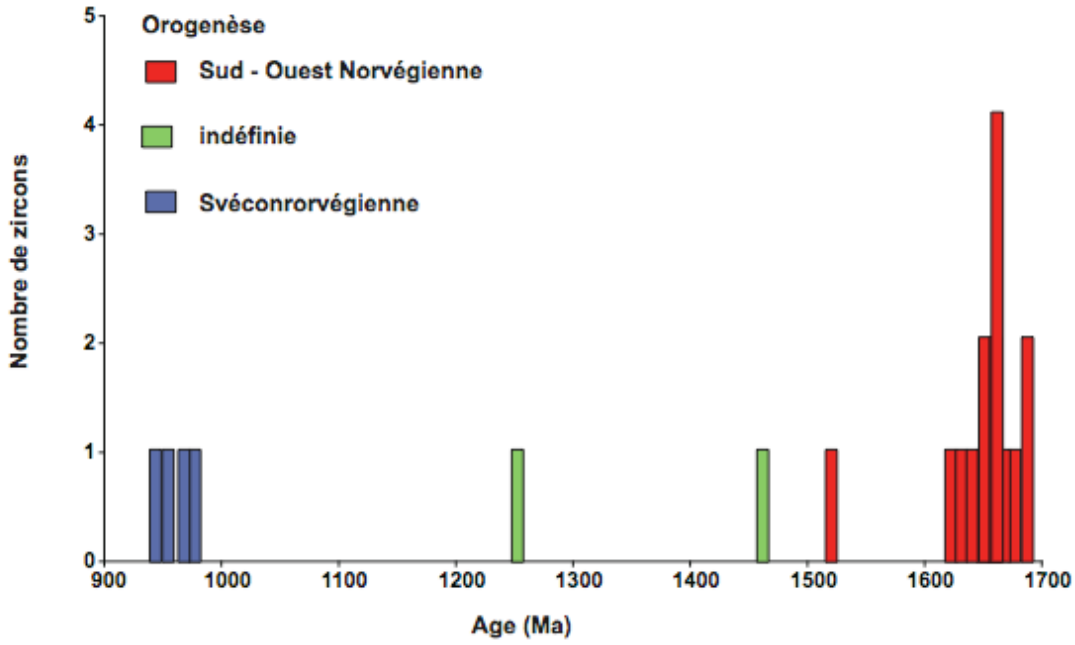


Fig. I-12 : Répartition des âges U-P obtenus sur les zircons de la WGR (Tucker et al., 1990; Austrheim et al., 2003; Skar and Pedersen, 2003)

De nombreuses datations du métamorphisme éclogitique calédonien ont été effectuées dans cette région (Fig. I-10b). En 1984, Griffin et Brueckner obtiennent par la méthode Sm-Nd des âges allant de 447 à 407 Ma sur cinq éclogites de la WGR. La province UHP de Stadlandet, au nord du Nordfjord a depuis été largement étudiée. Une isochrone à 3 points (roche totale - clinopyroxène - grenat) obtenue avec le système Sm-Nd donne un âge de 408.3 ± 6.7 Ma (Carswell et al., 2003). Un âge U-Pb de 400 - 405 Ma est obtenu sur des zircons cogénétiques du faciès éclogitique, comme le montrent les minéraux en inclusion et la signature en REE des zircons (Root et al., 2004). Une isochrone rutile - omphacite, obtenue avec le système U-Pb, donne un âge de 389 ± 7 Ma (Schärer et Labrousse, 2003). Cet âge significativement plus jeune est interprété par les auteurs comme étant celui du pic de température qui se produit durant la décompression dans le champ P, T éclogitique. Enfin, une étude récente (Kylander-Clark et al., 2007) donne des âges, obtenus à la fois avec les systèmes Sm-Nd et Lu-Hf, allant de 425 à 370 Ma sur des éclogites de différentes localités de la WGR (voir détail figure I-10b). Les auteurs distinguent alors des "éclogites vieilles" (âges Lu-Hf de 407 à 425 Ma et âges Sm-Nd de 392 à 408 Ma) et des "éclogites jeunes" (âges Lu-Hf de 358 à 380 Ma et Sm-Nd âges Sm-Nd de 373 à 398 Ma). Schärer et Labrousse (2003) et Kylander-Clark et al., (2007) sont donc d'accord pour affirmer que le diachronisme enregistré dans les

éclogites de la WGR reflète l'intégralité de l'épisode éclogitique, depuis la phase d'enfouissement (425 - 400 Ma) jusqu'à l'exhumation (400 - 370 Ma). Il est intéressant de noter que si les datations du faciès éclogitique sont nombreuses, aucune datation directe du métamorphisme amphibolitique rétrograde n'a été effectuée. L'âge de la rétromorphose est estimé indirectement par la fusion partielle de l'encaissant aux alentours de 600°C (formation des migmatites). Les âges obtenus sont 375 ± 6 Ma avec le chronomètre U-Pb dans le sphène (Schärer and Labrousse, 2003) et 389 ± 3 Ma par la méthode $^{40}Ar/^{39}Ar$ sur muscovite (Hacker, 2007). Ces âges d'amphibolitisation recouvrent la gamme des âges jeunes obtenus pour l'éclogitisation dans cette région.

I-5) Le Dalsfjord et Vårdalsneset.

Le Dalsfjord, petit fjord situé entre le Sognefjord et le Nordfjord, est une province HP particulière de la WGR. Sur chacune de ses rives sont en effet situés trois corps éclogitiques remarquables par leur taille (Vårdalsneset, Drøsdal et Bårdsholmen, Fig. I-13) : contrairement aux boudins éclogitiques métriques de la province UHP du Nordfjord (Planche I-1-a), ces corps lenticulaires mesurent plusieurs centaines de mètres. Leur encaissant consiste en des gneiss métamorphisés dans le faciès amphibolite, provenant de granite et/ou de granodiorite (Engvik et Andersen, 2000; Engvik et al., 2001; Foreman et al., 2005). Vårdalsneset sur la rive Nord et Drøsdal sur la rive Sud sont deux corps éclogitiques extrêmement bien préservés qui présentent de nombreuses similitudes. Tous deux sont situés au contact du NSDZ, ce qui explique qu'ils ont été largement étudiés d'un point de vue tectonique (Engvik et Andersen, (2000) pour Vårdalsneset et Foreman et al., (2005) pour Drøsdal). Pétrographiquement, ils sont constitués d'éclogites fraîches (grenat + omphacite + zoïsite / clinozoïsite + rutile ± kyanite ± amphibole ± quartz) partiellement rétromorphosées dans le faciès amphibolite le long des veines ou au contact métabasite/encaissant gneissique. L'affleurement métabasique de Bårdsholmen n'a été que très récemment étudié. Foreman et al. (2005) y ont décrit l'évolution pétro-structurale alors que Glodny et al. (2008) ont publié la première datation jamais obtenue dans le Dalsfjord pour le métamorphisme HP/BT avec un âge Rb-Sr à 404 ± 2 Ma.

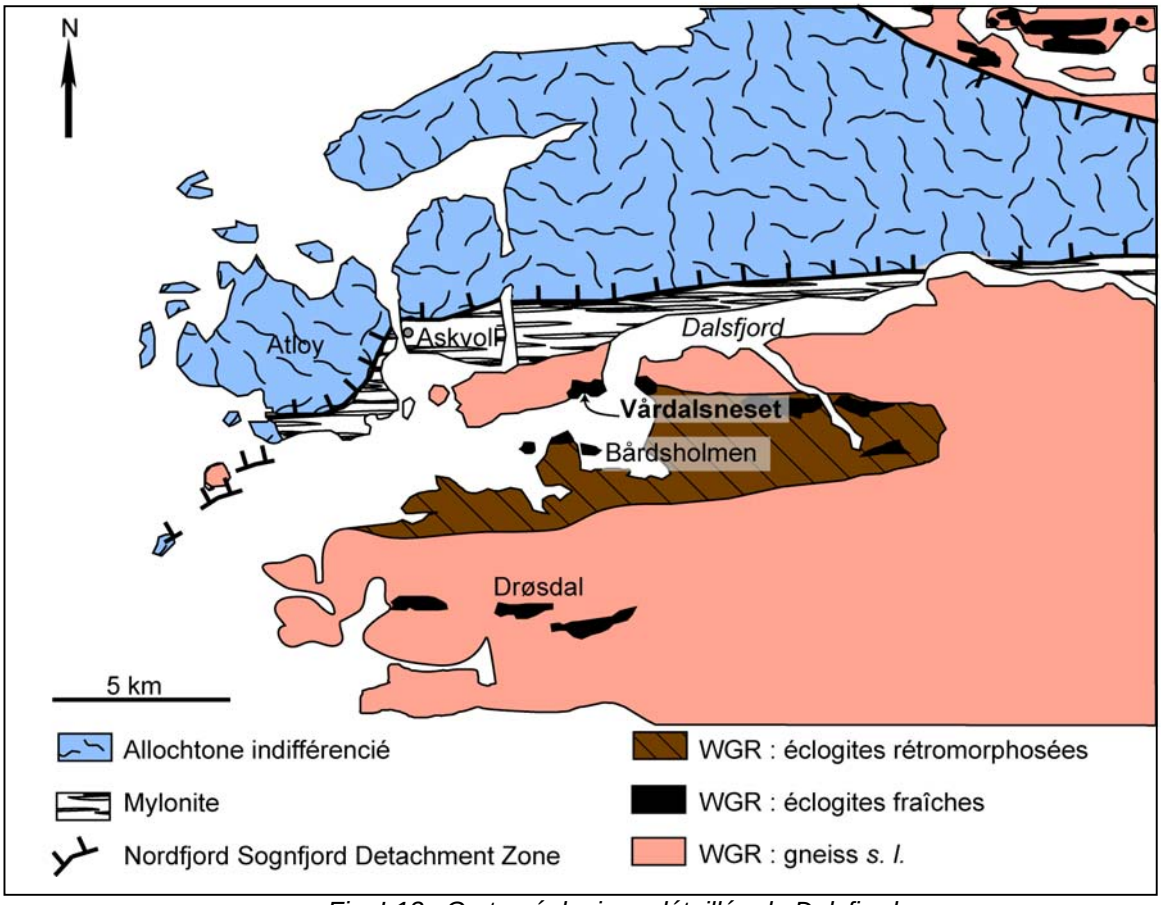


Fig. I-13 : Carte géologique détaillée du Dalsfjord.

et

Ces trois localités, ainsi que d'autres, situées plus à l'Est (Nautsdal, Kniveset, Erdal et Sande, Fig. I-10a) ont été étudiées pour connaître les conditions P-T du métamorphisme éclogitique. Les estimations de la pression et de la température ont été obtenues soit par les méthodes de thermobarométrie traditionnelles : réaction d'échange Fe^{2+} - Mg^{2+} entre grenat et pyroxène (Krogh (1988), Ellis et Green (1979), Powell (1985b), Ravna (2000), thermomètre grenat - amphibole (Ellis et Green (1979), Graham et Powell (1984)), baromètre de la phengite (Waters et Martin (1993)) et baromètre de la jadéite (Holland (1980)), soit à l'aide du logiciel THERMOCALC, développé par Holland et Powell. Les résultats obtenus d'une localité à l'autre sont assez hétérogènes, avec des températures variant de 510 à plus de 800°C et des pressions comprises entre 12 et 22 kbars (méthode de barométrie classique) ou 19 et 23 kbars (THERMOCALC). Il n'y a pas de corrélation évidente entre pression et température enregistrées, ni entre la localisation des affleurements et l'évolution du gradient (Table I-1). Il est de plus notable que les

pressions fournies par THERMOCALC sont généralement plus élevées que celles calculées par une méthode classique pour un même affleurement.

Localité	Géothermobarometre	Réference	T (°C)	P (kbars)
Vårdalsneset				
Eclogite tectonique	cpx-grt (T)[1] phengite (P)[2]	Engvik and Andersen, 2000	677 ± 21	16 ± 2
Eclogite mylonitique	cpx-grt (T)[1] phengite (P)[2]	Engvik and Andersen, 2000	691 ± 20	15 ± 1.5
	THERMOCALC	Labrousse et al., 2004	615 ± 22	22.7
Bårdsholmen				
	cpx-grt (T)[3]	Engvik et al., 2000	480 - 511	estimé à 15
	cpx-grt (T)[1]	Engvik et al., 2000	457 - 487	estimé à 15
	X_{jad} (P_{min})[4]	Engvik et al., 2000	estimé à 500	12
	cpx-grt (T)[1,3,6,7]	Glodny et al., 2008	776-830 (max)	estimé à 22
	THERMOCALC	Labrousse et al., 2004	525 ± 46	23.4
Drøsdal				
	grt-amph (T)[5] phengite (P)[2]	Foreman et al., 2005	537 - 633	17 ± 2
	grt-amph (T)[3] phengite (P)[2]	Foreman et al., 2005	531 - 631	17 ± 2
	THERMOCALC	Foreman et al., 2005	720 - 830	19 - 21
Nautsdal				
	cpx-grt (T)[3] czo + para + qtz (P)[8]	Krogh, 1980	630 ± 35	15 ± 2,5
Kvineset				
	cpx-grt (T)[3] /	Krogh, 1980	540 ± 35	12,5 ± 2,5
Sande				
	cpx-grt (T)[3] /	Krogh, 1980	510 - 525	12 ± 2,5

Table I-1 :Récapitulatif des conditions P-T enregistrées par le faciès éclogitique dans le Sunnfjord. Méthode employée : [1]Powell R (1985b), [2]Waters DJ and Martin HN (1993), [3]Ellis DJ and Green DH (1979), [4]Holland TJB (1980), [5]Graham CM and Powell R (1984), [6]Krogh EJ (1988), [7]Ravna EJK (2000), [8]Franz et Althaus (1977)

Vårdalsneset est un affleurement d'environ 400 m de long, très marqué par les circulations de fluides, comme le montre le développement d'un réseau anastomosé d'éclogites rétromorphosées en amphibolites (Andersen, 1994 et Planche I-1-d, f) ou la présence dans la partie ouest de nombreuses veines de quartz (Planche I-1-b, c). Les éclogites se présentent parfois sous la forme de boudin de petite taille (quelques centimètres, Planche I-1-b, e). Dans leur étude, Engvik et Andersen, (2000)

distinguent, sur la base d'arguments structuraux, deux types d'éclogites. L'éclogite *tectonique* se présente sous la forme de lentilles ou de veines, remplies d'un assemblage minéralogique grossier (grains visibles à l'œil nu), constitué de grenat, d'omphacite, de barroisite, d'actinolite, de phengite, de paragonite, de clinozoïsite, de quartz, de kyanite, et de rutile (± talc ± apatite ± tourmaline ± carbonate ± pyrite). L'abondance des minéraux hydratés (amphiboles, micas, épidotes) ainsi que le faciès en veine suggère la présence d'un fluide durant la formation de cette éclogite. L'éclogite *mylonitique* recoupe l'éclogite *tectonique*, elle lui est donc postérieure. Elle est à grains fins (invisibles ou difficilement visibles à l'œil nu) et est composée d'omphacite, de grenat, de clinozoïsite et de barroisite. Vårdalsneset aurait connu une évolution prograde dans le faciès amphibolite, comme l'indiquent les inclusions d'amphiboles retrouvées dans des grenats éclogitiques, donnant une température de 490 ± 63°C (thermomètre grenat - hornblende de Graham et Powell, (1984)). Les conditions P-T (Table I-1) estimées pour l'éclogite *tectonique* (677 ± 21 °C et 16 ± 2 kbars) et pour l'éclogite *mylonitique* (691 ± 20 °C et 15 ± 1,5 kbars) sont similaires. Une modélisation réalisée avec le logiciel THERMOCALC (Labrousse et al., 2003) donne une température d'éclogitisation cohérente (615 ± 22 °C) avec celles obtenues par le géothermomètre grenat – omphacite, mais une pression significativement supérieure (22,7 kbars). La surestimation de la pression par THERMOCALC, comparativement aux pressions obtenues par géobarométrie classique (baromètre de la jadéite ou baromètre de la phengite) est assez fréquente dans la région (Table I-1).

La position de Vårdalsneset au contact du NSDZ, qui peut s'avérer un drain majeur pour les fluides, la préservation du faciès éclogitique et la rétromorphose très localisée en amphibolite font de Vårdalsneset un affleurement de choix pour étudier le comportement des REE et de l'Hf lors de la circulation de fluide(s) liée à l'amphibolitisation. Deux campagnes d'échantillonnage ont été réalisées à Vårdalsneset. En juin 2000, trois échantillons (NOG 12, NOG 13 et NOG 14) ont été prélevés. NOG 12 et NOG 13 apparaissent sur le terrain comme étant respectivement une éclogite à grains fins et l'amphibolite associée. NOG 14 est une éclogite à gros grains. En août 2006, sept échantillons (NOG 612 à NOG 618), recouvrant la gamme des paragenèses présentes à Vårdalsneset (éclogite non rétromorphosée (Planche I-1g), éclogite au contact d'une veine de quartz (Planche I-

1c), éclogite partiellement rétromorphosée, amphibolite et gneiss encaissant) ont à nouveau été prélevés.

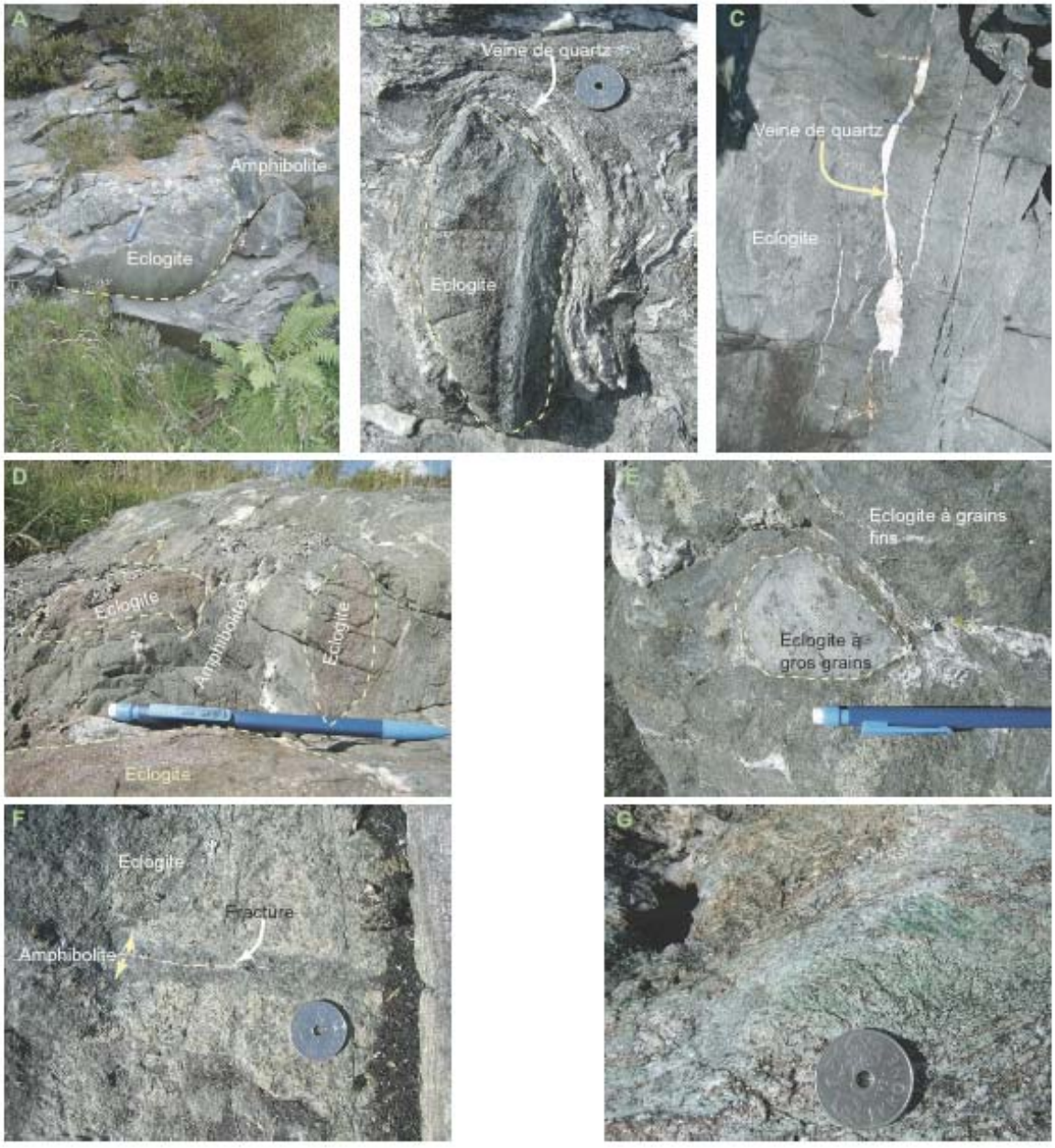


Planche I-1 : Corps métabasique de Vårdalsneset - comparaison avec les éclogites du Nordfjord

A - Exemple de boudin éclogitique métrique dans la province UHP du Nordfjord (Ici, Verthruset, Stadlandet)

B - Lentille éclogitique et veine de quartz déformée (Vårdalsneset)

C - Veines de quartz peu déformées recoupant le massif éclogitique (Vårdalsneset)

D - Réseau anastomosé d'éclogites et d'amphibolites (Vårdalsneset)

E - Boudin d'éclogite à gros grains (hydratée) inclus dans une éclogite à grains fins (anhydre) (Vårdalsneset)

F - Développement d'une paragenèse amphibolitique le long d'une fracture dans l'éclogite (Vårdalsneset)

G - Exemple d'éclogite anhydre à grenat (rouge) et omphacite (vert) (ici, NOG 615 -Vårdalsneset)



Le Dalsfjord vu de Vårdalsneset

Chapitre II : Etude pétrographique et modélisation thermodynamique des roches de Vårdalsneset

Dix échantillons au total ont été prélevés sur l'affleurement de Vårdalsneset au cours de deux campagnes d'échantillonnage. Elles ont permis le prélèvement de trois éclogites à grains fins (NOG 12, NOG 612 et NOG 616), de trois éclogites à grains grossiers et phengite (NOG 14, NOG 614 et NOG 618), d'une éclogite à gros grains (NOG 615), de deux amphibolites (NOG 13 et NOG 613), ainsi que du gneiss encaissant (NOG 617). Une attention toute particulière est portée aux échantillons montrant des évidences de circulation de fluides (veines, fractures....). C'est le cas des échantillons NOG 615 et NOG 616. L'éclogite NOG 12 et l'amphibolite NOG 13 sont prélévées en tant que couple de métabasites provenant d'un même protolithe.

NOG 12, NOG 13 et NOG 14, prélevées au cours de la première campagne d'échantillonnage (juin 2000), ont été étudiées d'une manière plus exhaustive que les sept autres échantillons.

II-1) Description des échantillons

II-1-a) Techniques analytiques

Une ou plusieurs lames minces ont été réalisées dans chacun des dix échantillons et étudiées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée et analysée (LPA). NOG 12, NOG 13, NOG 14, NOG 615 et NOG 617 ont ensuite été étudiées au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et à la sonde électronique (Cameca SX100) au Service commun de microscopies électroniques et microanalyses X à l'Université Henri Poincaré, à Nancy. Pour les éléments majeurs, l'accélération est de 15 kV, le courant de 10 nA et le temps de comptage de 20 s sauf pour Na et K où il est de 10 s. Une dizaine de profils en éléments majeurs a été effectuée à la sonde électronique dans les grenats de NOG 12, NOG 13 et NOG 14 ainsi que dans les clinopyroxènes de NOG 12.

II-1-b) Eclogites anhydres

NOG 12

C'est une éclogite à grains fins contenant grenat (~ 52 %), omphacite (~ 38 %), quartz (~ 6 %), rutile (~ 2,5 %), et comme minéraux accessoires clinozoïsite, phengite et pyrite (chacun < 1 %). Les grenats sont automorphes (100 µm to ca 1 mm) et apparaissent zonés chimiquement (Fig. II-1, Fig. II-2, Table II-1), avec des coeurs riches en grossulaire et en spessartine ($Alm_{52}Grs_{29}Pyr_{16}Sps_3$) et des bordures pauvres en grossulaire ($Alm_{52}Grs_{21}Pyr_{26}Sps_1$) (Fig. II-2a). La limite coeur-bord est bien définie (Fig. II-2b, c). Les coeurs des grenats sont soit totalement dépourvus d'inclusions, soit ils présentent des inclusions de quartz et/ou de micro rutiles (~ 10 µm) (Planche II-1-B, E, F). Les bordures ne contiennent quant à elles que des inclusions de rutiles, de taille supérieure à 50 µm, qui ont la particularité d'être disposés parallèlement aux faces du cristal de grenat (Planche II-1-B, D, E, F). Les coeurs et les bordures représentent probablement deux phases distinctes de croissance du minéral, avec une zone de diffusion post-cristallisation limitée (~ 20 à 50 µm), comme le montrent les profils effectués (Fig. II-2b, c). Dans de rares cas, les cristaux de grande taille contiennent des inclusions d'amphibole et/ou de clinozoïsite. Les omphacites apparaissent à l'équilibre textural avec les bordures des grenats (absence d'amphibole ou de figure de déséquilibre au contact, Planche II-1-A, B). Leur composition chimique présente une légère variation ($Di_{37-43}Hed_{4-10}Jd_{44-52}Acm_{0-9}$, Table I-1). Les rutiles sont automorphes et retrouvés indifféremment dans la matrice, en inclusion dans les bordures des grenats ou en inclusion dans les omphacites (Planche II-1-E, F). Les phengites et les clinozoïsites sont très rares et partiellement résorbées. Quelques amphiboles se développent le long de microfractures (Planche II-1-C).

	grt coeur	grt bordure	omph coeur	omph bordure	rutile	czoi	pheng	amph
SiO_2	38,07	38,30	56,60	57,00	0,02	36,61	37,92	42,45
Al_2O_3	21,92	22,13	11,16	11,91	0,03	24,37	21,31	16,08
FeO	24,06	25,10	4,41	4,30	1,12	7,62	25,90	16,15
MgO	1,26	0,42	8,07	7,57	0,00	0,48	5,16	9,45
MnO	4,05	6,49	0,02	0,04	0,01	0,02	0,39	0,12
CaO	10,14	7,45	12,57	11,93	0,01	19,41	0,00	8,65
Na_2O	0,05	0,03	7,66	7,84	0,30	0,04	0,03	2,22
K_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	8,61	0,35
TiO_2	0,12	0,04	0,04	0,05	96,91	0,08	0,07	0,16
somme								

Table II-1 : Composition en éléments majeurs des minéraux de l'éclogite NOG 12.

Note : les rutiles de très petite taille (≤ 10 µm) sont présents en inclusion dans de nombreux grenats. Ils seront dorénavant appelés *microrutiles* par opposition aux rutiles de plus grande taille retrouvés indifféremment en inclusions dans les minéraux ou dans la matrice.

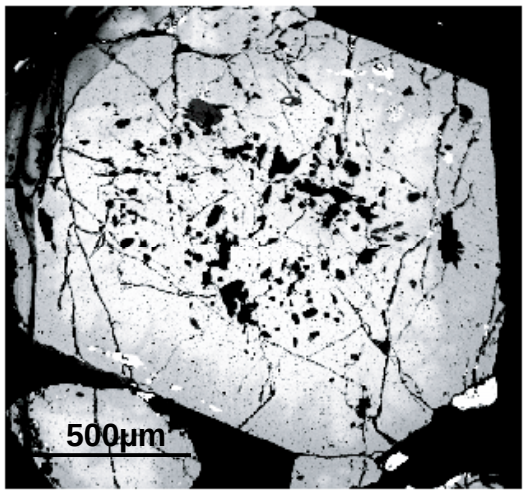


Fig. II-1 : Image (Back Scattered Electron : BSE) d'un grenat zoné automorphe. Les inclusions visibles au cœur sont du quartz (noir en BSE) et celles visibles dans la bordure sont des rutiles (blancs en BSE).

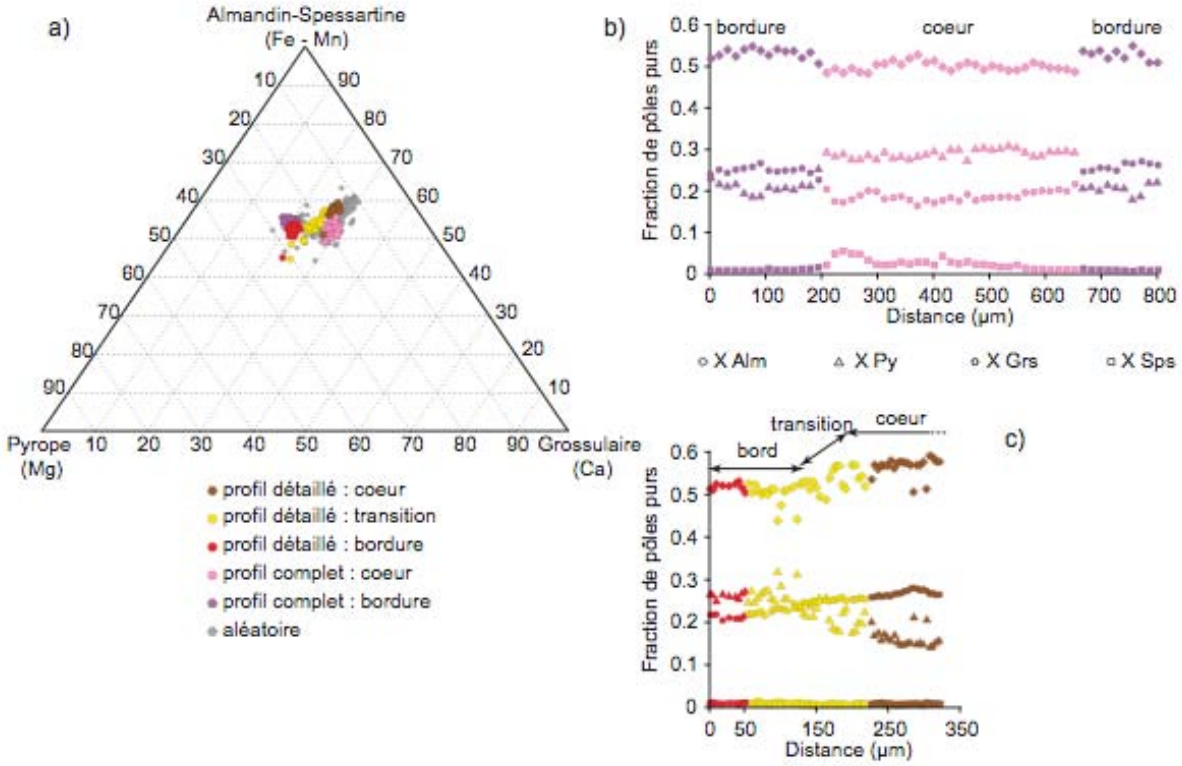


Fig. II-2 : Variabilité chimique des grenats de l'éclogite NOG 12. a) Diagramme ternaire Almandin/Spessartine - Pyrope - Grossulaire montrant les coeurs enrichis en grossulaire et les bords enrichis en pyrope. b) Profil bord - bord (planche II-1-A). c) Profil détaillé (planche II-1-B). Le code couleur utilisé dans le diagramme ternaire est le même que celui utilisé pour les profils (Planche II-1-A, B).

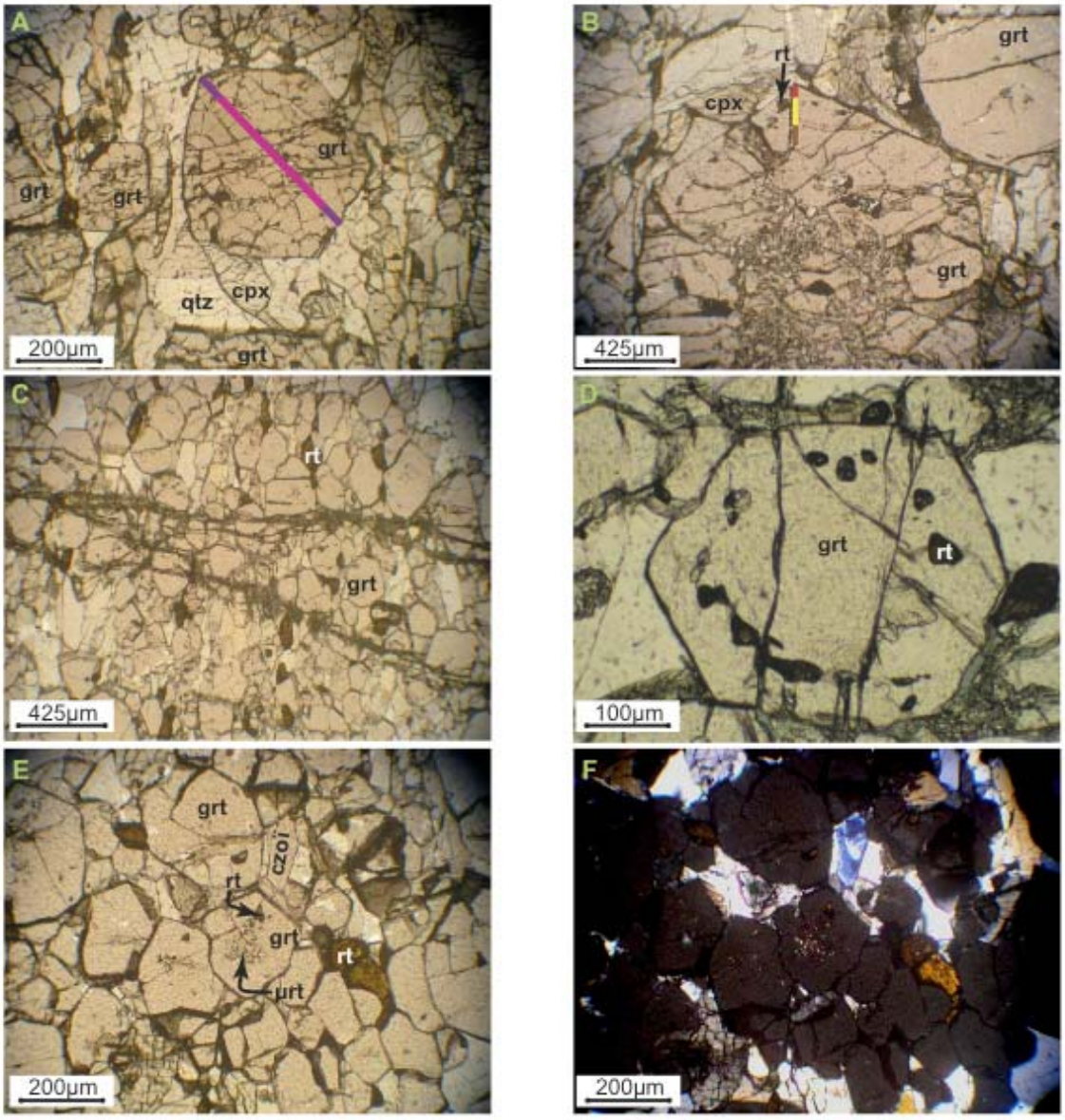


Planche II-1 : Pétrographie de l'éclogite NOG 12.

A (L.N.) – Grenat automorphe dans lequel a été réalisé le profil complet de la figure II-1. Contact net avec l'omphacite voisine.

B (L.N.) – Grenat automorphe dans lequel a été réalisé le profil détaillé de la figure II-1c. Inclusions de quartz au cœur. Rutiles disposés parallèlement aux bords du grenat.

C (L.N.) – Développement d'amphiboles le long de micro-fractures.

D (L.N.) – Couronne de rutile soulignant la limite cœur – bord dans un grenat automorphe.

E (L.N.) et F (L.P.A.) – Deux formes du rutile dans l'éclogite. Cristaux bien développés dans la matrice et en bordure des grenats. Microcristaux arrondis en inclusion au cœur des grenats. Clinozoïsite présentant la teinte de polarisation bleu lavande typique de ce genre d'épidote.

NOG 612

C'est une éclogite à grains fins composée de grenat (~ 48 %), d'omphacite (~ 48 %), de rutile (~ 2 %) et de quartz (~ 2 %). Elle apparaît en lame mince très similaire à NOG 12, avec des grenats automorphes contenant peu d'inclusions (quartz, rutile) et des omphacites ne présentant pas de symplectites. Elle est parcourue de deux séries de fines fractures (~ 50µm), faisant entre elles un angle d'environ 40° (Planche II-2-A). Des amphiboles vertes se développent sur environ 100 µm de part et d'autre de ces fractures (Planche II-2-B).

NOG 615

C'est une éclogite à gros grains composée de grenat (40 - 45 %), d'omphacite (45 - 50 %), de clinozoïsite (3 - 5 %), de phengites (3 - 5 %) et de rutile (2 - 3 %). Les grenats sont sub-automorphes à xénomorphes et mesurent de 50 à plusieurs centaines de microns. Ils contiennent de nombreuses inclusions de quartz, de rutile, de clinozoïsite et d'amphibole. Les contacts entre omphacites sont nets, il n'y a pas (ou très peu) de symplectites.

La lame mince a été réalisée sur une veine de calcite. En fait, le terme de veine n'est pas vraiment approprié, il s'agit plutôt d'un alignement de cristaux de calcite qui recoupe les minéraux éclogitiques. Le contact entre les cristaux de calcite et les minéraux de l'éclogite est plutôt net, même si parfois il est surligné d'une bande de matériaux fibreux, brunâtres en LN (Planche II-2-C). Il s'agit probablement de calcite enrichie en fer. Même s'ils sont nets, ces contacts sont très arrondis (Planche II-2-D) et dans certaines omphacites au contact, on observe des exsolutions vermiformes très semblables à des myrmékites (Planche II-2-E).

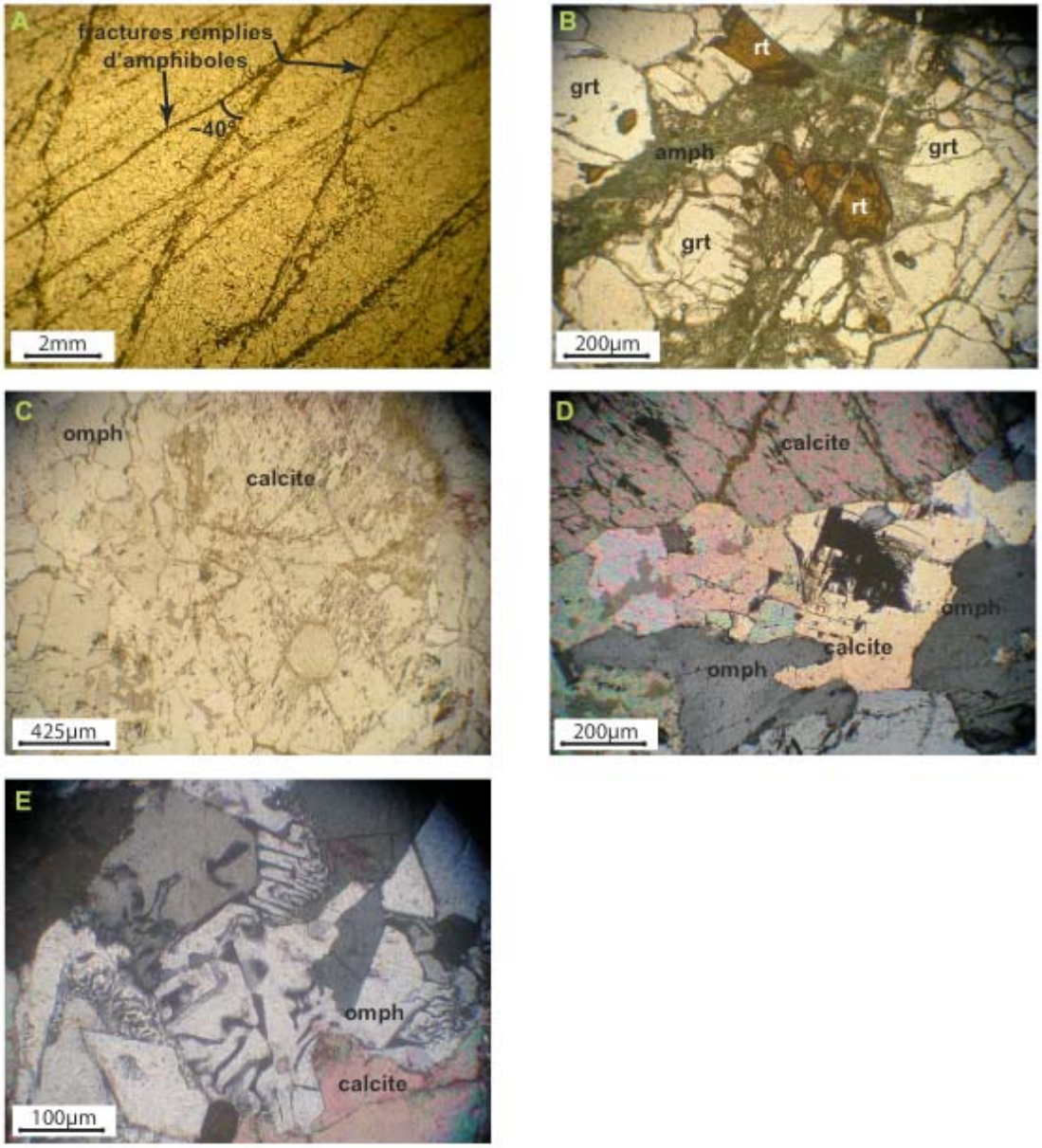


Planche II-2 : fractures bordées d'amphiboles et veine de calcite

A (L.N.) – Fractures bordées d'amphiboles formant un angle de 40° entre elles (NOG 612).

B (L.N.) – Détail de l'image précédente. Les amphiboles se développent de part et d'autre des fractures (NOG 612).

C (L.N) – Cristal de calcite montrant des passées brunâtres.

D (L.P.A.) – Contact arrondi entre cristaux de calcite et omphacite

E (L.P.A.) – Exsolutions vermiformes dans des omphacites au contact avec la calcite.

NOG 616

Cette éclogite macroscopiquement très semblable à NOG 12 et à NOG 612 a été prélevée au contact d'une veine de quartz. La lame elle-même est réalisée sur le contact éclogite - veine de quartz, afin d'étudier microscopiquement les effets d'une circulation de fluide, comme cela a été réalisé macroscopiquement à Holsnøy.

Veine de quartz : Elle est composée de macrocristaux de quartz xénomorphes à extinction ondulante (Planche II-7-G). Des fragments de la roche encaissante sont présents sous forme d'îlots enrobés d'un matériel fibreux palissadique (symplectites, Planche II-3-H, I).

Zone de contact (~ 7 mm) : Cette partie de la roche encaissante, au contact de la veine est composée de grenats, de rutiles, de quartz et de clinozoïsites corrodés, inclus dans une matrice fibreuse (symplectites, Planche II-3-E). Les grenats sont entourés d'une couronne d'amphiboles vertes et les rutiles sont partiellement transformés en ilménite (Planche II-3-F). Quelques cristaux d'épidote *s.s.* et d'amphiboles sont présents dans cette matrice.

Zone intermédiaire (~ 4 mm) : Dans cette zone, les symplectites sont plus réduites et en plus de la minéralogie précédemment décrite (grenats, rutiles, quartz et clinozoïsites), il faut noter la présence d'omphacite (Planche II-3-C, D).

Roche initiale : Dans cette partie de la roche, les minéraux (grenats, omphacites, rutiles et clinozoïsites) sont automorphes et seule une mince zone de symplectites est présente aux joints de grains (Planche II-3-A, B).

Au moins deux familles de fractures parcourent cette roche :

- fracture à phengites (Planche II-3-α) : cette fracture forme un angle de 45° avec une seconde veine de quartz (parallèle à la première), et leur relation chronologique ne peut être établie. Pour ces deux fractures, le canal nourricier est souligné par la présence d'hydroxydes de fer.

- fractures à amphiboles / quartz (Planche II-3-β) ou amphiboles / épidotes *s.s.* (Planche II-3-γ) : ces fractures, parallèles entre elles, semblent être recoupées par la veine de quartz, avec un angle d'environ 100°. Leur impact sur la roche encaissante est visible sur environ 100 µm de part et d'autre de la fracture. Elles sont remplies d'un mélange d'amphiboles vertes et d'épidotes *s.s.* ou de quartz et d'amphiboles.

Planche II-3 : Contact éclogite anhydre NOG 616 - veine de quartz

A (L.N.) et B (L.P.A.) – texture de l'éclogite anhydre initiale. Peu ou pas de minéraux hydratés. Les grenats sont automorphes

C (L.N.) et D (L.P.A.) – zone intermédiaire entre la roche initiale et le contact avec la veine. Les omphacites sont altérées en symplectites et une frange d'amphibole verte se développe autour des grenats qui restent néanmoins automorphes

E (L.N) et F(L.N.) – zone de contact avec la veine de quartz. L'omphacite a complétement disparu au profit d'intercroissances amphibole - plagioclase. Les amphiboles qui bordent les grenats sont plus développées que dans la zone intermédiaire. Les grenats ne sont plus automorphes. L'ilménite remplace partiellement le rutile.

G (L.P.A.) – veine de quartz. Exemple de texture des cristaux de quartz, xénomorphes.

H (L.N.) et I (L.P.A.) – Fragment de la roche initiale retrouvé dans la veine de quartz, entouré de symplectites.

α (L.N.) – Fracture à phengite faisant un angle de 45° avec une veine de quartz de taille moins importante (~ 500 µm), parallèle à la veine principale. Le canal nourricier de ces deux veines - à phengite et petite veine de quartz - est souligné par des oxydes de fer.

β (L.N.) – Fracture à quartz - amphibole

γ (L.N.) – Développement d'épidote *s. s.* lorsqu'une fracture à quartz-amphibole traverse un grenat.

II-1-c) Eclogites hydratées

NOG14

C'est une éclogite à gros grains, composée de grenat, d'omphacite, de phengite ainsi que de zoïsite, de disthène et d'amphibole. Les grenats sont automorphes et ne présentent pas de surcroissance. La zonation chimique visible aux bords des cristaux est interprétée comme due à la diffusion aux joints de grains (Fig II-3a). En dépit de l'absence de surcroissance, la gamme de composition chimique assez vaste (entre $Alm_{62}Gross_{30}Pyr_{8}$ et $Alm_{45}Gross_{20}Pyr_{35}$, Fig. II-3b) pourrait indiquer la présence de deux populations distinctes de grenats, observées lors des séances de tri minéralogique. Ces deux populations (grenats "roses" et grenats "oranges") sont indifférenciables en lame mince, et aucun lien ne peut donc être fait entre composition chimique et population de grenat. Quels qu'ils soient, ces grenats montrent une grande diversité d'inclusions (anorthite, barroisite, rutile, phengite et quartz, Planche II-4-A, B) et une frange d'amphibole (tschermakite et/ou hastingsite selon la classification de Leake (1978), Planche II-4-C) est souvent visible autour des cristaux. Les omphacites sont très altérées sous forme de symplectites (Planche II-4-D), c'est-à-dire d'une interdigitation de plagioclases et de pyroxènes moins sodiques

qui traduisent de la déstabilisation de la composante sodique (Jadéite) de l'omphacite. Les phengites sont automorphes à sub-automorphes et sont principalement disposées autour des grenats (Planche II-4-A, B).

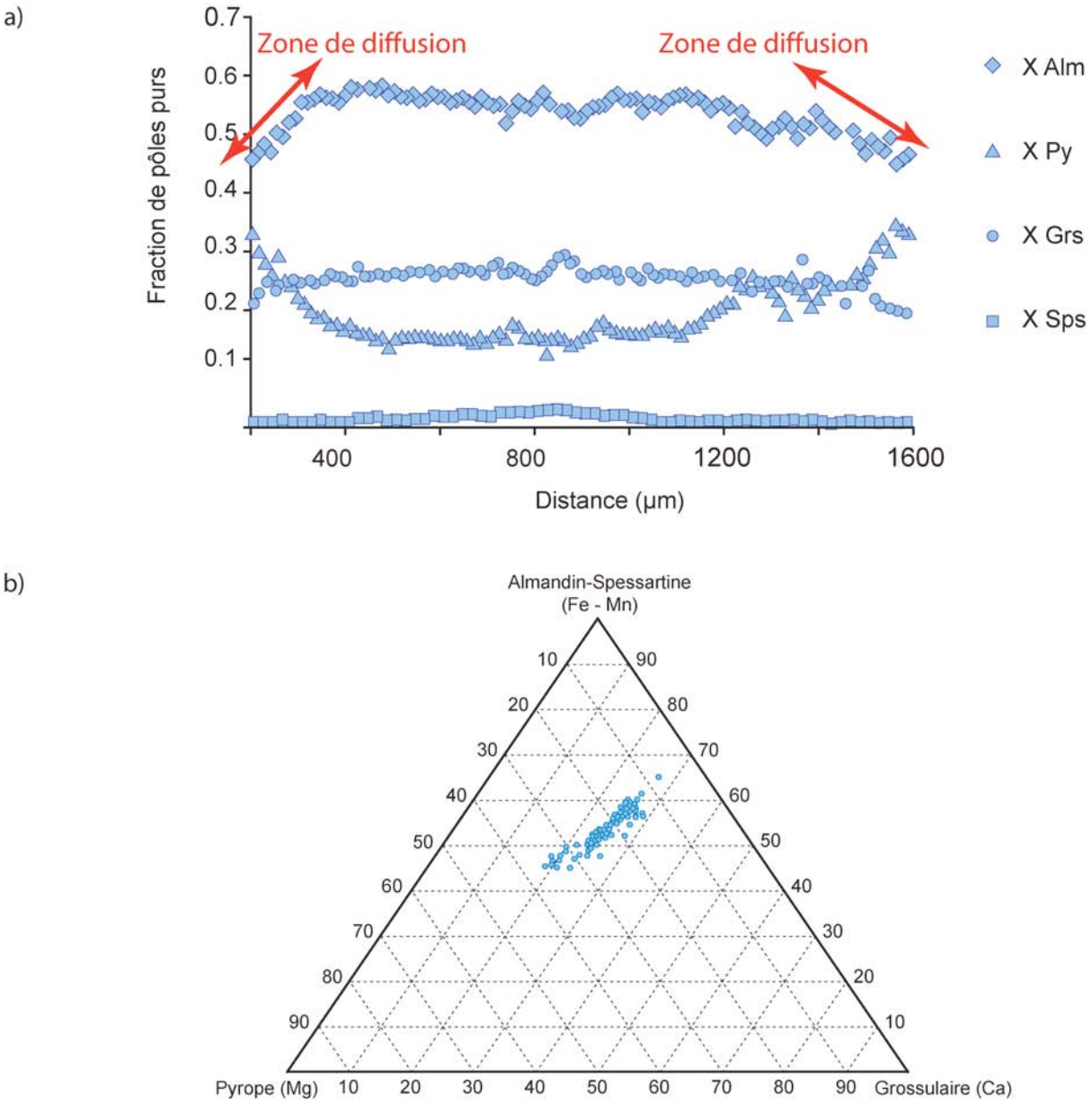


Fig. II-3 : Variabilité chimique des grenats de l'éclogite NOG 14. a) Profil réalisé dans un grenat, il n'y a pas de surcroissance, seule une zone de diffusion aux bordures du cristal est visible. b) Diagramme ternaire Alm/Sps - Pyr - Grs montrant la grande variabilité des grenats de NOG 14.

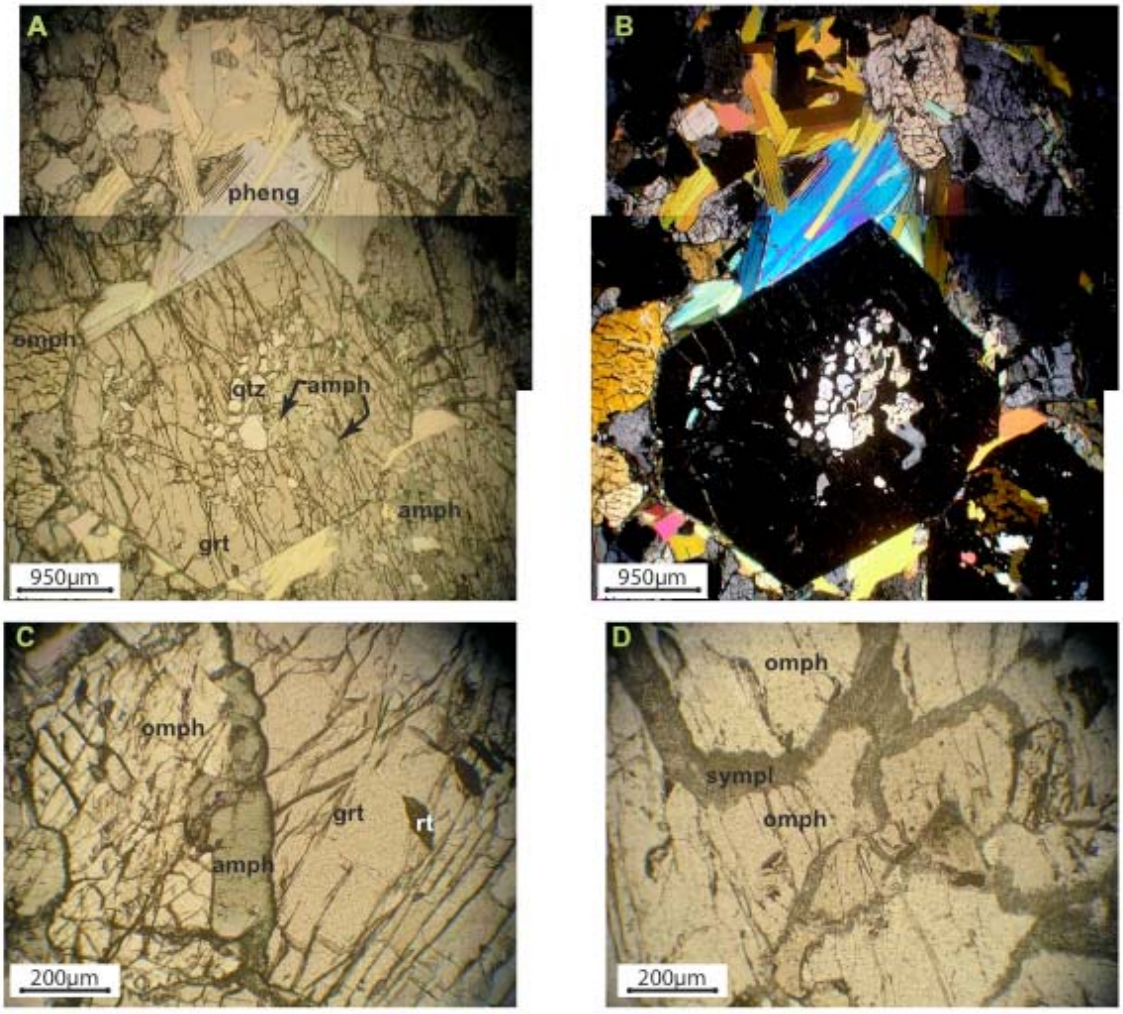


Planche II-4 : Pétrographie de l'éclogite NOG 14.

A (L.N) et B (L.P.A.) – Grenat automorphe entouré de phengites secondaires. Inclusions de quartz et d'amphiboles dans le grenat. Noter la bordure d'amphiboles vertes autour du grenat.

C (L.N.) – Amphibole verte qui se développe au contact entre grenat et omphacite.

D (L.N.) – Développement de symplectites au contact entre omphacite.

NOG 614

C'est une éclogite à gros grains, contenant grenat (~ 40 %), omphacite (~ 40 %), phengite (~ 10 %), quartz (~ 7 %), rutile (~ 1 %) et clinozoïsite (< 1 %). Les minéraux allongés (omphacite et phengite) présentent une direction préférentielle d'allongement, et certaines zones de la lame apparaissent cisaillées. Les grenats apparaissent sous deux aspects : soit ce sont des gros grains plurimillimétriques, souvent déformés, contenant de nombreuses inclusions (Planche II-5-A, B, C, D), soit au contraire ce sont des petits grains (quelques centaines de microns) parfaitement automorphes, inclus dans les omphacites ou les phengites (Planche II-5-E, F). Les grenats de taille plurimillimétrique présentent une grande variété d'inclusions : microrutile, omphacite, phengite, amphibole et quartz tandis que les petits grains ne contiennent que des microrutiles et du quartz. Les omphacites sont altérées en symplectites et une réaction coronitique est visible autour des petits grenats inclus dans les phengites (Planche II-6-A, B). Les cristaux de quartz sont xénomorphes et ont une extinction ondulante.

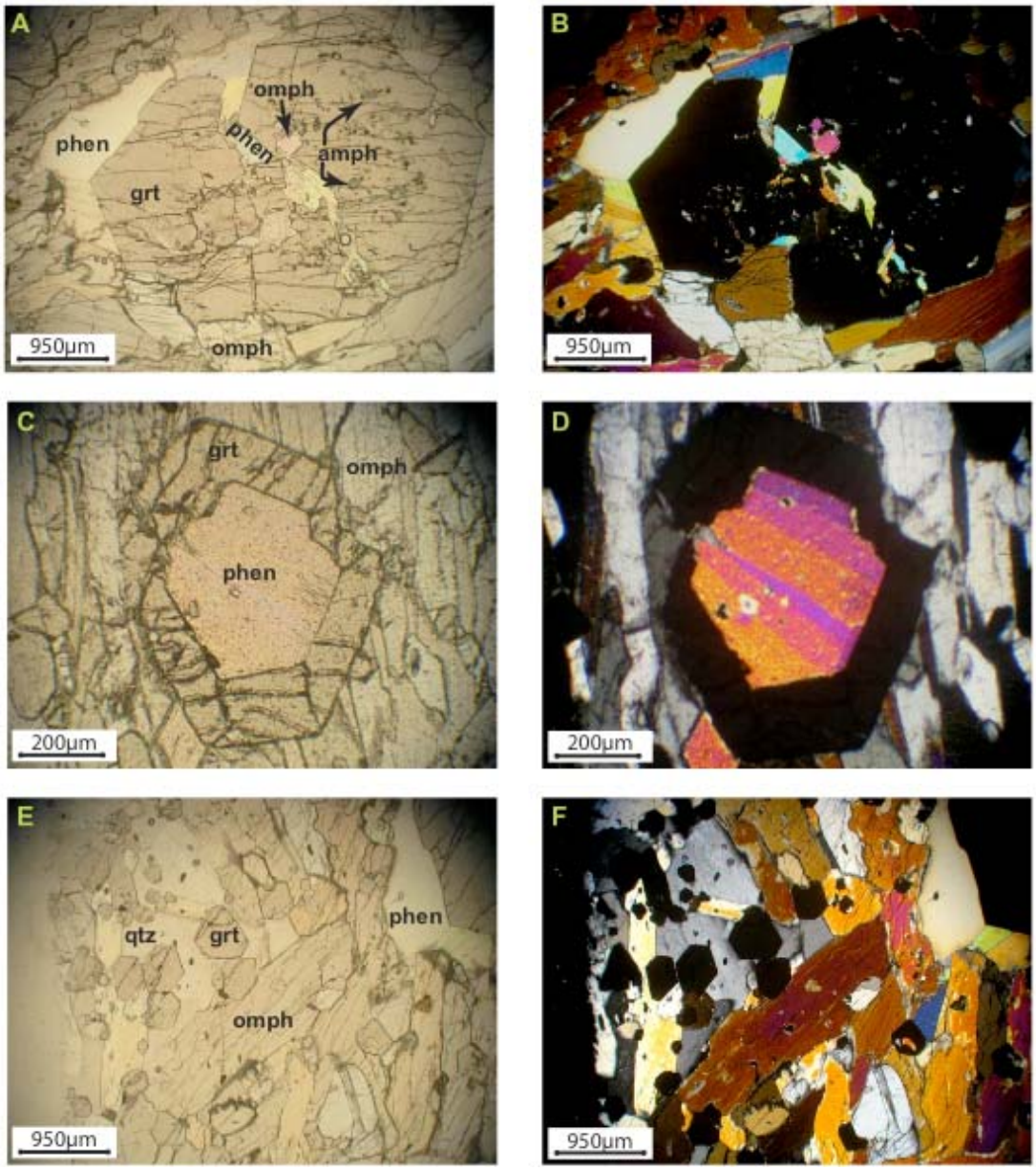


Planche II-5 : grenats et phengites secondaires dans NOG 614

A (L.N) et B (L.P.A.) – Gros grenat déformé entouré de phengites, présentant des inclusions de phengite, d'omphacite et d'amphibole.

C (L.N.) et D (L.P.A.) – Grenat sub-automorphe dont le cœur est remplacé par des phengites

E (L.N.) et F (L.P.A.) – Petits grenats automorphes dépourvus d'inclusions.

NOG 618

C'est une éclogite hydratée composée d'omphacite (~ 55 %), de grenat (~ 30 %), de phengite (~ 12 %), de rutile (~ 2 %) et de clinozoïsite (~ 1 %). Les minéraux allongés (omphacite, clinozoïsite) soulignent une direction d'allongement préférentiel des minéraux. Les grenats sont automorphes et contiennent des inclusions de quartz et d'amphibole. Les omphacites sont en déséquilibre comme le montre la présence de symplectites au contact entre deux cristaux. Les phengites, qui sont présentes sous forme de cristaux sub-automorphes, de grande taille (Planche II-6-C), sont probablement secondaires.

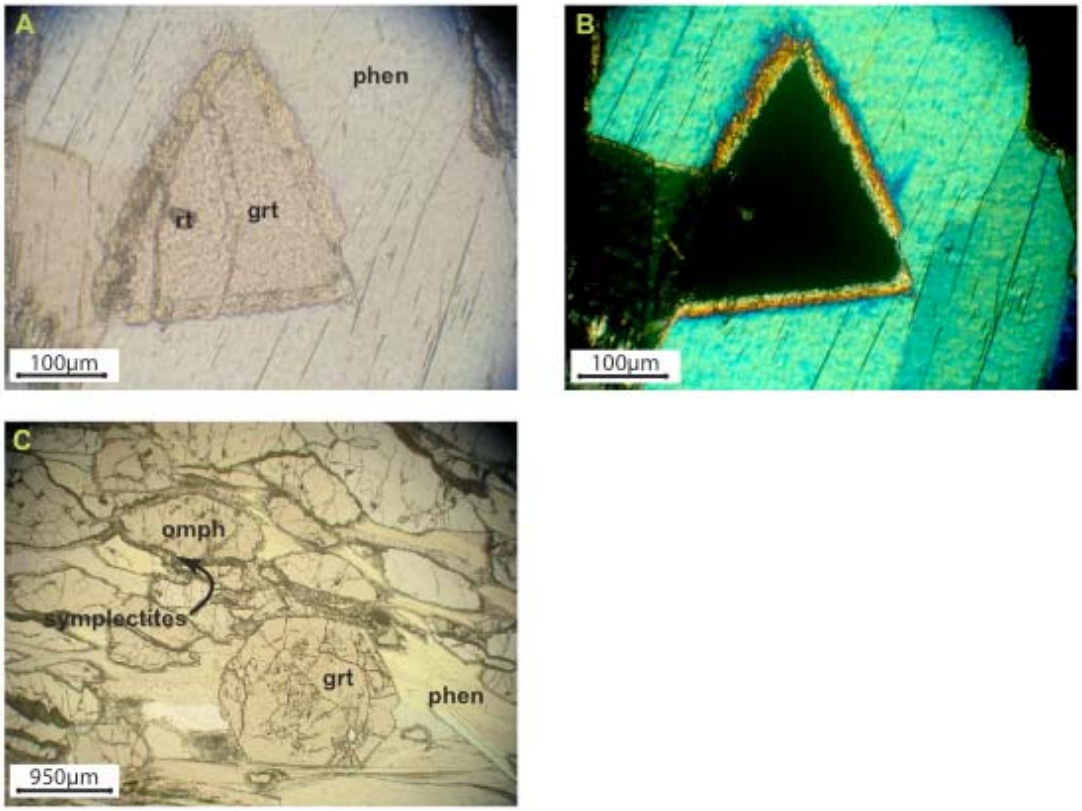


Planche II-6 : NOG 614 et NOG 618

A (L.N.) et B (L.P.A.) – Grenat altéré entouré d'une couronne réactionnelle au contact avec une phengite (NOG 614).

C (L.N.) – Texture de NOG 618 montrant un grenat automorphe avec des inclusions, des phengites secondaires et des omphacites altérées en symplectites.

II-1-d) Amphibolites

NOG 13

Cette amphibolite à grains fins est essentiellement composée d'intercroissances de tschermakites (~ 52 %) (Fig. II-4), et de plagioclases (An_{30}, ~ 17 %)(Planche II-7-A, B et Fig. II-5a). Les autres minéraux présents dans cette roche sont grenat (~ 20 %), biotite (~ 3,5 %), calcite (~ 2,7 %), épidote *s.s.* (~ 1,5 %), rutile (~ 1 %), ilménite (~ 1 %), avec comme minéraux accessoires clinozoïsite, quartz, sphène et zircon (chacun < 1 %) (Table II-2). Les grenats sont partiellement ou totalement pseudomorphosés par des plagioclases (An_{24} to An_{34}) et de la biotite. Dans le cas d'une pseudomorphose partielle, les plagioclases sont disposés en palissade autour du grenat résiduel (Fig. II-5a). Les images obtenues au MEB en électrons rétrodiffusés (BSE pour *Back-Scattered Electron*) montrent des zonations anarchiques, en taches de léopard (Fig. II-5b). Néanmoins, la gamme de compositions chimiques obtenue pour ces grenats est similaire à celle obtenue pour les grenats de l'éclogite NOG 12 (Fig II-6), excepté le rapport Mg# (Mg# = $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$) qui est légèrement plus faible. Les épidotes *s.s.* sont automorphes tandis que les clinozoïsites sont altérées et résorbées. Les rutiles sont parfois non altérés, parfois partiellement transformés en ilménite. Dans tous les cas, le rutile ou l'ensemble rutile + ilménite est entouré d'une couronne de sphène (Fig. II-5c, d). Quelques cristaux de calcite, xénomorphes, sont dispersés dans la matrice, de même que de rares zircons arrondis (Planche II-7-E, F). Les amphiboles de la matrice présentent une zonation chimique (Fig. II-5d), avec des coeurs pauvres en Mg (Mg # ~ 0.55) et riches en Na (Na + K_A ~ 0.4) et des bordures riches en Mg (Mg # ~ 0.7) et pauvres en Na (Na + K_A ~ 0.25). Les amphiboles au contact ou dans de petites veines de quartz (~ 200 µm, Planche II-7-C, D) ont une composition en Mg similaire à celle des bordures, mais sont enrichies en Si (Fig. II-4, magnesio- et actinolite- hornblende, > 45 % SiO_2 vs. ~ 40 %). Il semblerait donc que les veines de quartz soient contemporaines de la cristallisation de la bordure des amphiboles.

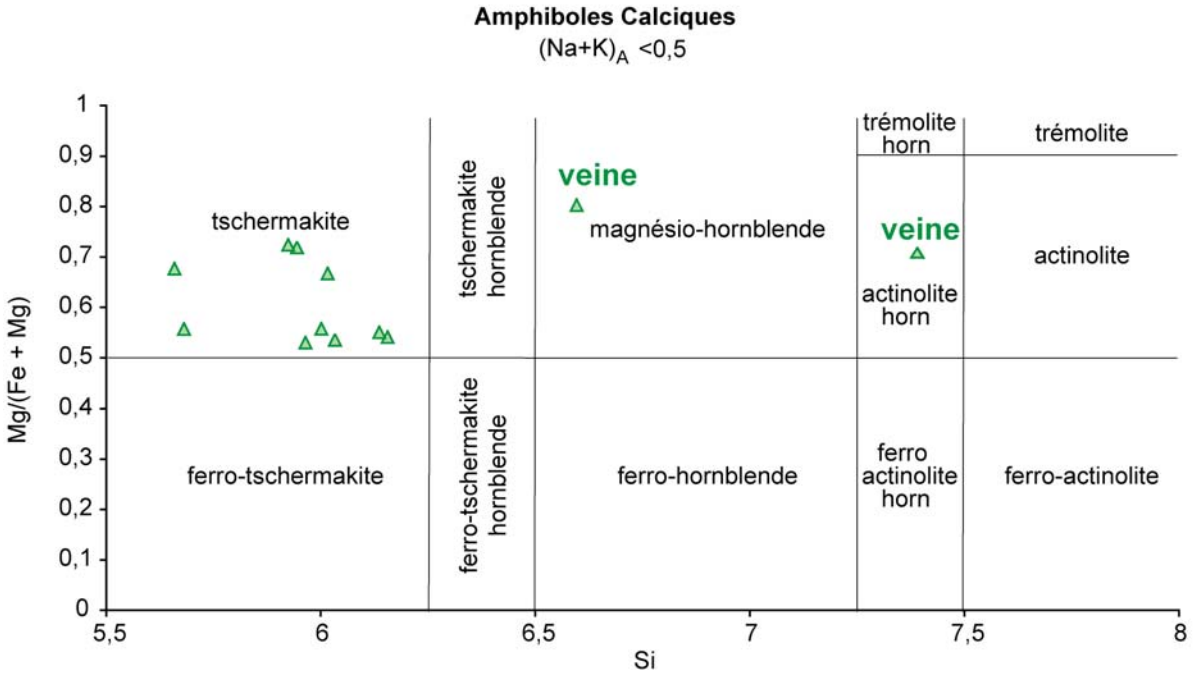


Fig. II-4 : Amphiboles de l'amphibolite NOG 13 (d'après Leake, 1978).

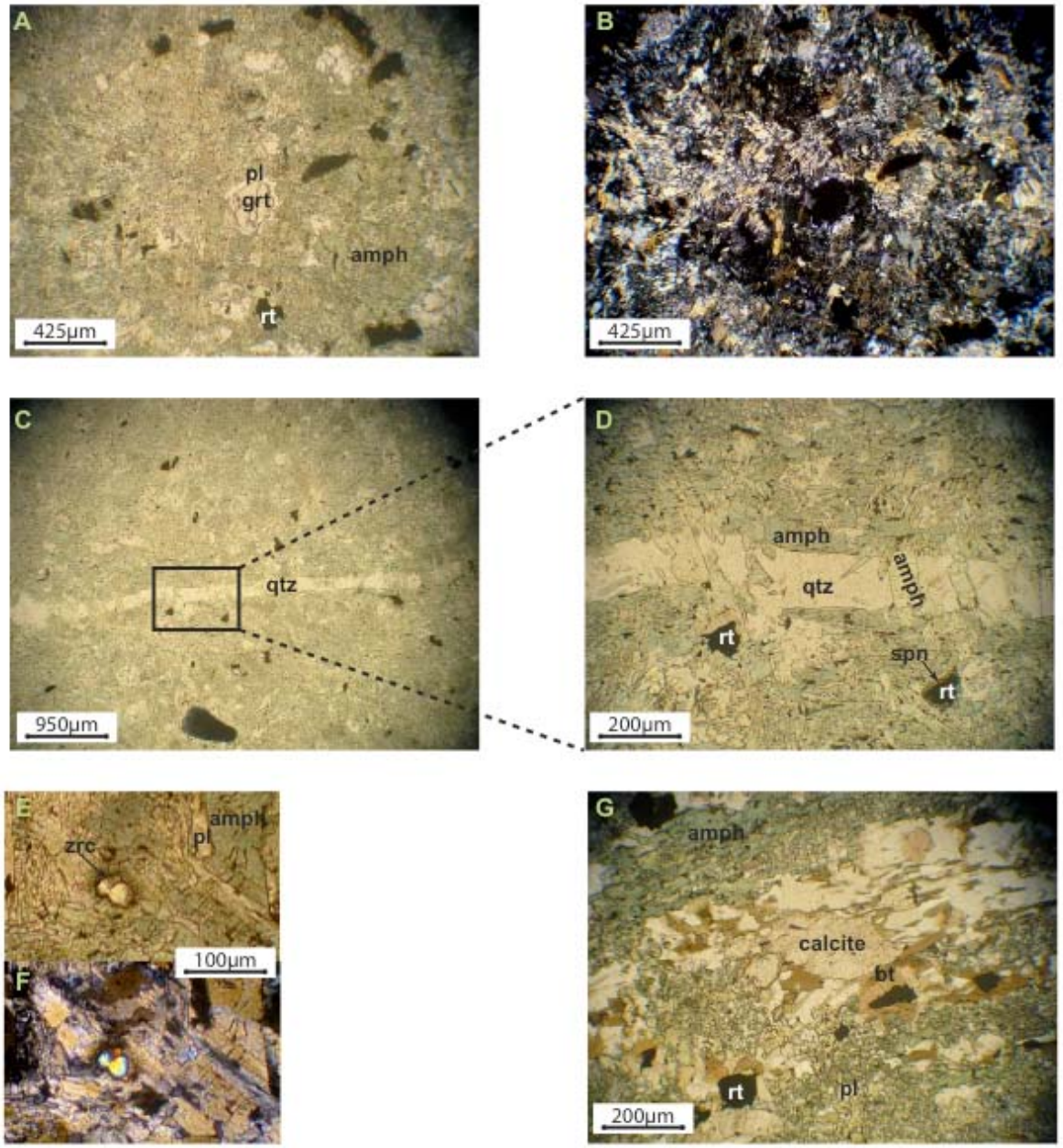


Planche II-7 : Pétrographie de l'amphibolite NOG 13

A (L.N.) et B (L.P.A.) – Texture de l'amphibolite montrant les interdigitations amphibole – plagioclase et le grenat résorbé.

C (L.N.) – Veine de quartz traversant l'amphibolite

D (L.N.) – Zoom de C. Des amphiboles ont crû perpendiculairement à la veine, indiquant leur contemporanéité.

E (L.N.) et F (L.P.A.) – Zircon arrondi dans la matrice.

G (L.N.) – Cristal de calcite xénomorphe dans une zone riche en biotite et plagioclase.

	grenat	amph	plag	rutile	sphène	ilmenite	épidote	calcite	czoï	bt	zrc
SiO_2	37,92	42,45	60,87	0,00	30,36	0,02	37,45	0,02	36,61	35,24	32,88
Al_2O_3	21,31	16,08	24,33	0,02	0,79	0,01	26,83	0,00	24,37	17,37	0,00
FeO	25,90	16,15	0,18	0,40	0,38	44,31	6,87	0,06	7,62	18,43	0,31
MnO	0,39	0,12	0,01	0,02	0,03	1,38	0,09	0,02	0,02	0,07	0,00
MgO	5,16	9,45	0,40	0,01	0,02	0,19	0,02	0,01	0,48	11,66	0,01
CaO	8,61	8,65	5,88	0,23	28,00	0,03	22,34	55,09	19,41	0,01	0,04
Na_2O	0,03	2,22	7,90	0,00	0,02	0,01	0,02	0,04	0,04	0,18	0,00
K_2O	0,00	0,35	0,06	0,01	0,04	0,01	0,01	0,00	0,01	9,10	0,00
TiO_2	0,07	0,16	0,01	97,36	38,44	51,09	0,10	0,01	0,08	1,41	0,12

Table II-2 : Composition en éléments majeurs des minéraux de l'amphibolite NOG 13.

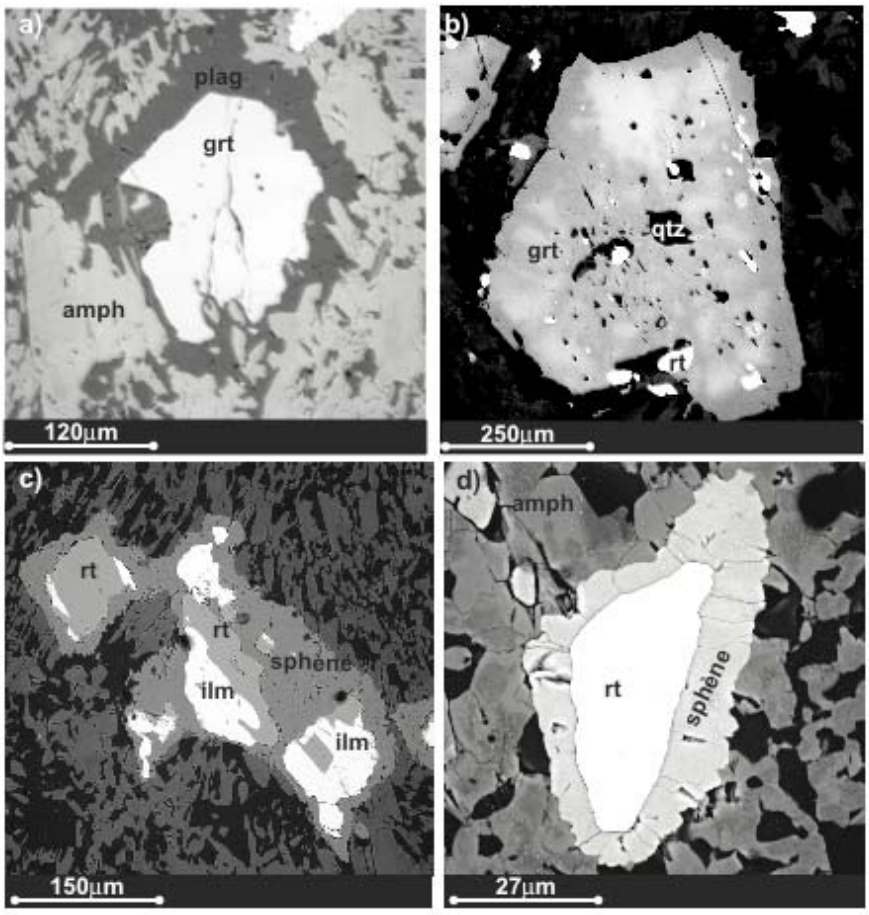


Fig. II-5 : Images BSE de l'amphibolite NOG 13 obtenues au MEB. a) Grenat (Planche II-2-A, B) en cours de transformation en plagioclase. Noter la disposition palissadique des cristaux. b) Grenat zoné en "taches de léopard". c) Rutiles partiellement transformés en ilménite, ensemble entouré de sphène. " d) Rutile entouré d'une couronne de sphène. Les zonations chimiques des amphiboles sont bien visibles

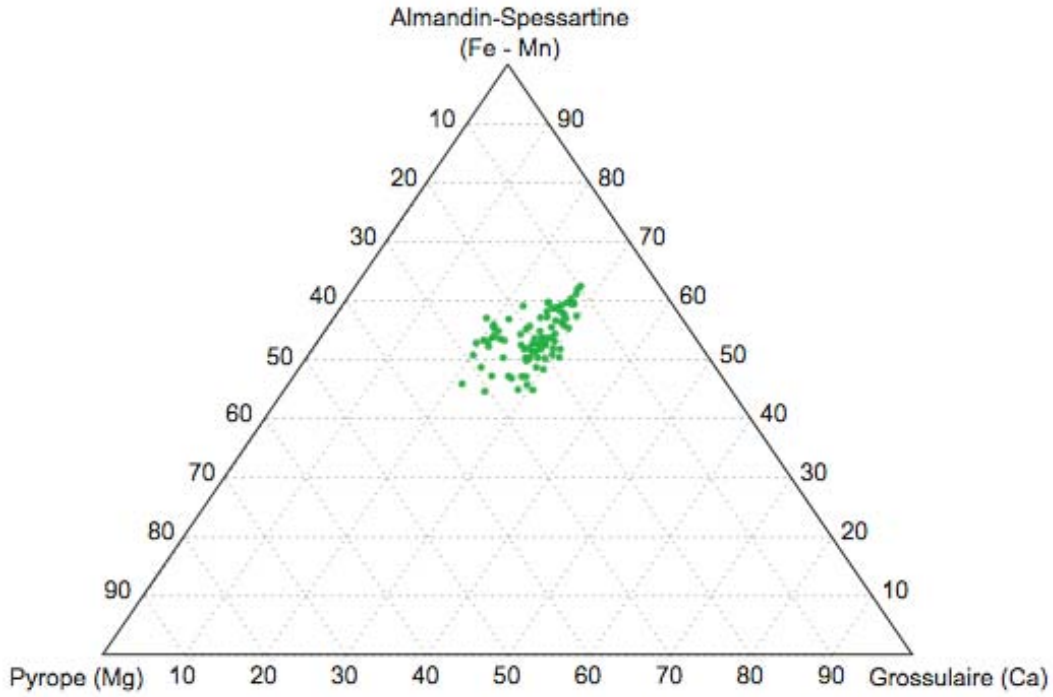


Fig. II-6 : Variabilité chimique des grenats de l'amphibolite NOG 13.

NOG 613

C'est une amphibolite contenant des amphiboles xénomorphes mais néanmoins allongées selon une direction préférentielle, des plagioclases, des clinozoïsites, du rutile et du sphène. Les minéraux sont déchiquetés et interpénétrés (Planche II-8-A, B), il est impossible d'estimer les pourcentages de chacun. Il est tout au plus possible de dire qu'amphiboles et plagioclases sont très majoritaires.

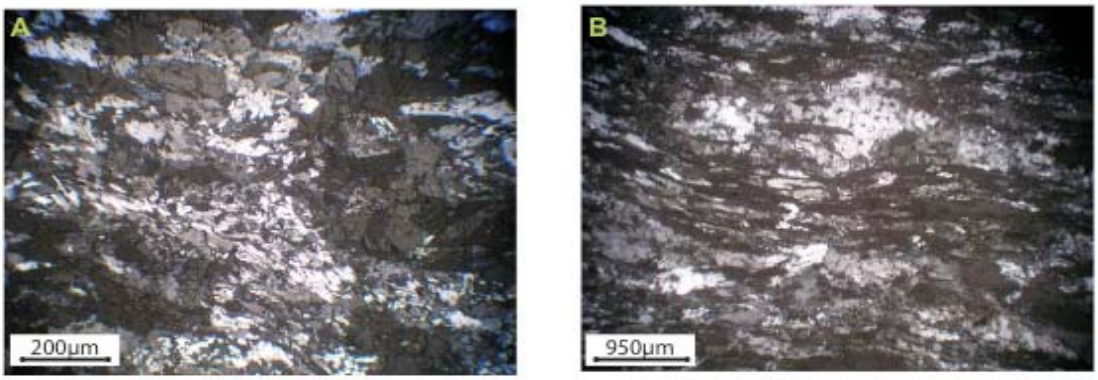


Planche II-8 : Texture de NOG 613

A et B (L.P.A.) – Texture montrant les interdigitations amphiboles – plagioclases de l'amphibolite NOG 613.

II-1-e) Gneiss encaissant

NOG 617

Il est composé d'une matrice à grains fins de quartz et de biotite (65 - 70 %). Ces cristaux mesurent quelques dizaines de microns et sont xénomorphes (Planche II-9-A). Des phénocristaux (plusieurs centaines de microns) de clinozoïsite (15 - 20 %), de mica blanc (10 - 12 %) et de grenat (3 - 5 %) sont inclus dans cette matrice. Les cristaux de clinozoïsite sont fréquemment zonés et/ou maclés, de forme arrondie ou ovoïde, et présentent de nombreuses inclusions (Planche II-9-B, C). Presque systématiquement, ces inclusions sont des cristaux de quartz arrondis, parfois, on trouve aussi des micas blancs automorphes et plus rarement des rutiles. Une couronne de micas blancs entoure la plupart des cristaux de clinozoïsite. Les phénocristaux de micas blancs sont allongés mais néanmoins xénomorphes. Les phénocristaux de grenats ($Alm_{58}Grs_{28}Pyr_{9}Sps_{5}$) sont résorbés et généralement coronitiques autour d'un autre cristal de grenat entouré de micas blancs et de quartz (Planche II-9-D, E). En outre, de rares rutiles sont présents dans ces couronnes de grenat. Quelques cristaux de calcite ont été analysés à la sonde électronique.

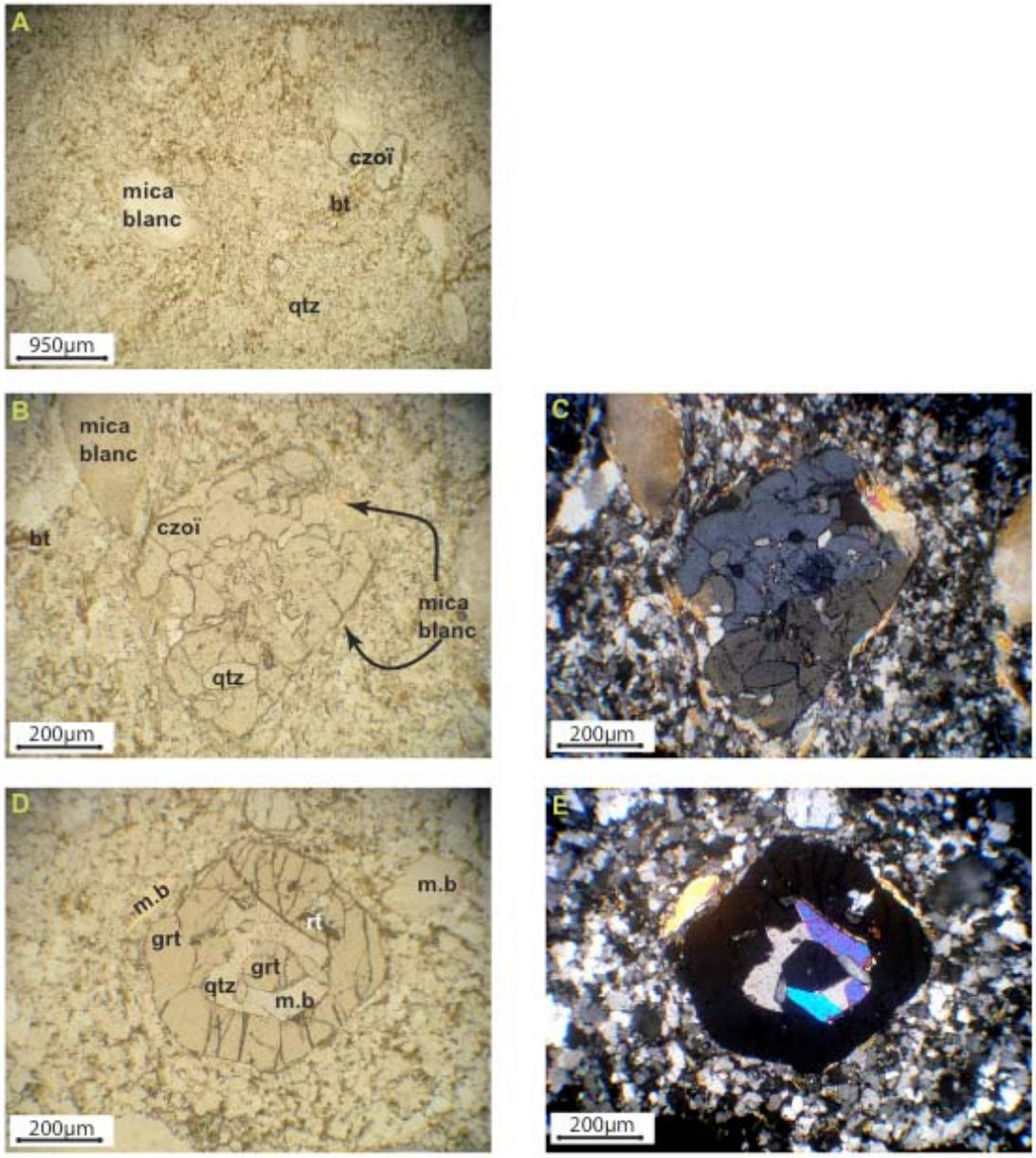


Planche II-9 : NOG 617 et NOG 618

A (L.N.) – Texture du gneiss NOG 617 avec une matrice microcristalline de quartz et de biotite et des macrocristaux de clinozoïsite et de mica blanc.

B (L.N.) et C (L.P.A.) – Clinozoïsite maclée résorbée avec des inclusions de quartz et de mica blanc, entourée de micas blancs (NOG 617).

D (L.N.) et E (L.P.A.) – Grenat coronitique subautomorphe. La couronne d'inclusion dans le grenat est composée de micas blancs et de quartz. Un rutile est également présent en inclusion dans la bordure du grenat (NOG 617).

Les échantillons basiques prélevés à Vårdalsneset peuvent donc être divisés en trois catégories : éclogites anhydres (NOG 12, NOG 612, NOG 615), éclogites hydratées (NOG 14, NOG 614, NOG 618) et amphibolites (NOG 13, NOG 613). Le cas particulier que constitue NOG 616 sera tout de même classé dans les éclogites anhydres ; en effet la partie qui a été porphyrisée a été choisie dans une zone où aucune veine n'était visible à l'oeil nu. De plus, macroscopiquement, elle est très similaire à NOG 12 et NOG 612.

II-2) Reconstruction du chemin P - T des roches basiques de Vårdalsneset.

II-2-a) Calculs de thermo-barométrie : méthode

L'équilibre minéralogique le plus fréquemment utilisé en domaine éclogitique pour estimer la température est l'équilibre grenat-pyroxène. Ces deux minéraux sont en effet ferro-magnésiens, et l'échange des ions Fe^{2+} et Mg^{2+} entre les deux minéraux à l'équilibre dépend fortement de leur température d'équilibration et peu de la pression. La formule permettant de calculer la température dépend donc de la répartition de Fe^{2+} et Mg^{2+} entre grenat et pyroxène, de la pression et de la teneur en grossulaire du grenat (Ellis et Green, 1979; Krogh, 1988).

$$T(K) = \frac{3104X_{Ca}^{grt} + 3030 + 10,86P(bar)}{\ln Kd + 1,9034} \qquad \text{(1) Ellis et Green, 1979}$$

$$T(°C) = \frac{-6173X_{Ca}^{grt^2} + 6731X_{Ca} + 1879 + 10P(bar)}{\ln Kd + 1,393} - 273 \qquad \text{(2) Krogh, 1988}$$

$$\text{avec } Kd = \frac{\left(Fe^{2+}/Mg^{2+}\right)^{grt}}{\left(Fe^{2+}/Mg^{2+}\right)^{cpx}}$$

La réaction d'équilibre la plus fréquemment utilisée en domaine éclogitique pour déterminer la pression est la réaction de déstabilisation du plagioclase au profit de la jadéite. La disparition totale du plagioclase par cette réaction marque le début du faciès éclogitique.

Albite ⇔ Jadéite + Quartz

Il est à noter que cette réaction donne, après disparition complète du plagioclase, une pression minimale.

Cette réaction, étudiée expérimentalement par Holland, 1980), donne le baromètre suivant :

$$P(bars) = 0,35 + 0,0265T(°C) \pm 0,5(bars) \qquad (3)$$

Calculer la pression P et la température T de formation d'un échantillon revient à résoudre le système de deux équations à deux inconnues suivant :

$$\begin{cases} T(°C) = \dfrac{3104X_{Ca}^{grt} + 3030 + 10,86P(bar)}{\ln Kd + 1,9034} - 273 & (1) \\ P(bars) = 0,35 + 0,0265T(°C) \pm 0,5(bars) & (3) \end{cases}$$

en remplaçant *P* dans (1) on obtient :

$$T(°C) = \frac{3104X_{Ca}^{grt} + 3033,801}{\ln Kd + 1,6234} - 273,$$

P peut ensuite être calculé selon le baromètre (3).

De la même façon, on peut résoudre le système de deux équations à deux inconnues constitué par (2) et (3). Dans ce cas, en remplaçant *P* dans (2), on obtient :

$$T(°C) = \frac{-6173X_{Ca}^{grt^2} + 6731X_{Ca} + 1882,5}{\ln Kd + 1,128} - 273$$

P peut également être calculé selon le baromètre (3).

Récemment, Zack et al., 2004) ont mis au point un thermomètre basé sur la teneur en Zr (en ppm) du rutile.

$$T(°C) = 127,8 \times \ln(Zr) - 10 \qquad (4)$$

Enfin, il existe un thermomètre basé sur l'échange des ions Fe^{2+} et Mg^{2+} entre grenat et hornblende (Ravna, 2000). Dans ce cas, la température dépend de la teneur en grossulaire (X_{Ca}) et en spessartine(X_{Mn}) du grenat mais pas de la pression.

$$T(°C) = \frac{1504 - 1784\left(X_{Ca}^{grt} + X_{Mn}^{grt}\right)}{\ln Kd + 0,720} - 273 \qquad (5)$$

$$\text{avec } Kd = \frac{\left(Fe^{2+} / Mg^{2+}\right)^{grt}}{\left(Fe^{2+} / Mg^{2+}\right)^{amph}}$$

Les thermomètres grenat-pyroxène et grenat-amphibole sont basés sur le principe de l'échange Fe^{2+} - Mg^{2+} entre les minéraux. Si Mg n'existe dans les minéraux que sous la forme Mg^{2+}, le fer peut exister sous forme d'ions Fe^{2+} ou de Fe^{3+}. Il apparaît donc primordial d'estimer au plus juste la proportion de chacune des valences du fer dans les minéraux considérés, et d'apporter un soin tout particulier aux calculs de formules structurales. La teneur en Fe^{3+} dans les minéraux a dans notre cas été calculée par l'équilibration des charges.

II-2-b) Calculs de thermo-barométrie : résultats

La reconstruction du chemin P-T des roches de Vårdalsneset est uniquement basée sur les échantillons NOG 12 et NOG 13. Ces deux échantillons sont les mieux caractérisés à la microsonde. De plus, NOG 12 présente des contacts grenats-pyroxènes nets, ce qui est indispensable pour l'application des thermomètres (1) et (2). La zonation chimique marquée des grenats éclogitiques (Fig. II-1) peut nous faire penser que seules les bordures sont à l'équilibre avec les omphacites. Les mesures à la sonde électronique sont alors effectuées au bord des cristaux, afin de ne pas fausser les calculs des thermomètres.

Les températures obtenues sont de 687 ± 32 °C pour une pression de 18,5 ± 0,8 kbar avec le thermomètre (1) et de 632 ± 38 °C pour une pression de 17 ± 1 kbar avec le thermomètre (2). Ces résultats sont dans la gamme des pressions et des températures déjà citées pour Vårdalsneset (Table I-1).

Pour que le thermomètre (4) soit utilisable, rutile, zircon et quartz doivent avoir cristallisé en même temps. Si NOG 12 contient en effet rutile, quartz et zircon, nous n'avons aucune certitude quant à leur contemporanéité. Le calcul de la température de cristallisation du rutile est néanmoins fait, mais le résultat obtenu sera pris avec une certaine retenue dans la suite de l'étude. La teneur des rutiles en Zr est de 70 ppm, ce qui donne une température de cristallisation de 533 °C.

En ce qui concerne le thermomètre (5), il n'a pas été possible d'établir d'après les lames minces si les grenats et les amphiboles se sont équilibrés ou non lors de l'amphibolitisation. La température obtenue pour l'amphibolite NOG 13 (1027 ± 290 °C), excessivement élevée, ainsi que l'erreur très importante, nous laissent penser qu'il n'y a pas eu de rééquilibration entre les grenats éclogitiques et les amphiboles.

Ces calculs, très ponctuels, donnent des résultats cohérents avec les données préexistantes sur l'affleurement de Vårdalsneset. Néanmoins, il reste de nombreuses zones d'ombre, comme les conditions de formation des coeurs des grenats éclogitiques. Sont-ils hérités d'une phase métamorphique ancienne, par exemple la phase Svéconorvégienne ? Se sont-ils formés durant la phase prograde du métamorphisme Calédonien, comme le suggèrent Engvik et Andersen (2000) qui ont calculé une température de 463 ± 63 °C sur une amphibole en inclusion dans un grenat, arguant alors d'une phase amphibolitique prograde ? Ces méthodes de thermobarométrie échouent aussi lorsqu'il s'agit d'obtenir les conditions PT de la rétromorphose. Afin d'essayer de lever ces incertitudes, des modélisations thermodynamiques à l'aide du logiciel Perple_X ont été réalisées.

II-2-c) Le logiciel Perple_X : principe

Perple_X est un logiciel de modélisation thermodynamique développé par James Connolly (Connolly, 1990; Connolly et Petrini, 2002; Connolly, 2005),utilisant les bases de données thermodynamiques de Holland et Powell. Il est basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs *G* (ou enthalpie libre) du système, c'est à dire

$dG_{T, P, n} > 0$ en termes mathématiques (*T* = Température, *P* = Pression, *n* = nombre de moles).

Dans le cas d'une roche, le système est un mélange de différents composés - les minéraux - qui sont la plupart du temps eux-mêmes des mélanges chimiques, c'est à dire des solutions solides (Barbey et Libourel, 2003). La composition chimique vraie d'un minéral est alors un mélange entre plusieurs pôles purs.

Pour une solution solide idéale à deux constituants (Fig. II-7), l'énergie de Gibbs est définie par $G^{sys} = X_1 \mu_1 + X_2 \mu_2$, avec X_1 et X_2 le nombre de môles de chacun des deux constituants (dans ce cas, $X_1 = X_2$), et μ_1 et μ_2 l'enthalpie libre molaire partielle de chacun des deux constituants. Si les deux constituants ont pour compositions *a* et *b*, l'énergie de Gibbs du système n'est pas minimisée. *G* n'est minimale que lorsque *a* = *b*

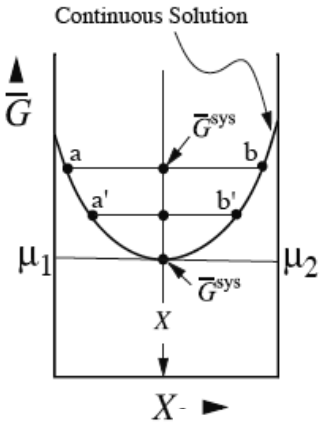


Fig. II-7 : Représentation graphique de la minimisation de l'énergie de Gibbs pour un système X composé de deux constituants présents en quantité égale (X1 = X2) dans le cas d'une solution solide idéale. D'après Connolly (http://www.perplex.ethz.ch/).

Dans la grande majorité des cas, les solutions solides naturelles présentent des lacunes de solubilité (ou solvus, Fig II- 8), et il faut considérer des solutions solides réelles. Dans ce cas, pour minimiser son énergie de Gibbs, le système de composition *a* va devoir se diviser en deux sous-systèmes de compositions *a'* et *b'*. C'est par exemple le cas du mica Muscovite (solution solide *a*), qui sous certaines conditions de *P* et de *T* va cristalliser conjointement sous forme de muscovite (*a'*) et de paragonite (*b'*).

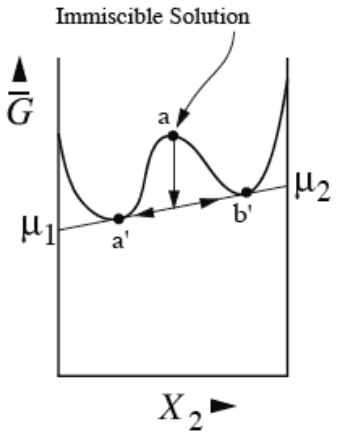


Fig. II-8 : Représentation graphique de la minimisation de l'énergie de Gibbs pour un système X composé de deux constituants dans le cas d'une solution solide réelle. D'après Connolly (http://www.perplex.ethz.ch/).

Pour la plupart des minéraux, des modèles de solutions solides sont définis, et les constantes thermodynamiques (*S, H, V*) sont connues pour les différents pôles purs de cette solution. De plus ces bases de données thermodynamiques sont constamment remises à jour, au fur et à mesure de l'évolution des connaissances dans ce domaine.

Un diagramme de phases correspond à la représentation dans un domaine tridimensionnel T, P, X des champs de stabilité des phases, c'est-à-dire des champs de plus faible énergie de Gibbs de la ou des phase(s) (Fig. II-9a). Une pseudosection correspond à la projection de ces champs de stabilité dans un diagramme de phases à deux dimensions *P* et *T* (Fig. II-9b). La composition chimique X est dans ce cas fixée. Contrairement aux grilles pétrogénétiques, qui listent toutes les réactions possibles dans un champ P-T quelle que soit la composition chimique, une pseudosection correspond à une composition chimique donnée.
Note : on peut également définir des pseudosections P-X à T fixée, ou T-X à P fixée (Fig. II-9a).

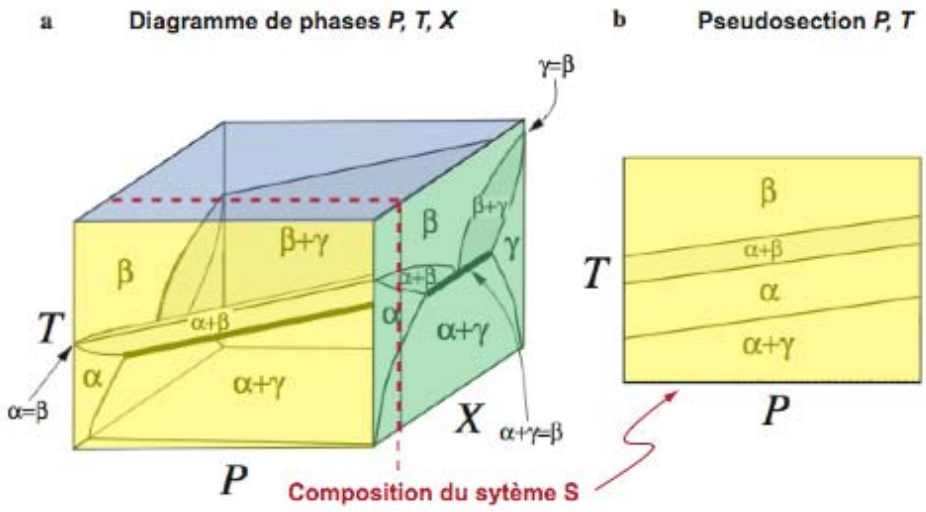


Fig. II-9 : a) Diagramme de phases dans les trois dimensions P, T, X d'un système chimique à 3 phases α, β, γ, b) pseudosection P-T pour une composition chimique S (d'après Connolly).

Le logiciel Perple_X construit une telle pseudosection de la façon suivante :

- à chaque nœud de l'espace P-T (maillage défini par l'utilisateur), il définit la ou les phase(s) à l'équilibre (cercles sur la Fig. II-10a)
- si deux nœuds successifs présentent les mêmes phases à l'équilibre, il n'y a pas de limite de champ entre ces noeuds
- si deux nœuds successifs ne présentent pas les mêmes phases à l'équilibre, le logiciel teste l'équilibre entre ces deux nœuds (carrés sur la Fig. II-10a), et ainsi de suite jusqu'à pouvoir tracer toutes les limites de champs (Fig. II-10b).

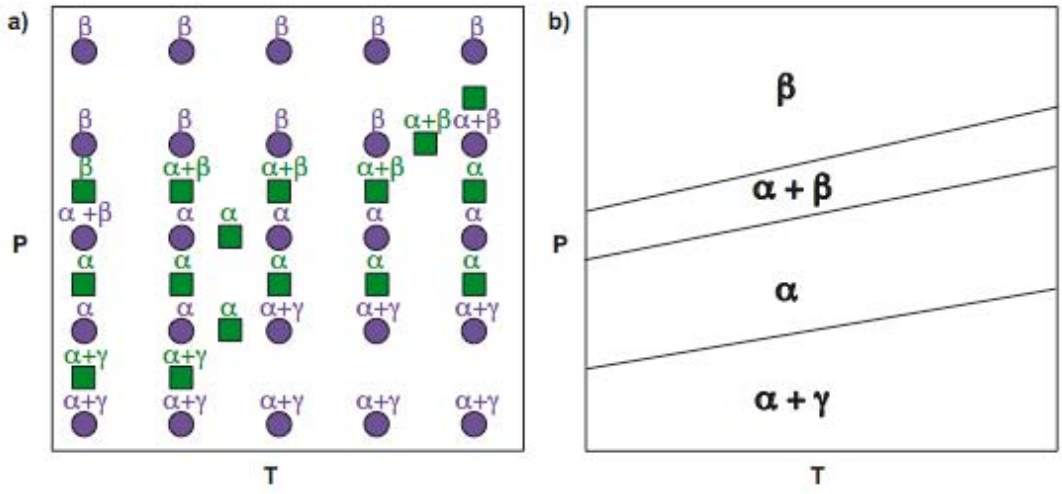


Fig. II-10 : a) méthode de construction d'une pseudosection par le logiciel Perple_X, b) pseudosection obtenue

II-2-d) Stratégie pour la construction des pseudosections

Les pseudosections sont calculées dans le système chimique le plus simple possible. Dans un environnement métabasique, les composants indispensables sont : SiO_2, Al_2O_3, FeO, MgO, CaO, Na_2O. Plus le nombre de composants sera grand, plus le nombre de pôles purs et/ou de modèles de solutions solides sera important, et plus le diagramme de phases sera complexe. Néanmoins, pour certains composants, comme MnO, qui est principalement porté par les grenats, TiO_2, qui va permettre de suivre l'évolution des minéraux titanifères ou K_2O, qui est l'un des constituants des micas, le choix d'ajouter ou non le composant peut s'avérer crucial. Dans ces modélisations, les composants sont introduits dans le logiciel sous forme de moles d'oxydes.

Les roches pour lesquelles une pseudosection est construite sont étudiées attentivement en lame mince, afin de déterminer s'il y a un ou des minéraux qui ne participent pas à l'équilibre. En effet, il s'agit de déterminer la composition effective de la roche qui va être introduite dans Perple_X. Si tous les minéraux apparaissent à l'équilibre, la composition effective va être celle de la roche. Par contre, si des minéraux sont manifestement hérités, et ne participent donc pas à l'équilibre considéré, ils vont être soustraits à la roche totale. Dans ce cas, la composition effective est différente de celle de la roche totale.

Lors de la construction d'une pseudosection, il existe plusieurs inconnues :

- teneur et nature du fluide : la description des roches au début de ce paragraphe montre que des paragenèses dites anhydres (éclogites) contiennent souvent des minéraux hydratés (amphiboles, épidotes, micas). Il faut alors ajouter H_2O à la liste des composants. De plus, la teneur en moles d'H_2O est inconnue. La perte au feu peut donner un indice sur la teneur en éléments volatils de la roche, mais n'est pas une valeur tangible. Les fluides qui circulent en domaine métamorphique sont rarement de l'eau pure, comment en témoignent les cristaux de calcite observés dans NOG 13 et NOG 615. Là encore, il faut ajouter CO_2 à la liste des composants, et estimer la teneur en moles de CO_2.
- présence de Fe^{3+} : les minéraux contenant du fer contiennent généralement à la fois des ions Fe^{2+} et des ions Fe^{3+}. Dans un système simple, le composant est FeO, ce qui revient à dire que tout le fer est considéré comme étant sous forme Fe^{2+}. Pour introduire Fe^{3+} dans le système il faut ajouter O_2 à la liste des composants, comme le

montre l'équation suivante. Une fois encore, la quantité de moles d'O_2 à ajouter est inconnue

$$2FeO + O_2 <=> Fe_2O_3$$

L'estimation des teneurs en H_2O, CO_2 et O_2 se fait le plus souvent par modélisations itératives : deux valeurs extrêmes (une faible et l'autre élevée) et une valeur intermédiaires sont testées. Ensuite, selon la tendance obtenue, une valeur intermédiaire de la gamme basse ou de la gamme haute sera testée, et ainsi de suite par dichotomie, jusqu'à trouver une teneur qui permet de modéliser la roche telle qu'observée.

Les modèles de solutions solides utilisés pour les pseudosections, ainsi que les pôles purs pris en compte, sont listés Table II-3.

Modèle de solution solide	Pôles purs	références
Omph(GHP)	Di (Diopside) Jd (Jadeite) Hed (Hedenbergite) Acm (Acmite)	Green et al., 2007
Gt(WPH)	Alm (Almandine) Grs (Grossular) Py (Pyrope) Sps (Spessartine)	White et al., 2000
Opx(HP)	En (Enstatite) Fs (Ferrosilite) Mgts (Mg-Tschermak's pyroxene) Fets (Fe-Tschermak's pyroxene)	Powell and Holland, 1999
Pl(h)	An (Anorthite) Abh (High albite)	Newton et al., 1980
Amph(DPW)	Tr (Tremolite) Ftr (Ferroactinolite) Ts (Tschermakite) Fts_d (Ferrotschermakite) Parg (Pargasite) Fparg_d (Ferropargasite) Gl (Glaucophane) Fgl_d (Ferroglaucophane)	Dale et al., 2005
Ep(HP)	mfets ffets_d fep (Epidote) cz (Clinozoïsite)	Holland and Powell, 1998
Bio(HP)	MnBi (Mn - biotite) Ann (Annite) Phl (Phlogopite) MnTs	Powell and Holland, 1999
Pheng(HP)	mu (Muscovite) cel (Celadonite) fcel (Ferroceladonite) pa (Paragonite)	Holland and Powell, 1998
Kf	mic (Microcline) ab (Albite)	Waldbaum and Thompson, 1969

Table II-3 : Modèles de solutions solides et liste des pôles purs utilisés pour les modélisations Perple_X.

II-2-e) Paragenèse "bordure des grenats"

L'éclogite NOG 12 présente une paragenèse éclogitique très simple, composée de grenat, d'omphacite et de rutile à l'équilibre. L'absence de minéraux hydratés nous incite à ne pas inclure l'eau en tant que composant à la modélisation. En raison d'une teneur significative en Fe^{3+} dans les omphacites (ca. 0.044 p.f.u., basé sur 6 oxygènes), O_2 est ajouté au modèle. Par contre, le pôle andradite du grenat n'est pas pris en compte dans ce modèle, du fait de la faible teneur en Fe^{3+} des grenats et de disparités significatives dans les teneurs (ca. 0,050 p.f.u., basé sur 24 oxygènes). K_2O, présent en très faible teneur dans NOG 12 (K_2O = 0,06 %, Table II-4), n'est pas ajouté à la liste des composants pour cette modélisation.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	H_2O	O_2	CO_2
NOG 12 (RT)	47,42	16,20	15,06	0,24	6,01	9,28	3,11	/	2,38	0,54	0,10	/
NOG 12 - grt	48,65	15,76	14,45	0,20	6,54	8,69	3,10	/	2,52	/	0,09	/
NOG 13 (RT)	46,93	16,63	13,08	0,21	6,30	9,21	3,13	0,62	1,99	1,80	0,03	0,04

Table II-4 : Compositions chimiques utilisées pour les différentes modélisations (en wt %).

La modélisation réalisée en prenant pour composition chimique effective celle de la roche totale (Table II-4) ne permet pas l'intersection des isoplètes du grenat (en considérant une composition chimique correspondant à la bordure des grenats, Table II-1). On considère alors que les cœurs des grenats sont hérités d'une phase antérieure à cet équilibre éclogitique. Il faut donc déterminer le pourcentage de grenat avec la composition chimique du cœur à retirer à la roche totale pour obtenir la composition effective correspondant à la paragenèse "bordure des grenats". La figure II-11 est une pseudosection P – X, avec X qui représente la variation de la composition chimique effective de la roche totale. Les isoplètes considérés – représentés en gras – sont ceux correspondant à la paragenèse "bordure des grenats". Dans ce modèle, le pourcentage de grenats retiré à la roche totale varie de 0 à 10 %. La température choisie pour cette modélisation est 670 °C en accord avec la température obtenue sur cette roche par les méthodes classiques de thermo-barométrie. Les isoplètes représentatifs de l'almandin (Fig. II-11b) ne dépendent quasiment pas de la quantité de grenat retiré à la roche, contrairement aux isoplètes représentatifs du pyrope (Fig. II-11d) qui varient significativement selon la quantité de grenat retiré. Les isoplètes représentatifs du grossulaires (Fig. II-11c) sont dépendants de la présence ou non de plagioclases dans la roche (Fig. II-11a), comme en témoigne la rupture de pente qui intervient lors de la disparition du plagioclase. L'intersection des quatre isoplètes considérés, surlignés sur chacun des 4 diagrammes (b, c, d, e), indique qu'il faut retirer une quantité de grenat de l'ordre de 6 % à la composition de la roche totale (Fig. II-11f) pour obtenir la composition effective de la paragenèse "bordure des grenats". La pression (15,5 – 16 kbar) à laquelle se croisent ces isoplètes est conforme aux estimations précédemment faites à Vårdalsneset. La composition utilisée pour modéliser la paragenèse "bordure des grenats" est donnée dans la table II-4.

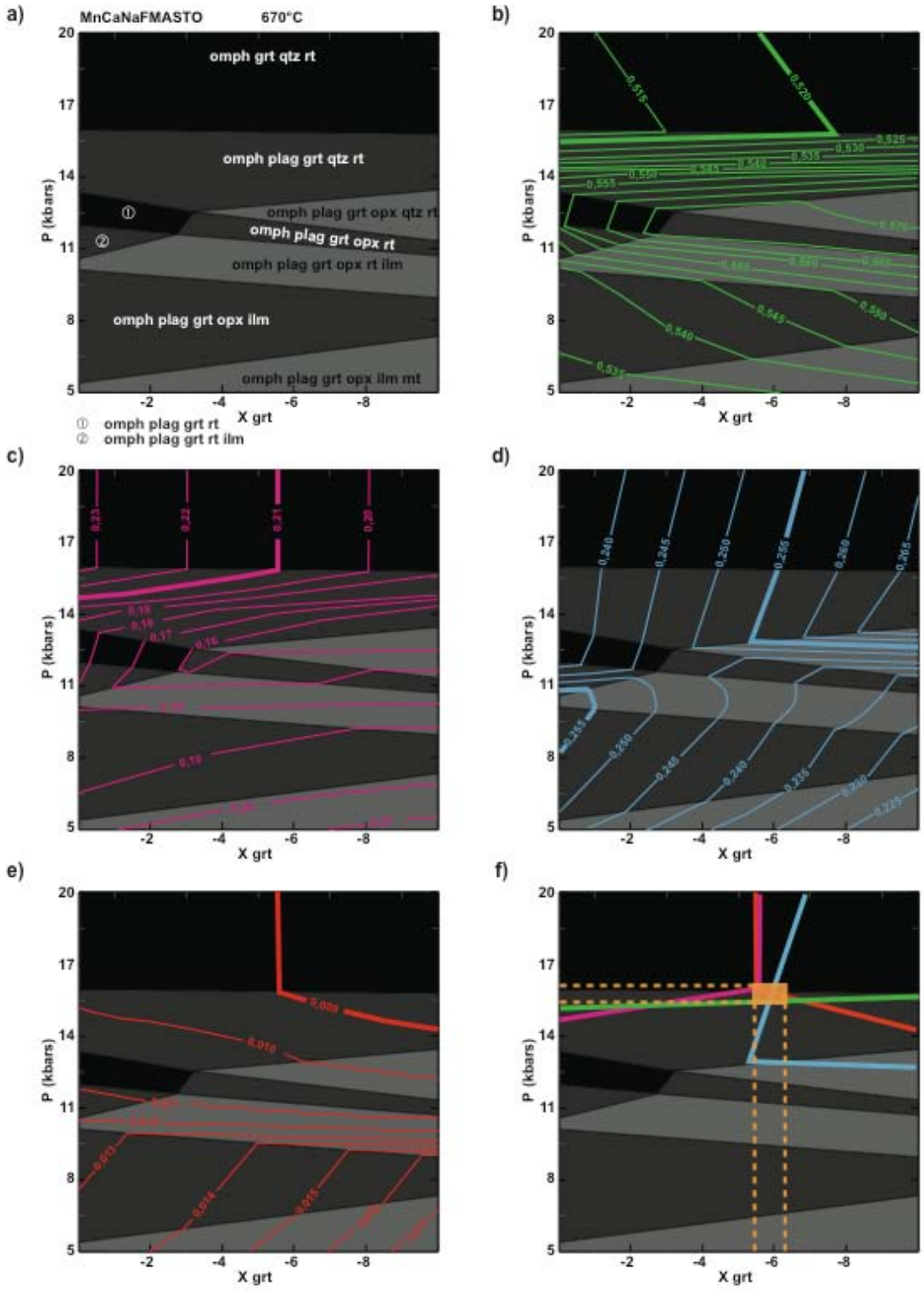


Fig. II-11 : Diagramme P – X pour l'éclogite NOG 12. a) Pseudosection montrant les assemblages minéralogiques obtenus avec cette composition chimique. b) Isoplètes de l'almandin. c) Isoplètes du grossulaire. d) Isoplètes du pyrope. e) Isoplètes de la spessartine. f) Intersection des 4 isoplètes correspondant à la composition chimique du bord des grenats.

Le diagramme P-T obtenu avec cette composition permet de replacer les limites des champs éclogitique et amphibolitique (Fig. II-12a) dont les limites sont respectivement l'apparition/disparition du plagioclase, selon l'équilibre albite <=> jadéite + quartz et l'apparition/disparition de l'orthopyroxène, selon l'équilibre clinopyroxène + grenat + quartz <=> orthopyroxène + plagioclase.

Ce modèle ayant fait l'objet d'un article soumis pour publication à *Contribution to Mineralogy and Petrology*, voir le Chapitre III-2 pour de plus amples détails. La paragenèse prédite par Perple_X est grenat (~ 51 %), omphacite (~ 41 %), quartz (~ 6 %) et rutile (~ 2 %) (Fig. II-12a). Les conditions d'équilibre sont estimées entre 610 et 660°C pour une pression minimum de 15 kbar (Fig. II-12b). La pression est très mal contrainte du fait que la teneur en jadéite de l'omphacite est constante dans le faciès éclogitique (Fig. II-12b) ; la seule limite supérieure connue est la transformation du quartz en coésite, aux alentours de 25 kbar à ces températures (Chopin, 1984 ; Smith, 1984).

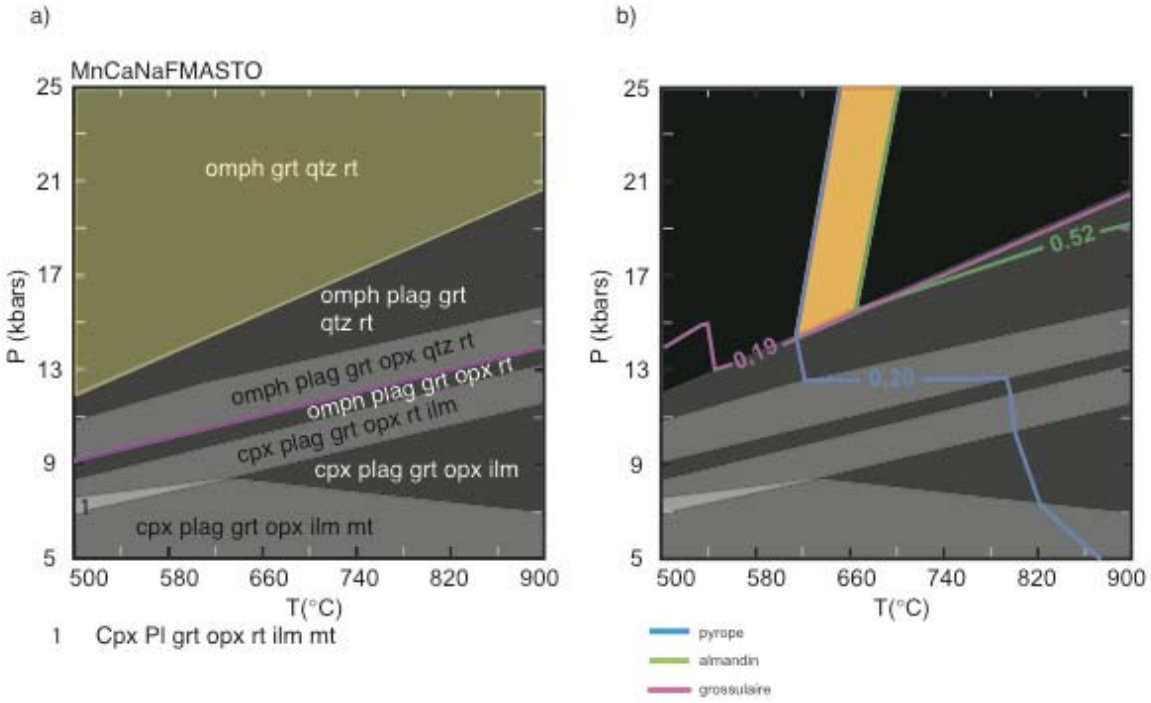


Fig. II-12 : Diagramme P-T pour la paragenèse "bords des grenats". a) Pseudosection montrant les assemblages minéralogiques obtenus et les limites des faciès amphibolitique (violet) et éclogitique (jaune). b) Isoplètes de l'almandin, du pyrope et du grossulaire représentatifs de la bordure des grenats. La zone surlignée en orange correspond au domaine d'équilibre.

II-2-f) Paragenèse "cœurs des grenats"

Les quelques clinozoïsites et phengites altérées observées en lame mince nous incitent à ajouter de l'eau à ce modèle. Le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} est similaire dans les cœurs et dans les bords des omphacites (Fig II-13). La teneur en O_2 est donc la même pour ce modèle que pour le modèle précédent. K_2O n'est toujours pas pris en compte.

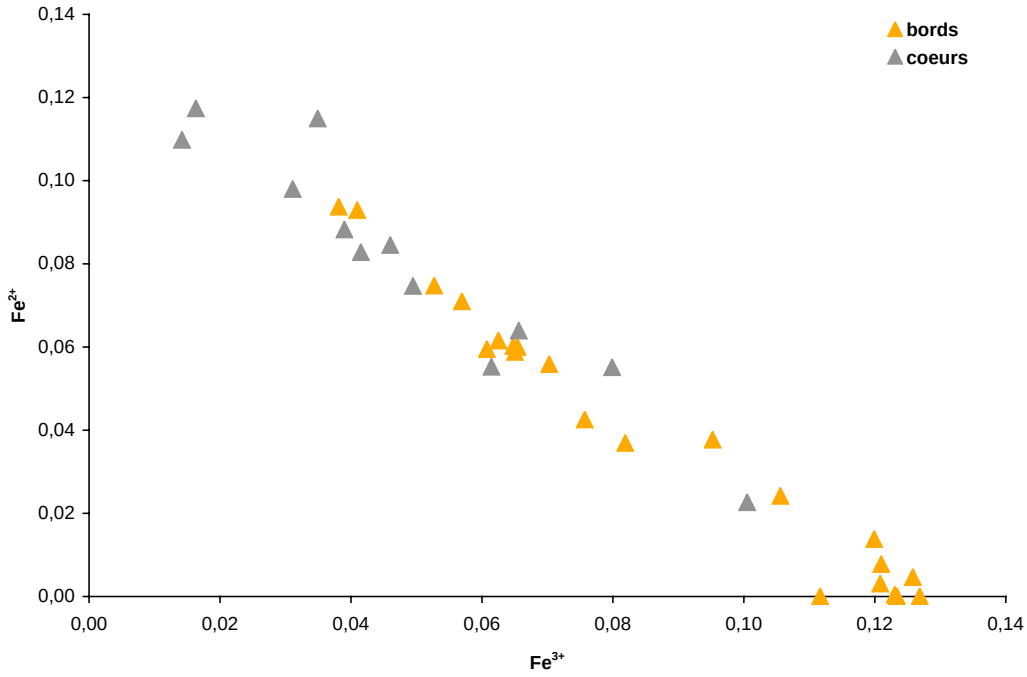


Fig. II-13 : Evolution du rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} dans les omphacites de NOG 12.

La composition effective utilisée ici est celle de la roche totale (Table II-6). Ce modèle est également décrit dans l'article soumis pour publication à *Contribution to Mineralogy and Petrology*, (Chapitre III-2). La paragenèse prédite par Perple_X est grenat (~ 50 %), omphacite (~ 24 %), amphibole (~ 17 %), quartz (~ 4 %), épidote (~ 3 %) et rutile (~ 2 %) (Fig. II-14a). La température (500-660°C) et la pression (~11-23 kbar) estimées pour cet assemblage indiquent que cette paragenèse a cristallisé en domaine éclogitique (Fig. II-14b).

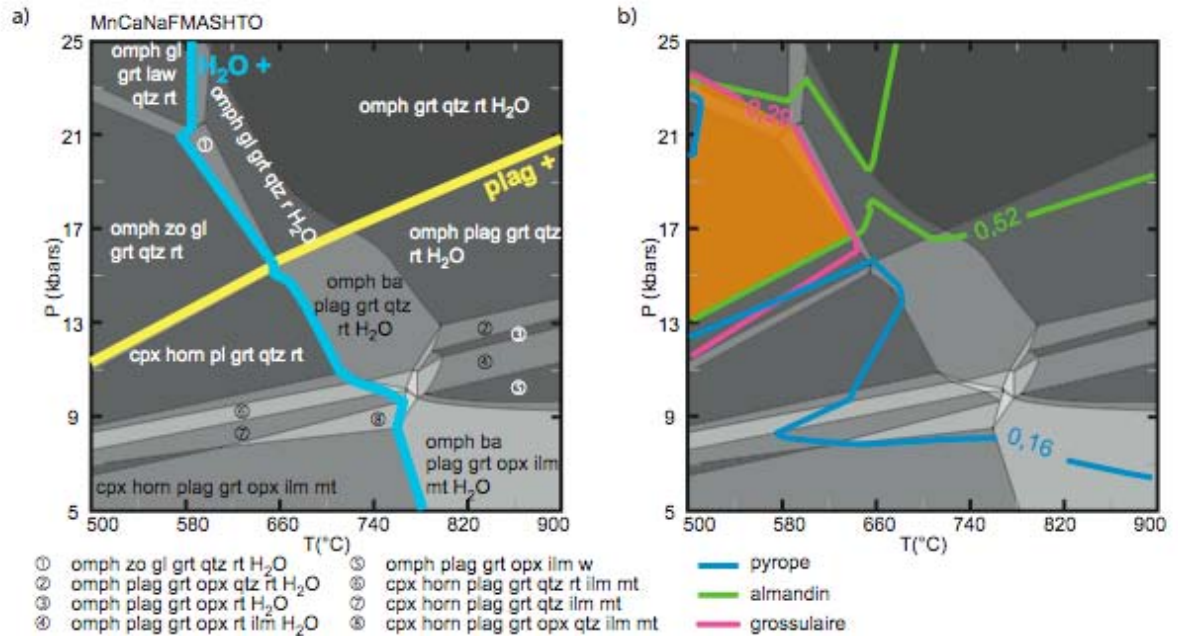


Fig. II-14 : Diagramme P-T pour la paragenèse "cœurs des grenats". a) Pseudosection montrant les assemblages minéralogiques obtenus ainsi que les limites d'existence du plagioclase (en jaune) et de l'eau libre (en bleu). b) Isoplètes de l'almandin, du pyrope et du grossulaire représentatifs du cœur des grenats. La zone surlignée en orange correspond au domaine d'équilibre.

Ainsi, les zonations enregistrées par les grenats ne témoignent pas de changements significatifs des conditions de pression et de température mais d'une déshydratation du système. Ce résultat est cohérent avec les deux phases éclogitiques – tectonique et mylonitique – définies à Vårdalsneset par Engvik et Andersen (2000). Krogh (1980) a également décrit deux phases éclogitiques - précoce et tardive – dans le Sunnfjord (Nautsdal, Kviniset, Erdal et Sande, Fig. I-10). Dans la suite de ce manuscrit, la première phase éclogitique (hydratée) sera appelée E1 alors que la seconde (anhydre) sera appelée E2.

II-2-g) Paragenèse amphibolitique

L'amphibolite NOG 13 présente une paragenèse dans laquelle il est difficile de définir les différents équilibres minéralogiques. Elle est composée de minéraux apparemment hérités d'un précédent épisode métamorphique (grenat, rutile) et de minéraux ayant potentiellement enregistré deux épisodes de la rétromorphose, comme le montrent les zonations dans les amphiboles ou les assemblages rutile – ilménite - sphène. En effet, dans une étude menée sur le Sunnfjord en 1980, Krogh estime que le rutile est contemporain de l'éclogite faciès (éclogite tardive), l'ilménite

se forme durant la rétromorphose amphibolitique et le sphène se forme dans le faciès des schistes verts. Dans cette modélisation, seul l'assemblage minéralogique supposé amphibolitique, à savoir amphibole + plagioclase + biotite + épidote + calcite + ilménite est pris en compte. Les grenats et les rutiles étant en cours d'altération, on peut admettre que l'amphibolitisation s'est produite dans un domaine où grenat et rutile pouvaient encore être présents. La transition éclogite – amphibolite se fait par l'intermédiaire d'un fluide aqueux, l'eau a donc été ajoutée à la liste des composants. De même, la présence de cristaux de calcite dans la matrice indique la présence de CO_2 dans le système, CO_2 est donc ajouté à la liste des composants (Table II-4). En raison d'une teneur significative en Fe^{3+} dans les amphiboles (ca. 0,97 p.f.u., basé sur 13 oxygènes), O_2 est ajouté au modèle.

La composition effective utilisée pour cette modélisation est celle de la roche totale NOG 13 (Table II-4). Le diagramme obtenu (Fig. II-15) est complexe du fait de la coexistence de deux ou trois espèces d'amphiboles dans la majorité des domaines. Néanmoins, une paragenèse en accord avec celle citée ci-dessus – amphibole + plagioclase + épidote + grenat + biotite + quartz + ilménite + rutile + ankérite + H_2O - est retrouvée dans un domaine compris entre 5 et 9 kbar et 500 et 640 °C.

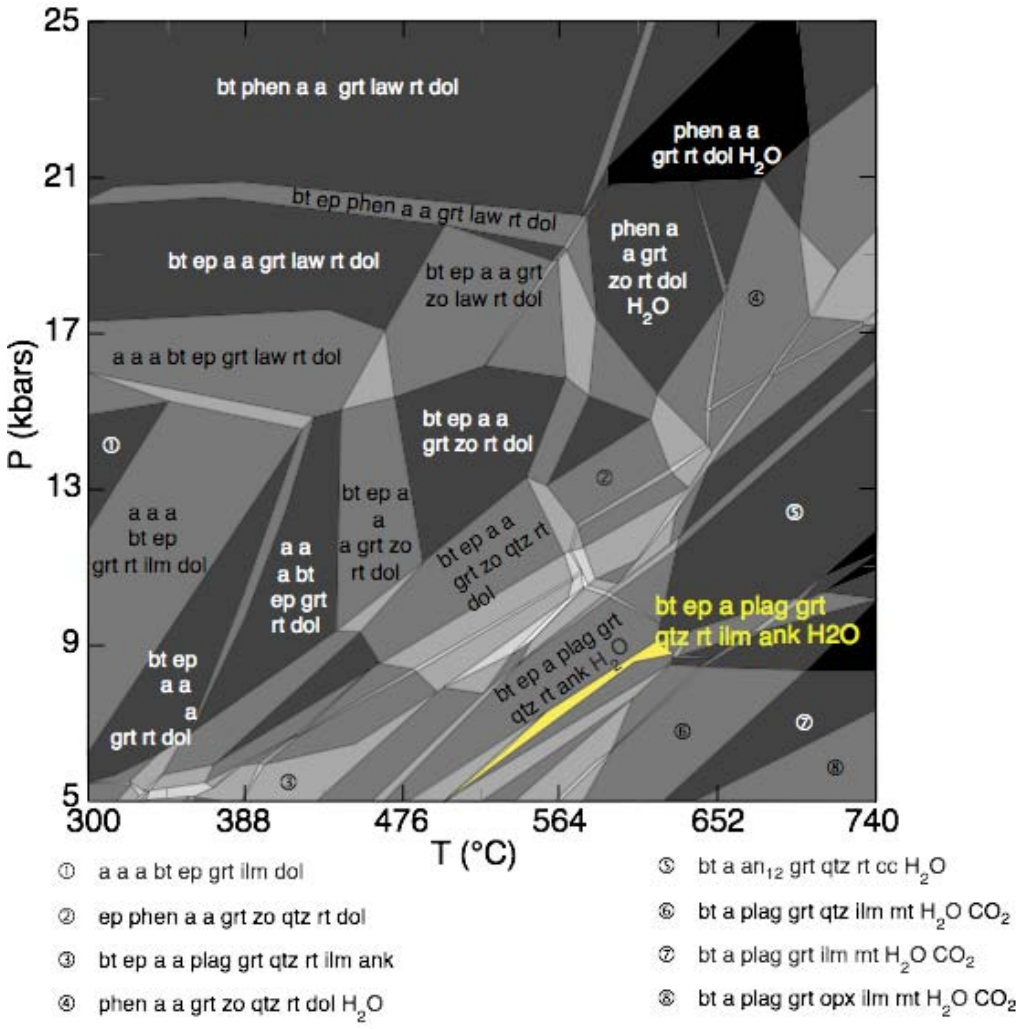


Fig. II-15 : Diagramme P-T pour l'amphibolite. La zone surlignée en jaune correspond au domaine d'équilibre, a = amphibole.

II-3) Conclusions

L'étude pétrographique des roches de Vårdalsneset montre plusieurs types de circulation de fluides :

- Fluide aqueux : les microfractures qui traversent les éclogites anhydres (NOG 12, NOG 612, NOG 616) provoquent le développement d'amphiboles vertes de part et d'autre de la fracture, démontrant la relation entre circulation de fluide aqueux et amphibolitisation. Dans NOG 616, les grenats traversés par ces fractures sont transformés en épidotes *s. s.*

- Fluide aqueux à SiO_2 : des microveines (~ 200µm) de quartz sont visibles dans NOG 13 et NOG 616 et traversées perpendiculairement par des amphiboles enrichies en Si. Dans NOG 616, ces veines sont parallèles aux fractures à amphibole

– épidote, décrites précédemment. Il semblerait donc que ces deux circulations de fluides soient contemporaines. Dans NOG 616, la veine de quartz pluricentimétrique qui traverse la roche a induit l'amphibolitisation de la roche sur environ 1 cm, confortant l'idée que le fluide aqueux qui circule peut contenir de la silice dissoute.

- Fluide à CO_2 : la veine de calcite observée dans NOG 615 n'a pas provoqué le développement de minéraux hydratés à son contact. Il n'y a pas de réaction au contact grenat – calcite. Le contact omphacite – calcite est digité, quoique net, et des exsolutions apparaissent dans le pyroxène. Il semblerait que ce fluide ne contienne pas d'eau et soit uniquement un fluide à CO_2.

Dans NOG 13, les cristaux de calcite visibles dans la matrice sont supposés synchrones de l'amphibolitisation, ce qui témoignerait de la circulation d'un fluide aqueux contenant du CO_2 dissous.

Le développement de phengites apparemment post-éclogitique n'est visible que dans les éclogites hydratées (NOG 14, NOG 614, NOG 618), c'est-à-dire celles dans lesquelles les omphacites sont transformées en symplectites. Bien que les phengites soient des minéraux hydratés, rien ne prouve que la déstabilisation des omphacites et la cristallisation de phengites tardives soient liées à une quelconque circulation de fluide. De fait, la symplectitisation est souvent décrite comme étant liée à une diminution de la pression et non à la circulation d'un fluide (Davies and Warren, 1992).

Les modélisations thermodynamiques réalisées à l'aide du logiciel Perple_X montrent que les zonations chimiques enregistrées par les grenats de l'éclogite NOG 12 ne sont pas dues à des variations significatives de pression et/ou de température mais à une déshydratation de la roche. Ainsi, cœurs et bordures de grenats ont cristallisé en domaine éclogitique. Ces deux phases éclogitiques à Vårdalsneset ont déjà été décrites d'un point de vue tectonique (Engvik et Andersen, 2000). De plus ils indiquent qu'il y a des circulations de fluides pendant la première phase, en bon accord avec nos modélisations. La déshydratation de la roche que nous observons peut en effet être liée à une phase de déformation, qui, en entraînant une légère variation dans la pression et/ou la température, permettrait de franchir la réaction de déshydratation (Fig. II-14) Cette phase de déformation (faille ou zone de cisaillement) favorise le drainage du système et accélère les réactions de rééquilibration minéralogique, par exemple la réduction de la taille des grains (Fig. II-

16). D'après les descriptions d'Engvik et Andersen (2000), rappelées au Chapitre I paragraphe 5, les éclogites hydratées (NOG 14, NOG 614 et NOG 618) correspondraient aux éclogites tectoniques (E1) alors que les éclogites anhydres (NOG 12, NOG 612, NOG 615 et NOG 616) correspondraient aux éclogites mylonitiques (E2). Si les manifestations de circulation de fluides décrites précédemment sont toutes postérieures à la deuxième phase éclogitique, les éclogites hydratées (NOG 14, NOG 614, NOG 618) pourraient être interprétées comme des éclogites ayant cristallisé lors de la phase E1 et n'ayant pas été drainées ensuite (Fig. II-16). Elles ont de la même façon été à l'abri des circulation de fluides liées à l'amphibolitisation (Fig. II-16). Ainsi, les éclogites hydratées seraient en déséquilibre aux pressions de l'amphibolite faciès parce qu'elles n'ont pas de liaisons, par l'intermédiaire de fractures, avec l'extérieur du système roche. À l'inverse, les éclogites anhydres seraient contemporaines de la phase E2, ou auraient été déshydratées à ce moment. Lors de la rétromorphose, elles se transforment en amphibolites s'il y a une circulation de fluide ou restent en l'état s'il n'y a pas d'apport de fluide de l'extérieur.

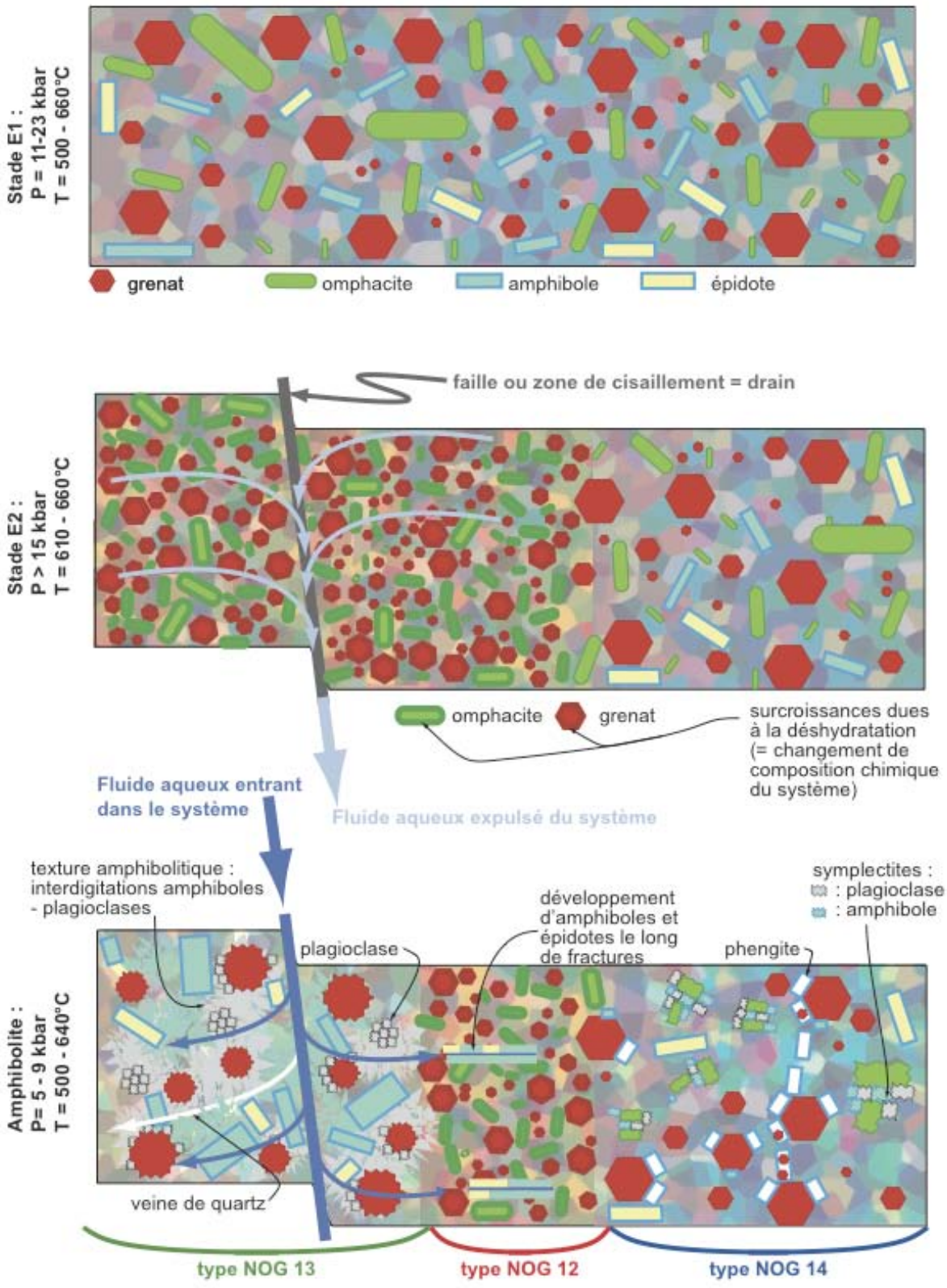


Fig. II-16 : Modèle synthétique expliquant les trois paragenèses métabasiques rencontrées à Vårdalsneset.



Le spectromètre de masse Isoprobe du CRPG

Chapitre III : Géochimie élémentaire et isotopique. Informations sur la mobilité des REE et de l'Hf à l'échelle de l'affleurement et à l'échelle de l'échantillon. Impact sur les datations Sm-Nd et Lu-Hf

L'étude géochimique des roches décrites dans le chapitre II nous fournit des informations sur le ou les protolithe(s) des roches de Vårdalsneset. Des classifications, basées d'une part sur les éléments majeurs, et d'autre part sur les éléments traces (LILE, REE et HFSE) nous permettent de déterminer la lithologie de l'échantillon avant son métamorphisme. Des analyses U-Pb effectuées sur les zircons gneissiques et amphibolitiques nous renseignent sur l'âge de cristallisation de l'encaissant et des protolithes des roches basiques respectivement. Les analyses isotopiques Sm-Nd et Lu-Hf nous permettent de calculer des âges modèles sur roche totale tandis que les analyses détaillées menées sur les minéraux de NOG 12 et NOG 13 nous permettent d'étudier le comportement des REE et de l'Hf lors du cycle métamorphique calédonien, ainsi que l'évolution des systèmes isotopiques Sm-Nd et Lu-Hf au cours de la rétromorphose.

Les techniques analytiques mises en œuvre en géochimie élémentaire et en géochimie isotopique ont été décrites dans la partie *Analytical methods* de l'article soumis à *Contributions to Mineralogy and Petrology* (Chapitre III, paragraphe 2-b). Néanmoins, des rappels seront effectués tout au long de ce chapitre, avec une description appronfondie des différentes techniques développées afin de séparer les cœurs et les bords des grenats de l'éclogite NOG 12.

III-1) Les roches totales

III-1-a) Techniques mises en oeuvre

Chacun des dix échantillons prélevé à Vårdalsneset est divisé en trois parts : un tiers est utilisé pour faire la ou les lames minces présentées dans le précédent chapitre, un tiers est porphyrisé et analysé au Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, CRPG, Nancy) et le dernier tiers est conservé en l'état. Les éléments majeurs sont analysés par ICP-AES et les éléments traces par ICP-MS.

Pour les analyses isotopiques, les roches totales sont fondues à ~ 900°C en ajoutant du métaborate de lithium (LiB_4O_7) dans une proportion égale à trois fois la masse d'échantillon. Le processus chimique, la séparation du Lu et de l'Hf sont réalisés selon Münker et al. (2001) et la séparation de Sm et Nd est réalisée selon Luais (1997). La procédure est expliquée en détail dans l'article soumis à *Contributions to Mineralogy and Petrology* (Chapitre II-2).

NOG 617 nous a fourni une quarantaine de grains de zircons de taille suffisante (≥ 70 µm) pour être séparés manuellement sous la loupe binoculaire. Ils sont ensuite montés dans une résine epoxy et observés en cathodoluminescence (CL) au Service commun de microscopies électroniques et microanalyses X à l'Université Henri Poincaré, à Nancy. Des analyses U-Pb à la sonde ionique Cameca IMS 1270 (CRPG, Nancy) ont été ensuite réalisées, avec une source O^{2-}, un courant primaire de 5 à 10 nA et une accélération de 13 kV. La taille du spot est de 10 – 12 µm. Les ions secondaires positifs sont analysés avec une résolution de masse de 6000 (Deloule et al., 2002). Le seul zircon d'une taille suffisante repéré sur la lame mince de NOG 13 a également été analysé selon un protocole similaire (CL + sonde ionique). L'observation à la loupe binoculaire des minéraux de NOG 13 n'a pas permis de séparer des grains de zircon, même dans une fraction minéralogique de très petite granulométrie (110 – 50 µm).

III-1-b) Protolithe(s) des métabasites

Neuf des dix roches prélevées à Vårdalsneset sont des métabasites, comme le montre leur composition en éléments majeurs, avec des teneurs en SiO_2 qui varient entre 47 et 51 % (Table III-1). Le classement en éclogite anhydre, éclogite hydratée et amphibolite, défini dans le chapitre précédent, est conservé dans ce chapitre.

	NOG 12	NOG 612	NOG 615	NOG 616	NOG 14	NOG 614	NOG 618	NOG 13	NOG 613	NOG 617
	E	E	E	E	EH	EH	EH	A	A	gneiss
SiO_2	47,42	48,60	48,52	47,53	50,94	50,30	48,79	46,93	46,25	69,87
Al_2O_3	16,20	14,38	11,32	15,42	21,19	17,49	22,87	16,63	20,88	14,99
Fe_2O_3	16,55	13,30	8,80	12,87	5,52	8,07	5,71	14,58	7,67	4,08
MnO	0,24	0,19	0,12	0,19	0,07	0,13	0,08	0,21	0,09	0,08
MgO	6,01	7,10	12,72	7,46	7,06	7,19	6,34	6,30	9,78	1,16
CaO	9,28	10,54	9,65	9,94	10,57	9,56	10,77	9,21	8,78	3,41
Na_2O	3,11	3,84	3,97	3,02	4,53	4,72	3,52	3,13	2,99	3,90
K_2O	0,06	< l.d.	0,17	0,28	0,41	1,17	0,33	0,62	0,15	1,23
TiO_2	2,38	1,78	0,48	1,42	0,21	0,49	0,16	1,99	0,16	0,36
P_2O_5	0,38	0,12	0,04	0,17	0,03	0,05	0,04	0,40	0,04	0,09
PF	-0,80	-0,68	3,68	0,63	0,30	0,85	0,56	0,70	3,11	1,34
Total	100,82	99,17	99,46	98,92	100,82	100,03	99,16	100,68	99,89	100,49

Table III-1 : Composition des roches totales en éléments majeurs. E = éclogite anhydre, EH = éclogite hydratée, A = amphibolite, l.d. = limite de détection, PF = perte au feu.

La supposition faite sur le terrain, à savoir que l'éclogite NOG 12 et l'amphibolite NOG 13 sont un même protolithe à deux stades différents du métamorphisme est confirmée par leurs compositions chimiques similaires en éléments majeurs. Les éclogites anhydres NOG 12 et NOG 612 présentent une perte au feu très faible, confirmant leur caractère anhydre. NOG 615 et NOG 616, bien que classées dans les éclogites anhydres, ont une perte au feu plus élevée qui peut être expliquée par le fait qu'elles sont parcourues de veines de quartz ou de calcite, augmentant de fait leur teneur en éléments volatils (eau ou CO_2).

Il est intéressant de noter que le classement défini dans le chapitre II sur la base d'arguments pétrographiques (présence de minéraux hydratés, présence de veines…) est également valable pour la composition en éléments majeurs de ces roches. Effectivement, les éclogites hydratées et l'amphibolite NOG 613 sont légèrement enrichies en Al_2O_3 et significativement appauvries en Fe_2O_3 et TiO_2 par rapport aux éclogites anhydres et NOG 13 (Table III-1). NOG 615 a une composition atypique pour une éclogite anhydre, avec une teneur en MgO élevée et une teneur en Al_2O_3 faible.

Dans un diagramme pétrogénétique TAS (Total Alcalins SiO_2, LeBas et al. (1986), Fig. III-1a), la majorité des échantillons est située dans le champ des basaltes, excepté une éclogite hydratée (NOG 614) qui se trouve dans le champ des trachy-basaltes. Le diagramme triangulaire TiO_2 – MnO – P_2O_5 (Fig. III_1b) permet d'affiner

la classification des basaltes. NOG 612 et NOG 616 se situent à la limite entre le champ des MORB (Median Oceanic Ridge Basalt) et le champ des IAT (Island Arc Tholeiite) et NOG 12 est situé à l'intersection du champ des MORB, des IAT et des OIA (Oceanic Island Alkalic). NOG 615, qui présente une teneur plus élevée en MgO que les autres éclogites anhydres, est située dans le champ des IAT, de même que l'amphibolite NOG 13 et l'éclogite hydratée NOG 614. NOG 14, NOG 618, qui sont des éclogites hydratées et l'amphibolite NOG 613 se trouvent dans le champ des CAB (island-arc Calk-Alkaline Basalt)

Les compositons en éléments majeurs des métabasites de Vårdalsneset couvrent un large champ dans les diagrammes III-1 a et b, allant de celui des MORB à ceux des basaltes tholéitique et calco-alcalin d'arcs insulaires, bien que ces échantillons proviennent tous d'un même affleurement réduit dans l'espace (~400 m de long).

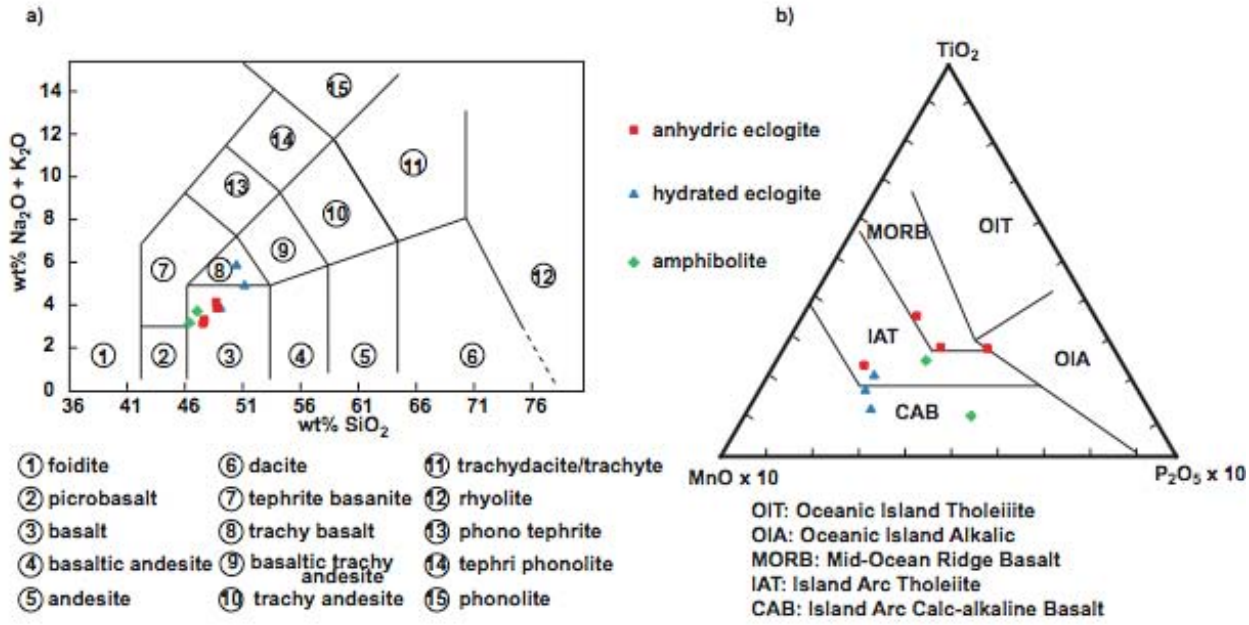


Fig. III-1 : Diagrammes pétrogénétiques des roches de Vårdalsneset. a) Diagramme TAS d'après LeBas et al., 1986, b) Diagramme triangulaire TiO_2 – MnO – P_2O_5

Les données obtenues pour les éléments traces montrent une grande diversité dans les teneurs, tant pour les éléments alcalins et alcalino-terreux que les HFSE et les REE (Table III-2).

	NOG 12	NOG 612	NOG 615	NOG 616	NOG 14	NOG 614	NOG 618	NOG 13	NOG 613	NOG 617
	E	E	E	E	EH	EH	EH	A	A	gneiss
Rb	1,37	0,61	2,07	5,61	11,90	25,99	6,01	10,12	1,74	18,64
Ba	31,43	3,85	9,55	80,61	213,70	509,50	175,80	216,40	53,94	687,50
Sr	87,82	26,62	61,89	84,67	183,00	312,10	421,90	118,60	399,00	507,90
Th	0,55	0,14	0,19	0,44	0,07	1,15	0,44	0,40	1,07	0,80
U	0,28	0,07	0,10	0,22	0,05	0,34	0,24	0,26	0,13	0,52
Ta	0,50	0,12	0,07	0,44	0,01	0,11	0,02	0,44	0,01	0,13
Nb	7,03	1,77	1,00	5,80	0,25	1,95	0,23	7,15	0,20	2,04
Zr	128,00	55,98	13,49	113,70	5,65	35,68	8,24	124,90	6,70	172,60
Hf	3,29	1,52	0,49	2,85	0,20	0,98	0,27	3,04	0,14	5,17
La	16,41	1,45	0,88	10,81	1,24	6,91	4,87	19,80	3,01	28,84
Ce	37,66	3,70	2,22	25,05	2,50	14,91	9,78	45,47	5,92	49,14
Pr	5,18	0,52	0,33	3,44	0,33	1,85	1,18	6,29	0,68	5,85
Nd	23,26	2,49	1,61	15,15	1,39	7,69	4,75	28,54	2,53	23,18
Sm	5,56	0,66	0,47	3,49	0,36	1,56	1,01	6,52	0,49	4,50
Eu	1,86	0,26	0,18	1,21	0,30	0,56	0,57	1,99	0,41	2,04
Gd	6,49	1,38	0,74	3,96	0,40	1,42	0,88	6,73	0,43	4,19
Tb	1,19	0,35	0,18	0,83	0,06	0,24	0,12	1,07	0,06	0,61
Dy	8,04	2,81	1,39	6,17	0,39	1,62	0,60	6,71	0,36	3,54
Ho	1,62	0,66	0,29	1,27	0,09	0,35	0,10	1,32	0,07	0,68
Er	4,52	1,94	0,84	3,50	0,26	1,00	0,29	3,59	0,19	1,87
Tm	0,66	0,29	0,12	0,51	0,04	0,15	0,04	0,51	0,03	0,28
Yb	4,29	1,93	0,78	3,32	0,29	0,99	0,31	3,38	0,19	1,89
Lu	0,66	0,29	0,12	0,51	0,05	0,15	0,05	0,52	0,03	0,30
Y	47,54	18,65	7,96	35,17	37,84	9,94	3,01	2,59	2,00	18,82

Table III-2 : Composition des roches totales en éléments traces (ppm). E = éclogite anhydre, EH = éclogite hydratée, A = amphibolite.

Les teneurs en éléments alcalins et alcalino-terreux des éclogites anhydres sont comprises entre quelques ppm (Rb) et quelques dizaines de ppm (Sr) alors que les éclogites hydratées et les amphibolites ont des teneurs plus élevées, jusqu'à plusieurs centaines de ppm pour le Sr.

Afin d'identifier le ou les protolithes de ces métabasites, les diagrammes multi-élémentaires (éléments traces normalisés au manteau primitif (Sun et McDonough, 1989)) et les spectres de REE (normalisées aux chondrites (Sun et McDonough, 1989)) des roches de Vårdalsneset sont tracés et comparés aux diagrammes multi-élémentaires et aux spectres de REE de basaltes (N-MORB, E-MORB (Sun et MacDonough, 1989) et tholéïte d'arc, (Peate et al., 1997).

Les éclogites anhydres ont des teneurs en LILE (Ba, Rb, Sr) globalement comprises entre celles de E-MORB et celles de N-MORB (Fig. III-2a). NOG 615 apparaît légèrement appauvrie en Sr. NOG 12 et NOG 616 ont quant à elles des teneurs en Sr comparables aux N-MORB. En ce qui concerne les HFSE (+ Ti,), les

signatures de ces roches sont très différentes. NOG 12 et NOG 616 ont des signatures similaires, avec des teneurs en U, Th, Nb et Ta comparables à celles des N-MORB et des teneurs en Zr, Hf et Ti légèrement supérieures à celles des MORB, l'enrichissement étant plus marqué pour NOG 12. NOG 612 est légèrement plus riche en Ti et légèrement plus pauvre en Nb, Ta, Zr, Hf que les N-MORB. NOG 615 est quant à elle très appauvrie en Zr et Hf par rapport aux N-MORB.
Les spectres de REE des éclogites anhydres montrent deux formes très différentes (Fig. III-2b). NOG 12 et NOG 616 sont légèrement fractionnés, avec une teneur en LREE 50 à 70 fois supérieure à celle des chondrites et une teneur en HREE 20 à 26 fois supérieure celle des chondrites. De plus, les spectres forment un replat au niveau de MREE. Ces spectres sont comparables à ceux des E-MORB, quoique légèrement enrichis en Yb et Lu. NOG 612 et NOG 615 présentent quant à elles un fractionnement inverse à NOG 12 et NOG 616, avec un profil quasiment plat pour les LREE et un brusque enrichissement à partir du Gd. Le profil de NOG 612 est plat pour les HREE tandis que le profil de NOG 615 est également fractionné pour les HREE. D'autre part, elles sont beaucoup plus pauvres en REE que NOG 12 et NOG 616, avec des teneurs en LREE de 4 à 6 fois supérieures aux teneurs des chondrites et des teneurs en HREE 11 fois supérieures pour NOG 612 et 5 fois supérieures pour NOG 615 à celles des chondrites. Le spectre de NOG 612 est similaire aux N-MORB pour les HREE mais il montre un appauvrissement au niveau des MREE et un enrichissement en La et Ce. NOG 615 est quant à elle appauvrie par rapport aux N-MORB à partir du Nd.

Les éclogites hydratées ont des diagrammes multi-élémentaires dont la forme est assez semblable à celle du diagramme multi-élémentaire des tholéïtes d'arc (Fig. III-2c), avec un enrichissement en LILE et un appauvrissement marqué en HFSE. Néanmoins, si NOG 614 présente l'enrichissement en LILE et LREE des tholéïtes d'arc, ses teneurs en Nb et Ta sont similaires à celles des E-MORB. NOG 14 et NOG 618 sont appauvries voire très appauvries en HFSE et REE.
Les spectres de REE des éclogites hydratées montrent un fractionnement des LREE comparable à celui des tholéïtes d'arc, mais avec des teneurs plus faibles. Excepté NOG 618 qui présente un spectre concave des HREE, le spectre plat des HREE est similaire à celui des tholéïtes, mais également avec des teneurs plus faibles. (Fig. III-

2d). Ces trois roches présentent en outre une anomalie positive en Eu, très marquée pour NOG 618 et très faible pour NOG 614.

Les deux amphibolites ont des diagrammes multi-élémentaires très différents (Fig. III.2e). NOG 13 est enrichie en LILE, excepté en Sr, élément pour lequel elle a une teneur similaire aux MORB. Ses teneurs en Nb et Ta sont similaires aux E-MORB et elle est enrichie en Zr, Hf et Ti. Le diagramme multi-élémentaire de NOG 613 a une forme similaire à celui des tholéïtes d'arc, mais beaucoup plus appauvri en éléments traces.

Les spectres de REE des amphibolites sont fractionnés en LREE (Fig. III-2e). NOG 13 a un spectre très similaire à NOG 12 (Fig. III-2f), avec une teneur en LREE 80 fois supérieure à celle des chondrites et une teneur en HREE 20 fois supérieure à celle des chondrites. Le spectre de NOG 613 est très fractionné, semblable à celui de NOG 14, avec une teneur en LREE 13 fois supérieure à celle des chondrites et une teneur en HREE comparable à celle des chondrites. Cette amphibolite présente elle aussi une anomalie positive en Eu très marquée. Le spectre de NOG 13 est très similaire à celui des E-MORB alors que celui de NOG 613, outre son anomalie positive en Eu, est très appauvri par rapport aux E-MORB et aux tholéïtes d'arc, bien que de forme similaire.

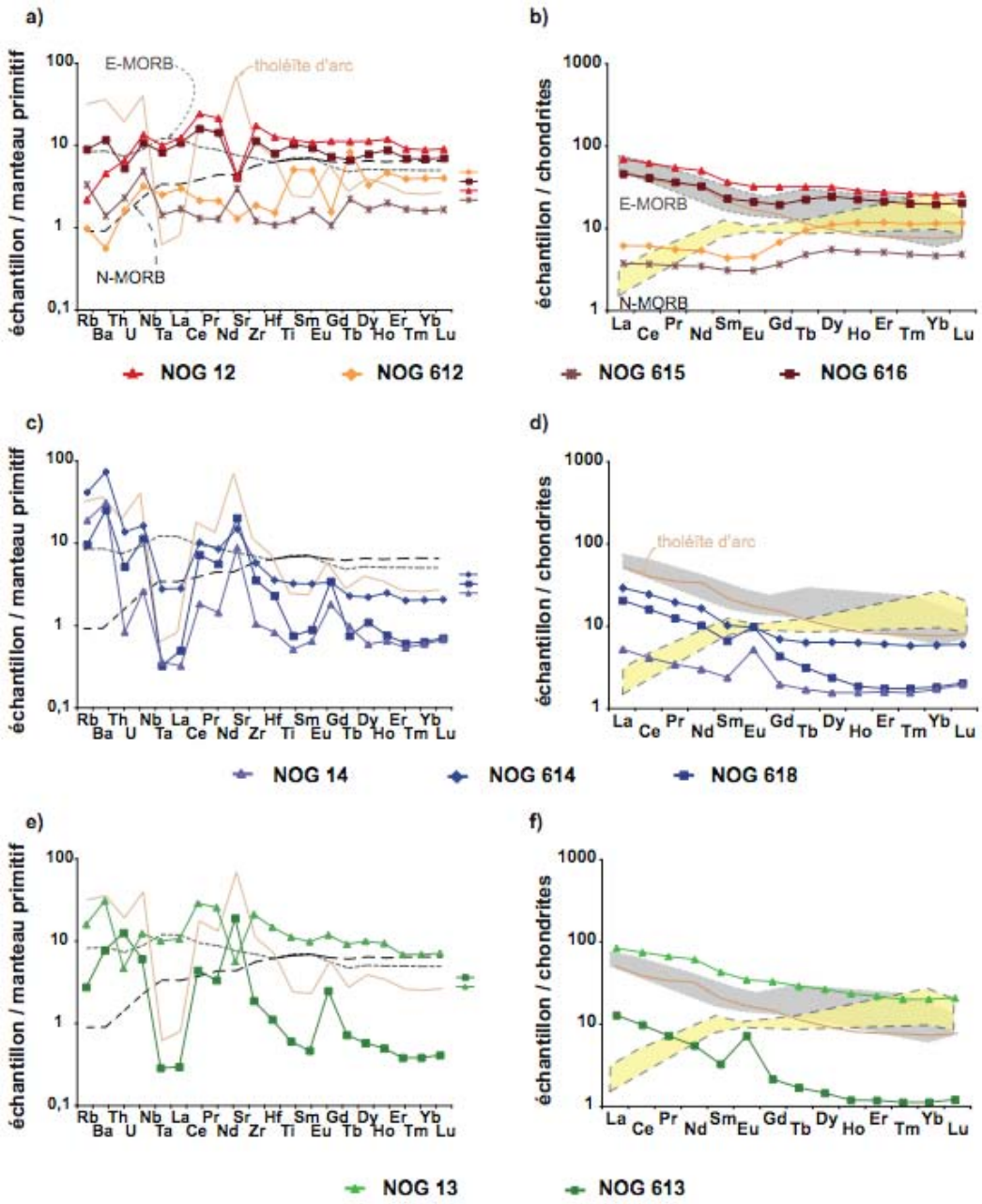


Fig. III-2. Diagrammes multi-élémentaires et spectres de REE des roches de Vårdalsneset. a) Diagramme multi-élémentaire des éclogites anhydres normalisé au manteau primitif. b) Diagramme multi-élémentaire des éclogites hydratées normalisé au manteau primitif. c) Diagramme multi-élémentaire des amphibolites normalisé au manteau primitif. d) Spectres de REE des éclogites anhydres normalisé aux chondrites. e) Spectres de REE des éclogites hydratées normalisé aux chondrites. f) Spectres de REE des amphibolites normalisé aux chondrites. Les diagrammes multi-élémentaires et les spectres des E-MORB et N-MORB, ainsi que les valeurs du manteau primitif et des chondrites utilisées pour normaliser sont celles de Sun et McDonough (1989), le diagramme multi-élémentaire et le spectre des tholéïtes d'arc sont tracés d'après les valeurs de Peate et al. (1997).

Les signatures en éléments traces ainsi que le classement de ces roches selon leurs éléments majeurs permettent de définir trois types de protolithes pour les roches basiques de Vårdalsneset.

NOG 12, NOG 13 et NOG 616 ont des spectres de REE comparables aux E-MORB et des teneurs en HFSE comparables entre elles et similaires aux E-MORB, quoique élevées pour les LREE (La à Sm). Les teneurs élevées en Ba et Rb dans NOG 13 et en LREE dans les trois échantillons peuvent être expliquées par un apport lors de la circulation de fluides liée à l'amphibolitisation. Ces trois roches présentent en outre une composition en éléments majeurs similaires (Table III-1 et Fig. III-1), elles seraient donc issues d'un même protolithe, en l'occurrence un basalte de ride océanique (MORB), éventuellement de ride lente (E-MORB).

NOG 612, avec ses teneurs en LILE, en HFSE et en HREE similaires aux N-MORB, peut être un N-MORB appauvri en MREE, par exemple à cause de la ségrégation d'un minéral riche en MREE. NOG 615 présente une signature très différente des autres métabasites, étant très appauvrie tant en HFSE qu'en REE. L'observation de sa composition en éléments majeurs (Table III-1) montre une teneur élevée en MgO (~12 wt. % contre ~ 7-8 wt. % en moyenne pour les 8 autres métabasites) et une teneur faible en Al_2O_3 (~ 11 wt. % contre 15 à 22 wt. %). Une telle composition peut être le signe d'une roche moins différenciée que les autres métabasites. NOG 612 et NOG 615 présentent néanmoins des spectres de REE parallèles, ce qui peut indiquer qu'elles proviennent d'une même source mantellique mais avec un taux de fusion différent. Ces roches proviendraient d'un protolithe de type N-MORB.

NOG 14, NOG 614 NOG 613 et NOG 618 ont des compositions en éléments majeurs qui indiquent que ces échantillons proviennent de basaltes d'arc – tholéïtique pour NOG 614 et calco-alcalins pour NOG 14, 613 et 618 (Fig. III-1b). Ils présentent de plus des diagrammes multi-élémentaires avec une anomalie négative en HFSE, ce qui est typique des basaltes d'arc insulaires (White et Patchett, 1984; Brenan et al., 1994). Néanmoins, le spectre de REE de NOG 614 est similaire à celui des E-MORB et des tholéïtes d'arc tandis que ceux de NOG 14, 613 et 618 présentent des teneurs significativement plus faibles. De plus ils présentent une anomalie positive marquée en Eu, typique de roches riches en plagioclase, ce qui pourrait indiquer que leur protolithe est une anorthosite comme le suggère Cuthbert (1985). Du fait de leur très fort appauvrissement en REE par rapport aux tholéïtes et aux E-MORB, on peut se demander si cette anomalie témoigne d'une importante

présence de plagioclase (habituel porteur d'Eu) ou d'un appauvrissement moindre pour l'Eu que pour les autres REE car il est envisageable qu'en cas d'une circulation de fluide, Eu soit moins mobilisable que les autres REE, selon la nature du fluide. La constatation inverse (Eu présentant une grande affinité pour le fluide) a été démontrée dans le cas d'un fluide chloré (Allen et Seyfried, 2005 ; Martin et al., American Mineralogist, soumis). Ces roches, bien qu'étant toutes des basaltes d'arc insulaire témoignent d'une évolution de la nature du volcanisme dans le temps et/ou de plusieurs sources distinctes. Leurs compositions en éléments majeurs et traces sont d'ailleurs trop différentes pour imaginer un unique protolithe.

La littérature fournit nombre de protolithes variés pour les écogites du Sunnfjord : anorthosite, gabbro (Andersen et al., 1994), basalte tholéïtique à alcalin (Krogh, 1980 ; Krogh et Brunfelt, 1981), intrusion litée basique/ultrabasique (Engvik et al., 2001). Vårdalsneset a fait l'objet d'au moins deux études extensives presque entièrement consacrées à la géologie structurale de cet affleurement (Andersen, Engvik et Andersen). A notre connaissance, il n'existe pas d'étude géochimique détaillée de ces roches. Bien que le(s) protolithe(s) des métabasites ne soient plus présents, Cuthbert (1985) suggère que ce protolithe soit le complexe gabbro-anorthosique précambrien. Notre étude suggère que Vårdalsneset serait plutôt le témoin d'une subduction océanique passée, avec quatre signatures distinctes qui sont les E-MORB, les N-MORB, les basaltes d'arc tholéïtiques et les basaltes d'arc calco-alcalins.

III-1-c) Protolithe du gneiss

La question du protolithe du gneiss peut dans un premier temps se résumer à la question orthogneiss ou paragneiss ? Dans le Dalsfjord, le protolithe de l'encaissant est identifié comme un granitoïde (Engvik et al., 2001, Andersen et al., 1994) ou une granodiorite (Drøsdal, Foreman et al., 2004). L'analyse géochimique de NOG 617 montre effectivement une roche à caractère acide (SiO_2 ~ 70 %) tandis que les diagrammes multi-élémentaires et spectres de REE sont assez semblables à ceux des tholéïtes d'arc (Fig. III-3). Ce contraste entre la teneur en SiO_2 élevée et la signature en éléments traces d'affinité basaltique suggère que ce gneiss n'est pas dérivé d'un protolithe de type granitoïde, mais il ne nous est guère possible d'aller plus loin dans la détermination du protolithe sur la base de l'analyse géochimique.

L'étude des zircons, tant leur morphologie que leurs analyses U-Pb, peut nous permettre de lever cette indétermination.

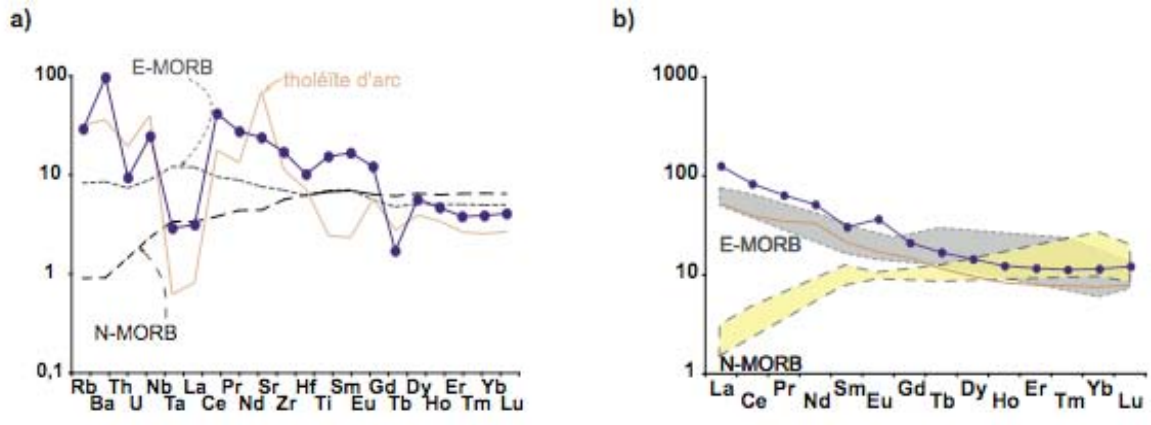


Fig. III-3 : Diagrammes multi-élémentaires (a) et spectres de REE (b) du gneiss NOG 617. Le diagramme multi-élémentaire et le spectre des E-MORB et N-MORB, ainsi que les valeurs du manteau primitif et des chondrites utilisées pour normaliser sont celles de Sun et McDonough (1989), le diagramme multi-élémentaire et le spectre des tholéïtes d'arc sont tracés d'après les valeurs de Peate et al. (1997).

Les zircons du gneiss NOG 617 nous fournissent des informations quant à leur provenance (images en CL) et quant à leur âge de cristallisation. Les images réalisées en CL montrent des zircons automorphes à sub-automorphes, zonés, avec des oscillations magmatiques au cœur et une surcroissance probablement métamorphique (Fig. III-4a). Les analyses U-Pb, obtenues sur environ 30 grains, permettent de définir deux droites dans un diagramme concordia (Fig. III-4b). Du fait de leur petite taille, un seul point d'analyse à la sonde ionique peut être réalisé dans chaque zircon, de préférence au centre du grain, excepté pour un grain présentant une surcroissance très développée qui a pu être analysée. Le point réalisé dans la surcroissance est quasiment concordant à 453 ± 7 Ma. Il va définir l'intercept inférieur des deux droites dont les intercepts supérieurs sont à 1344 ± 21 Ma et 1485 ± 20 Ma.

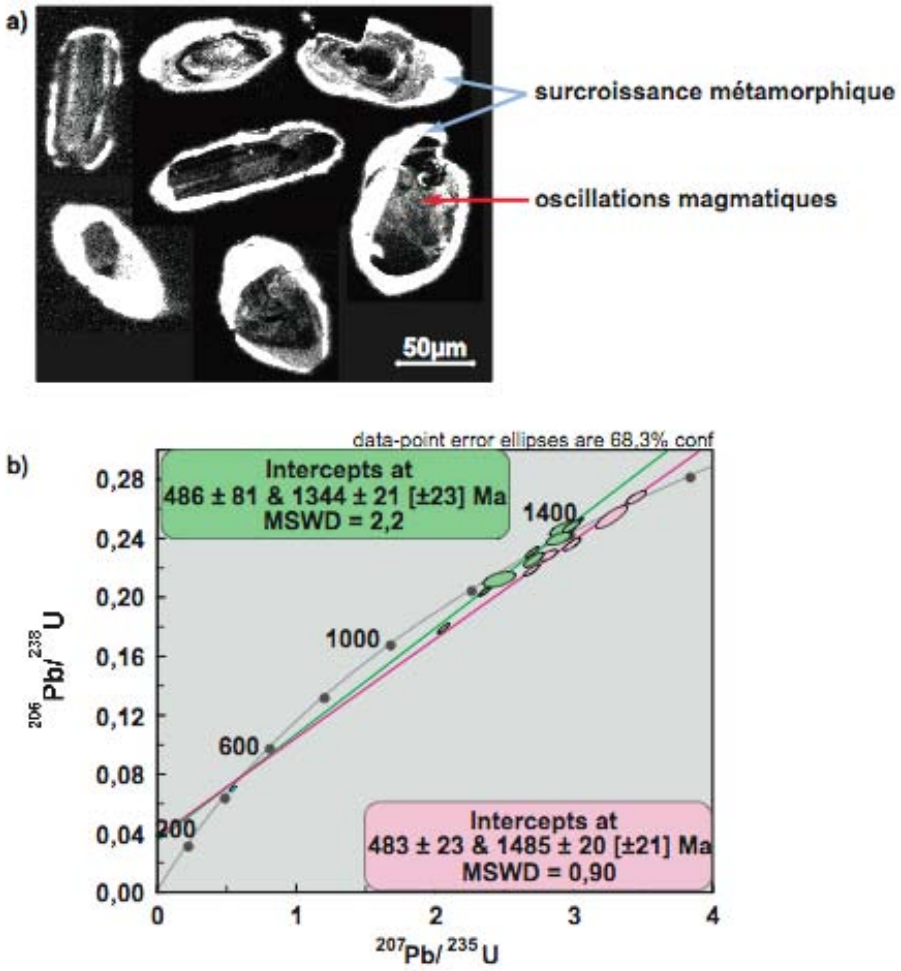


Fig. III-4 : Etude des zircons du gneiss NOG 617. a) Images des zircons zonés réalisées en CL montrant des oscillations magmatiques au coeur et une surcroissance métamorphique. b) Diagramme Concordia des zircons de NOG 617.

Le fait d'avoir dans un même gneiss deux populations de zircons qui présentent un écart d'âge de cristallisation d'environ 140 Ma pourrait témoigner d'une origine sédimentaire de ce gneiss, les zircons étant détritiques et représentant un échantillonnage des roches acides environnantes. La seconde hypothèse envisageable est que ce gneiss provient d'un granitoïde qui a cristallisé vers 1,34 Ga mais que ce granitoïde contenait des zircons hérités d'un précédent stade daté à 1,49 Ga. L'analyse réalisée dans la surcroissance donnant un age concordant à 453 ± 7 Ma indique que cette surcroissance est effectivement liée au métamorphisme calédonien.

III-1-d) Ages modèles : théorie

Les analyses isotopiques effectuées sur les roches totales de Vårdalsneset ont pour objectif de nous permettre de calculer leurs âges modèles avec les systèmes Sm-Nd et Lu-Hf. L'âge modèle est un âge d'extraction du protolithe basique, il est donc calculé par rapport au manteau appauvri. Si les rapports isotopiques $^{143}Nd/^{144}Nd$ et $^{176}Hf/^{177}Hf$ du manteau appauvri sont mesurés lors d'analyses des MORB, les rapports élémentaires Sm/Nd et Lu/Hf sont obtenus par modélisation à partir des compositions élémentaires et isotopiques des MORB et des péridotites abyssales. Les rapports $^{174}Sm/^{144}Nd$ et $^{176}Lu/^{177}Hf$ habituellement utilisés pour le calcul des âges modèles (Vervoort et al. 2000) sont obtenus en supposant une différenciation crustale à partir d'une terre de composition chondritique et une croissance crustale en un stade unique très précoce. Pourtant, des études récentes (Workman et Hart, 2005; Carlson et Boyet, 2009) montrent que ce modèle n'est peut-être pas adéquat. Ils proposent un modèle basé sur une croissance continue à partir d'une terre de composition chondritique (Workman et Hart 2005) ou supra chondritique (Carlson et Boyet 2009). Les calculs sur nos échantillons vont être faits avec les trois modèles (Vervoort et al., 2000 ; Workman et Hart, 2005 ; Boyet et Carlson 2006).

L'âge modèle T_{DM} correspond à l'intersection de la courbe d'évolution de l'échantillon et de la courbe d'évolution du manteau appauvri. Dans le cas d'une croissance crustale en un stade, il se calcule comme suit :

- pour l'échantillon,

$$\left(\frac{F}{F_s}\right)_0^{ech} = \left(\frac{F}{F_s}\right)^{ech} - \left(\frac{P}{F_s}\right)^{ech} \times (e^{\lambda t} - 1) \qquad (1)$$

- pour le manteau appauvri

$$\left(\frac{F}{F_s}\right)_0^{DM} = \left(\frac{F}{F_s}\right)^{DM} - \left(\frac{P}{F_s}\right)^{DM} \times (e^{\lambda t} - 1) \qquad (2)$$

avec F l'élément fils radiogénique, F_S l'élément fils stable non radiogénique, P l'élément père, t l'âge, *ech* l'échantillon, *DM* le manteau appauvri (*Depleted Mantle*) et *0* la valeur initiale.

On veut donc (1) = (2), soit :

$$T_{DM} = \ln\left(\left(\frac{F/F_s^{ech}}{P/F_s^{ech}} - \frac{F/F_s^{DM}}{P/F_s^{DM}}\right)+1\right)\times\frac{1}{\lambda}$$

Dans le cas d'une extraction crustale continue – depuis 3 Ga pour Workman et Hart (2005) et 4,567 Ga pour Boyet et Carlson (2006) – il faut introduire un paramètre *k* qui représente la cinétique d'extraction de la croûte.

L'équation pour l'échantillon est toujours (1), et pour le manteau appauvri, l'équation s'écrit:

$$\left(\frac{F}{F_s}\right)^{DM} = \left(\frac{F}{F_s}\right)_0^{DM} + \frac{\lambda}{\lambda+k}\times\left(\frac{P}{F_s}\right)^{DM}\left(e^{(\lambda+k)t}-1\right) \qquad (3)$$

pour calculer T_{DM}, il faut chercher *t* tel que les rapports initiaux soient égaux, c'est-à-dire, en définissant *Q* = (1)-(3), que *Q* soit égal à 0.

$$Q = \left(\frac{F}{F_s}\right)^{ech} - \left(\frac{F}{F_s}\right)^{DM} + \frac{\lambda}{\lambda+k}\times\left(\frac{P}{F_s}\right)^{DM}\left(e^{(\lambda+k)t}-1\right) - \left(\frac{P}{F_s}\right)^{ech}\left(e^{(\lambda)t}-1\right) = 0 \qquad (4)$$

Les valeurs de *k* ont été calculées numériquement à partir de l'équation (4) et des valeurs actuelles du rapport P/F_s (Table III-3).

	Vervoort et al. (2000)	Workman et Hart (2005)	Boyet et Carlson (2006)
$^{147}Sm/^{144}Nd$	0,2135	0.248	0,200
k_{Nd}	/	-7.82×10^{-11}	$-7{,}60 \times 10^{-12}$
$^{176}Lu/^{177}Hf$	0,0384	0,052	0,041
k_{Hf}	/	$-1{,}40 \times 10^{-10}$	-6×10^{-12}

Table III-3 : Valeurs des rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ et $^{176}Lu/^{177}Hf$ actuels et facteurs k *utilisés pour le calcul des âges modèles*

III-1-e) Ages modèles Nd et Hf des roches totales.

Les analyses isotopiques effectuées sur les roches totales de Vårdalsneset avec le système Sm-Nd sont reportées dans la table III-4. NOG 12, NOG 13 et NOG 614 ont été analysées deux fois, à partir de deux fusions distinctes. De plus, NOG 12 et NOG 614 ont été analysées par MC-ICP-MS et par TIMS. Les erreurs fournies sur les mesures isotopiques tiennent compte des erreurs obtenues sur les standards (JNDi Nd pour les analyses par TIMS et par MC-IC-MS). Les résultats isotopiques sont également présentés selon les trois groupes de roches décrits dans le chapitre précédent, c'est à dire éclogites anhydres (NOG 12, NOG, 612, NOG 615 et NOG 616), éclogites hydratées (NOG 14, NOG 614, NOG 618) et amphibolites (NOG 13 et NOG 613).

Eclogites anhydres

Les rapports isotopiques $^{143}Nd/^{144}Nd$ de NOG 12 sont de 0,512291 ± 18 et de 0,512345 ± 23, ceux de NOG 612, NOG 615 et NOG 616 de 0,512496 ± 31, 0,512617 ± 44 et 0,512229 ± 26, avec des rapport Sm/Nd de 0,143, 0,142 0,138, 0,180 et 0,135 respectivement.

Les âges modèles calculés pour ces roches par rapport au manteau appauvri avec les valeurs de Vervoort et al. (2000) sont 1,77 ± 0,20 Ga pour NOG 12 ; 1,33 ± 0,52 Ga pour NOG 612 ; 2,45 ± 1,29 Ga pour NOG 615 et 1,77 ± 0,79 Ga pour NOG 616. NOG 12 et NOG 616 ont donc un âge modèle similaire, et celui de NOG 612 est égal dans l'erreur. L'âge modèle de NOG 615 présente une erreur trop importante pour être pris en compte dans la discussion.

Les âges modèles calculés pour ces roches par rapport au manteau appauvri avec les valeurs de Workmann et Hart (2005) sont 1,30 ± 0,13 Ga pour NOG 12 ; 0,96 ± 0,40 Ga pour NOG 612 ; 1,42 ± 0,69 Ga pour NOG 615 et 1,37 ± 0,38 Ga pour NOG 616. Dans ce cas, les quatre éclogites ont des âges modèles égaux dans l'erreur, quoique apparemment plus jeune pour NOG 612.

Les âges modèles calculés pour ces roches par rapport au manteau appauvri avec les valeurs de Boyet et Carlson (2006) sont 1,19 ± 0,14 Ga pour NOG 12 ; 0,89 ± 0,49 Ga pour NOG 612 ; 1,18 ± 1,10 Ga pour NOG 615 et 1,23 ± 0,46 Ga pour NOG 616. L'âge modèle de NOG 615 présente une erreur trop importante pour être pris en compte dans la discussion. Les trois autres éclogites ont des âges modèles égaux dans l'erreur, quoique plus jeune pour NOG 612.

Eclogites hydratées

NOG 14, bien que n'étant pas particulièrement appauvrie en Nd, n'a pas donné de rapport isotopique significatif, malgré plusieurs tentatives. Comme le montre la valeur reportée dans la table III-4, l'erreur obtenue sur la mesure n'est pas acceptable. Le rapport isotopique $^{143}Nd/^{144}Nd$ est de 0,512064 ± 33 pour NOG 614 avec un rapport Sm/Nd est de 0,122. NOG 618 a un rapport isotopique $^{143}Nd/^{144}Nd$ de 0,512118 ± 25 avec un rapport Sm/Nd de 0,119.

Les âges modèles calculés pour ces roches par rapport au manteau appauvri avec les valeurs de Vervoort et al. (2000) sont de 1,80 ± 0,05 Ga pour NOG 614 et 1,66 ± 0,39 Ga pour NOG 618, c'est-à-dire égaux dans l'erreur.

Ceux calculés avec les valeurs de Workmann et Hart (2005) sont de 1,44 ± 0,06 Ga pour NOG 614 et 1,33 ± 0,32 Ga pour NOG 618, cette fois encore égaux dans l'erreur.

Ceux calculés avec les valeurs de Boyet et Carlson (2006) sont de 1,30 ± 0,04 Ga pour NOG 614 et 1,21 ± 0,38 Ga pour NOG 618, cette fois encore égaux dans l'erreur.

Amphibolites

Le rapport isotopique $^{143}Nd/^{144}Nd$ de NOG 13 est de 0,512228 ± 8 avec un rapport Sm/Nd de 0,138. NOG 613 a un rapport isotopique $^{143}Nd/^{144}Nd$ de 0,512164 ± 30 avec un rapport Sm/Nd de 0,11.

Les âges modèles calculés avec les valeurs de Vervoort et al. (2000) sont de 1,87 ± 0,02 pour NOG 13 et de 1,44 ± 0,35 Ga pour NOG 613.

Ceux calculés avec les valeurs de Workmann et Hart (2005) sont de 1,42 ± 0,03 pour NOG 13 et de 1,16 ± 0,30 Ga pour NOG 613.

Ceux calculés avec les valeurs de Boyet et Carlson (2006) sont de 1,27 ± 0,03 pour NOG 13 et de 1,08 ± 0,34 Ga pour NOG 613.

Gneiss

Le gneiss NOG 617 a un rapport isotopique $^{143}Nd/^{144}Nd$ de 0,511930 ± 19 avec un rapport Sm/Nd de 0,12. Son âge modèle est de 1,90 ± 0,38 Ga avec les valeurs Vervoort et al. (2000), de 1,56 ± 0,32 avec les valeurs de Workmann et Hart (2005) et de 1,40 ± 36 Ga avec les valeurs de Boyet et Carlson (2006).

Echantillon	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$		Age modèle * (Ga)	Age modèle # (Ga)	Age modèle¥ (Ga)
Eclogites anhydres								
NOG 12	5.52	23.34	0,143	0,512291 ± 18	(9)	1,84 ± 0,55	1,34 ± 0,41	1,24 ± 0,52
NOG 12[1]	5.16	22.00	0,142	0,512345 ± 23	(6)	1,70 ± 0,54	1,25 ± 0,41	1,14 ± 0,51
moyenne NOG 12			*0,142*	*0,512318 ± 77*		*1,77 ± 0,20*	*1,30 ± 0,13*	*1,19 ± 0,14*
NOG 612	0,66	2,88	0,138	0,512496 ± 31	(27)	1,33 ± 0,52	0,96 ± 0,40	0,89 ± 0,49
NOG 615[1]	0,44	1,48	0,180	0,512617 ± 44	(38)	2,45 ± 1,29	1,42 ± 0,69	1,18 ± 1,10
NOG 616[1]	3,49	15,66	0,135	0,512229 ± 26	(13)	1,77 ± 0,49	1,37 ± 0,38	1,23 ± 0,46
Eclogites hydratées								
NOG 14[1]	0,52	2,39	0,131	0,512785 ± 451	(450)	0,68 ± 0,56	0,47 ± 0,48	0,45 ± 0,54
NOG 614[1]	1,50	7,42	0,122	0,512076 ± 29	(18)	1,79 ± 0,41	1,42 ± 0,34	1,29 ± 0,39
NOG 614	1,56	7,73	0,122	0,512053 ± 23	(28)	1,82 ± 0,41	1,46 ± 0,33	1,32 ± 0,39
moyenne NOG 614			*0,122*	*0,512064 ± 33*		*1,80 ± 0,05*	*1,44 ± 0,06*	*1,30 ± 0,04*
NOG 618[1]	1,20	6,12	0,119	0,512118 ± 25	(12)	1,66 ± 0,39	1,33 ± 0,32	1,21 ± 0,38
Amphibolites								
NOG 13	7,00	31,36	0,139	0,512231 ± 19	(10)	1,87 ± 0,52	1,43 ± 0,40	1,28 ± 0,49
NOG 13	7,23	31,78	0,137	0,512226 ± 18	(9)	1,86 ± 0,52	1,41 ± 0,39	1,26 ± 0,49
moyenne NOG 13			*0,138*	*0,512228 ± 8*		*1,87 ± 0,02*	*1,42 ± 0,03*	*1,27 ± 0,03*
NOG 613[1]	0,46	2,55	0,110	0,512164 ± 30	(20)	1,44 ± 0,35	1,16 ± 0,30	1,08 ± 0,34
Gneiss								
NOG 617	4,59	23,45	0,116	0,511930 ± 19	(11)	1,90 ± 0,38	1,56 ± 0,32	1,40 ± 0,36

Table III-4 : Données isotopiques et âges modèles obtenus sur les roches totales de Vårdalsneset avec le système Sm-Nd. Les erreurs données sont calculées en tenant compte de l'erreur analytique et de la reproductibilité externe, les valeurs entre parenthèses représentent les erreurs analytiques sur chaque mesure.

** valeurs du manteau appauvri de Vervoort et al. (2000) – Table III-3, # valeurs du manteau appauvri de Workman et Hart (2005) – Table III-3, ¥ valeurs du manteau appauvri de Boyet et Carlson (2006) – Table III-3*

[1] analyses obtenues par MC-ICP-MS.

L'âge modèle moyen – calculé avec les valeurs de Vervoort et al. (2000) du manteau appauvri - des éclogites anhydres et de l'amphibolite de type E-MORB est de 1,81 ± 0,14 Ga, celui des éclogites anhydres de type N-MORB est de 1,33 ± 0,52 Ga (NOG 615 n'est pas pris en compte) et celui des éclogites hydratées et de l'amphibolite de type basalte d'arc est de 1,55 ± 0,30 Ga. NOG 614 n'est pas incluse dans la moyenne des basaltes d'arc du fait de sa signature différente en éléments majeurs (champ de IAB, Fig. III-1) et en éléments traces (spectre ne présentant pas les anomalies typiques en HFSE). Ces mêmes moyennes peuvent être calculées pour les âges modèles obtenus avec les valeurs de Workmann et Hart (2005). Les éclogites anhydres et l'amphibolite de type E-MORB ont un âge modèle moyen de 1,36 ± 0,12 Ga et les éclogites anhydres de type N-MORB un âge modèle

moyen de 1,19 ± 0,65 Ga (en tenant compte de NOG 615). Les éclogites hydratées et l'amphibolite de type basalte d'arc calco-alcalin ont un âge modèle moyen de 1,24 ± 0,24 Ga. Avec les valeurs du manteau appauvri de Boyet et Carlson (2006), les éclogites anhydres et l'amphibolite de type E-MORB ont un âge modèle moyen de 1,23 ± 0,08 Ga et les éclogites hydratées et l'amphibolite de type basalte d'arc calco-alcalin ont un âge modèle moyen de 1,14 ± 0,18 Ga. Il est impossible de donner un âge modèle moyen pour les éclogites de type N-MORB du fait de leurs erreurs très élevées. Si la chronologie relative est semblable quelles que soient les valeurs de référence choisies – roches de type E-MORB et NOG 614 plus anciennes que les roches issues d'un basalte d'arc calco-alcalin, elles-mêmes plus anciennes que les éclogites anhydres de type N-MORB – une différence systématique de 300 à 500 Ma est visible entre les trois séries de calculs, celles calculées avec les valeurs du manteau appauvri de Vervoort et al. (2000) donnant les âges modèles les plus anciens.

Les analyses isotopiques effectuées sur les roches totales de Vårdalsneset avec le système Lu-Hf sont résumées dans la table III-5. NOG 12, NOG 13, NOG 612 et NOG 614 ont été analysées plusieurs fois, à partir de fusions distinctes. Les erreurs fournies sur les mesures isotopiques tiennent compte de l'erreur obtenue sur le standard (JMC 475 Hf par MC-ICP-MS).

Eclogites anhydres

Les rapports isotopiques $^{176}Hf/^{177}Hf$ de NOG 12 sont compris entre 0,282640 ± 31 et 0,282804 ± 31, avec une moyenne de 0,282706 ± 152, (*n* = 5) et un rapport Lu/Hf de 0,030. NOG 612, NOG 615 et NOG 616 ont des rapports isotopiques $^{176}Hf/^{177}Hf$ moyen de 0,282724 ± 33, 0,5282779 ± 36 et de 0,282564 ± 31 et des rapports Lu/Hf de 0,026, 0,029 et 0,026.

Les âges modèles calculés avec les valeurs de Vervoort et al. (2000) sont 3,19 ± 0,92 Ga pour NOG 12 (l'âge à 4,91 n'est pas pris en compte dans la moyenne), 2,33 ± 0,70 Ga pour NOG 612 ; 2,74 ± 0,31 Ga pour NOG 615 et 2,84 ± 0,26 Ga pour NOG 616. NOG 612, NOG 615 et NOG 616 ont des âges modèles égaux dans l'erreur.

Ceux calculés avec les valeurs de Workmann et Hart (2005) sont 1,62 ± 0,07 Ga pour NOG 12 (sans tenir compte de l'âge à 3,5 Ga); 1,35 ± 0,20 Ga pour NOG 612 ;

1,38 ± 0,31 Ga pour NOG 615 et 1,82 ± 0,26 Ga pour NOG 616. Dans ce cas, les quatre éclogites ont des âges modèles égaux dans l'erreur, quoique apparemment plus jeune pour NOG 612 et NOG 615.

Ceux calculés avec les valeurs de Boyet et Carlson (2006) sont 1,25 ± 0,08 Ga pour NOG 12 (sans tenir compte de l'âge à 1,67 Ga); 1,11 ± 0,11 Ga pour NOG 612 ; 1,10 ± 0,35 Ga pour NOG 615 et 1,41 ± 0,28 Ga pour NOG 616. Dans ce cas, les quatre éclogites ont des âges modèles égaux dans l'erreur, quoique apparemment plus jeune pour NOG 612 et NOG 615.

Eclogites hydratées

NOG 614 a un rapport isotopique $^{176}Hf/^{177}Hf$ de 0,282409 ± 3 et un rapport Lu/Hf de 0,023, et NOG 618 0,282596 ± 48 et 0,023 respectivement. NOG 14 n'a pas donné de valeur significative (erreur trop importante, signal analytique trop faible…) avec le système Lu-Hf.

Les âges modèles calculés avec les valeurs de Vervoort et al. (2000) sont de 2,87 ± 1,39 Ga pour NOG 614 et 12,18 ± 0,39 Ga pour NOG 618. L'erreur sur l'âge modèle de NOG 614 étant très élevée, cet âge ne sera pas pris en compte dans la discussion.

Ceux calculés avec les valeurs de Workmann et Hart (2005) sont de 1,97 ± 0,78 Ga pour NOG 614 et 1,44 ± 0,38 Ga pour NOG 618.

Ceux calculés avec les valeurs de Boyet et Carlson (2006) sont de 1,54 ± 0,37 Ga pour NOG 614 et 1,21 ± 0,39 Ga pour NOG 618.

Amphibolites

NOG 13 a un rapport isotopique $^{176}Hf/^{177}Hf$ moyen de 0,282601 ± 66 Ga (*n* = 5) et un rapport Lu/Hf de 0,027, NOG 613 0,282765 ± 54 et 0,031, respectivement.

Les âges modèles calculés avec les valeurs de Vervoort et al. (2000) sont de 3,19 ± 1,85 pour NOG 13 et de 3,21 ± 0,52 Ga pour NOG 613. L'erreur sur l'âge modèle de NOG 13 est très élevée, cet âge ne sera pas pris en compte dans la discussion.

Ceux calculés avec les valeurs de Workmann et Hart (2005) sont de 1,96 ± 0,98 pour NOG 13 et de 1,70± 0,40 Ga pour NOG 613.

Ceux calculés avec les valeurs de Boyet et Carlson (2006) sont de 1,42 ± 0,38 pour NOG 13 et de 1,24± 0,48 Ga pour NOG 613.

Gneiss

Le gneiss NOG 617 a un rapport isotopique $^{176}Hf/^{177}Hf$ de 0,282158 ± 30 avec un rapport Lu/Hf de 0,031. Son âge modèle est de 1,86 ± 0,24 Ga avec les valeurs Vervoort et al. (2000), de 1,48 ± 0,24 avec les valeurs de Workmann et Hart (2005) et de1,32 ± 0,24 Ga avec les valeurs de Boyet et Carlson (2006).

Echantillon	Lu (ppm)	Hf (ppm)	$^{176}Lu/^{177}Hf$	$^{176}Hf/^{177}Hf$		Age modèle * (Ga)	Age modèle # (Ga)	Age modèle¥ (Ga)
Eclogites anhydres								
NOG 12	0.62	2.76	0,032	0,282804 ± 31	(6)	3,61 ± 0,47	1,65 ± 0,28	1,21 ± 0,37
NOG 12	0.67	3.46	0,027	0,282649 ± 31	(7)	2,85 ± 0,32	1,65 ± 0,27	1,30 ± 0,30
NOG 12	0.66	2.99	0,027	0,282666 ± 31	(8)	2,75 ± 0,32	1,57 ± 0,27	1,26 ± 0,30
NOG 12	0.66	3.43	0,032	0,282640 ± 31	(8)	~~4,91 ± 0,47~~	3,50 ± 0,28	1,64 ± 0,38
NOG 12	0.70	3.08	0,031	0,282772 ± 32	(11)	3,57 ± 0,44	1,62 ± 0,29	1,23 ± 0,27
moyenne NOG 12			*0,030*	*0,282706 ± 152*		*3,19 ± 0,92*	*1,62 ± 0,07*	*1,25 ± 0,08*
NOG 612	0,29	1,47	0,028	0,282735 ± 32	(12)	2,57 ± 0,34	1,42 ± 0,28	1,15 ± 0,31
NOG 612	0,29	1,64	0,025	0,282712 ± 33	(13)	2,08 ± 0,30	1,28 ± 0,27	1,07 ± 0,29
moyenne NOG 612			*0,026*	*0,282724 ± 33*		*2,33 ± 0,70*	*1,35 ± 0,20*	*1,11 ± 0,11*
NOG 615	0,12	0,56	0,029	0,282779 ± 36	(20)	2,74 ± 0,39	1,38 ± 0,31	1,10 ± 0,35
NOG 616	0,53	2,93	0,026	0,282564 ±31	(6)	2,84 ± 0,30	1,82 ± 0,26	1,41 ± 0,28
Eclogites hydratées								
NOG 614	0,15	0,85	0,025	0,282408 ± 34	(16)	3,36 ± 0,34	2,25 ± 0,28	1,67 ± 0,30
NOG 614	0,15	1,04	0,020	0,282410 ± 33	(13)	2,38 ± 0,30	1,70 ± 0,27	1,41 ± 0,27
moyenne NOG 614			*0,023*	*0,282409 ± 3*		*2,87 ± 1,39*	*1,97 ± 0,78*	*1,54 ± 0,37*
NOG 618	0,05	0,27	0,023	0,282596 ± 48	(37)	2,18 ± 0,39	1,44 ± 0,38	1,21 ± 0,39
Amphibolites								
NOG 13	0.56	3.61	0,022	0,282620 ± 30	(5)	2,03 ± 0,27	1,32 ± 0,25	1,13 ± 0,26
NOG 13	0.55	3.09	0,025	0,282576 ± 32	(10)	2,66 ± 0,30	1,66 ± 0,27	1,34 ± 0,29
NOG 13	0.63	2.88	0,031	0,282647 ± 32	(11)	4,27 ± 0,43	2,38 ± 0,29	1,55 ± 0,36
NOG 13	0.62	3.32	0,027	0,282567 ± 31	(8)	3,01 ± 0,31	1,95 ± 0,26	1,47 ± 0,29
NOG 13	0.64	3.06	0,030	0,282593 ± 31	(7)	3,96 ± 0,38	2,50 ± 0,27	1,60 ± 0,33
moyenne NOG 13			*0,027*	*0,282601 ± 66*		*3,19 ± 1,85*	*1,96 ± 0,98*	*1,42 ± 0,38*
NOG 613	0,03	0,15	0,031	0,282765 ± 54	(45)	3,21 ± 0,52	1,70 ± 0,44	1,24 ± 0,48
Gneiss								
NOG 617	0,31	5,87	0,008	0,282158 ± 30	(5)	1,86 ± 0,24	1,48 ± 0,24	1,32 ± 0,24

Table III-5 : Données isotopiques et âges modèles obtenus sur les roches totales de Vårdalsneset avec le système Lu-Hf. Les erreurs données sont calculées en tenant compte de l'erreur analytique et de la reproductibilité externe, les valeurs entre parenthèses représentent les erreurs analytiques sur chaque mesure.

** valeurs du manteau appauvri de Vervoort et al. (2000) – Table III-3, # valeurs du manteau appauvri de Workman et Hart (2005) – Table III-3, ¥ valeurs du manteau appauvri de Boyet et Carlson (2006) – Table III-3*

L'âge modèle moyen – calculé avec les valeurs du manteau appauvri de Vervoort et al. (2000) – des éclogites anhydres et de l'amphibolite de type E-MORB est de 3,15 ± 1,36 Ga (l'âge à 4,91 Ga n'est pas pris en compte), celui des éclogites anhydres de type N-MORB est de 2,46 ± 0,68 Ga et celui des éclogites hydratées et de l'amphibolite de type basalte d'arc calco-alcalin est de 2,70 ± 1,46 Ga. Ces mêmes moyennes peuvent être calculées pour les âges modèles obtenus avec les valeurs de Workmann et Hart (2005). Les éclogites anhydres et l'amphibolite de type E-MORB ont un âge modèle moyen de 1,80 ± 0,34 Ga et les éclogites anhydres de type N-MORB un âge modèle moyen de 1,36 ± 0,04 Ga (en tenant compte de NOG 615). Les éclogites hydratées et l'amphibolite de type basalte d'arc calco-alcalin ont un âge modèle moyen de 1,83 ± 0,38 Ga. Avec les valeurs du manteau appauvri de Boyet et Carlson (2006), on obtient un âge modèle moyen de 1,36 ± 0,19 Ga pour les éclogites anhydres et l'amphibolite de type E-MORB, de 1,10 ± 0,01 Ga pour les éclogites anhydres de type N-MORB et de 1,22 ± 0,04 Ga pour les éclogites hydratées et l'amphibolite de type basalte d'arc calco-alcalin.

Les âges modèles calculés avec le système Lu-Hf sont très différents selon qu'on utilise les modèles d'évolution du manteau appauvri de Vervoort et al. (2000), de Workman et Hart (2005) ou de Boyet et Carlson (2006). Dans le premier cas, les âges obtenus sont très anciens et ne sont corrélables ni avec le contexte Svéconorvégien, ni avec les âges modèles obtenus avec le systèmes Sm-Nd. A l'inverse, les âges modèles calculés avec les valeurs de Boyet et Carlson (2006) sont en bon accord avec ceux obtenus avec le système Sm-Nd avec les mêmes valeurs de référence et avec un contexte de mise en place Svéconorvégien. Les âges modèles calculés avec les valeurs de Workman et Hart (2005) seraient également cohérents avec un contexte de mise en place Svéconorvégien, mais différents de ceux obtenus avec le système Sm-Nd. Il apparaît que la valeur du rapport $^{176}Lu/^{177}Hf$ du manteau appauvri utilisée pour les calculs est déterminante. Il existe 40% d'écart entre les deux estimations utilisées dans notre étude. Les estimations du rapport Sm/Nd sont moins variables et par conséquent les âges modèles calculés avec le système Sm-Nd sont moins sensibles au modèle utilisé pour estimer la composition du manteau appauvri (Fig. III-5). Notre étude montre que le modèle proposé par Boyet et Carlson (2006), avec une différenciation crustale continue à partir de 3 Ga et une terre silicatée de composition supra-chondritique, semble plus adéquat pour

proposer une composition du manteau appauvri pour le système Lu-Hf que les modèles utilisé par Vervoort et al. (2000) ou proposé par Workman et Hart (2005) .

Il est intéressant de noter que l'âge modèle du gneiss NOG 617 n'est pas affecté de manière significative par le choix des valeurs de références du manteau appauvri, ce qui s'explique par le fait que les rapports Sm/Nd et Lu/Hf sont très faibles pour le gneiss, et que l'évolution de ses rapports isotopiques est lente (Fig. III-5).

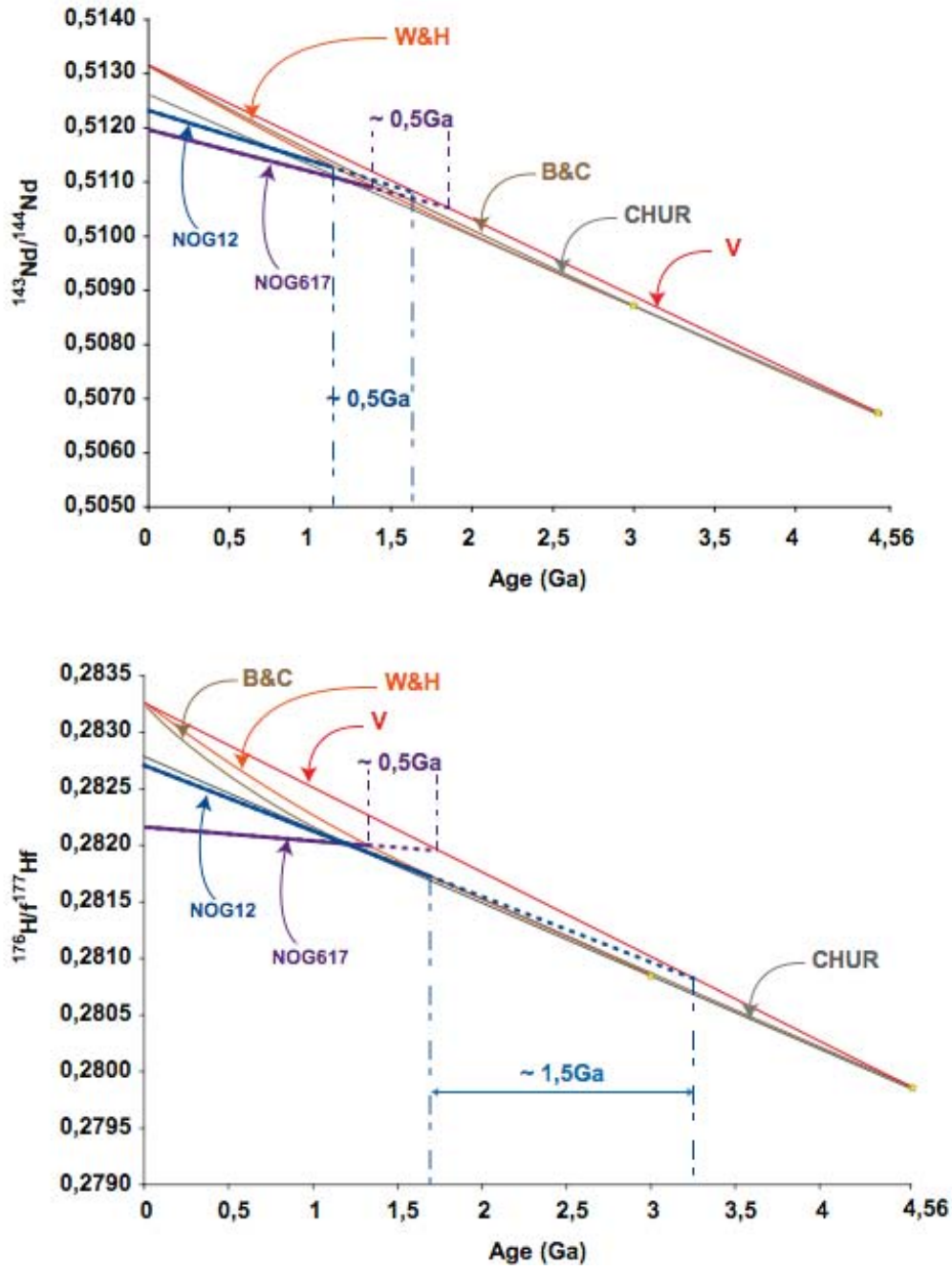


Fig. III-5 : Modèle d'évolution de la composition du manteau appauvri et explication graphique des différences d'âge modèle significatives obtenues avec le système Lu-Hf selon les valeurs utilisées. B&C : valeurs du manteau appauvri de Boyet et Carlson (2006), W&H : valeurs du manteau appauvri de Workman et Hart (2005), V : valeurs du manteau appauvri utilisées par Vervoort et al. (2000). Les valeurs du CHUR sont celles de Blichert-Toft et Albarède (1997). Les étoiles représentent la différenciation crustale, à 3 Ga pour Workman et Hart (2005), à 4,567 Ga pour Vervoort et al. (2000) et Boyet et Carlson (2006)

Ages U-Pb sur le zircon amphibolitique

Le zircon de NOG 13 est xénomorphe et présente des zones plus ou moins sombres mais on ne peut pas à proprement parler de zonations (Fig. III-6a). Trois analyses ont été réalisées à la sonde ionique dans ce grain et placées dans un diagramme Concordia (Fig. III-6b). L'intercept supérieur donne un âge de 1154 ± 200 Ma et l'intercept inférieur un âge de 139 ± 360 Ma.

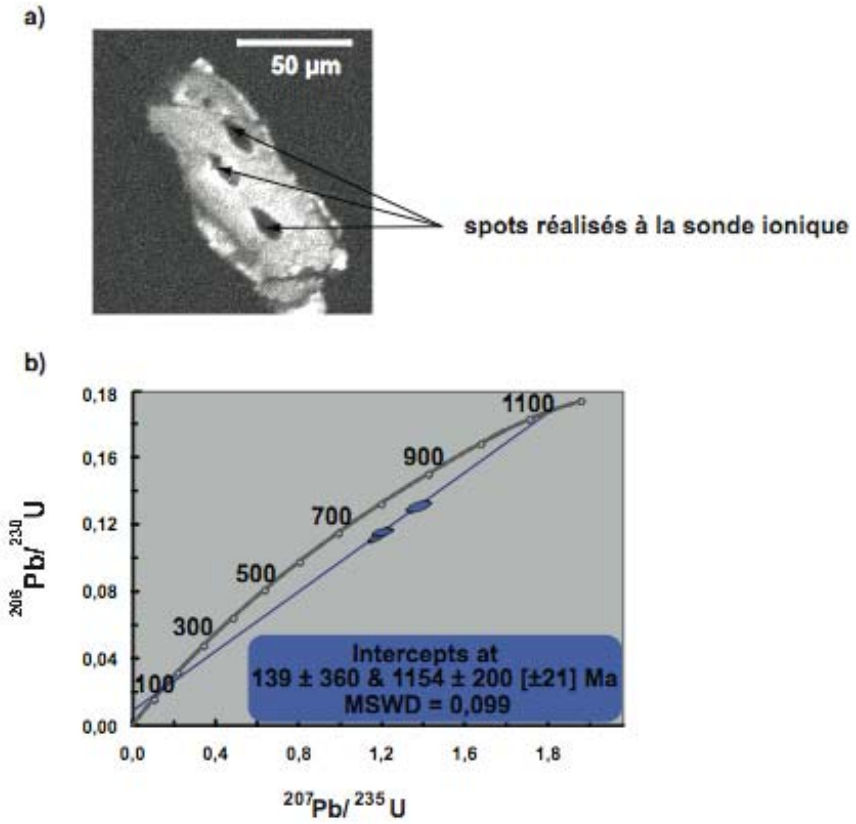


Fig. III-6 : Zircon de l'amphibolite NOG 13. a) Image du zircon en CL, aucune zonation visible, b) diagramme Concordia du zircon de NOG 13

Bien que les erreurs obtenues soient très élevées, l'âge de l'intercept supérieur (1,15 ± 0,2 Ga) est en accord avec l'âge modèle calculé avec le système Sm-Nd pour les échantillons provenant d'un protolithe de type E-MORB (1,36 ± 0,12 Ga). Comme pour les zircons du gneiss, l'intercept inférieur est d'âge calédonien.

II-1-f) Modèle d'évolution du contexte géodynamique

L'étude des roches totales de Vårdalsneset montre que le protolithe des roches est soit de type MORB (E-MORB ou N-MORB), soit de type basalte d'arc insulaire. Le zircon amphibolitique nous fourni des informations sur l'âge de cristallisation du protolithe de NOG 13 et confirme les âges modèles obtenus sur les échantillons de Vårdalsneset tant avec le système Sm-Nd qu'avec le système Lu-Hf. Les zircons du gneiss, représentatifs de deux populations (~ 1,5 et ~ 1,3 Ga), et la composition du gneiss en éléments traces, dominée par une signature basique, indiqueraient plutôt une origine sédimentaire de ce gneiss. L'âge de 1,5 Ga est corrélable à la ceinture de Granites et Porphyres Transcandinaves (1,75 – 1,55 Ga, Gorbatschev, 1985) tandis que l'âge de ~ 1,3 Ga témoigne d'un événement magmatique discret, documenté pour la première fois en Norvège par Corfu et Laajoki (2008). Bien que les erreurs obtenues sur les âges modèles soient assez importantes, il apparaîtrait que les trois échantillons (NOG 12, NOG 13 et NOG 616) qui ont une signature de type E-MORB aient cristallisé entre 1,2 et 1,4 Ga. Les échantillons de type N-MORB (NOG 612 et NOG 615) seraient légèrement plus jeunes, avec un âge moyen à 1,1 Ga. Enfin, les basaltes d'arc insulaire ont deux âges modèles distincts : NOG 614, qui a une signature de basalte d'arc tholéïtique est plus ancien (1,3 à 1,6 Ga) que les basaltes d'arc calco-alcalins (NOG 613 et NOG 618), qui ont un âge modèle moyen de 1,2 Ga. NOG 14 n'a pas pu être analysé de manière satisfaisante en Nd et Hf, mais au vu de son spectre très appauvri et de sa signature calco-alcaline, on peut supposer qu'il fait partie des basaltes d'arc insulaire les plus jeunes.

Un modèle d'évolution de la genèse de ces roches sur la marge de Baltica est présenté Fig. II-7. A 1,3 Ga, un bassin d'arrière arc lié au rifting qui sépare Laurentia de Baltica se met en place sur la marge Baltique. NOG 12, NOG 13, NOG 614 et NOG 616 sont alors émis. Le rapprochement de la plaque amazonienne et la subduction océanique concomitante permettent la mise en place d'un arc volcanique vers 1,2 Ga et la genèse de NOG 14, NOG 618 et NOG 613. NOG 612 et NOG 615 sont émis tardivement, peu avant la collision de Baltica et d'Amazonia à 1,1 Ga. Si l'on se fie à la reconstruction paléogéographique de Park (1992), la région du Sunnfjord n'a pas été trop affectée par l'orogenèse Svéconorvégienne. L'épisode de rifitng responsable de la formation de l'océan Iapétus a lieu vers 0,9 Ga. Vårdalsneset est alors sur la marge Baltique qui sera enfouie à ~ 60 km de

profondeur et métamorphisée dans le faciès éclogitique lors de la subduction continentale liée à l'orogenèse Calédonienne il y a ~420 Ma.

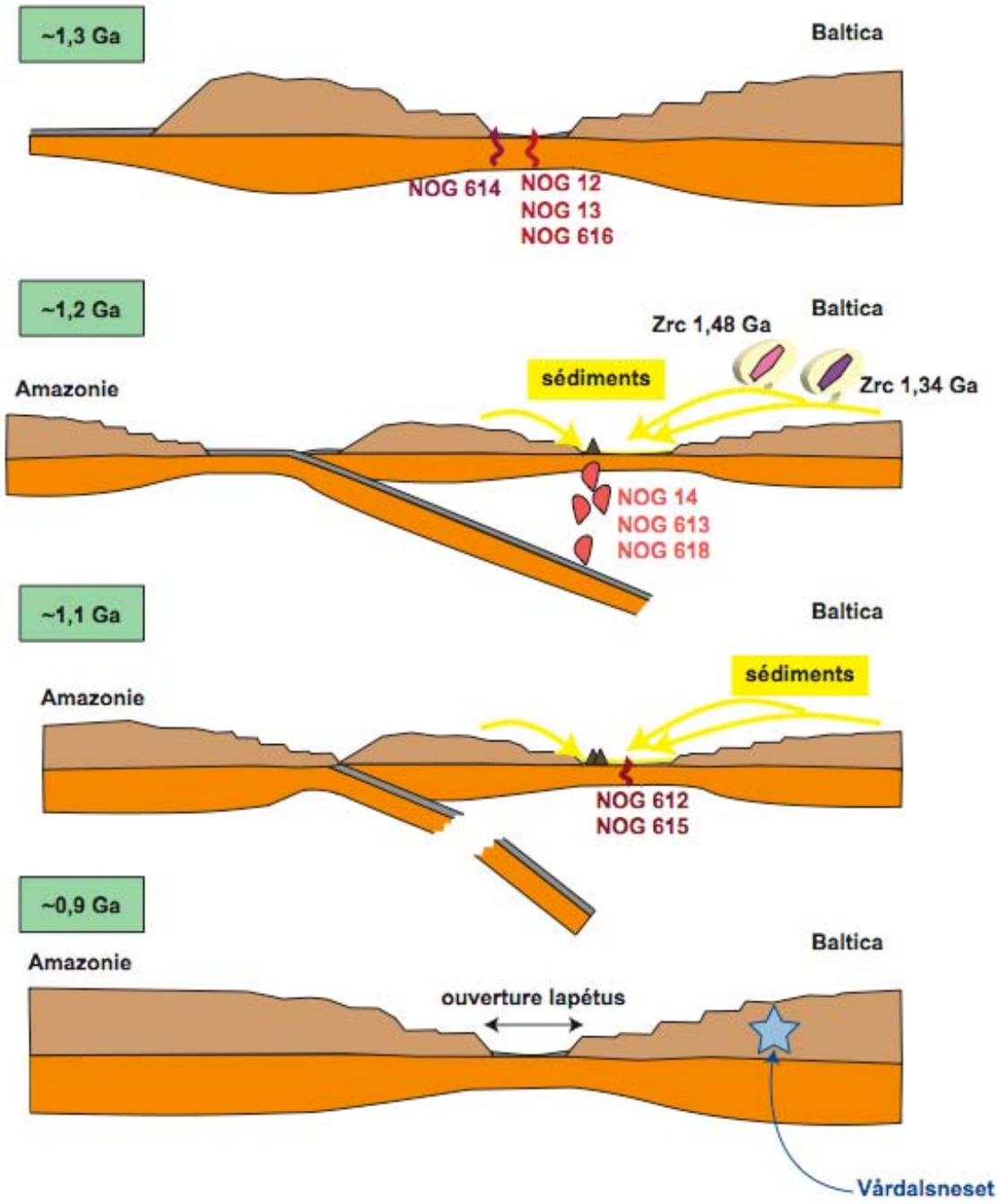


Fig. III-7 : Genèse des protolithes de Vårdalsneset sur la marge de Baltica entre 1,3 et 0,9 Ga. Zrc = zircon

III-2) Article soumis à Contributions to Mineralogy and Petrology.

III-2-a) Préface

L'éclogite NOG 12 et l'amphibolite NOG 13 sont un exemple de choix pour étudier les effets de la rétromorphose d'une éclogite en amphibolite par l'intermédiaire d'un fluide. Ces deux roches sont en effet issues d'un même protolithe et présentent une minéralogie simple, à la fois dans l'entité de chaque roche et dans le suivi de l'évolution lors de la rétromorphose. La répartition des éléments qui nous intéressent (Sm, Nd, Lu, Hf) entre les minéraux de chaque roche et leur redistribution lors de l'amphibolitisation ont pu être étudiées à l'échelle de la roche.

Deux challenges majeurs ont été affrontés lors de cette étude. D'une part, le développement d'une chimie adaptée à chaque type d'échantillon. Les silicates (grenat, pyroxène…) ne s'attaquent pas de la même façon que les oxydes (rutile), et les prises d'essai monominérale ne s'attaquent pas comme les roches totales (grenat, pyroxène, rutile, zircon…). Ainsi, si les minéraux silicatés (sauf les zircons) sont totalement dissous dans un mélange HF : HNO_3, les rutiles doivent être fondus avec du disulfate de potassium ($K_2S_2O_7$) et les roches totales et les zircons doivent être fondus avec du métaborate de lithium (Li_4BO_7). L'infime quantité de zircon (~ 0,25%) contenue dans les roches n'est en effet pas dissoute lors d'une attaque acide, entraînant d'énormes problèmes d'équilibration spike – échantillon, et par conséquent des rapports isotopiques complètement fantasques. Enfin, le processus de séparation de l'Hf (Munker) a dû être légèrement modifié par l'ajout d'HF en trace à chaque étape du processus pour éviter l'adsorption (et donc la perte) de l'Hf. Les informations détaillées sont disponibles dans la partie *Analytical techniques* du manuscrit.

Le second défi de cette étude était de comprendre ce que représentent les zonations dans les grenats éclogitiques, et d'analyser séparément les cœurs et les bordures. Les cœurs pouvaient en effet être hérités d'une phase métamorphique précédente (Scandienne, 900 – 1300 Ma) ou être liés au métamorphisme calédonien et il nous apparaissait important de pouvoir analyser séparément les cœurs et les bordures pour affiner nos interprétations. Trois méthodes de séparation ont été mises en œuvre : séparation chimique par dissolution progressive, séparation mécanique par air pulsé (Krogh, 1982) et séparation mécanique par microfraisage. Ces trois méthodes sont décrites brièvement dans l'article présenté ci-dessous, mais il

m'apparaît important d'insister sur les techniques mécaniques. La séparation chimique est en effet impossible pour des analyses Lu-Hf du fait de la différence de comportement de ces deux éléments en milieu acide (dissolution incongruente), comme nous avons pu le constater, constatation faite dans le même temps par Lapen. Les méthodes de séparation mécaniques sont donc les seules aptes à être mises en œuvre pour ce genre d'analyse.

- La méthode par air pulsé a été développée par Krogh (1982) pour les zircons. L'idée est de placer les minéraux dans un container et de créer un courant d'air tourbillonnant où les minéraux vont se heurter, érodant alors leur partie externe. Après un temps *t* de soufflage, variant selon la taille des minéraux, il est possible de récupérer les cœurs mais les bords sont réduits en poudre et surtout perdus car éjectés de l'appareil en même temps que le flux d'air sortant ! Dans notre cas, il nous fallait récupérer les cœurs mais aussi les bords des grenats. Des modifications ont été apportées au système de sortie d'air au moyen de chicanes et l'appareil a été recouvert d'une cloche en plastique et placé sur un espace propre (Fig. III-8). Des fragments de grenats sont effectivement éjectés de l'appareil, et après un temps de soufflage assez court (~5 min) on récupère des grenats parfaitement sphériques et des esquilles anguleuses (Fig. III-8). Les deux formes se retrouvent indifféremment dans le container ou hors de l'appareil. Lors d'une première tentative, on a supposé que les cœurs restaient dans l'appareil et que les bords étaient éjectés, alors que lors d'une seconde tentative, on a supposé que les sphères représentaient les cœurs et les esquilles les bords. Les sphères et les esquilles ont alors été retriés sous la loupe binoculaire. Les résultats n'ont pas été insérés dans l'article, excepté la fraction *"éjectés"* (Table III-6) qui était en bon accord avec les valeurs obtenues sur les grenats entiers. Ils sont néanmoins présentés dans cette préface (Table III-6). Les deux principaux inconvénients de cette méthode sont le travail en aveugle et la perte inévitable d'une poudre de grenat (~20% de la masse introduite dans l'appareil).

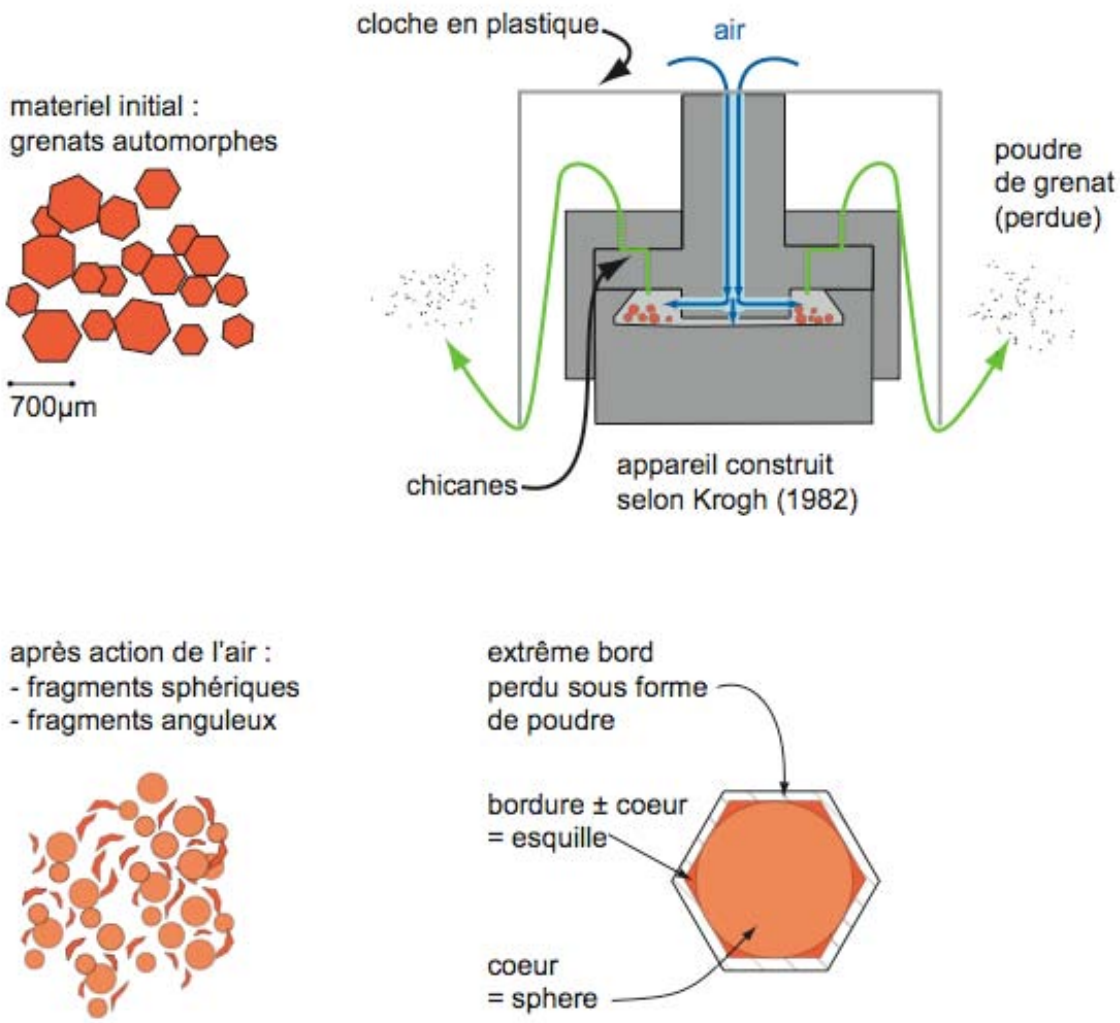


Fig. III-8 : Méthode d'abrasion par air pulsé en vue de la séparation mécanique des cœurs et des bords des grenats

- La méthode par microfraisage part du principe qu'une couronne de rutile souligne la limite cœur-bord dans ces grenats (Chapitre II). Des grenats automorphes, triés parmi les plus gros (900 µm minimum), sont inclus dans la résine époxy. Ils sont ensuite polis pour faire apparaître la coupe de plus grand rayon (Fig. III-9a). Le fraisage est réalisé avec une micro fraise diamantée de 1 mm sous une loupe binoculaire. Dans un premier temps, des sortes de tranchées sont creusées dans la résine autour des grenats, afin d'éviter une trop grande quantité de résine dans la fraction "bordure des grenats" (Fig. III-9b). Les bordures sont ensuite abrasées, en fixant comme limite cœur-bord la couronne de rutile (Fig. III-9c). Les cœurs sont finalement fraisés, en faisant attention de ne pas traverser le cristal en profondeur, afin de ne pas ré-échantillonner le bord (Fig. III-9d). Pour cette méthode,

deux tentatives ont également été réalisées. L'un des couples cœur-bord a été inséré dans la discussion de l'article, l'autre est uniquement présenté dans le Tableau III-6. Il faut noter qu'à cause de la présence de résine, seuls les rapports isotopiques ont pu être obtenus, les rapports élémentaires n'étaient pas significatifs. L'avantage majeur de cette méthode est d'être contrôlée de visu, contrairement aux autres (chimiques ou mécaniques). Son inconvénient est qu'elle ne nous permet pas d'obtenir de rapport élémentaire.

	Lu (ppm)	Hf (ppm)	$^{176}Lu/^{177}Hf$	$^{176}Hf/^{177}Hf$
air pulsé, dans le container	1,33	1,25	0,15	0,283189 ± 39
air pulsé, ejectés	1,19	1,58	0,11	0,283370 ± 41
air pulsé, sphères	1,30	1,72	0,11	0,283289 ± 37
air pulsé,esquilles	1,17	2,05	0,08	0,283434 ± 61
coeurs fraisés I				0,284352 ± 39
bords fraisés I				0,282159 ± 51
coeurs fraisés II				0,283703 ± 138
bords fraisés II				0,282669 ± 51

Table III-6 : Récapitulatif des données obtenues par les différentes méthodes de séparation mécanique. Les lignes encadrées correspondent aux valeurs prises en considération dans l'article.

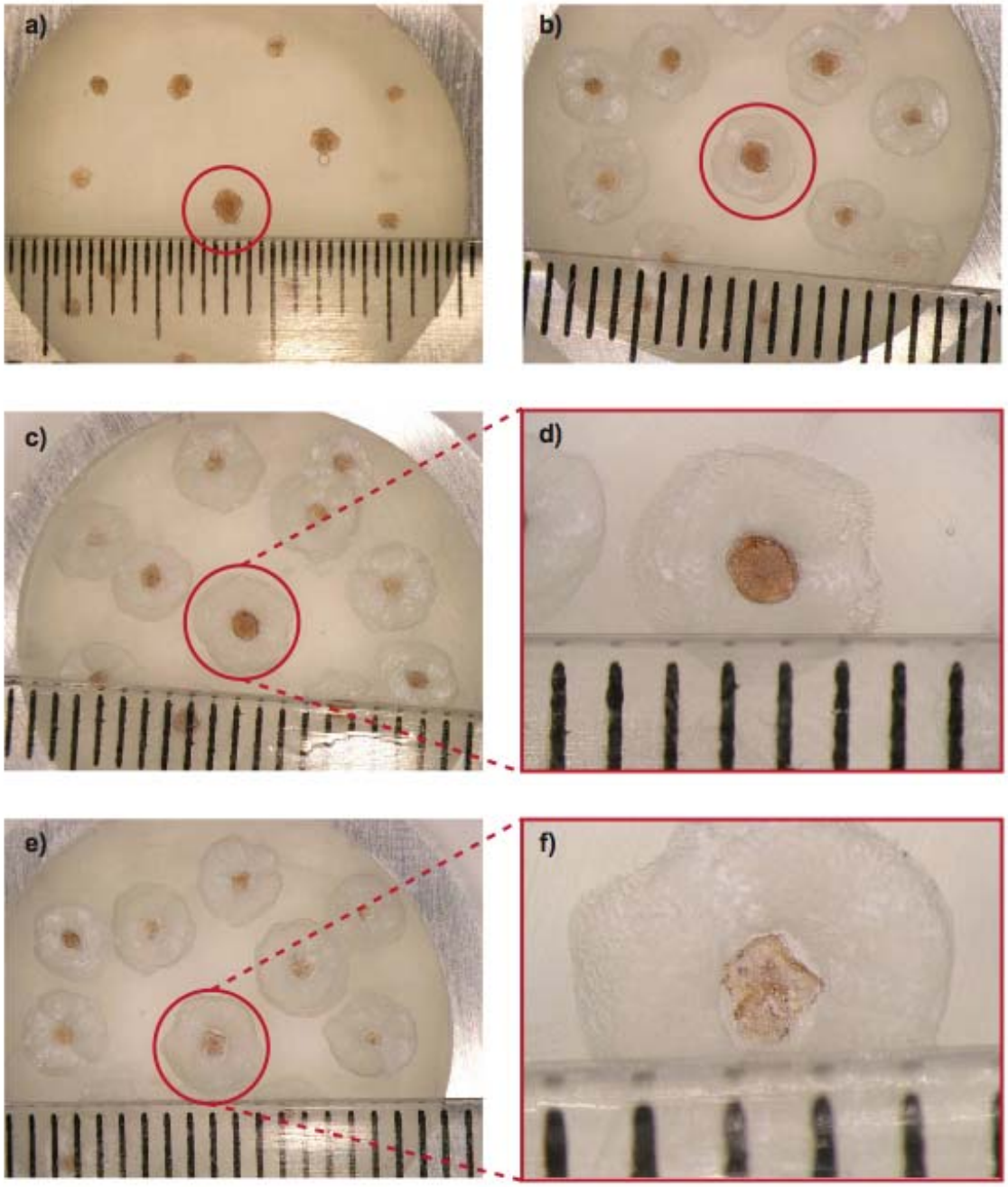


Fig. III-9 : Les différentes étapes de l'abrasion par microfraise diamantée. Le même grenat est cerclé de rouge sur toutes les photos. a) état initial, b) abrasion de la résine autour des grenats, c) abrasion de la bordure des grenats, d) détail sur le grenat cerclé, e) abrasion du cœur des grenats, f) détail sur le grenat cerclé.

III-2-b) Manuscrit

Behavior of trace elements, Lu-Hf and Sm-Nd geochronometers during metamorphic dehydration-hydration in the HP domain of Vårdalsneset, Western Gneiss Region, Norway

Céline Martin[1], Stéphanie Duchêne[1], Béatrice Luais[1], Philippe Goncalves[2], Etienne Deloule[1], Céline Fournier[1]

[1] CRPG, Nancy-Université, CNRS, 15 rue Notre Dame des Pauvres 54501 Vandoeuvre les Nancy cedex

[2] UMR 6249 Chrono-environnement, CNRS, Université de Franche-Comté 25030 Besançon

Céline Martin, 33 3 83 59 42 42, cmartin@crpg.cnrs-nancy.fr

Abstract

The geochemical and isotopic characterization of an eclogite and the associated retrogressive amphibolite (Vårdalsneset, WGR, Norwegian Caledonides) was undertaken to discuss the mobility of REE and Hf and the behavior of Lu-Hf and Sm-Nd geochronometers during metamorphic dehydration/rehydration. Eclogitic garnets display a distinct core-rim chemical zoning. Thermodynamic modeling indicates that both cores (13-22kbars, 500-580°C) and rims (>16kbars, 610-660°C) crystallized under eclogite facies conditions. The core-rim zoning corresponds to the dehydration of the system. This petrographic disequilibrium is associated with Lu-Hf and Sm-Nd disequilibrium which prevents dating of the eclogitic stages. At the rock scale, the incoming fluid responsible of eclogite-amphibolite retrogression brought Sm, Nd, leached Lu and had no influence on Hf. At the grain scale, mass balance shows that Sm and Nd are stored in clinozoïsite since the first eclogitic stage whereas Lu and Hf, that were better redistributed among minerals during retrogression, enable to date amphibolitic facies at 378±17Ma.

Keywords: Eclogite - Amphibolite - Trace element mobility - Thermodynamic modeling - Garnet - Lu-Hf and Sm-Nd Geochronology

Introduction

During subduction, the downgoing slab is subjected to a continuous dehydration of metasediments and of mafic oceanic crust. This process leads to hydration of the overlying mantle wedge, melting of the peridotite and thereby gives rise to arc volcanism (Ringwood, 1976). The elemental and isotopic characteristics of island-arc volcanism require that Large Ion Lithophile Element (LILE) and Light Rare Earth Elements (LREE) are mobilized from the crust to the metasomatic mantle whereas High Field Strength Elements (HFSE) are retained in the slab (White and Patchett, 1984; McCulloch and Gamble, 1990). In addition, the mobility of LILEs and LREE and the immobility of HREE and HFSE at the outcrop scale have also been evidenced by more recent studies of high-pressure metamorphic rocks that sample ancient subducted oceanic crust, as summarized by Zack and John (2007). Most of these studies have been conducted on mafic eclogites (Becker et al., 2000; John et al., 2004). By contrast, HFSE are described as mobile at least at a small scale (sample to outcrop scale) in Monviso eclogites (Philippot and Selverstone, 1991; Rubatto and Hermann, 2002), whereas John et al. (2008) evidence both HFSE and HREE mobility in dehydration fluids issued from a blueschist-eclogite transformation.
During prograde (defined here as temperature increase) metamorphism and accompanying dehydration, element mobility in fluids is controlled by the breakdown of hydrous minerals and fluid-mineral partitioning coefficients. On the opposite, during retrograde (temperature decrease) metamorphism, retrogression is induced by the rehydration of metamorphic rocks (Austrheim, 1987; Jamveit et al., 1990) and element mobility is not only controlled by thermodynamic parameters but also by the availability and the mobility of the fluid itself in the structural context (Austrheim, 1989; Andersen et al., 1990; Van Der Straaten et al., 2008). Moreover, the presence of an aqueous fluid has been described as a kinetic factor that enhances both nucleation and diffusion rates and therefore favors metamorphic reactions even if H_2O is not a reactant (Rubie, 1990). The behavior of trace elements during metamorphic rocks rehydration is actually less studied than during dehydration. However, REE have been considered as immobile during eclogite retrogression (Krogh and Brunfelt, 1981; Shatsky et al., 1990). Recently, Schneider et al. (2007) have shown that the mobility of trace elements was restricted at a hundred-micrometers scale during peak eclogite facies metamorphism in meta-gabbros and -

anorthosites of the Bergen Arc (Norway) whereas mobility of LREE and LILE was achieved at the sample scale in the presence of a fluid phase during eclogite-amphibolite retrogression. Van Den Straaten et al. (2008) have pointed out the mobility of both LILEs and REEs during an eclogite-blueschist facies transition at a kilometer scale. The structural and fluid circulation control on metamorphic reactions influences the resetting of geochronological systems. For example, the mobility of HFSE and LILE controls zircon (re)crystallization during metamorphism and thereby the recording of metamorphic evolution by U-Pb geochronology (Rubatto and Hermann, 2002). Glodny et al. (2008) have shown that during eclogite-amphibolite transition, Rb-Sr mineral ages properly date fluid-induced retrogression whereas in dry samples which preserve eclogite facies mineralogy, volume diffusion was unable to reset the geochronometer. Finally, it has been shown from mafic samples of the Himalayas that the Sm-Nd system was well equilibrated in retrogressive amphibolitic samples and properly dates amphibolite metamorphism whereas eclogitic samples preserved initial disequilibrium and failed to date HP metamorphism (Luais et al., 2001). To our knowledge, the behavior of Lu-Hf geochronological system during retrogression has not yet been studied.

The relative sensitivity of the Sm-Nd and Lu-Hf geochronometers to retrogression depends on the relative mobility of HFSE, LREE and HREE both during fluid circulation and volume diffusion in minerals. In this contribution, the mobility of Sm, Nd, Lu and Hf during metamorphism is investigated on a Norwegian fresh eclogite and its associated retrogressed amphibolite from the Vårdalsneset eclogite body located in the Dalsfjord area (Western Gneiss Region). We have performed a thermodynamic modeling using the Perple_X software (Connolly, 1990; Connolly, 2005) to better constrain the P-T conditions and the evolution of water conditions during the eclogite-amphibolite facies transition. This petrological modeling has been combined with a detailed study of the distribution of Sm, Nd, Lu and Hf among mineral phases and an Hf and Nd isotopic characterization of whole rocks and mineral phases. We suggest that fluid circulation during retrogressive metamorphism is responsible for the mobility of some REE and HFSE. The consequences of this mobility on Lu-Hf and Sm-Nd radiometric systems are discussed.

Geological background

The Western Gneiss Region

The Western Gneiss Region (WGR) is a part of Caledonian Orogen which results of the collision between Baltica and Laurentia during Silurian and early Devonian, ca 435 - 385 Ma (Roberts and Gee, 1985). The wide majority of WGR is composed of Autochton/Parautochton Nappe (precambrian basement and Lower Palaeozoic rocks) (Fig 1) but the westernmost part of WGR consists of Allochton Nappes, displaying various lithologies (metasediments, precambrian crystalline metamorphic rocks, ophiolite fragments, gabbros…). The boundary between Autochton and Allochton Nappes is a major detachment called the Nordfjord-Sognford Detachment Zone (NSDZ) (Bryhni and Sturt, 1985; Gorbatschev, 1985). Caledonian eclogites occur within the crystalline basement as lenses or pods of different sizes (cm to km) (Milnes et al., 1997; Engvik and Andersen, 2000; Walsh and Hacker, 2004; Foreman et al., 2005) which often show amphibolite facies overprinting at the rims or along the fractures. Eclogites in WGR have been affected either by High Pressure (HP) metamorphism in the south (Sognefjord, Dalsfjord) or by Ultra High Pressure (UHP) in the north (Nordfjord, Moldejford) (Smith, 1984; Walsh and Hacker, 2004).

A large amount of geochronological data have been carried out on the eclogites from the WGR. A non-exhaustive review is given below. The Sm-Nd ages obtained on five caledonian eclogitic samples from the entire WGR range from 407 to 447 Ma (Griffin and Brueckner, 1984). In Stadlandet UHP province, the three following studies gave ages strictly ranging from 390 to 415 Ma. A whole rock - clinopyroxene - garnet isochron yields a Sm-Nd age of 408.3 ± 6.7 Ma (Carswell et al., 2003). Zircons, whose crystallization occurred at eclogite facies conditions as demonstrated by the nature of mineral inclusions and REE signatures, give a U-Pb lower intercept age of 400 - 405 Ma (Root et al., 2004). A 389 ± 7 Ma age given by U/Pb rutile-omphacite isochron is interpreted to date the thermal peak during the decompression in the eclogite field (Schärer and Labrousse, 2003).

Kylander-Clark et al. (2007) both confirmed that HP metamorphism occurred over a large timespan (ca. 370 to 425 Ma) over the whole WGR and distinguished 'old' eclogites (Lu-Hf ages of 407 to 425 and Sm-Nd ages of 392 to 408 Ma) and 'young' eclogites (Lu-Hf ages of 358 to 380Ma and Sm-Nd ages of 373 to 398 Ma). Both Schärer and Labrousse (2003) and Kylander-Clark et al. (2007) therefore suggest that the large timespan recorded in geochronological data reflect the whole duration

of the eclogite-facies stage from prograde evolution (425 - 400 Ma) to cooling and exhumation (400 - 370 Ma).

Although a significant attention has been paid to the age of the HP and UHP metamorphism, the timing of the retrogression of the mafic lenses under amphibolite facies conditions is less constrained and has been estimated indirectly by dating the partial melting of the host-rock. The range of U-Pb and ^{40}Ar-^{39}Ar ages obtained for amphibolitization (ca. 369 - 397 Ma) with both U-Pb and Ar-Ar isotopic systems overlaps the range of youngest eclogite ages. The crustal melting (ca. 600°C) at the origin of migmatite, which is coeval with amphibolitization of mafic lenses, is dated at 375 ± 6 Ma with U-Pb chronometer of titanite (Schärer and Labrousse, 2003) while ^{40}Ar/^{39}Ar muscovite data yield an age of 389 ± 3 Ma (Hacker, 2007).

The Dalsfjord area and Vårdalsneset

The Dalsfjord area is a peculiar area in the HP part of the Western Gneiss Region, where meter or kilometer-sized mafic eclogite / amphibolite bodies are embedded into an amphibolitic facies gneissic host-rock derived from granodioritic and/or granitic protolith (Engvik and Andersen, 2000; Engvik et al., 2001; Foreman et al., 2005). Drøsdal and Vårdalsneset eclogites bodies are exceptionally preserved and show the same structural and petrographical features (Foreman et al., 2005). They are both located in the footwall of the NSDZ and display foliated eclogites. Petrographically, they consist of fresh eclogites (grt + omph + zo / czo + rut ± ky ± amph ± qtz) partly retrogressed into amphibolite along veins or at the host-rock / mafic body boundary.

The Caledonian eclogitic pressures and temperatures recorded in Dalsfjord (Bårdsholmen, Drøsdal, Vårdalsneset, Fig. 1) are summarized in Table1. Pressure - Temperature estimates using exchange reactions range from 460 - 710°C and from 14 to 19 kbars (Engvik and Andersen, 2000; Engvik et al., 2001; Foreman et al., 2005). Although no significant pressure difference is noticed between each mafic body, the temperatures obtained by exchange thermometry varies significantly: Bårdsholmen = 460 - 510 °C, Drøsdal = 530 - 630 °C and Vårdalsneset = 650 - 710 °C. Dalsfjord temperature heterogeneity remains unexplained. THERMOCALC calculations on the same samples indicate higher pressure - temperature from 19 to 23.4 kbars and 479 to 830 °C (Labrousse et al., 2004; Foreman et al., 2005; Glodny

et al., 2008). P-T conditions estimated on the host gneiss and the mafic amphibolites range from 460 to 610 °C and 8.2 to 10.3 kbars (Engvik and Andersen, 2000; Engvik et al., 2000).

The Vårdalsneset outcrop is a ~ 400m length massive mafic body of fresh eclogite, locally retrogressed into amphibolite along shear-zones (Engvik and Andersen, 2000). Amphibole inclusions in garnet from eclogitic samples argue for a prograde amphibolitic stage whose temperature is estimated at 490 ± 63°C, based on a garnet-hornblende geothermometer (Graham and Powell, 1984). On the basis of structural arguments, Envik and Andersen (2000) distinguished two eclogite phases. First, the *tectonite eclogite* occurs as lenses or veins of coarse-grained eclogites with garnet, omphacite, barroisite, actinolite, phengite, paragonite, clinozoïsite, quartz, kyanite, rutile ± talc ± apatite ± tourmaline ± carbonate ± pyrite. The abundance of hydrous phases and the common occurrence of eclogite facies veins are likely due to the presence of a fluid during tectonite eclogite formation. Second, the *mylonitic eclogite*, which cuts across the preexisting tectonite eclogite, is fine-grained and consists of omphacite, garnet, clinozoïsite and barroisite. Eclogitic pressures and temperatures are estimated based on the phengite geobarometer (Waters and Martin, 1993) and a clinopyroxene-garnet geothermometer (Powell, 1985b) providing T = 677 ± 21 °C and P = 16 ± 2 kbars for the tectonite eclogite and T = 691 ± 20 °C, P = 15 ± 1.5 kbars for the mylonitic eclogite. A calculation with THERMOCALC software gives T = 615 ± 22 °C and P = 22.7 kbars for eclogitic facies (Labrousse et al., 2004). These rocks underwent a retrograde evolution through amphibolite facies (T = 564 ± 44 °C, P = 8.2 to 10.3 kbars). Retrogressive amphibolite facies paragenesis mostly developed along the margins of dilational quartz veins or in shear-zones (Andersen et al., 1994).

The studied samples consist of an eclogite (NOG 12) and an amphibolite (NOG 13) which have been sampled in close vicinity outside and inside a shear-zone respectively.

Petrological description

Sample NOG 12 is a fine–grained fresh eclogite containing garnet (~ 52 %), omphacite (~ 38 %), quartz (~ 6 %), rutile (~ 2.5 %), clinozoïsite, phengite and pyrite (each < 1 %). Garnet crystals are euhedral (100 µm to ca 1 mm, Fig. 2a) and strongly

zoned. The chemical zoning consists of a grossular-rich, spessartine-rich core ($Alm_{52}Gross_{29}Pyr_{16}Sps_3$) and a grossular-poor rim ($Alm_{52}Gross_{21}Pyr_{26}Sps_1$) separated by a sharp boundary (Fig 2b, 2c, Table 2). Cores show sometimes quartz inclusions and micro-inclusions of rutile. The rims are characterized by the occurrence of large rutile inclusions up to 50 µm in length (Fig 2a, 2b). We suggest that this core-rim zoning reflects two distinct crystal growth phases with limited (less than 20 µm) post growth diffusion. Omphacites are in textural equilibrium with garnet rims and shows a slight variation in composition (Di_{37-43} Hed_{4-10} Jd_{44-52} Acm_{0-9}) (Table 2). Rutile crystals are euhedral and lie both in the matrix and as inclusion in garnet rim (Fig 2a, see below) and in omphacite. Phengite and clinozoïsite are partly resorbed. Rare amphiboles grow along small cracks.

Amphibolite NOG13 is fine-grained and is mainly composed of an intergrowth of tschermakite (~ 52 %), (according to the nomenclature of amphiboles, (Leake, 1978)) and plagioclase (An_{30}, ~ 17 %) associated with garnet (~ 20 %), biotite (~ 3.5 %), calcite (~ 2.7 %), epidote (~ 1.5 %), rutile (~ 1 %), ilmenite (~ 1 %), clinozoïsite, quartz, titanite and zircon (each < 1 %). Garnet crystals are partiy or totally pseudomorphosed by plagioclase (An_{24} to An_{34}, Table 2) with biotite (Fig. 2d). Epidote is euhedral to sub–euhedral whereas clinozoïsite is resorbed. Rutile is partially transformed into ilmenite shielded by a ring of titanite (Fig 2e). Some crystals of calcite are present in the matrix. Rounded to sub-euhedral zircons are seen both in thin section and by SEM. Garnet zoning is spotted with a range of composition which overlaps the composition measured in garnets from the eclogite NOG 12 except for slightly lower Mg# (Mg# = $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$. Amphiboles present patchy zoning with Mg-poor (Mg # ~ 0.55) Na-rich (Na + K_A ~ 0.4) domains and Mg-rich (Mg # ~ 0.7) Na-poor (Na + K_A ~ 0.25) domains in particular at crystal rims. Small (~ 200 µm) quartz veins cut amphibolite rock and the amphiboles at the contact are similar to Mg-rich domains but enriched in Si (magnesio-hornblende, > 45 % SiO_2 vs. ~ 40 %).
On the basis of petrological observations, at least three successive paragenesis are distinguished i) an early paragenesis with garnet core, phengite and clinozoïsite ii) an eclogitic paragenesis with garnet rim, omphacite and rutile and iii) an amphibolitic paragenesis with amphibole, plagioclase, epidote, ilmenite and/or titanite, calcite.

Analytical techniques

One part of whole rock samples was porphyrized after crushing for major and trace elements analyses by ICP–AES and quadrupole ICP–MS (SARM, CRPG-CNRS, Nancy) respectively.

Minerals (garnet, omphacite, amphibole, rutile, zircon) were separated from the other part, generally in the 315 - 500 µm fraction. Minerals were separated by heavy liquids and magnetic separator, before hand-picking under binocular. Euhedral garnets were selected in the larger fraction in order to obtain separately rim and core. Rutile was chosen both from the 50 - 315 µm and the 315 - 500 µm fractions. Three zircons from a neighboring gneissic sample have been separated from a 35-70 µm fraction.

Three different techniques were used to separate rim and core of euhedral eclogitic garnets:

- Progressive dissolution in Teflon™ bomb: rims of euhedral garnets are progressively dissolved in a 2:1 concentrated HF/HNO3 mixture. The mass of dissolved garnet is controlled by the quantity of concentrated HF (1 µL of 29N HF ensures the dissolution of 0.55 mg of garnet). The remaining core is rinsed with cold HNO_3.

- Air abrasion device, modified from Krogh (1982): The device was initially created to abrade (and loose) zircon rims and obtain pure core for U-Pb datations. Air abrasion results in rounded garnet and splints that remain in the device whereas the abraded mass is a very fine powder that is pushed out of the device by an air flux and is therefore lost. Three garnet fractions were collected corresponding to variable rim lost (Fraction I, II, III).

- Mechanical abrasion with diamond microwheel (1 mm): Whole-garnet was included in Araldite®. Garnet rim was abraded first under binocular and the resulting powder collected with a clean paintbrush. Garnet cores are abraded in a second stage and collected with a clean paintbrush. This method is satisfying because rim and core separation is made under optical control, but the Lu/Hf ratio cannot be determined due to large errors on the mass of the samples, which are mixed with epoxy in unknown proportion.

The choice of digestion methods has to be considered with caution, considering the occurrence of REE/Hf-bearing refractory phases such as rutile and zircon in matrix or as inclusions in minerals. Complete sample dissolution and spike-sample equilibration are critical parameters for Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems. Lagos et

al. (2007) argue that selective garnet dissolution on hotplate in closed Savillex vials, thus excluding digestion of refractory phases inclusions, allow to extend the ^{176}Lu-^{177}Hf axis to high values, and then to obtain high precision ages. Mahlen et al. (2008) compare HP-HT Parr-bomb, Microwave (175°C and 200°C) and hotplate digestions for garnet and zircon-bearing whole rocks of known ages. They found that only Parr-bomb method gives reliable Lu-Hf isotopic data lying on the reference isochrons as long as inclusions are cogenetic with the host mineral, demonstrating complete dissolution. These two methods have to be combined with a close inspection of equilibrium textures between inclusions and host minerals, or host rocks. This can be revealed extremely important in the case of inherited inclusions. The selective dissolution method would then give the true isotopic composition of the garnet, but it can be expected incongruent behavior of Lu and Hf during the selective digestion (Mahlen et al., 2007). The complete dissolution method would give whole rock isotopic composition in disequilibrium with the paragenesis minerals, and thus erroneous ages.

In this study, rutile inclusions appear to be texturally in equilibrium with matrix and garnet, as described in the petrographic section. Thus we choose to perform a complete digestion for all samples. Minerals were crushed before dissolution. Whole rocks (~50 mg) and zircons (3 crystals) were fused with lithium-tetraborate flux (ratio of LiB_4O_7 / sample of 3:1) at 980°C. Garnet (25 to 50 mg), and clinopyroxene (~ 100 mg) were digested in 5 cc of a concentrated $HF:HNO_3$ (2:1) mixture in high-pressure PTFE/TFM Teflon BOLA bombs (Bohlender®) (Luais et al., 2008) during one week in a furnace at 160°C. Amphibole (~ 40 mg) were digested in closed Savillex beakers on hot plate at 90°C in 5 cc of a concentrated $HF:HNO_3$ (2:1). Rutiles (~ 10 mg) were not successfully digested by using these two methods, and they were then fused with 50 mg of potassium disulfate ($K_2S_2O_7$) flux at ~ 500°C. To validate dissolution methods, geostandard samples were also digested and chemically processed: basalts (BHV-O, BIR, BCR-1, BR, BE-N) were digested in closed Savillex beakers on hot plate at 90°C, zircon-rich DR-N and GH, GA standards were digested in HP BOLA bombs, and Mn nodules NOD-P1, NOD-A1 were fused with potassium disulfate. Samples (except zircon) were spiked before digestion with a mixed ^{149}Sm-^{150}Nd spike, a ^{176}Lu spike and a ^{180}Hf spike. Lu-Hf and Sm-Nd data were obtained on the same dissolved sample. Following digestion or

fusion, all samples were dissolved and dried 3 times in 5 cc concentrated HNO_3+trace HF and then dissolved and dried in 5 cc HCl 6N + trace HF.

Lu and Hf were separated following Munker et al. (2001) except that i) in order to avoid Hf adsorption 5 µl of 2N HF were added to the 5cc of 3N HCl used for loading the samples on the Eichrom Ln-Spec resin (100 - 150 µm, H^+ form) and ii) the LREE and MREE (Sm and Nd) were collected together with the matrix in the first 10 cc of 3N HCl. Teflon columns and frits were used in order to avoid Hf contamination (Weis et al., 2007). Hf was collected in HCl 6N + HF 0.2N. Sm and Nd were purified through a two-columns process (Luais et al., 1997), which allow a perfect separation of Nd from Sm. Total procedural Sm, Lu, Nd and Hf blanks were <10, <10, < 50 and <30 pg respectively for samples digested in Teflon bombs. Total procedural Hf blanks for LiB_4O_7 and $K_2S_2O_7$ fusion, are ca 250 pg which converts to a shift of $\pm 2\times10^{-7}$ on the isotopic ratio considering a contaminant of chondritic value.

Concentrations of Sm, Nd, Lu and Hf by isotopic dilution and Nd and Hf isotopic measurements were performed at the CRPG-Nancy by TIMS (Sm-Nd, Finnigan MAT 262) and MC-ICP-MS (Lu-Hf and Sm-Nd, Isoprobe, GV Instruments). For MC-ICPMS measurements, standards/samples were introduced in a 0.05 N HNO_3 + 0.01N HF mixture to keep Hf in solution. Free-aspiration mode using the Aridus desolvating nebuliseur, with typical gas flow of Ar = 4-5 and N=8 ml/mn, is used in order to get high beam intensities, which is crucial for precise measurements of mineral separates. Unique to the Isoprobe, the hexapole-collision cell system, with Ar collision gas (1.2ml/mn) for Nd and Hf analyses, allows to reduce the energy spread of ions entering the simple focusing magnetic sector. Isotopic analyses of 100ppb in-house Hf standard and JMC 475 Hf isotopic standard give a total beam intensity of about 40-60V/ppm. 100ppb of JNDi isotopic standards give a total beam intensity of about 80V/ppm. The washing sequence between Hf measurements corresponds to about 180s washout in of 0.5 N HNO_3 + 0.05N HF, then 5 mn rinse in 0.05 N HNO_3. Measurements of 0.05N HNO_3 + 0.01N HF blank solution (180s on-peak integration time) were performed before each sample/standard for procedural blank correction. Individual measurements correspond to 60 ratios with 10s integration time, giving an internal precision better than 15 ppm. Similar washing and running procedures were used for Nd measurements, but without HF.

Possible isobaric interferences of ^{176}Lu and ^{176}Yb on ^{176}Hf were evaluated by monitoring ^{175}Lu and ^{172}Yb, and corrected using ^{176}Lu/^{175}Lu of 0.02656 (Blichert-Toft et al, 1997) and ^{172}Yb/^{176}Yb of 1.722994 (McCulloch et al. 1977). Similarly, ^{180}Ta interferences on ^{180}Hf were monitored and corrected using ^{181}Ta (^{181}Ta/^{180}Ta = 0.00012, De Bièvre et al., 1984). Intensities on monitor peak were found to be negligible for all analyzed samples, which attests for the perfect separation of HREE and Hf. ^{176}Lu/^{175}Lu measurements for isotopic dilution are performed on the mixed Lu+Yb fraction, using ^{176}Yb/^{171}Yb of 0.8859 and ^{172}Yb/^{171}Yb of 1.5264 (McCulloch et al. 1977) for mass bias corrected of ^{176}Yb interferences on ^{176}Lu. Nd isotopic analyses by MC-ICPMS were corrected for potential Sm interferences according to Luais et al. (1997).

Hf and Nd isotope ratios were corrected for instrumental mass fractionation using exponential law with ^{179}Hf/^{177}Hf = 0.7325 and ^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219, respectively. In order to monitor MC-ICPMS performances, the JCM-475 Hf isotopic standard, and the JNDi Nd isotopic standard (Tanaka et al., 2000) were run every 3-4 samples. For TIMS Nd isotopic analyses, JM and JNDi standards cross-calibrated with the La Jolla isotopic standard are analyzed. ^{143}Nd/^{144}Nd and ^{176}Hf/^{177}Hf ratios of isotopic standards and geostandards are given in Table 4. All 2-SD include error propagation calculated from the internal precision on each analysis and the external reproducibility on the JMC475 Hf standard and the JNDi Nd standard. The program ISOPLOT/EX 2.06 (Ludwig, 1999) was used to calculate regression lines.

Geochemical results

Major and trace elements

Comparison between major elements contents of eclogite NOG 12 and amphibolite NOG 13 is done assuming a constant volume. Indeed, the transition from eclogite to amphibolite is marked by the substitution of one clinopyroxene by one amphibole (Table 5). Table 2 and Table 3 show that Si, Al, Mg, Ca and Na contents are equal in both rocks whereas NOG 13 shows Fe, Mn and Ti contents 10 to 20 % lower and K, Ba, Rb and Sr contents higher than NOG 12 (+ 900 %, + 600 %, + 600 % and + 36 % respectively). REE pattern is more fractionated for NOG 13 (La/Yb = 5.9) than for NOG 12 (La/Yb = 3.8). LREE contents are higher (+ 20 %) and HREE contents are

lower (- 20 to 30 %) in the amphibolite (Fig. 3). HFSE contents are similar within error in both rocks.

Percentage of minerals (Table 5) in each rock has been calculated by mass balance from their major element concentrations and agrees with optical estimates on thin sections as presented in the petrological description. The relative distribution of Sm, Nd, Lu and Hf among minerals in eclogite and in amphibolite has been estimated as follows. Concentrations in Sm, Nd, Lu and Hf have been measured for most mineral phases (garnet, omphacite, amphibole, phengite, biotite, and rutile, Table 5). Lu and Hf contents in clinozoisite and trace element content in ilmenite and titanite are too low to be measured in situ, and therefore have been estimated by mass balance from whole-rock trace element concentrations, modal proportions, and known mineral concentrations. In eclogite (Fig 4a), 41 % of Hf is in paragenesis minerals (25 % in garnet, 14 % in omphacite and 2 % in rutile) and the remaining (58 %) is probably in zircon (although not seen in thin section). More than 95 % of Lu is carried by garnet. Sm and Nd are both carried by clinozoïsite (75 %), whereas the paragenesis mineral represents only 25 % (10 % for garnet and 15 % for omphacite). In amphibolite (Fig 4b), Hf is mainly stored in zircon (more than 90 %) and the remaining is in garnet (5 %), amphibole (3 %) and relict of rutile (1 %). Lu is distributed equitably: amphibole (40 %), garnet (35 %) and 20 % in titanite. Sm and Nd are both carried by clinozoïsite (70 %), the paragenesis mineral represents only 30 % (25 % for amphibole and 5 % for garnet).

We have found that the proportion of Hf in zircon increase from 60 to 90 % from eclogite to amphibolite whereas the proportion of Lu in garnet changes from 95 to 35 %. For Sm and Nd the main holder is clinozoïsite in both facies

P-T-X modeling

In order to estimate the PT conditions and fluid conditions during the two stages of garnet growth observed in the eclogite NOG12 we have performed a petrological modeling with the Perple_X software (Connolly, 1990; Connolly and Petrini, 2002; Connolly, 2005) using the updated version of the internally consistent thermodynamic database of Holland and Powell (2003). Solution models and end-member phases considered in the modeling are listed in Table 6. The model system MnCaNaFMASTO-(H) was chosen to calculate phase relationships in the eclogite.

The non-negligible Fe^{3+} content in omphacite (ca. 0.044 p.f.u., based on 6 oxygens) requires to take into account O_2 as a component, which is known to have a strong influence on the stability of clinopyroxene, amphibole and garnet (e.g. Green et al.; 2007). Estimating the amount of O_2 during metamorphism remains a challenge. Here, we have arbitrarily assigned a maximum value of 0.10 wt% to reflect the low oxidation state of the system and to avoid the stabilization of oxide phases, like hematite or magnetite, at the PT conditions of interest.

One of the main difficulties in retrieving the PT conditions of garnet core crystallization is that the assemblage in equilibrium with garnet core has been largely overprinted. The only constrains available are the composition of the garnet core, the occurrence of rutile and quartz inclusions in garnet and relics of clinozoisite in the matrix.

To estimate the PT conditions of crystallization of the garnet core, we assume that the effective chemical composition equals to that of the whole rock (see Table 2, for composition). According to the occurrence of clinozoïsite relicts, we included water to the chemical component list. The amount of H_2O has been estimated based on P-MH_2O pseudosections at 0.54 wt% such that the observed garnet, rutile, clinozoite and quartz are stable.

The PT pseudosections in Figure 5a shows that only the assemblages located on the high temperature side of the diagram are water saturated (the H_2O saturation line is highlighted in Fig. 5a). Garnet-rutile-epidote-bearing assemblages are restricted to water under-saturated conditions between 500-660°C and ~11-23 kbar (Fig. 5b). The predicted assemblage at these conditions consists of garnet (~ 50 %) + omphacite (~ 24 %) + amphibole (~ 17 %) + quartz (~ 4 %) + epidote (~ 3 %) + rutile (~ 2 %). The predicted composition of garnet in equilibrium with epidote, rutile and quartz is consistent with the measured compositions of the garnet core ($Alm_{52}Gross_{29}Pyr_{16}Sps_3$).

The PT pseudosection in Figure 5c has been calculated to estimate the PT conditions of the second eclogite assemblage: garnet rim, omphacite, rutile, quartz. We assume that garnet cores are relicts and did not participate to the second eclogite equilibrium. Therefore, a fraction of garnet determined as 6%, according to both P-Xgrt pseudosections, (Xgrt is the fraction of garnet removed from whole rock) and volume determination in thin section, has been removed from the whole-rock

analysis. The resulting composition is presented in figure 5c. The observed assemblage is anhydrous and therefore no water is introduced in the composition.

The main effect of water loss is to extend the anhydrous high temperature assemblages of fig 5a to lower temperature (Fig. 5c). As a consequence, the dehydration of the first eclogite assemblage (grt-ep-ru-q-amph-omph) at constant P-T induces the crystallization of an anhydrous assemblage, which consists of garnet (~ 51 %) + omphacite (~ 41 %) + quartz (~ 6 %) + rutile (~ 2%) in very good agreement with the observation. Although the predicted grossular content of garnet is slightly lower than measured (0.19 and 0.21 respectively), the garnet composition isopleths and more particularly almandine content, are used to constrain the temperature between 610 and 660°C for a minimum pressure of 15 kbar. This temperature is in the range of uncertainties of the calculated temperature of 670 ± 40 °C based on the calibration of the Fe-Mg exchange thermometer between garnet rims and clinopyroxene assuming a pressure of 16 kbars (Engvik and Andersen, 2000). Predicted compositions of omphacite at 650°C and 16 kbar are in good agreement with observed compositions, $Di_{41}Hed_9Jd_{44}Acm_6$ and $Di_{37\text{-}43}$ $Hed_{4\text{-}10}Jd_{44\text{-}52}Acm_{0\text{-}9}$ respectively.

To conclude, we suggest that the core-rim zoning observed in the garnet are due to a dehydration event under eclogite facies conditions either at constant P-T conditions or during a prograde path with limited temperature increase. Although the P-T conditions cannot be constrained precisely, we suggest that the dehydration occurred between 550 and 650°C for a pressure of about 16-17 kbar. In the following, the first stage of eclogite will be called E1 and second one E2.

Lu-Hf and Sm-Nd isotopic data

Eclogite NOG 12

Five fractions of whole rock and seventeen fractions of separate minerals (five whole-garnet, five garnet fractions issued from core-rim separation techniques, omphacite, rutile) were analyzed for Lu-Hf (Table 7) and some for Sm-Nd (Table 8).

Whole-rock NOG 12 $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotopic ratio ranges from 0.282640 ± 31 to 0.282804 ± 31 .The dispersion is probably due to variable zircon proportion as

suggested by the negative correlation between the isotopic ratio and Hf concentration.

$^{176}Hf/^{177}Hf$ isotopic data of whole-garnet range from 0.283181 ± 32 to 0.283552 ± 32 for the larger size fractions and from 0.283277 ± 31 to 0.283416 ± 35 for the smallest size fractions.

Data obtained by progressive dissolution and mechanical abrasion of garnet display significant differences according to method used.

- Progressive dissolution: Hf was only released in the two last stages of the four-stage progressive dissolution, whereas Lu was already present in the first stages. This points toward incongruent dissolution (Mahlen et al. 2007). The $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratios are therefore meaningless. $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotopic ratios range from 0.284224 ± 31 for the third dissolution product to 0.282633 ± 30 for the fourth dissolution product, which indicates a spatial heterogeneity of garnet isotopic composition. It is however difficult to acertain that the observed variation corresponds to core-rim zoning. Alternatively, it may represent progressive dissolution preferentially along microcracks or inclusion, or in selected crystal sites (e.g. defaults) (Raimbourg et al., 2007)
- Air abrasion resulted in the removal of 20 to 30 % of lost garnet powder. Fraction I corresponds to a small loose of rim and fractions II and III correspond to a higher loose of rim. The $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotopic ratios of the remaining garnet range from 0.283370 ± 41 in fraction I to 0.283958 ± 34 in fraction III. $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratios vary from 0.11 to 0.20 and are positively correlated with $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotopic ratio.
- Diamond microwheel abrasion: $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotopic ratios of garnet rim is 0.282669 ± 41 and that of garnet core is 0.284352 ± 25. The $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratio is not available for these garnets due to the large error on the mass of sample, which was mixed with epoxy.

Omphacite has a $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotopic ratio of 0.282479 ± 31 and a $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratio of 0.03. Four samples of rutiles were analyzed and have a $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotopic ratio varying between 0.282680 ± 42 and 0.282760 ± 45 and $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratio of 0.0004. The near-zero $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratio indicates that rutile essentially retains the initial $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratio.

The $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratio of zircon measured in the neighboring gneiss is 0.282085 ± 31.

In the isochron diagram, garnet fractions are broadly aligned (Fig. 6a). The position of the whole garnet sample, which falls below the line, can be explained by zircon inclusion as indicated by the high Hf concentration (the isotopic shift is explained by

the addition of 0.005 wt% zircon). Rutiles, the four whole-garnets and the fraction I define an errorchron at 291 ± 23 Ma (Fig. 6a) using $\lambda = 1{,}865 \times 10^{-11} a^{-1}$, (Scherer et al., 2001). Clinopyroxenes and whole rocks fall below the line. The ages given by clinopyroxene and the different garnet fractions scatter from 453 ± 20 to 371 ± 48 Ma.

Only whole rock, omphacite and whole garnet were analyzed for Sm-Nd system due to low Sm and Nd content in other mineral separates. Whole-rock $^{143}Nd/^{144}Nd$ isotopic ratios range from 0.512291 ± 19 to 0.512345 ± 23. $^{143}Nd/^{144}Nd$ isotopic ratios of whole garnet range from 0.512333 ± 24 to 0.512369 ± 24. Two fractions of omphacite analyzed by MC-ICPMS and TIMS give $^{143}Nd/^{144}Nd$ isotopic ratios of 0.512289 ± 25 and 0.512307 ± 29 with a $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratio of 0.14, and are equal within analytical error. In the isochron diagram (Fig 6b), the spreading along the $^{147}Sm/^{144}Nd$ axis is very low, with values ranging from ~ 0,14 in omphacite to ~ 0.17 in whole-garnet fractions.

Amphibolite NOG 13

Five fractions of whole rock and two fractions of separated minerals (garnet and amphibole) were analyzed for Lu-Hf (Table 7) and Sm-Nd (Table 8).

Whole-rock NOG 13 $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotopic ratio ranges from 0.282567 ± 31 to 0.282647 ± 32. The dispersion is probably due to variable zircon proportion as suggested by the negative correlation between the isotopic ratio and Hf concentration. $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotopic ratio of garnet is 0.283537 ± 32 with a $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratio of 0.17. Amphiboles have the highest ratios with $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotopic ratio of 0.285117 ± 42 and a $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratio of 0.38. In the isochron diagram, the four whole-rocks, garnet and amphibole define a regression line with an age of 374 ± 21 Ma. The calculated age for whole-rocks – amphibole is 378 ± 17 Ma and that for garnet - amphibole pair is 403 ± 13 Ma (Fig. 6c).

Whole-rock $^{143}Nd/^{144}Nd$ isotopic ratios are similar within error (0.512226 ± 19 to 0.512231 ± 20). Two $^{143}Nd/^{144}Nd$ isotopic ratios obtained on garnet are 0.512255 ± 21 and 0.512384 ± 32 with $^{147}Sm/^{144}Nd$ of 0.16 to 0.18. The two isotopic

measurements for amphibole $^{143}Nd/^{144}Nd$ isotopic ratio are equal: 0.512234 ± 22 and 0.512234 ± 18 with a $^{147}Sm/^{144}Nd$ of 0.14. In the isochron diagram (Fig. 6d), the range in $^{147}Sm/^{144}Nd$ for whole rock, garnet and amphibole is very low (0.14 to 0,18) and therefore no age can be defined with precision.

Discussion

Dehydration during HP metamorphism

Thermodynamic modeling on eclogite NOG 12 suggests that the two stages of garnet growth are related to the same eclogite facies event. The abrupt change in garnet composition is interpreted as a consequence of dehydration during metamorphism. Garnet core-rim chemical zoning could only be recovered from thermodynamical modeling assuming garnet and water fractionation (removal from the system between the two crystallization stages). The effect on water and garnet fractionation on mineral modes and garnet zoning during metamorphism has already been explored by Konrad-Schmolke et al. (2008). Fractional crystallization of both garnet during its growth and water during dehydration reactions was required to modelize garnet zoning in UHP eclogitic samples from the Nordfjord area (UHP domain of the WGR) and the Tso Morari (Himalayas). They show in particular that abrupt compositional changes in garnet are best explained by fractional crystallization models.

Mineralogical observations (occurrence of relicts of hydrous phases like phengite and epidote) and modeling suggest that garnet cores grew in equilibrium with epidote, rutile, quartz, amphibole and omphacite (+/- phengite) close to water saturated conditions. PT conditions have been estimated in the range of 550-600 °C and 13-22 kbar. Garnet rim grew during the same eclogite facies event, without significant change in PT conditions, but under anhydrous conditions. This complete dehydration induced the almost complete equilibration of the hydrated assemblage into garnet, omphacite, rutile and quartz, except for garnet cores which have been partially preserved. This is also consistent with interpretation of field observations of Engvik and Andersen, (2000). They described a first stage of eclogitization (P = 16± 2 kbars and T = 680 ± 20 °C, presence of hydrous phases and veins) followed by a second stage, called mylonitic eclogite (P = 15 ± 1.5 kbars and T = 690 ± 20 °C), related to

non-coaxial deformation. They interpret the change in the strain regime as due to the transition from burial to exhumation. Here, we show that the transition is coeval with dehydration of the system, and that the PT conditions are close to the dehydration reactions (Fig. 5a, 5b). Dehydration can therefore be explained by a small increase in temperature (ca. 30-50°C), maybe associated with mylonitization which would trigger fluid escape. Contrary to a previous study on another sample from the same outcrop (Engvik and Andersen, 2000), we do not observe that garnet core preserves evidences of an amphibolitic stage but rather that both core and rim possibly represent near contemporaneous eclogite facies crystallizations at 645 ± 35 °C and ca. 16 kbar.

Element mobility during eclogite-amphibolite retrogression

The similarity in major elements between the eclogite sample NOG 12 and the amphibolite sample NOG 13 confirms the field observations that those two samples represent two successive metamorphic stages of the same protolith. In the following, it will be therefore considered that sample NOG 13 represents the retrogression of sample NOG 12.

Despite their similarity for most of the major elements, the detailed comparison of the chemical composition of the two samples shows that Fe, Ti, Mn and HREE are lost whereas K, Ba, Rb, Sr and LREE are gained during amphibolitic retrogression (Table 2, Table 3). The concentrations in HFSE remain constant during retrogression.

Newly-formed calcite crystals contain few amounts of LREE and consequent amounts of Ba, Rb and Sr (respectively 452 ppm, 24 ppm and 18 ppm, Table 3). The increase in Nd and Sm associated to a decrease in Sm/Nd ratios reflect some preferential mobility of Nd over Sm. Element mobility during amphibolitic metamorphism is then related to the circulation of a CO_2 bearing fluid which introduces K, Ba, Rb, Sr and LREE. The increase in Nd and Sm concentrations during retrogression is correlated to a decrease in Nd isotopic ratio, on average (0.512318 in eclogite down to 0.512228 in amphibolite for present-day values (Table 8), corresponding to initial values of 0.511926 in eclogite and 0.511849 in amphibolite at 420 Ma. This suggests a less radiogenic source such as the surrounding gneiss for the incoming fluid. The range of hafnium isotopic ratio measured on 5 whole rock fractions of sample NOG 12 (0.282640 ± 31 to

0.282804 ± 31) is probably due to variable proportions of inherited zircon with low Hf isotopic ratio, as suggested by the negative correlation between the isotopic ratio and Hf concentration. Nevertheless, we have to note that this range of variation is inherited from the initial composition 420 Ma ago (0.282400 - 0.282564). These values are on average (0.282470, n= 5) higher than that of sample NOG 13 (0.282399, n= 5) although the range (0.282368 - 0.282455 at -420 Ma for sample NOG 13) overlaps. These variations in Hf isotopic ratios together with the constant Hf contents in NOG 12 and NOG 13, further suggest that HFSE (Hf) are not mobile whereas HREE (Lu) are mobile at the sample scale during amphibolitic retrogression. We confirm the mobility of Large Ion Lithophile Element (LILE) already demonstrated in neighboring eclogites from the Sognefjord area (Krogh, 1980; Krogh and Brunfelt, 1981). We further show, in contrast with the interpretation of Krogh and Brunfelt (1981) and Shatsky et al. (1990), that all the REE are mobilized during amphibolitization.

Redistribution of elements between minerals during eclogite-amphibolite retrogression

During retrogression, Hf was mainly released by garnet rims and omphacites but only little Hf was partitioned in paragenesis amphibolite minerals. The large majority of Hf was incorporated into newly formed zircon enriched in Hf (14820 ppm of Hf for amphibolitic zircon and 7500 ppm for eclogitic zircon). Approximately 40 % of Hf escaped redistribution during retrogression and is stored in garnet cores and inherited zircons. Some Lu was released by garnet rims and incorporated in amphiboles and probably titanite, which may bear significant amount of REE (Konrad-Schmolke et al., 2008). Nearly 40 % remained in garnet cores.

Sm and Nd were released by omphacites and garnet rim and some were brought by fluids during retrogression. They were only incorporated into newly-formed amphiboles. Ca. 25 % of Sm and Nd are hosted by paragenesis minerals (omphacite + garnet in the eclogite and amphibole + garnet in amphibolite). The remaining (75 %) of Sm and Nd escaped the redistribution during retrogression and were kept by clinozoïsites.

This example demonstrates that the Lu-Hf budget is less controlled by accessory phases than the Sm-Nd budget in the eclogite. Consequently Hf is better

redistributed (60 %) than Nd (25 %) during retrogressive metamorphic reactions (Fig. 4). In this concern, the Lu-Hf system appears as more robust in geochronological purposes than the Sm-Nd system, for which the problem of inherited REE inclusions is testified by several studies (Zhou and Hensen, 1995; Prince et al., 2000; Luais et al., 2001). The effect of the incomplete redistribution of Sm, Nd, Lu and Hf during metamorphism will be explored in more details below.

Consequences of element mobility on Lu-Hf and Sm-Nd geochronology

In the Lu-Hf isochron diagram, NOG 13 and NOG 12 whole-rocks on one hand, and NOG13 garnet and NOG12 garnet cores on the other hand, have similar Hf isotopic composition and $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratios (Fig. 7a),

For the amphibolite NOG13, whole-rock isotopic signature is inherited from the eclogite stage and garnets are the inherited residual eclogitic garnet cores, in agreement with petrological observations. Whole-rock and minerals from eclogite and amphibolite define a reasonable alignment, which confirms that the amphibole-eclogite transition occurred in closed system for Lu-Hf system. During eclogite-amphibolite transition, garnet cores are preserved whereas garnet rims and clinopyroxene breakdown into amphibole, biotite and plagioclase. It must be reminded that parts of Hf released is incorporated into zircon. Considering mass balance (Table 5), garnet rims and clinopyroxene equally contribute to the Hf release towards newly formed phases. In the isochron diagram (Fig. 6c), four whole-rock and amphibole define a Lu-Hf age of 378 ± 16 Ma. Residual garnet in amphibolite and amphibole give a precise age of 403 ± 13 Ma. This is fortuitous since garnet is in textural disequilibrium with amphibole, the former being inherited from eclogite facies and the second being formed during amphibolitization. Although it is unlikely that whole-rock and amphiboles were well equilibrated during amphibolite facies metamorphism given the high Hf percentage having escaped redistribution (inheritance of garnet cores and zircon), the whole-rock amphibole age of 378 ± 17 Ma is in agreement with previous estimates for the amphibolite facies (Mork and Mearns, 1986; Labrousse et al. 2004, and stay unchanged when adding the garnet in the regression (377 ± 20 Ma,) suggesting a limited range of heterogeneity.

In eclogite NOG 12, four rutile and five garnet fractions defined an age of 291 ± 23 Ma (Fig 6a) when three ages defined by clinopyroxene and the different garnet fractions scatter from 454 ± 18 to 371 ± 49 Ma. The five garnet fractions scatter from ca. 0.1 to 0.2 along the $^{176}Lu/^{177}Hf$ axis. This alignment can be interpreted either as a mixing between rutile and garnets or between garnet rims and garnet cores. Rutile inclusions remaining in garnet separates represent less than 1 wt% in all fractions as calculated from the Ti content. Considering Hf concentrations, the resulting shift on the isotopic ratio of garnet is less than 30 ppm which corresponds to a non-significant shift of 0.0055 on the $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratio. The observed alignment of five garnet fractions is therefore not only due to mixing between one single garnet fraction and rutile, but essentially represents mixing between garnet core and garnet rim. Attempts to separate chemically cores and rims were not entirely successful, due to the possible incongruent progressive dissolution of garnet. Nevertheless air abrasion allows to isolate garnet cores with higher $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratio (due to lower Hf content) and higher $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratio (Fractions II and III, Table 7, Fig. 6a) than whole garnet fractions. Microwheel abrasion provided the highest $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratio measured in this study in the garnet cores (0.284352 ± 25) and the lowest $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratio in the rim (0.282669 ± 41). The Hf isotopic ratio does not increase during progressive dissolution (Table 7), which indicates that progressive dissolution does not result in a rim-core sampling.

Reporting the extreme values of the Hf isotopic ratio obtained from microwheel abrasion on the garnet line (Fig 8a), we may estimate $^{176}Lu/^{177}Hf$ of garnet cores and rims. This allows to define two end-members representing a garnet core with $^{176}Hf/^{177}Hf$ = 0.284352 ± 39 and $^{176}Lu/^{177}Hf$ ~ 0.27 ± $^{0.01}_{0.03}$ and a garnet rim with $^{176}Hf/^{177}Hf$ = 0.282669 ± 51 and $^{176}Lu/^{177}Hf$ ~0.02 ± 0.02. Skora et al, (2006) have shown that HREE but not Hf can be strongly bell-shaped zoned in garnet, which could explain the very low Lu/Hf ratio observed for garnet rim. The garnet rim endmember $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratio is close to that of rutile (0.282680-0.282760) in agreement with the petrological observation that rutile and garnet rims are in equilibrium.

In the isochron diagram (Fig. 8a), whatever the Lu/Hf considered, the observed $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotopic ratio vary within 0.000280. This agrees with an initial $^{176}Hf/^{177}Hf$ scattering independent of the Lu/Hf ratio. Such an heterogeneity could result from

two different causes: 1) from the reopening of the system after E1 2) from an inheritance of preexisting minerals. The protolith age of the Vårdalsneset intrusion is unknown. However, the age of the mafic eclogite / amphibolite bodies of the Dalsfjord area has been estimated in the locality of Holt-Tyssedalsvatnet at 1522 ± 55 Ma (Engvik et al., 2001) which gives time to create variable $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratios among mineral phases that may survive to the eclogite facies.

Two hypothesis can be evaluated corresponding to either contemporaneous or diachronous eclogitic stages E1 and E2.

- In the first case (Fig. 8b), the two eclogitic stages (E1 and E2) are nearly contemporaneous. This is in agreement with the petrological study which shows similar P-T conditions. Garnet cores, amphiboles and clinopyroxenes crystallized in E1. Following dehydration, amphibole breakdown to form garnet rims, rutile and new clinopyroxene (E2). The new minerals do not equilibrate at this stage with whole-rock, due to the preservation of local isotopic heterogeneities inherited from the long lasting previous magmatic and metamorphic (E1) history. Additionally, whole-rock may have behaved as an open system during dehydration process. Consequently, the $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratios of newly formed minerals are shifted toward higher values compared to E1 garnet and clinopyroxene. The Lu/Hf ratio is shifted toward lower values for garnet rims because most Lu is retained in inherited garnet cores. Measured clinopyroxene is assumed to be a mix between clinopyroxene from E1 and clinopyroxene from E2. We assume that those eclogitic stages are ca. 420 Ma old as indicated by previous geochronological studies (Schärer and Labrousse, 2003, Kylander-Clark et al., 2007). As reported on Figure 8b, the mixing of garnet core with higher Lu/Hf ratio and lower initial $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratio with garnet rims with lower Lu/Hf ratio and higher initial $^{176}Hf/^{177}Hf$ may defined the trend observed for NOG 12, including garnet, clinopyroxene and rutile, with a slope corresponding to an apparent age of ~ 370 Ma.

- In the second case (Fig. 8c) E1 and E2 are not contemporaneous assuming that the eclogite dehydration occurs at a distinct stage of the subduction – exhumation cycle. In a first stage, 420 Ma ago, garnets were in isotopic equilibrium with amphibole and omphacite. The system evolves from radioactive decay for a duration of ca. 50 Ma so that minerals acquire significantly different isotopic ratio. During dehydration, amphibole breakdown and release Hf to the newly-formed rutile, garnet and clinopyroxene whereas garnet cores and early clinopyroxene retain a significant Hf

fraction. This first generation of clinopyroxene cannot be identified neither from petrographic observations and chemical or isotopic compositions. The measured Lu-Hf isotopic composition of pyroxene therefore would represent mixed compositions. As observed on NOG 13 amphibole may have a $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratio up to 0.4, therefore the new phases have high isotopic ratio up to the present-day rutiles. After dehydration, $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratios evolve in close system for 370 Ma. As shown previously, the observed scattering of garnet data point would result from the mixing of rim with high initial $^{176}Hf/^{177}Hf$ and low Lu/Hf ratios, and core with low initial $^{176}Hf/^{177}Hf$ and high Lu/Hf ratios, In this case, the general trend slope gives the age of the last perturbation of the Lu-Hf radiochronometer.

The heterogeneity observed on Lu-Hf data may result from pre-eclogitic evolution or be acquire between E1 and E2. The two stages of eclogitic facies can be contemporaneous or not. We do not have any strong evidence to favor any of these hypothesis. Note that the second one (Fig. 8c) suggests that the hydrated eclogite E1 was formed during a prograde evolution 420 Ma ago, and may have been dehydrated (E2) just before its transition toward amphibolite facies, here dated at 378 ± 16 Ma. On the contrary to the previous studies (Schärer and Labrousse, 2003, Kylander-Clark et al., 2007), we cannot be sure that isotopic disequilibrium observed in our sample should be interpreted as geochronological facts.

Conclusions

Our approach of combined petrological observations, thermodynamic modeling and isotopic data on eclogite-amphibolite regression offers the possibility to highlight:
- A two-stages eclogite facies (E1 and E2) at close P-T conditions (> 15 kbars and > 580°C). The transition corresponds to a dehydration reaction which causes the crystallization of garnet rims of different chemical and isotopic composition around preexisting garnet cores.
- An elemental decoupling between either Sm - Nd (LREE) and Hf (HFSE), and between Lu (HREE) and Hf (HFSE) during amphibolitization. Indeed, amphibolitization is characterized by an influx of LREE and an outflux of HREE due to fluid exchange with the surrounding gneisses, inducing a modification of the

whole-rock Nd signature. Hf is not mobilized by fluid circulation as shown by constant whole-rock concentration and Hf isotopic composition.

- A whole rock-amphibole age of 378 ± 16 Ma for the amphibolitic stage is determined.
- Two models explaining Hf isotopic heterogeneity in eclogite NOG 12. In the first case, the two eclogitic paragenesis are near contemporaneous and isotopic data can be explained either by the inherited heterogeneity of the protolith or by the opening of Lu-Hf isotopic system between E1 and E2. In the second case, the two stages of eclogite are diachronous. E1 takes place at 420 Ma. 50 Ma latter, aqueous minerals break down and release Lu and Hf to the E2 newly-formed minerals (rutile, garnet rim). Then, they evolve in close system for 370 Ma.

The study of NOG12 points out several questions that will need specific studies to be solved: the inheritance of heterogeneous Hf isotopic composition in garnet and rutile, the formation of the rutile themselves from titanium-rich precursors and the large fractionation of HREE between the core and rim of garnets.

Acknowledgments: The authors acknowledge Catherine Zimmermann for TIMS analysis, Delphine Yeghicheyan and Luc Marin for their help in chemical analysis. The authors are grateful to Carsten Münker and Eric Scherer for discussions about Hf chemistry, to Jonathan Patchett for making available an aliquot of the JMC 475Hf isotopic standard, to Janne Blichert-Toft for interesting discussion about Hf data. Béatrice Luais and Stéphanie Duchêne are grateful to Laurent Jolivet and Loic Labrousse for fieldwork in Norway in June 2000. Céline Martin acknowledges Bernhard Stöckert, Klaus Röller and Sandra Birtel (Ruhr Universität, Bochum) for the fieldtrip in Norway in August 2006. This work benefited from INSU-CNRS funding (IT, DYETI and 3F programs)

References

Andersen TB, Austrheim H, and Burke EAJ. (1990) Fluid-induced retrogression of granulites in the Bergen Arcs, Caledonides of W. Norway: Fluid inclusion evidence from amphibolite-facies shear zone. Lithos 27: 29-42

Andersen TB, Osmundsen PT, and Jolivet L. (1994) Deep crustal fabrics and a model for the extensional collapse of the southwest Norwegian Caledonides. J Struct Geol 16: 1191-1203

Austrheim H. (1987) Eclogitization of lower crustal granulites by fluid migration through shear zones. Earth Planet Sci Lett 81: 221-232

Austrheim H. (1989) The granulite-eclogite facies transition: A comparison of experimental work and a natural occurence in the Bergen Arcs, western Norway. Lithos 25: 163-169

Becker H, Jochum KP, and Carlson RW. (2000) Trace element fractionation during dehydration of eclogites from high-pressure terranes and the implications for element fluxes in subduction zones. Chem Geol 163: 65-69

Bizzarro M, Baker JA, and Ulfbeck DG. (2003) A new digestion and chemical separation technique for rapid and highly reproductible determination of Lu/Hf and Hf isotope ratios in geological material by MC-ICP-MS. Geostandards and Geoanalytical Research 27: 133-145

Blichert-Toft J, Chauvel C, and Albarède F. (1997) Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. Contrib Mineral Petrol 127: 248-260

Blichert-Toft J and Frei R. (2001) Complex Sm-Nd and Lu-Hf isotope systematics in metamorphic garnets from the Isua supracrustal belt, West Greenland. Geochim Cosmochim Acta 65: 3177-3187

Bryhni I and Sturt BA. (1985) Caledonides of southwestern Norway. In The Caledonide orogen-scandinavia and related areas, Vol. 1 (ed. DG Gee and BA Sturt), pp. 89-107. John Wiley & Sons

Carswell DA, Brueckner H, Cuthbert SJ, Metha K, and O'Brien PJ. (2003) The timing of stabilisation and the exhumation rate for ultra-high pressure rocks in the Western Gneiss Region of Norway. J Metamorph Geol 21: 601-612

Chu NC, Taylor RN, Chavagnac V, Nesbitt RW, Boella RM, Milton JA, German CR, Bayon G, and Burton K. (2002) Hf isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: an evaluation of isobaric interference corrections. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 17: 1567-1574

Connolly JAD. (1990) Multivariable phase diagrams: an algorithm based on generalized thermodynamics. Am J Sci 290: 666-718

Connolly JAD and Petrini K. (2002) An automated strategy for calculation of phase diagram sections and retrieval of rock properties as a function of physical conditions. J Metamorph Geol 20: 697-708

Connolly JAD. (2005) Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. Earth Planet Sci Lett 236: 524-541

De Bièvre P, Gallet P, Holden M, and Barnes IL. (1984) Isotopic abundances and atomic weights of the elements. Journal of Physics and Chemistry of solids 13: 809-891

Engvik AK and Andersen TB. (2000) Evolution of Caledonian deformation fabrics under eclogite and amphibolite facies at Vårdalsneset, Western Gneiss Region, Norway. J Metamorph Geol 18: 241-257

Engvik AK, Austrheim H, and Erambert M. (2001) Interaction between fluid flow, fracturing and mineral growth during eclogitization, an example from the Sunnfjord area, Western Gneiss Region, Norway. Lithos 57: 111-141

Foreman R, Andersen TB, and Wheeler J. (2005) Eclogite-facies polyphase deformation of the Drøsdal eclogite, Western Gneiss Complex, Norway and implications for exhumation. Tectonophysics 389: 1-32

Glodny J, Kühn A, and Austrheim H. (2008) Diffusion versus recrystallization processes in Rb-Sr geochronology: Isotopic relics in eclogite facies rocks, Western Gneiss Region, Norway. Geochim Cosmochim Acta 72: 506-525

Gorbatschev R. (1985) Precambrian basement of the Scandinavian Caledonides. In The Caledonide orogen-scandinavia and related areas, Vol. 1 (ed. DG Gee and BA Sturt), pp. 197-212. John Wiley & sons

Graham CM and Powell R. (1984) A garnet-hornblende geothermometer: calibration, testing, and application to the Pelona Schist, Southern California. J Metamorph Geol 2: 13-31

Griffin W and Brueckner H. (1984) REE, Rb-Sr and Sm-Nd studies of norwegian eclogites. Chem Geol 52: 249-271

Hacker BR. (2007) Ascent of the ultrahigh-pressure Western Gneiss Region, Norway. Geol Soc Amer Spec Paper 149

Holland T and Powell R. (2003) Activity-composition relations for phases in petrological calculations: an asymmetric multicomponent formulation. Contrib Mineral Petrol 145: 492-501

Jamveit B, Bucher-Nurminen K, and Austrheim H. (1990) Fluid controlled eclogitization of granulites in deep crustal shear zones, Bergen arcs, Western Norway. Contrib Mineral Petrol 104: 184-193

John T, Scherer EE, Haase K, and Schenk V. (2004) Trace element fractionation during fluid-induced eclogitization in a subducting slab: trace element and Lu-Hf-Sm-Nd isotope systematics. Earth Planet Sci Lett 227: 441-456.

John T, Klemd R, Gao J, and Garbe-Schonberg CD. (2008) Trace-element mobilization in slabs due to non steady-state fluid-rock interaction: Constraints from an eclogite-facies transport vein in blueschist (Tianshan, China). Lithos 103: 1-24.

Kleinhanns IC, Kreissig K, Kamber BS, Meisel T, Nagler TF, and Kramers JD. (2002) Combined chemical separation of Lu, Hf, Sm, Nd, and REEs from a single rock digest: Precise and accurate isotope Determinations of Lu-Hf and Sm-Nd using multicollector-ICPMS. Analytical Chemistry 74: 67-73

Konrad-Schmolke M, O'Brien PJ, de Capitani C, and Carswell DA. (2008) Garnet growth at high- and ultra-high pressure conditions and the effect of element fractionation on mineral modes and composition. Lithos 103: 309-332

Konrad-Schmolke M, Zack T, O'Brien PJ, and Jacob DE. (2008) Combined thermodynamic and rare earth element modelling of garnet growth during subduction: Examples from ultrahigh-pressure eclogite of the Western Gneiss Region, Norway. Earth Planet Sci Lett 272: 488-498

Krogh EJ and Brunfelt AO. (1981) REE, Cs, Rb, Sr and Ba in glaucophane-bearing eclogites and associated rocks, Sunnfjord, Western Norway. Chem Geol 33: 295-305.

Krogh TE. (1982) Improved accuracy of U-Pb zircon ages by the creation of more concordant systems using an air abrasion technique. Geochim Cosmochim Acta 46: 637-649

Kylander-Clark ARC, Hacker BR, Johnson CM, Beard BL, Mahlen NJ, and Lapen TJ. (2007) Coupled Lu-Hf and Sm-Nd geochronology constrains prograde and exhumation histories of high- and ultrahigh-pressure eclogites from western Norway. Chem Geol 242: 137-154

Labrousse L, Jolivet L, Andersen TB, Agard P, Hébert R, Maluski H, and Schärer U. (2004) Pressure-temperature-time deformation history of the exhumation of

ultra-high pressure rocks in the Western Gneiss Region, Norway. Geol Soc Amer Spec Paper 380

Lagos M, Scherer EE, Tomaschek F, Münker C, Keiter M, and Berndt JB, C. (2007) High precision Lu-Hf geochronology of Eocene eclogite-facies rocks from Syros, Cyclades, Greece. Chem Geol 243: 16-35

Lapen TJ, Mahlen NJ, Johnson CM, and Beard BL. (2004) High precision Lu and Hf isotope analyses of both spiked and unspiked samples: A new approach. Geochem Geophys Geosyst 5

Leake BE. (1978) Nomenclature of amphiboles. Am Mineral 63: 1023-1052.

Le Fevre B and Pin C. (2001) An extraction chromatography method for Hf separation prior to isotopic analysis using multiple collection ICP-mass spectrometry. Analytical Chemistry 73: 2453-2460

Luais B, Telouk P, and Albarede F. (1997) Precise and accurate neodymium isotopic measurements by plasma-source mass spectrometry. Geochim Cosmochim Acta 61: 4847-4854

Luais B, Duchene S, and de Sigoyer J. (2001) Sm-Nd disequilibrium in high-pressure, low-temperature Himalayan and Alpine rocks. Tectonophysics 342: 1-22

Luais B, Le Carlier de Veslud C, Géraud Y, and Gauthier-Lafaye F. (2008) Comparative behavior of Sr, Nd and Hf isotopic systems during fluid-related deformation at middle crust levels. Accepted to Geochim Cosmochim Acta

Ludwig KR. (1999) Isoplot/Ex Ver 2.06: a geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Spec Publ 1(a)

Mahlen NJ, Johnson CM, Baumgartner LP, Skora S, Lapen TJ, and Beard BL. (2007) Successes and failures of garnet Lu-Hf and Sm-Nd geochronology: Examples in eclogites from the Western Alps. Geochim Cosmochim Acta 71: A613-A613

Mahlen NJ, Beard BL, Johnson CM, and Lapen TJ. (2008) An investigation of dissolution methods for Lu-Hf and Sm-Nd isotope studies in zircon- and garnet-bearing whole-rock samples. Geochem Geophys Geosyst 9

McCulloch MT, Rosman KJR, and De Laeter JR. (1977) The isotopic and elemental abundance of ytterbium in meteorites and terrestrial samples. Geochim Cosmochim Acta 41: 1703-1707

McCulloch MT and Gamble JA. (1990) Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism. Earth Planet Sci Lett 102: 358-374

Milnes AG, Wennberg OP, Skar O, and Koestler AG. (1997) Contraction, extension and timing in the South Norwegian Caledonides: the Sognefjord transect. Geol Soc Lond Spec Publ 121: 123-148

Mork M and Mearns E. (1986) Sm-Nd isotopic systematics of a gabbro-eclogite transition. Lithos 19: 255-267

Munker C, Weyer S, Scherer E, and Mezger K. (2001) Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-ICPMS measurements. Geochem Geophys Geosyst 2

Philippot P and Selverstone J. (1991) Trace-element-rich brines in eclogitic veins : implications for fluid composition and transport during subduction. Contrib Mineral Petrol 106: 417-430

Powell R. (1985b) Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration: the garnet-clinopyroxene geothermometer revisited. J Metamorph Geol 3: 231-243

Prince CI, Kosler J, Vance D, and Günther D. (2000) Comparison of laser abaltion ICP-MS ans isotope dilution REE analyses - implications for Sm-Nd garnet geochronology. Chem Geol 168: 255-274

Raimbourg H, Goffé B, and Jolivet L. (2007) Garnet reequilibration and growth in the eclogite facies and geodynamical evolution near peak metamorphic conditions. Contrib Mineral Petrol 153: 1-28

Ringwood AE. (1976) Phase transformations in descending plates and implications for mantle dynamics. Tectonophysics 32: 129-143

Roberts D and Gee DG. (1985) An introduction to the structure of the Scandinavian Caledonides. In The Caledonide orogen-scandinavia and related areas, Vol. 1 (ed. DG Gee and BA Sturt), pp. 55-68. John Wiley & sons

Root DB, Hacker BR, Mattinson JM, and Wooden JL. (2004) Zircon geochronology and ca. 400 Ma exhumation of Norwegian ultrahigh-pressure rocks: an ion microprobe and chemical abrasion study. Earth Planet Sci Lett 228: 325-341

Rubatto D and Hermann J. (2002) Zircon formation during fluid circulation in eclogites (Monviso, Western Alps) : Implications for Zr and Hf budget in subduction zones. Geochim Cosmochim Acta 67: 2173-2187

Rubie D. (1990) Role of kinetics in the formation and preservation of eclogites. In Eclogite Facies Rocks (ed. Carswell), pp. 111-140. Blackie

Schärer U and Labrousse L. (2003) Dating the exhumation of UHP rocks and associated crustal melting in the Norwegian Caledonides. Contrib Mineral Petrol 144: 758 - 770

Scherer E, Münker C, and Mezger K. (2001) Calibration of the Lutetium-Hafnium Clock. Science 293: 683-687

Schneider J, Bosch D, Monié P, and Bruguier O. (2007) Micro-scale element migration during eclogitisation in the Bergen arcs (Norway): A case study on the role of fluids and deformation. Lithos 96: 325-352

Shatsky VS, Kozmenko OA, and Sobolev NV. (1990) Behaviour of rare-earth elements during high-pressure metamorphism. Lithos 25: 219-226

Skora S, Baumgartner L, Mahlen N, Johnson C, Pilet Sb, and Hellebrand E. (2006) Diffusion-limited REE uptake by eclogite garnets and its consequences for Lu-Hf and Sm-Nd geochronology. Contrib Mineral Petrol 152: 703-720

Smith DC. (1984) Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implication for geodynamics. Nature 310: 641-644

Tanaka T, Togashi S, Kamioka H, Amakawa H, Kagami H, Hamamoto T, Yuhara M, Orihashi Y, Yoneda S, Shimizu H, Kunimaru T, Takahashi K, Yanagi T, Nakano T, Fujimaki H, Shinjo R, Asahara Y, Tanimizu M, and Dragusanu C. (2000) JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. Chem Geol 168: 279-281

van der Straaten F, Schenk V, John T, and Gao J. (2008) Blueschist-facies rehydration of eclogites (Tian Shan, NW-China): Implications for fluid-rock interaction in the subduction channel. Chem Geol 255: 195-219

Vervoort JD, Patchett PJ, Soderlund U, and Baker M. (2004) Isotopic composition of Yb and the determination of Lu concentrations and Lu/Hf ratios by isotope dilution using MC-ICPMS. Geochem Geophys Geosyst 5

Walsh EO and Hacker BR. (2004) The fate of subducted continental margins: Two-stage exhumation of the high-pressure to ultrahigh pressure Western Gneiss Region, Norway. J Metamorph Geol 22: 671-687

Waters DJ and Martin HN. (1993) Geothermobarometry in phengite-bearing eclogites. Terra Abstracts 5: 410-411

Weis D, Kieffer B, Hanano D, I. Nobre Silva, J. Barling, W. Pretorius, C. Maerschalk, and Mattielli N. (2007) Hf isotope compositions of U.S. Geological Survey reference materials. Geochem Geophys Geosyst 8

White WM and Patchett J. (1984) Hf-Nd-Sr isotopes and incompatible element abundances in island arcs: implications for magma origins and crust mantle evolution. Earth Planet Sci Lett 67: 167-185

Zack T and John T. (2007) An evaluation of reactive fluid flow and trace element mobility in subducting slabs. Chem Geol 239: 199-216

Zhou B and Hensen BJ. (1995) Inherited Sm/Nd isotope components preserved in monazite inclusions within garnets in leucogneiss from East Antarctica and implications for closure temperature studies. Chem Geol 121: 317-326

Figure captions

Fig.1 Geological map of Dalsfjord region (Norway) modified from Andersen et al, (1994). Location of sample locality (Vårdalsneset) and previously studied localities (Bårdsholmen and Drøsdal, Engvik et al., 2001; Foreman et al., 2005; Glodny et al., 2008). Inset: location of the Dalsfjord region in Norway.

Fig.2 a) Photomicrograph of eclogitic (NOG 12) garnet showing rutile inclusions in corona, b) SEM picture of eclogitic (NOG 12) garnet showing chemical core-rim zoning. Dark inclusions in the core are quartz, light inclusions in the rim are rutiles. c) Chemical profile in eclogitic (NOG 12) garnet, characterized by a grossular (Grs) and spessartine (Sps) enriched core and a pyrope (Py) enriched rim. Almandine (Alm) content is almost constant along the profile. d) SEM picture of amphibolite (NOG 13) showing resorbed garnet with palissadic oligoclase and intergrowth of tschermakite and oligoclase. The black dashed line represents previous euhedral garnet. e) SEM picture of amphibolite (NOG 13) showing rutile shielded by a ring of titanite

Fig.3 Relative variation in contents in REE and HFSE between eclogite NOG 12 and amphibolite NOG13. Grey domain represents error domain in which variations are assumed to be unsignificant.

Fig.4 Distribution of Hf, Lu, Sm and Nd in a) minerals of eclogite NOG 12 and b) minerals of amphibolite NOG 13

Fig.5 P-T pseudosections (Perple_X; Connolly, 1990, Connolly, 2005) calculated for eclogitic sample NOG 12 a) garnet core paragenesis in MnCaNaFMASHTO system b) garnet isopleths superimposed on the previous pseudo-section c) garnet rim paragenesis in MnCaNaFMASTO system d) garnet isopleths superimposed on the previous pseudo-section. Shaded areas drawn on diagrams represent the possible sample equilibrium. Abbreviations used are gt = garnet, omph = omphacite, cpx = clinopyroxene, amph = amphibole, q = quartz, ru = rutile, ep = epidote, law = lawsonite, an_x = $anorthite_{percentage}$, opx = orthopyroxene, ilm = ilmenite, mt = magnetite, pl = plagioclase.

Fig. 6 a) Lu-Hf isochron diagram for eclogite NOG 12. The dashed line represents the errorchron defined by rutiles and whole-garnets at 291 ± 23 Ma. Full lines represent the three ages defined by clinopyroxene and individual whole-garnet fractions b) Sm-Nd isochron diagram for eclogite NOG12 c) Lu-Hf isochron diagram for amphibolite NOG 13. Dashed line represents the isochron defined by whole-rocks and amphibole at 378 ± 16 Ma. Full line represents the errorchron defined by garnet and amphibole at 403 ± 13 Ma d) Sm-Nd isochron diagram for amphibolite NOG13. Black diamond = whole-rock, grey square = omphacite, white circle = garnet fractions I, II, III, grey circle = whole-garnet, black barrel = zircon, black triangle = rutile, grey star = amphibole

Fig. 7 a) Lu-Hf diagram for NOG 12 and NOG13 b) Sm-Nd isochron diagram for NOG 12 and NOG13. In eclogite NOG 12, black diamond = whole-rock, grey circle = whole garnet and external part of garnet, black square = omphacite, black circle = garnet core, black triangle = rutile. In amphibolite NOG 13, white diamond = whole-rock, white circle = whole garnet, white star = amphibole

Fig. 8 a) Lu-Hf diagram of eclogite NOG 12 initial heterogeneity. Black circle = garnet, black square = omphacite, black triangle = rutile, black diamond = whole-rock, black barrel = zircon, grey circle = garnet rim and garnet core positioned from the Hf isotopic ratio (microwheel abrasion data) along the mixing line. Light grey shape represents the field including all data (except zircon). b) Lu-Hf diagram for hypothesis (1) assuming that E1 and E2 are contemporaneous c) Lu-Hf diagram for hypothesis (2) assuming that E1 and E2 are not contemporaneous. Initial equilibrium at 420 Ma: white square = clinopyroxene, white star = amphibole, white circle = garnet (core). Dark grey square = mixing clinopyroxene. Second equilibrium: black triangle = rutile, black circle = garnet (rim). Present-day: grey triangle = rutile, grey square = clinopyroxene, grey circle = garnet rim and core

Table 1 Summary of P-T conditions recorded in Dalsfjord

Locality	Geothermobarometer	Reference	T (°C)	P (kbars)
Vårdalsneset				
L>S tectonite	cpx-grt (T)[1] phengite (P)[2]	Engvik and Andersen, 2000	677 ± 21	16 ± 2
Mylonite	cpx-grt (T)[1] phengite (P)[2]	Engvik and Andersen, 2000	691 ± 20	15 ± 1.5
	THERMOCALC	Labrousse et al., 2004	615 ± 22	22.7
Bårdsholmen				
	cpx-grt (T)[3]	Engvik et al., 2000	480 - 511	assumed 15
	cpx-grt (T)[1]	Engvik et al., 2000	457 - 487	assumed 15
	X_{jad} (P_{min})[4]	Engvik et al., 2000	assumed 500	12
	cpx-grt (T)[1,3,6,7]	Glodny et al., 2008	776-830 (max)	assumed 22
	THERMOCALC	Labrousse et al., 2004	525 ± 46	23.4
Drøsdal				
	grt-amph (T)[5] phengite (P)[2]	Foreman et al., 2005	537 - 633	17 ± 2
	grt-amph (T)[3] phengite (P)[2]	Foreman et al., 2005	531 - 631	17 ± 2
	THERMOCALC	Foreman et al., 2005	720 - 830	19 - 21

[1] Powell R (1985b)

[2] Waters DJ and Martin HN (1993)

[3] Ellis DJ and Green DH (1979)

[4] Holland TJB (1980)

[5] Graham CM and Powell R (1984)

[6] Krogh EJ (1988)

[7] Ravna EJK (2000)

Table 2 ICP-AES analyses of whole rock and electron microprobe analyses of mineral phases (major elements are in wt.%) Analyzed by Cameca SX100 electron microprobe (Service commun de microscopies électroniques et microanalyses X, UHP, Nancy) with an acceleration voltage of 15 kV, a beam current of 10 nA and a counting time of 20 s except for Na and K (10 s)

	Eclogite NOG 12							
	whole rock	garnet core	garnet rim	omphacite	rutile	clinozoïsite	phengite	amphibole
SiO_2	47.42	38.07	38.30	55.75	0.02	36.61	37.92	42.45
Al_2O_3	16.20	21.92	22.13	11.78	0.03	24.37	21.31	16.08
FeO	14.92	24.06	25.10	4.46	1.12	7.62	25.90	16.15
MnO	0.24	1.26	0.42	7.69	0.00	0.48	5.16	9.45
MgO	6.01	4.05	6.49	0.01	0.01	0.02	0.39	0.12
CaO	9.28	10.14	7.45	7.50	0.01	0.04	0.03	2.22
Na_2O	3.10	0.05	0.03	11.96	0.30	19.41	8.61	8.65
K_2O	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.35
TiO_2	2.38	0.12	0.04	0.05	96.91	0.08	0.07	0.16

	Amphibolite NOG 13											
	whole rock	garnet	amphibole	plagioclase	rutile	titanite	ilmenite	epidote	calcite	clinozoïsite	biotite	zircon
SiO_2	46.93	37.92	42.45	60.87	0.00	30.36	0.02	37.45	0.02	36.61	35.24	32.88
Al_2O_3	16.63	21.31	16.08	24.33	0.02	0.79	0.01	26.83	0.00	24.37	17.37	0.00
FeO	13.13	25.90	16.15	0.18	0.40	0.38	44.31	6.87	0.06	7.62	18.43	0.31
MnO	0.21	0.39	0.12	0.01	0.02	0.03	1.38	0.09	0.02	0.02	0.07	0.00
MgO	6.30	5.16	9.45	0.40	0.01	0.02	0.19	0.02	0.01	0.48	11.66	0.01
CaO	9.21	8.61	8.65	5.88	0.23	28.00	0.03	22.34	55.09	19.41	0.01	0.04
Na_2O	3.13	0.03	2.22	7.90	0.00	0.02	0.01	0.02	0.04	0.04	0.18	0.00
K_2O	0.62	0.00	0.35	0.06	0.01	0.04	0.01	0.01	0.00	0.01	9.10	0.00
TiO_2	1.99	0.07	0.16	0.01	97.36	38.44	51.09	0.10	0.01	0.08	1.41	0.12

Table 3 ICP-MS analyses of whole rock, rutile and calcite and trace elements electron microprobe analyses of clinozoïsite and zircon (in ppm). Acceleration voltage is 25 kV, beam current is 100 nA and counting time is 120 s for Hf and Zr and 60 s for Sm and Nd with 1 σ precision < 0.03 % for Hf and Zr and < 0.01 % for Sm and Nd concentrations.

	Whole rock NOG 12	Whole rock NOG 13	rutile NOG 12	calcite NOG 13	clinozoïsite NOG 13	zircon NOG 13
Zr	128.00	124.90	69.75	1.90		
Nb	7.03	7.15	233.30	0.32		
Hf	3.29	3.04	3.29	0.05		14820 - 8840
Ta	0.50	0.44	17.15	0.02		
La	16.41	19.80	4.18	1.10		
Ce	37.66	45.47	0.95	2.32		
Pr	5.18	6.29	0.03	0.29		
Nd	23.26	28.54	0.07	1.26	14507	
Sm	5.56	6.52	0.02	0.45	2857	
Eu	1.86	1.99	0.004	0.13		
Gd	6.49	6.73	0.01	0.66		
Tb	1.19	1.07	0.008	0.17		
Dy	8.04	6.71	0.05	1.11		
Ho	1.62	1.32	0.009	0.23		
Er	4.52	3.59	0.04	0.72		
Tm	0.66	0.51	0.004	0.1		
Yb	4.29	3.38	0.03	0.67		
Lu	0.66	0.52	0.008	0.11		
Y	47.54	37.84	0.31	6.81		
Ba	31.43	216.40	4.18	452		
Rb	1.37	10.12	8.91	24		
Sr	87.82	118.60	1.48	18		

Table 4 Hf and Ndf isotopic values for geostandards and isotopic standards

Hf geostandard	Digestion method	$^{176}Hf/^{177}Hf$ [1]	*n*	reference value [2]
BHVO-1	Hot plate	0.283087 ± 8		
BHVO-1	Hot plate	0.283093 ± 6		
BHVO-1	Hot plate	0.283092 ± 13		
BHVO-1	Hot plate	0.283076 ± 5		
BHVO-1	Hot plate	0.283055 ± 6		
mean		*0.283081 ± 32*		0.283100 ± 26
BHVO-2	Hot plate	0.283045 ± 8		0.283112 ± 15
BIR	Hot plate	0.283282 ± 16		0.283267 ± 23
BCR-1	Hot plate	0.282856 ± 12		
BCR-1	Hot plate	0.282836 ± 5		
mean		*0.282846 ± 28*		0.282864 ± 44
BCR-2	Hot plate	0.282831 ± 7		0.282869 ± 19
BE-N	Hot plate	0.282944 ± 4		
BE-N	Hot plate	0.282886 ± 8		
mean		*0.282915 ± 82*		0.282929 ± 8
DR-N	HP Bola bomb	0.282756 ± 8		
DR-N[4]	HP Bola bomb	0.282748 ± 28		
mean		*0.282752 ± 32*		0.282759 ± 13
GA	HP Bola bomb	0.282642 ± 10		
GA[3]	HP Bola bomb	0.282617 ± 17	2	
GA[3]	HP Bola bomb	0.282641 ± 6	2	
mean		*0.282633 ± 32*		0.282631
GH[3]	HP Bola bomb	0.282599 ± 21	2	
GH[3]	HP Bola bomb	0.282593 ± 64	2	
mean		*0.282596 ± 32*		0.282549
NOD-A-1	$K_2S_2O_7$ fusion	0.282792 ± 20		
NOD-P-1	$K_2S_2O_7$ fusion	0.282835 ± 27		
Hf isotopic standard		$^{176}Hf/^{177}Hf$	*n*	reference value [2]
JMC 475		0.282166 ± 25	36	0.282160
Nd isotopic standard	Method	$^{143}Nd/^{144}Nd$	*n*	reference value [2]
La Jolla	TIMS	0.511841 ± 8	2	0.511851
JM	TIMS	0.511105 ± 24	3	
JNDi	TIMS	0.512101 ± 16	23	[4] 0.512115 ± 7
JNDi	MC-ICPMS	0.512116 ± 22	34	[4] 0.512115 ± 7

[1] values for distinct dissolution, unless notified. 2σ represents the internal precision.

[2] Reference average isotopic values with 2σ external reproducibility for Hf : Blichert-Toft J. (2001), Le Fèvre and Pin (2001), Münker et al. (2001), Chu et al., (2002), Kleinhanns et al. (2002), Bizzarro et al. (2003), Lapen et al. (2004), Vervoort et al.(2004), Weis et al. (2007).

[3] average of n analyses from the same dissolution, the 2σ error corresponds to the external reproducibility

[4] Reference isotopic values for JNDi Nd: Tanaka et al. (2000)

Table 5 Mass balance calculation for trace elements in eclogite and in amphibolite

NOG 12	%	Nd	Sm	Lu	Hf	Zr
garnet	52	4.54	1.24	1.23	1.58	
omphacite	38.4	9.63	2.14	0.03	1.20	
quartz	6	/	/	/	/	
rutiles	2.4	0.067	0.025	0.008	3.28	70
phengite	0.5	1.88	0.43	0.01	0.04	
amphibole	0.5	15	3.59	0.40	0.16	
clinozoïsite	0.12	14500*	3000*	0.13	0.12	
pyrite	0.05	/	/	/	/	
zircon	0.025				7500*	503635
sum	99.995					
WR (mass balance)		23.54	5.09	0.66	3.24	127.60
WR (ICP-MS)		23.30	5.56	0.66	3.29	128.00
NOG 13	%	Nd	Sm	Lu	Hf	Zr
garnet[a]	20	5.50	1.53	0.91	0.74	
rutile[a]	1	0.067	0.025	0.008	3.28	70
clinozoïsite[a]	0.14	14000*	3000*	0.12	0.13	
zircon[a]	0.014				7500*	503635
amphibole	52	15	3.59	0.40	0.16	
oligoclase	17	/	/	/	/	
epidote	1.5					
biotite	3.5			0.44	0.35	
ilmenite	1					
calcite	2.7	1.26	0.45	0.11	0.05	

Table 6 Solution model and endmembers used in Perple_X pseudosections

solution model	endmembers	references
Omph(GHP)	Di (Diopside) Jd (Jadeite) Hed (Hedenbergite) Acm (Acmite)	Green et al., 2007
Gt(WPH)	Alm (Almandine) Grs (Grossular) Py (Pyrope) Sps (Spessartine)	White et al., 2000
Opx(HP)	En (Enstatite) Fs (Ferrosilite) Mgts (Mg-Tschermak's pyroxene) Fets (Fe-Tschermak's pyroxene)	Powell and Holland, 1999
Pl(h)	An (Anorthite) Abh (High albite)	Newton et al., 1980
Amph(DPW)	Tr (Tremolite) Ftr (Ferroactinolite) Ts (Tschermakite) Fts_d (Ferrotschermakite) Parg (Pargasite) Fparg_d (Ferropargasite) Gl (Glaucophane) Fgl_d (Ferroglaucophane)	Dale et al., 2005
Ep(HP)	mfets ffets_d fep (Epidote) cz (Clinozoïsite)	Holland and Powell, 1998
Bio(HP)	MnBi (Mn - biotite) Ann (Annite) Phl (Phlogopite) MnTs	Powell and Holland, 1999
Pheng(HP)	mu (Muscovite) cel (Celadonite) fcel (Ferroceladonite) pa (Paragonite)	Holland and Powell, 1998
Kf	mic (Microcline) ab (Albite)	Waldbaum and Thompson, 1969

Table 7 Lutetium-Hafnium isotope data for eclogite and amphibolite

Sample	Lu (ppm)	Hf (ppm)	$^{176}Lu/^{177}Hf$	$^{176}Hf/^{177}Hf$
NOG 12				
wr	0.62	2.76	0.032	0.282804 ± 31 (± 6)
wr	0.67	3.46	0.027	0.282649 ± 31 (± 7)
wr	0.66	2.99	0.031	0.282772 ± 32 (± 11)
wr	0.66	3.43	0.027	0.282666 ± 31 (± 8)
wr	0.70	3.08	0.032	0.282640 ± 31 (± 8)
whole-grt[a]	1.46	1.57	0.132	0.283416 ± 35 (± 18)
whole-grt[a]	1.23	1.80	0.097	0.283286 ± 31 (± 9)
whole-grt[a]	1.19	1.70	0.099	0.283277 ± 31 (± 8)
whole-grt[b]	1.67	2.03	0.117	0.283181 ± 32 (± 12)
whole-grt[b]	1.95	1.76	0.158	0.283552 ± 32 (± 12)
grt[c] fraction I	1.19	1.58	0.107	0.283370 ± 41 (± 28)
grt[c] fraction II	1.37	1.09	0.179	0.283688 ± 33 (± 15)
grt[c] fraction III	1.31	0.95	0.196	0.283958 ± 34 (± 16)
grt-core[d]	/	/	/	0.284352 ± 39 (± 25)
grt-rim[d]	/	/	/	0.282669 ± 51 (± 41)
grt stage 3[e]	1.10	0.43	0.364	0.284224 ± 31 (± 6)
grt stage 4[e]	0.71	0.87	0.117	0.282633 ± 30 (± 5)
cpx	0.029	1.19	0.003	0.282479 ± 31 (± 7)
rt	0.007	2.95	0.0004	0.282760 ± 45 (± 33)
rt	0.007	2.91	0.0004	0.282701 ± 32 (± 11)
rt	0.007	3.52	0.0004	0.282710 ± 32 (± 11)
rt	0.007	3.84	0.0004	0.282680 ± 42 (± 29)
NOG 13				
wr	0.56	3.61	0.022	0.282620 ± 30 (± 5)
wr	0.55	3.09	0.025	0.282576 ± 32 (± 10)
wr	0.63	2.88	0.031	0.282647 ± 32 (± 11)
wr	0.62	3.32	0.027	0.282567 ± 31 (± 8)
wr	0.64	3.06	0.030	0.282593 ± 31 (± 7)
grt	0.91	0.74	0.173	0.283537 ± 32 (± 11)
amph	0.41	0.15	0.382	0.285117 ± 42 (± 29)
zircon (gneiss)	/	/	/	0.282085 ± 31 (± 9)

2-SD include error propagation calculated from the internal precision on JMC 475 Hf, values in parenthesis are the internal precision of each measurement.

[a] garnet from fraction 315 – 500 µm

[b] garnet from fraction > 500 µm

[c] garnet obtained by air abrasion from fraction > 500 µm

[d] garnet obtained by microwheel abrasion from fraction >500 µm

[e] garnet obtained by progressive dissolution

Table 8 Samarium-Neodymium isotope data for eclogite and amphibolite

Sample	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$
NOG 12				
wr	5.52	23.34	0.143	0.512291 ± 19 (± 9)
wr[1]	5.16	22.00	0.142	0.512345 ± 23 (± 6)
grt[a, 1]	1.23	4.32	0.172	0.512352 ± 23 (± 7)
grt[a]	0.55	2.09	0.159	0.512369 ± 24 (± 17)
grt[a]	1.39	5.38	0.156	0.512333 ± 24 (± 17)
grt[a]	1.10	3.93	0.168	0.512342 ± 29 (± 24)
cpx[1]	2.14	9.23	0.140	0.512307 ± 29 (± 19)
cpx	0.96	4.10	0.141	0.512289 ± 25 (± 19)
NOG 13				
wr	7.00	31.36	0.139	0.512231 ± 20 (± 10)
wr	7.23	31.78	0.137	0.512226 ± 19 (± 9)
grt	2.13	7.01	0.183	0.512384 ± 32 (± 27)
grt	1.73	6.46	0.162	0.512255 ± 21 (± 12)
amph	3.52	15.40	0.138	0.512234 ± 22 (± 14)
amph	5.38	23.64	0.137	0.512234 ± 18 (± 6)

2-SD include error propagation calculated from the internal precision on JNDi Nd, values in parenthesis are the internal precision of each measurement.
[a] garnet from fraction 315 – 500 µm
[1] obtained by MC-ICP-MS

Figure 1, Martin et al.

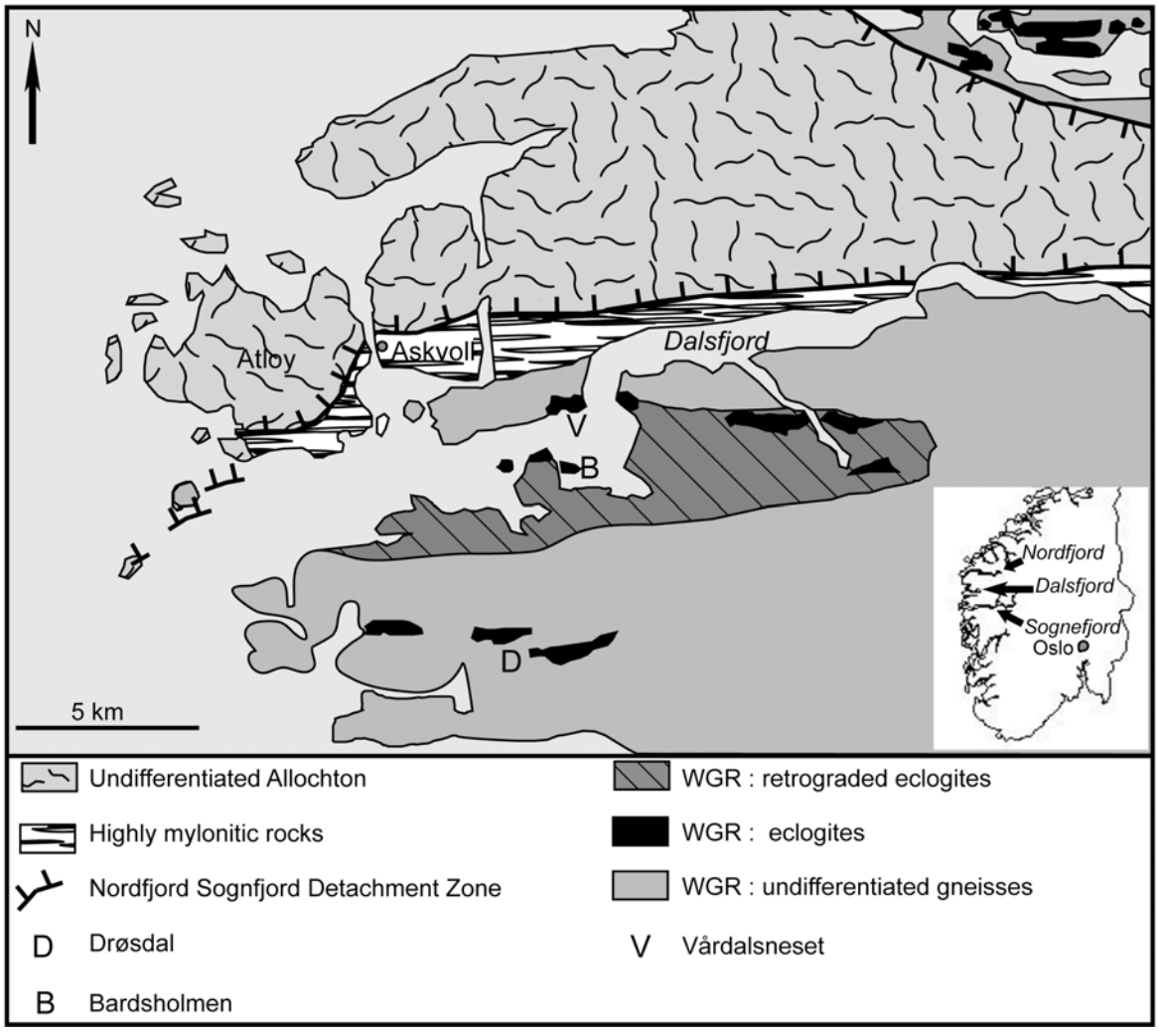
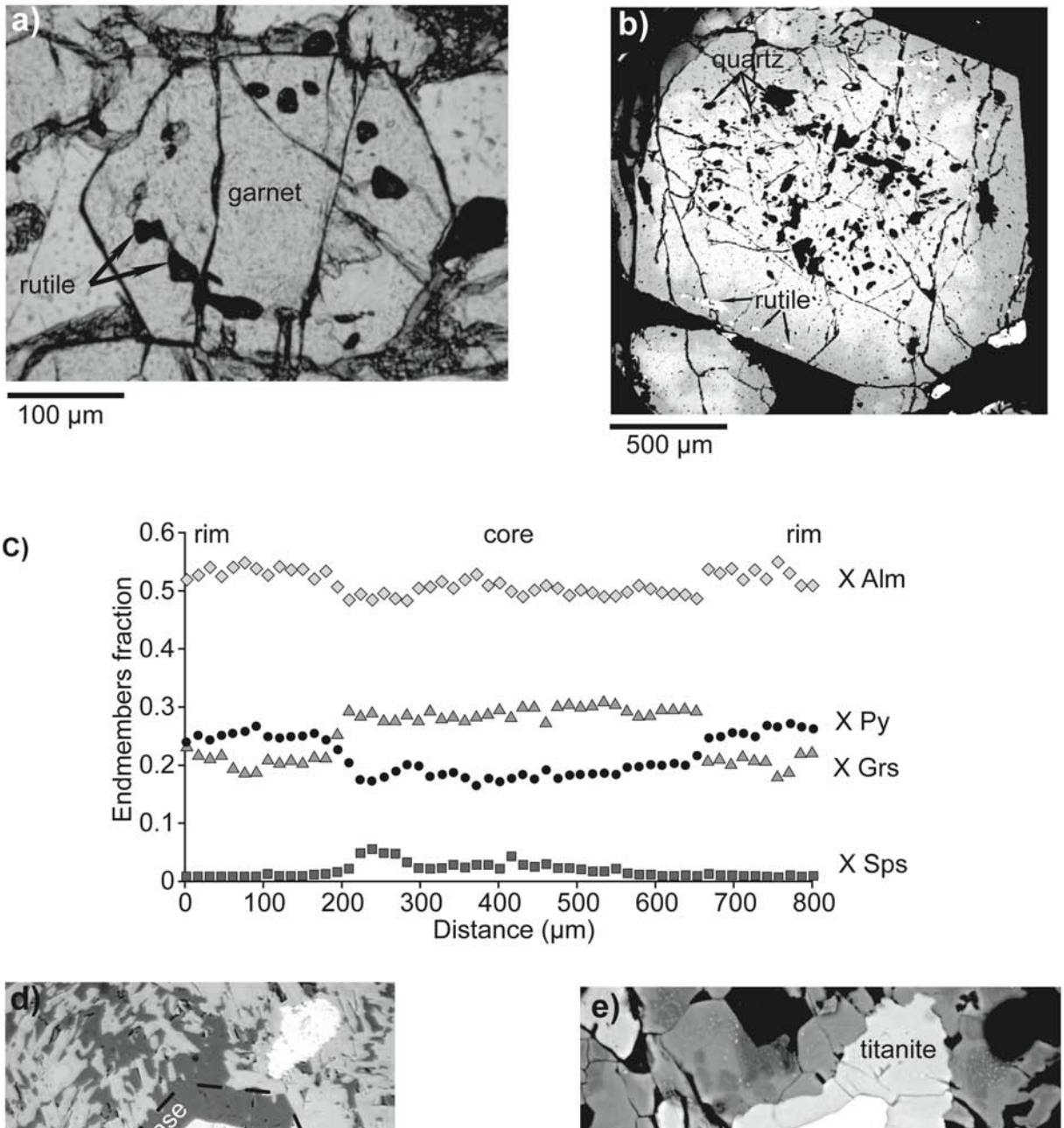


Figure 2, Martin et al.



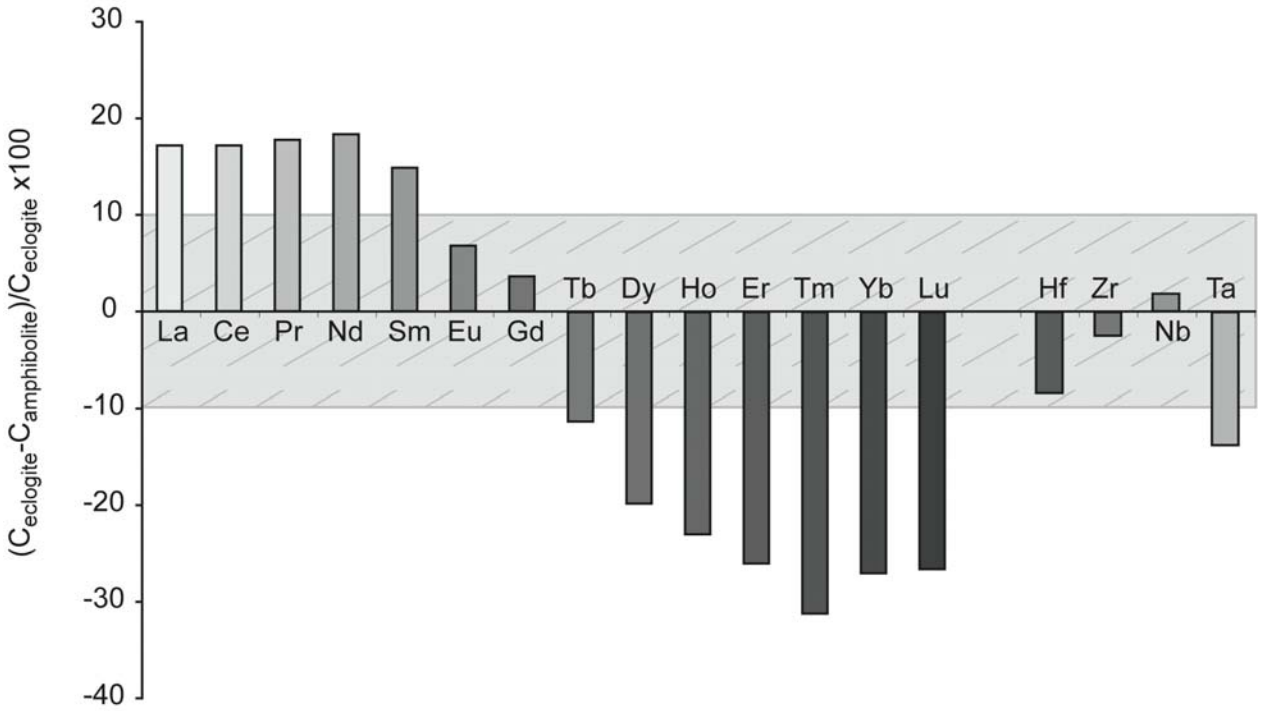


Figure 3, Martin et al.

Figure 4, Martin et al.

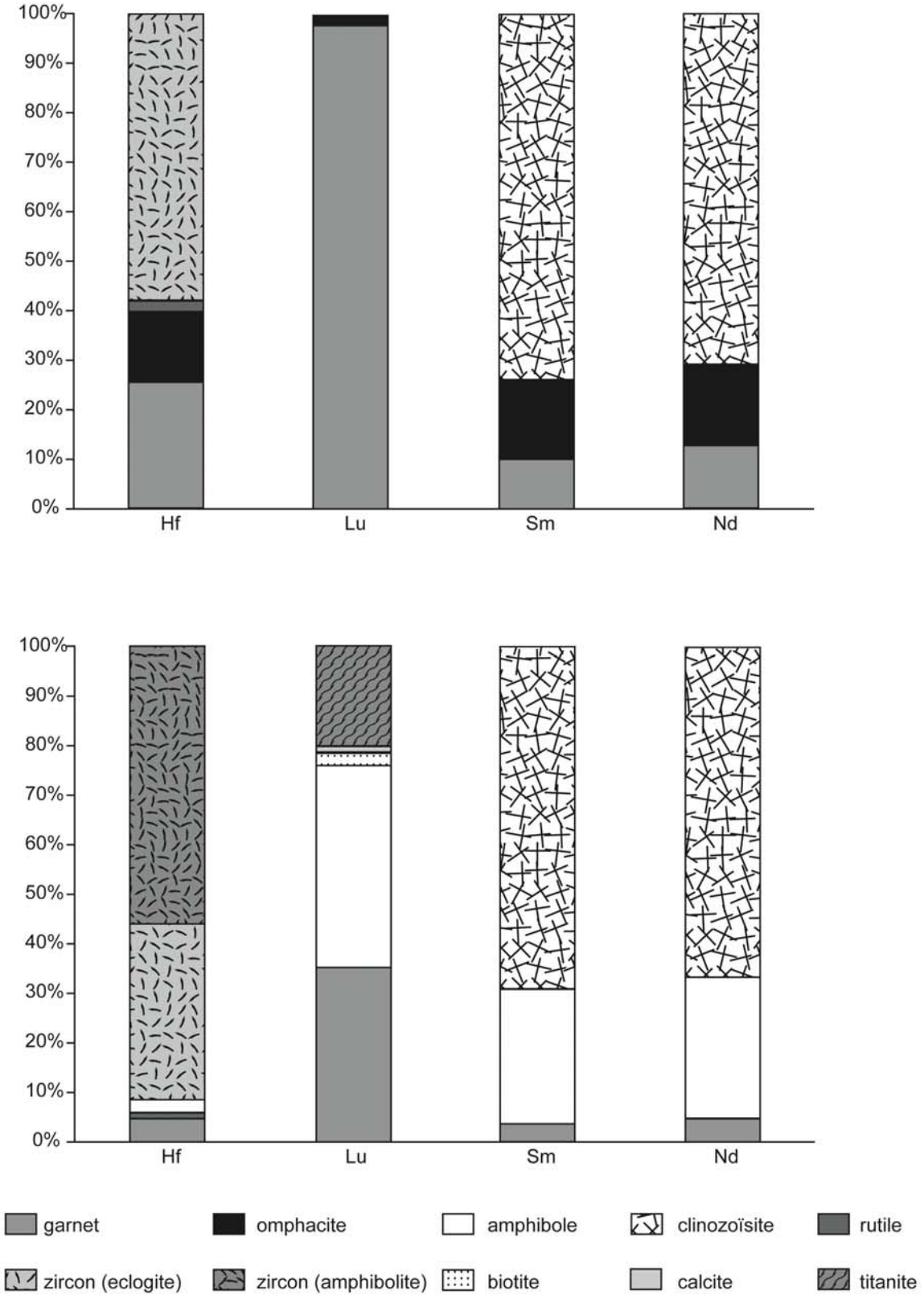
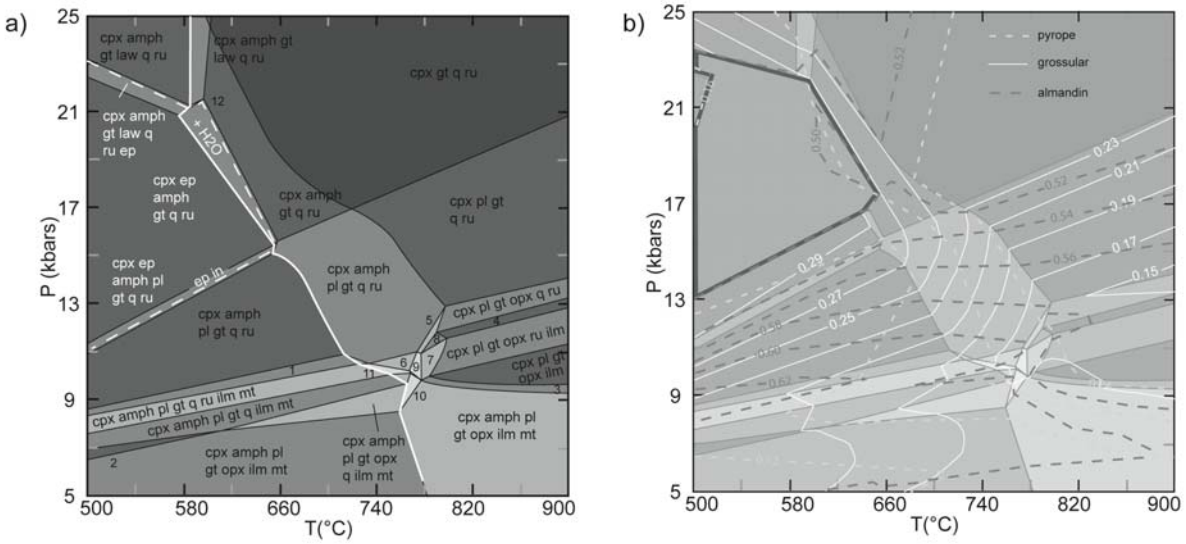


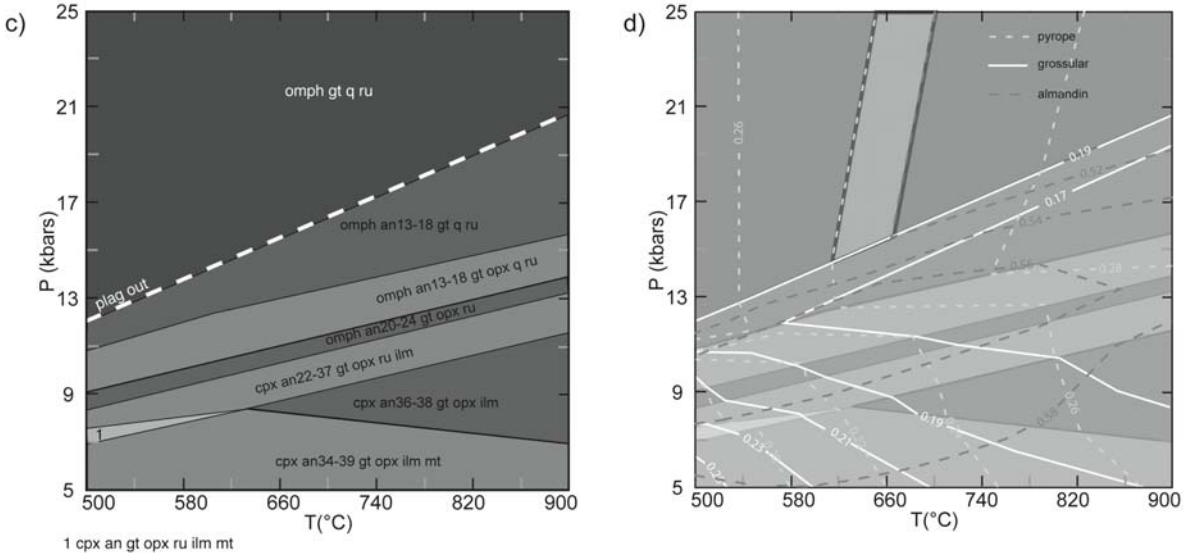
Figure 5, Martin et al.

MnO : CaO : Na2O : FeO : MgO : Al2O3 : SiO2 : H2O : TiO2 : O2
0.29 : 9.03 : 2.91 : 15.06 : 5.91 : 16.05 : 47.75 : 0.54 : 2.37 : 0.10 (wt%)



1. cpx amph pl gt q ru ilm
2. cpx amph pl gt ilm mt
3. cpx amph pl opx gt ilm
4. cpx pl gt opx ru H2O
5. cpx amph pl gt q opx ru H2O
6. cpx amph pl gt q ru ilm H2O
7. cpx pl gt opx ru ilm q H2O
8. cpx pl gt opx ru H2O
9. cpx amph pl gt opx q ru ilm H2O
10. cpx amph pl gt opx q ilm mt H2O
11. cpx amph pl gt q ru ilm mt H2O
12. cpx ep amph gt law q ru H2O

MnO : CaO : Na2O : FeO : MgO : Al2O3 : SiO2 : TiO2 : O2
0.20 : 8.69 : 3.10 : 14.45 : 6.54 : 15.76 : 48.65 : 2.52 : 0.09 (wt%)



1 cpx an gt opx ru ilm mt

Figure 6, Martin et al.

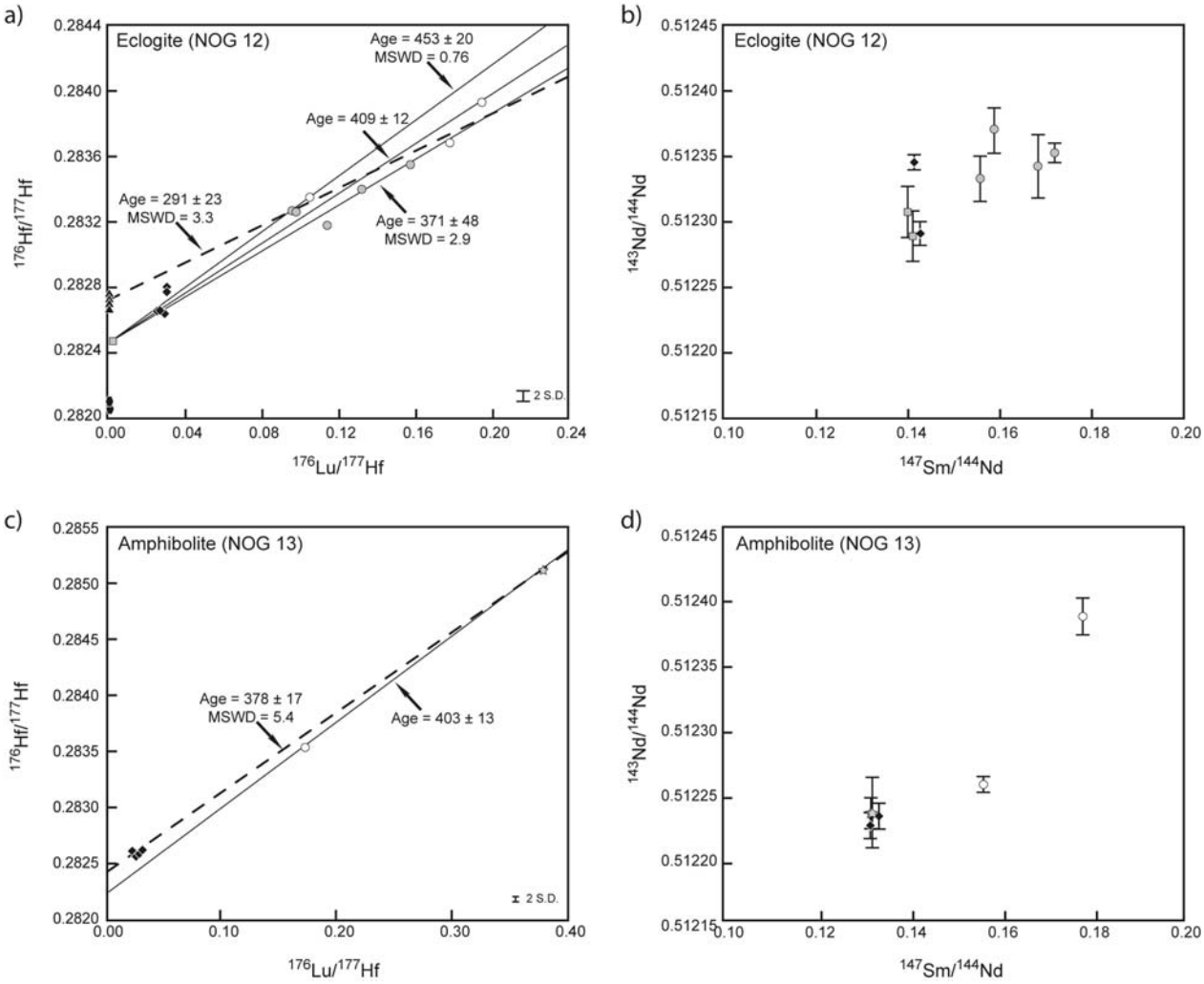
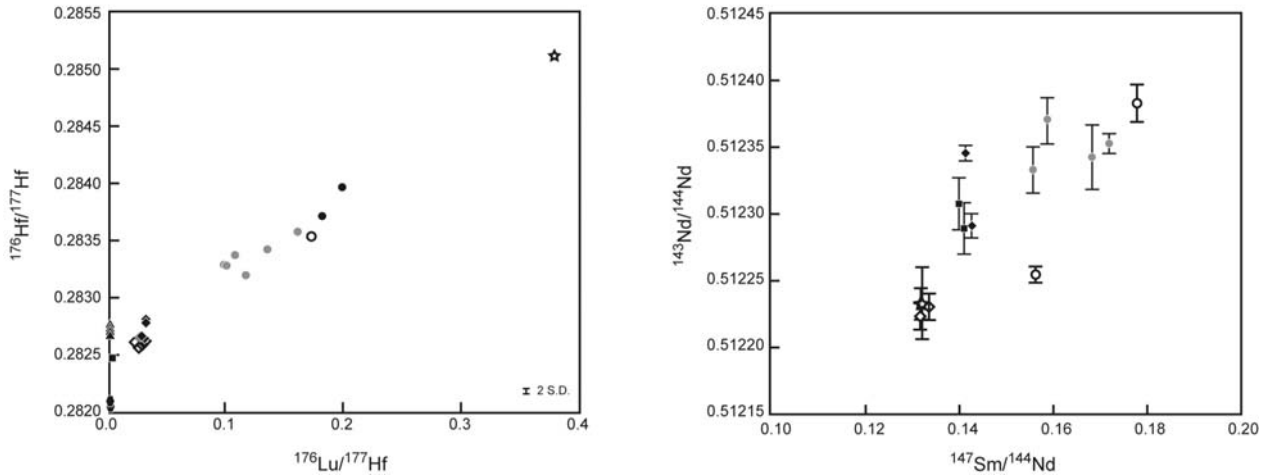


Figure 7, Martin et al.



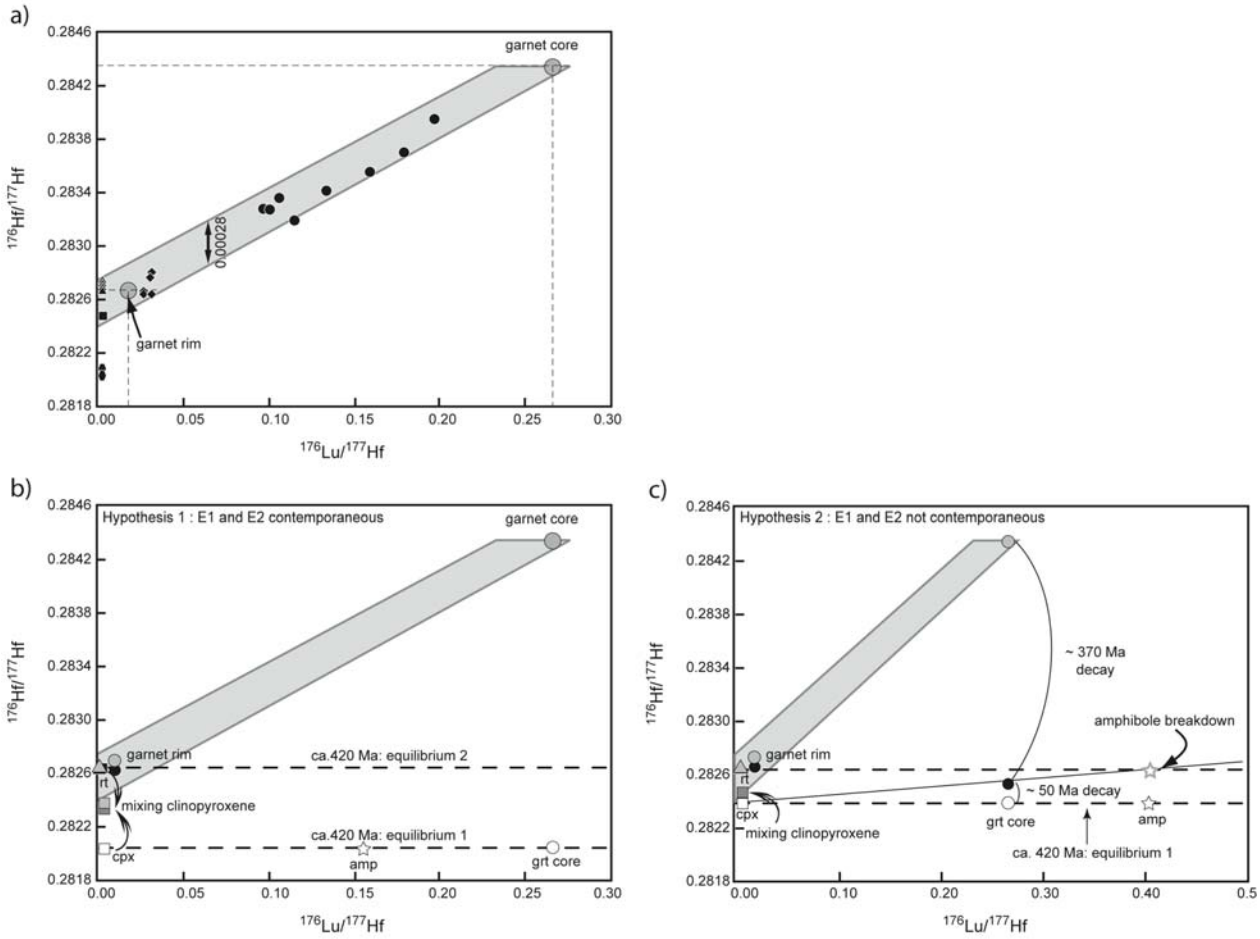
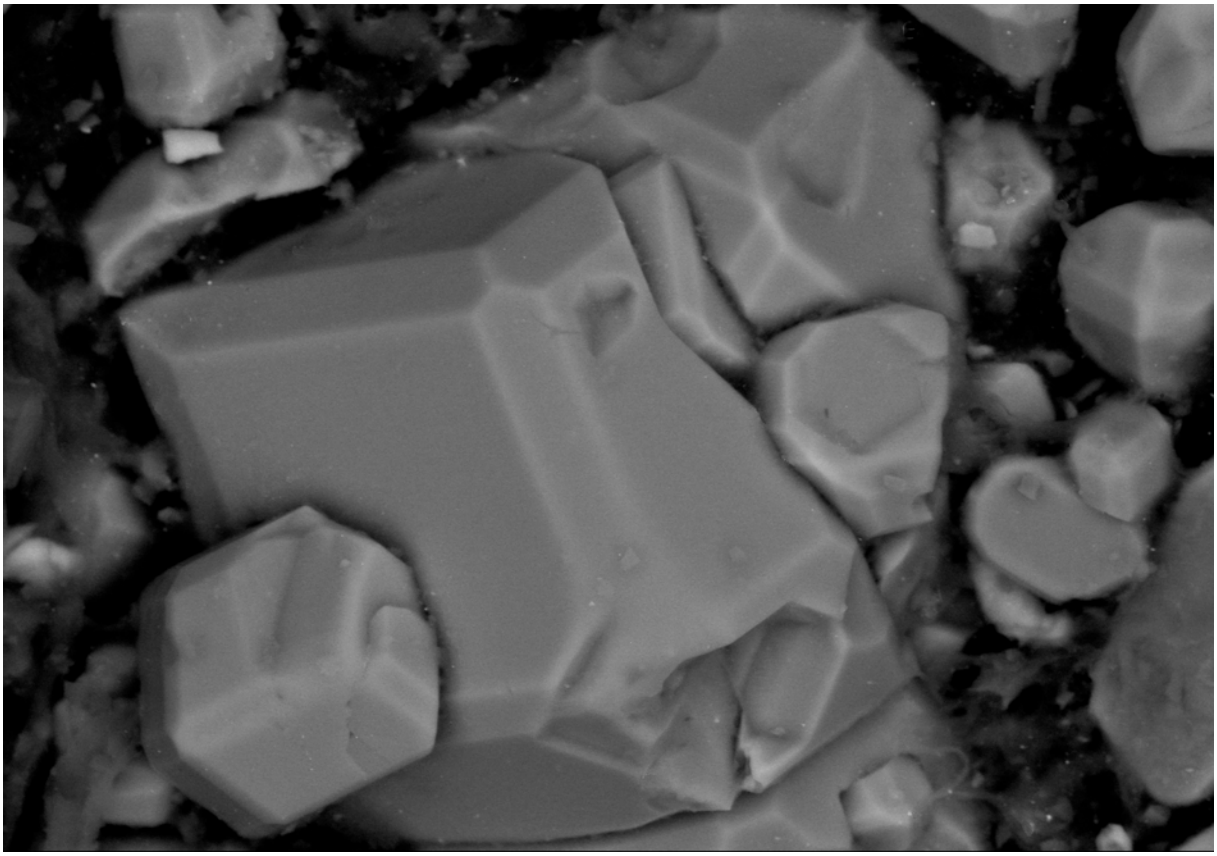


Figure 8, Martin et al.



Pyropes synthétiques vus en électrons rétrodiffusés

Chapitre IV : Détermination expérimentale des coefficients de partage entre un fluide aqueux à NaCl ou à CO_2 et les minéraux éclogitiques

L'étude détaillée du couple éclogite NOG 12 – amphibolite NOG 13 a démontré qu'il y avait au moins deux épisodes de circulation de fluide lors du métamorphisme calédonien à Vårdalsneset – une déshydratation lors de la transition entre les deux stades éclogitiques E1 et E2 et une réhydratation lors de la transition éclogite-amphibolite – et que la seconde tout au moins s'accompagnait d'une augmentation de la teneur en LREE et d'une diminution de la teneur en HREE. L'étude globale de l'affleurement de Vårdalsneset nous a montré que les roches métabasiques étaient parcourues par des veines de différente nature, témoignant de la circulation de fluides. Au moins quatre types de fluide (aqueux, aqueux avec silice dissoute, aqueux avec CO_2 dissout et CO_2 pur) ont été identifiés. L'étude géochimique montre quant à elle que si les signatures magmatiques, basées sur les REE et les HFSE, sont identifiables, il existe néanmoins des appauvrissements (toutes les REE pour les basaltes d'arc NOG 14, NOG 618 et NOG 613) ou des fractionnements (appauvrissement en HREE par rapport aux LREE pour le basalte d'arc NOG 618 et pour le N-MORB NOG 615) qui restent inexpliqués et qui pourraient être dus à des circulations de fluides tout au long du cycle métamorphique.

Nous avons donc réalisé une première série d'expériences aux pressions et températures de formation de ces éclogites (1,7 GPa et ~800°C) pour étudier le coefficient de partage de ces éléments (REE et Hf) entre les minéraux de l'éclogite et un fluide aqueux enrichi en CO_2 ou en NaCl. Une seconde série d'expériences est conduite à 3 GPa et 800°C sur des grenats synthétiques, en présence de fluides identiques (CO_2 ou NaCl) à ceux utilisés dans la première série d'expériences. Des expériences ayant pour but de déterminer les coefficients de partage fluide/grenat et fluide/clinopyroxène pour les éléments traces ont déjà été réalisées mais à des pressions et/ou des températures significativement plus élevées (4 à 6 GPa et/ou 1000 - 1100C, Mysen, 1979; Ayers et al., 1997; Stalder et al., 1998; Kessel et al.,

2005). Dans ce chapitre, le terme *éléments traces* désigne uniquement les REE et l'Hf.

IV-1 Techniques mises en oeuvre

IV-1-a) Préparation des échantillons

Deux séries d'expériences distinctes sont présentées dans ce chapitre. L'une est réalisée à partir d'un matériau de départ naturel, qui est l'éclogite hydratée NOG 14, la seconde est réalisée à partir d'un matériau de départ synthétique, en l'occurrence du grenat pyrope (Table IV-1). Les expériences, qu'elles concernent la roche totale ou les grenats synthétiques, ont toutes été réalisées de la même façon.

nom de l'expérience	matériau de départ	nature du fluide	pression (GPa)	température (°C)	durée (jours)
RT-CO_2	NOG 14	H_2O-CO_2	1,7	800	6
RT-NaCl	NOG 14	H_2O-NaCl	1,7	800	6
S2-CO_2	pyropes	H_2O CO_2	3	800	6
S2-NaCl	pyropes	H_2O-NaCl	3	800	6

Table IV-1 : Liste des expériences réalisées et conditions expérimentales correspondantes

Dans une capsule en or (diamètre externe = 2 mm) soudée à une extrémité, on introduit successivement un fluide aqueux (HNO_3 0,05N) contenant 500 ppm de chaque Terre Rare et 250 ppm d'Hf, une couche de roche ou de grenat porphyrisés (taille des grains ≤ 1 µm), une couche de diamant (8-15 µm de diamètre) et une seconde couche de roche ou de grenat porphyrisés (Fig. IV-1). La capsule est ensuite soudée hermétiquement, puis placée dans une étuve (~110°C) pour tester l'étanchéité.

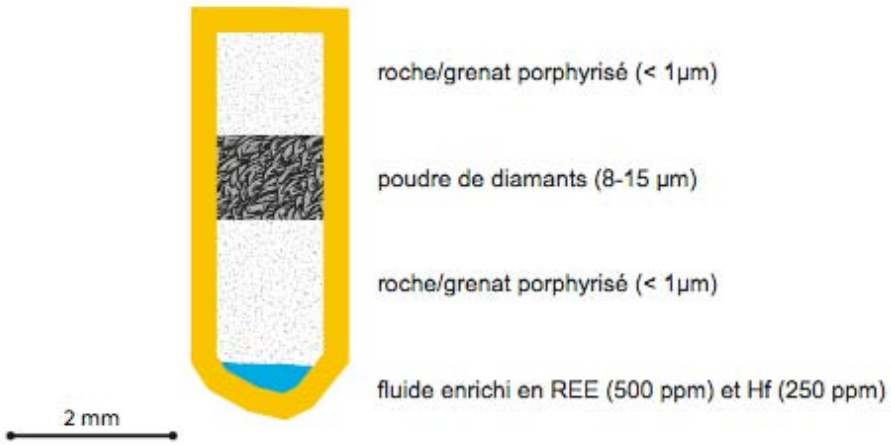


Fig. IV-1 : Schéma d'une charge expérimentale avant passage dans la presse hydraulique (vue en coupe)

L'intérêt de l'agrégat de diamants est de constituer une couche de matériau poreux qui va piéger les sels dissous dans le fluide aqueux de haute pression au moment de la trempe (Stalder et al., 1998; Kessel et al., 2005). Le diamant est un matériau idéal car il ne réagit pas avec les produits expérimentaux aux pressions et températures considérées.

Les capsules ainsi faites sont portées aux pressions et aux températures souhaitées dans une presse hydraulique de type piston-cylindre (Laboratoire de Géologie, ENS Paris). Le petit diamètre des capsules permet de les charger deux par deux dans le piston-cylindre, ce qui assure des conditions de pression et de température identiques dans les deux capsules pour une série d'expériences donnée. Les capsules sont placées dans une cellule en sel (NaCl), elle-même placée dans un tube en pyrophyllite. Ce tube est inséré dans une seconde cellule en sel (NaCl) recouverte d'une couche de graphite sur sa paroi interne (Brunet et al., 2003). L'ensemble va être entouré d'une feuille de plomb puis placé dans la bombe de la presse hydraulique, qui est en carbure de tungstène (Fig. IV-2).

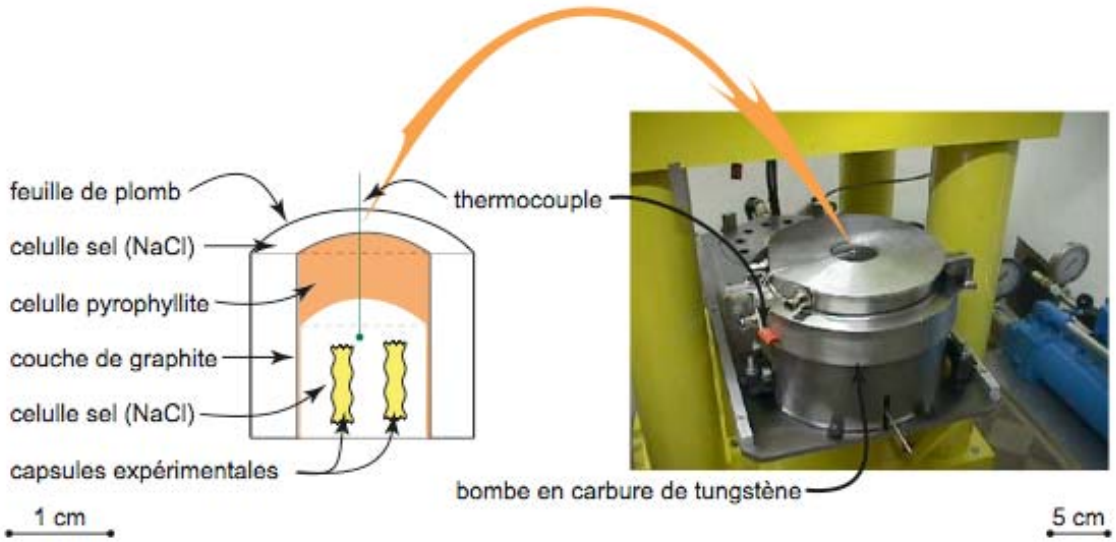


Fig. IV-2 : Schéma représentant les différentes couches des cellules de sel vues en coupe et le piston-cylindre de la presse hydraulique (ENS Paris)

A la fin de l'expérience, les capsules subissent une trempe thermique, la température passant de 800°C à moins de 150°C en quelques secondes.

Après avoir été soumise aux pressions et températures métamorphiques, chaque capsule est pesée puis percée dans un bécher en Téflon®. Le bécher fermé contenant la capsule est placé pendant 2h environ à 90°C afin de permettre au fluide résiduel de s'évaporer de la capsule et de recondenser sur les parois du bécher. Chaque capsule est ensuite incluse dans une résine époxy, car les minéraux et les diamants présents dans la capsule ne sont pas cohérents. Comme le trou réalisé pour permettre l'évaporation du fluide est de très petit diamètre, l'inclusion dans la résine se fait sous vide d'air, pour faire pénétrer la résine dans la capsule, à l'aide du montage présenté Fig. IV-3.

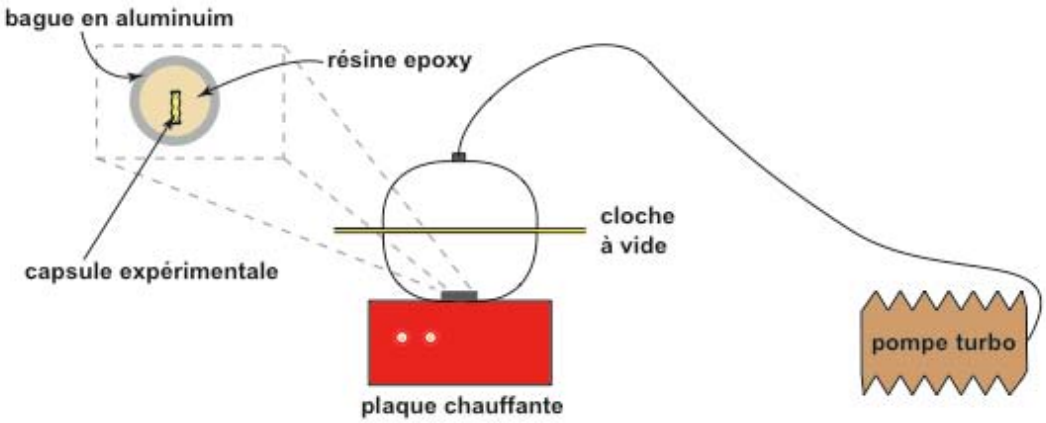


Fig. IV-3 : Dispositif expérimental destiné à inclure les capsules dans la résine époxy à chaud et sous vide

La capsule est ensuite polie à l'éthanol (et non à l'eau qui pourrait dissoudre les sels cristallisés dans les diamants) jusqu'à ce que les produits expérimentaux commencent à affleurer sous la pellicule d'or. (Fig. IV-4a). Une fine couche de résine est redéposée sur la surface de la capsule, et le durcissement de la résine se fait à nouveau sous vide. Ces deux étapes (polissage à l'éthanol et inclusion dans la résine sous vide) sont répétées plusieurs fois (Fig. IV-4b, c), jusqu'à obtenir une surface d'observation aussi étendue que possible, présentant les minéraux cristallisés à haute pression et l'agrégat diamanté (Fig. IV-4d).

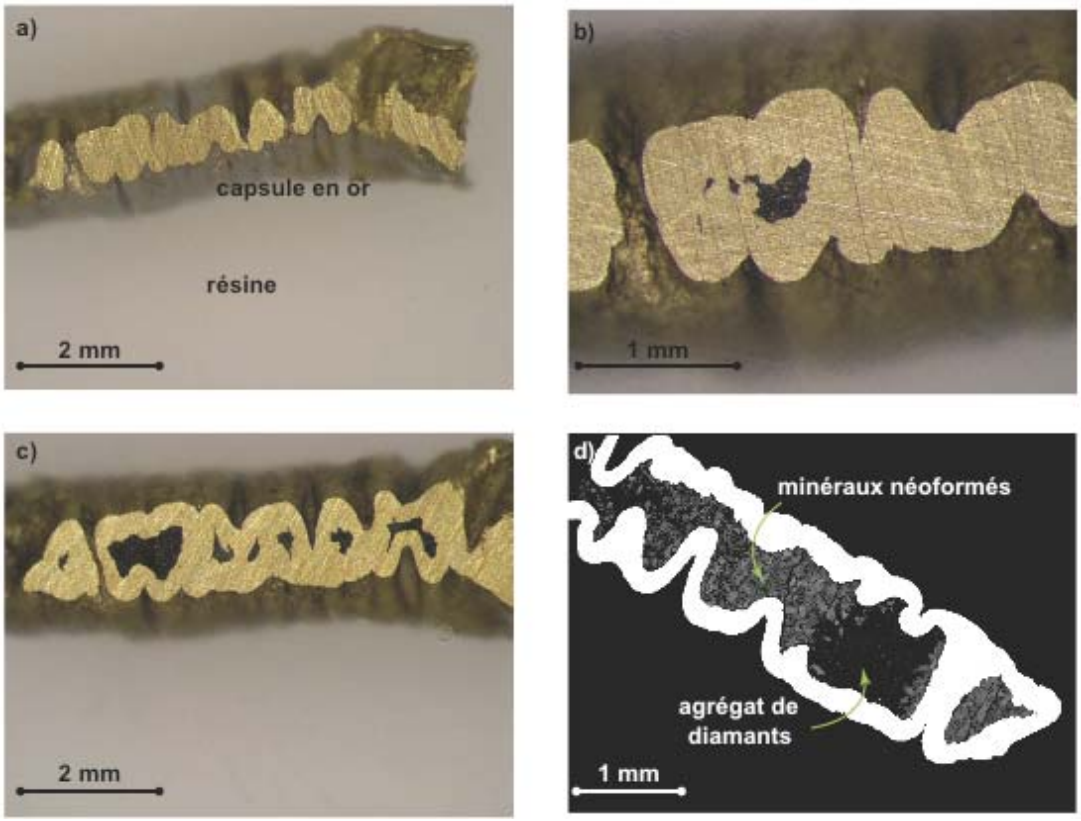


Fig. IV-4 : Différentes étapes du polissage d'une capsule expérimentale. a) affleurement des produits expérimentaux, b) et c) ablation progressive de la capsule en or, d) vue de la capsule (BSE) après polissage. Note : cette capsule a été conçue pour tester la faisabilité de l'expérience mais il n'y a pas eu d'analyses effectuées.

IV-1-b) Techniques analytiques

Les fluides résiduels, récupérés dans les béchers en Téflon®, sont analysés par ICP-MS, pour les éléments majeurs et les éléments traces, au Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, CRPG, Nancy). Les minéraux formés dans les capsules sont étudiés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et à la sonde électronique (Cameca SX100) au Service commun de microscopies électroniques et microanalyses X à l'Université Henri Poincaré, à Nancy. Ces analyses à la sonde électronique nous permettent d'obtenir des mesures avec une bonne résolution spatiale (taille du spot ~ 1 µm), lors de profils réalisés dans les minéraux, par exemple. Elles nécessitent par contre des concentrations en éléments traces importantes, au minimum une centaine de ppm. De telles valeurs ne sont pas atteintes de manière systématique dans nos expériences. Les REE et l'Hf, ainsi que le Ca ou l'Al, qui servent à normaliser, contenus dans les minéraux néoformés et dans les diamants sont alors analysés par LA-ICP-MS (LMTG, Toulouse). Dans ce

cas, la résolution spatiale est moins bonne (taille du spot ~ 30 µm) mais la limite de détection des éléments traces est de l'ordre du ppm. Les conditions analytiques du MEB, de la sonde électronique et du LA-ICP-MS sont détaillées dans la partie *Analytical techniques* de l'article inséré dans le présent chapitre, paragraphe 3.

IV-2) Expériences sur roche totale

IV-2-a) Matériau de départ et conditions expérimentales

Une série d'expériences a été réalisée à partir de l'éclogite naturelle NOG 14. Cette roche a été choisie pour plusieurs raisons :

- ses teneurs extrêmement faibles en REE et en Hf (Table IV-2, Martin, 2005) nous permettent de négliger l'apport initial de REE et d'Hf par les minéraux lors des calculs de bilan de masse
- ses teneurs très faibles en Zr et en P, afin d'éviter la formation des minéraux accessoires porteurs de REE et d'Hf que sont le zircon (Hf), la monazite (LREE) et le xénotime (HREE).
- l'existence d'une étude détaillée des minéraux constitutifs de cette roche au MEB et à la sonde électronique (Chapitre II et Martin et al., 2005), qui permet de comparer la composition chimique en éléments majeurs des minéraux néoformés et des minéraux initiaux de NOG 14.

	NOG 14		NOG 14	Grenat NOG 14	Omphacite NOG 14	Amphibole NOG 14
SiO_2	50,94	**Zr**	**5,65**			
Al_2O_3	21,19	Hf	0,20	0,17	0,04	0,04
Fe_2O_3	5,52	La	1,24			
MnO	0,07	Ce	2,50			
MgO	7,06	Pr	0,33			
CaO	10,57	Nd	1,39	0,11	0,54	2,11
Na_2O	4,53	Sm	0,36	0,06	0,14	0,57
K_2O	0,41	Eu	0,30			
TiO_2	0,21	Gd	0,40			
P_2O_5	**0,03**	Tb	0,06			
PF	0,30	Dy	0,39			
Total	100,82	Ho	0,09			
		Er	0,26			
		Tm	0,04			
		Yb	0,29			
		Lu	0,05	0,01	0,01	0,03

Table IV-2 : Composition initiale de la roche utilisée pour les expériences. Les éléments majeurs sont en wt. %, les éléments traces sont en ppm.

Deux capsules sont réalisées avec cette roche selon le mode opératoire décrit précédemment. L'une contient un fluide à CO_2, obtenu par l'ajout de $CaCO_3$ ultra-pur en poudre (Merck®) à la poudre de roche (10 wt.%). La seconde contient un fluide à NaCl, obtenu par la dissolution de NaCl dans le fluide (140 g/L). Ces deux capsules sont portées à ~1,7 GPa et 800°C pendant 1 semaine. Les masses de roches et de fluides insérés dans ces capsules sont résumées dans la table IV-3.

	masse fluide (mg)	masse de roche (mg)
Capsule RT_CO_2	2,9	17,4
Capsule RT_NaCl	2,9	21,3

Table IV-3 : Conditions expérimentales pour les expériences réalisées sur roche totale.

IV-2-b) Description des phases néoformées

Les capsules obtenues sont constituées d'un sandwich minéraux néoformés - agrégats de diamants - minéraux néoformés (Fig. IV-4d). Les agrégats de diamants sont composés de diamants (8 -15 µm), de pores remplis de sels représentant le fluide de haute pression et de pores vides (préalablement occupés par le fluide aqueux). Dans la capsule à NaCl, on observe également des cristaux de halite. Les images obtenues au MEB (Fig IV-5) montrent que les domaines à minéraux néoformés contiennent des cristaux de grande taille (20-50µm) présentant le plus souvent une morphologie en baguette. Ces cristaux sont inclus dans une mésostase qui représente probablement une phase de trempe contenant des cristaux de très petite taille (1-5 µm) . (Fig. IV-5e). La distribution bi-modale de la taille des cristaux suggère que les baguettes micrométriques présentes dans la mésostase représentent également la phase de trempe. La mésostase observée entre les minéraux ne doit en aucun cas être confondue avec les sels de trempe piégés dans les agrégats de diamants, qui représentent les éléments présents dans le fluide aqueux de haute pression. Les espèces minérales sont les mêmes dans les deux capsules : grenat, omphacite, amphibole et épidote. Comme le montre la figure IV-5a, les amphiboles présentent fréquemment des zonations de composition chimique qui pourraient être consécutives de la trempe thermique. De plus, des inclusions similaires à la mésostase sont parfois visibles dans les différents minéraux.

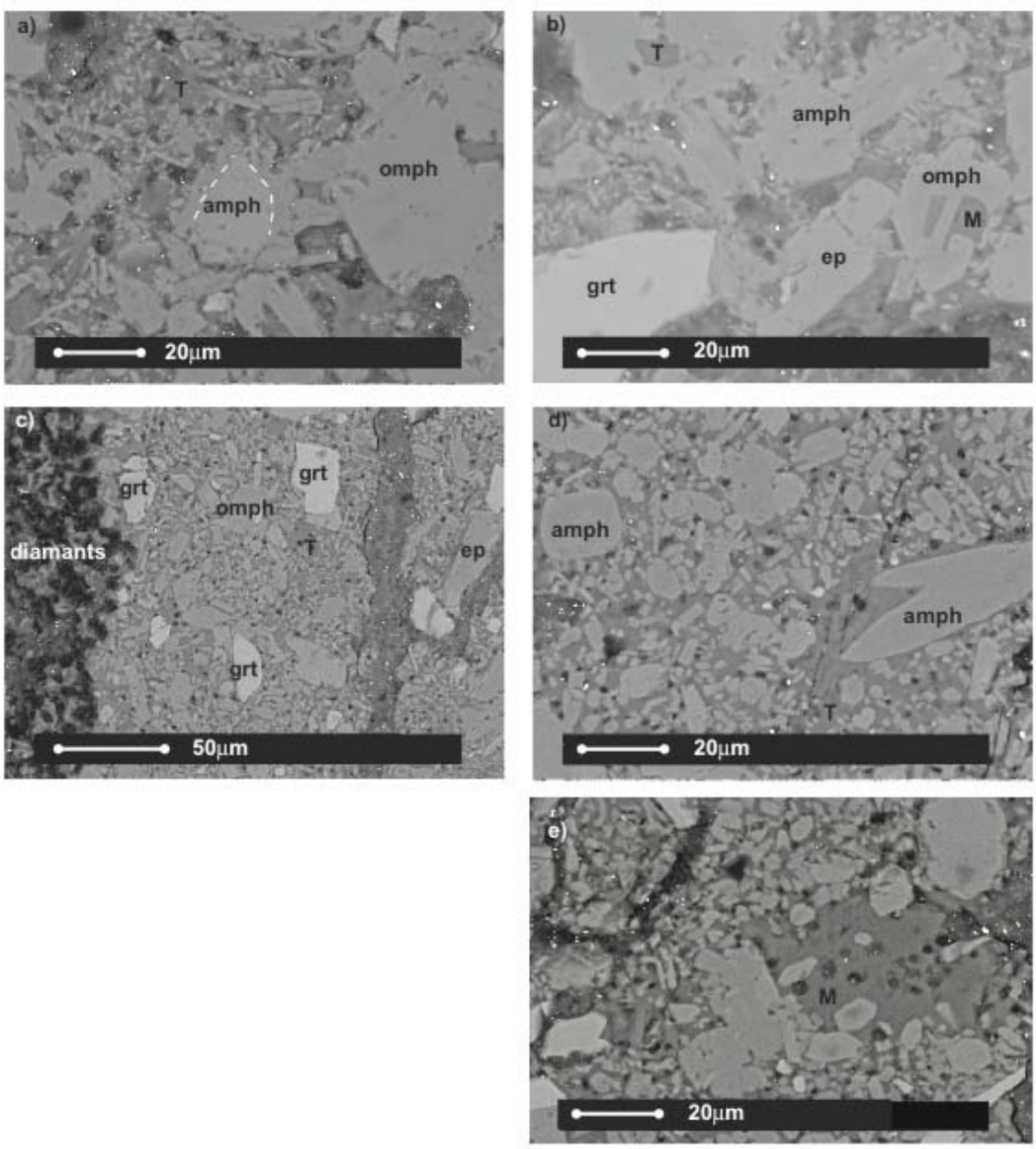


Fig. IV-5 : Images BSE des capsules expérimentales. a) et b) capsule RT_CO_2, les pointillés surlignent la surcroissance dans l'amphibole, c) d) et e) capsule RT_NaCl. Noter la présence de bulles dans la mésostase (e). M = mésostase

IV-2-c) Eléments majeurs

La composition chimique des différentes phases minérales mesurée dans chaque capsule est donnée dans la Table IV-4.

La somme des éléments majeurs des grenats et des omphacites est égale à 100, ce qui n'est pas le cas pour les autres minéraux. En effet, épidotes et amphiboles, qui sont traditionnellement des minéraux hydratés, ont incorporé une partie de l'eau (~ 3 %) introduite dans la capsule. La mésostase contient principalement SiO_2, Al_2O_3

et les éléments calco-alcalins, en outre, elle contient près de 15 % d'eau. Cette composition en éléments peu réfractaires suggère que l'éclogite a atteint la fusion partielle lors de l'expérience (Fig. IV-6) et que la mésostase représente alors le liquide silicaté obtenu. En ce qui concerne les analyses faites dans les agrégats de diamants, la somme des éléments est très faible, du fait qu'une grande partie du matériel analysé correspond aux diamants eux-mêmes et que le carbone n'est pas analysé. Néanmoins, il ne semble pas qu'il y ait d'effet de matrice très important (Al_2O_3 = 8,25 lors de la mesure et recalculé à 7,09 en tenant compte de l'effet de matrice - calculs réalisés dans les capsules destinées à l'article soumis à *American Mineralogist*, ici, S2-NaCl).

	grenat	épidote	omphacite	amphibole	mésostase	diamants
RT_CO_2						
Na_2O	0,04	0,24	4,17	3,76	3,61	0,94
MgO	5,98	0,07	10,66	13,08	0,96	0,17
Al_2O_3	22,03	31,81	10,98	17,79	16,86	4,63
SiO_2	38,89	38,93	52,74	44,86	58,64	2,39
K_2O	0,01	0,01	0,02	0,54	0,74	0,07
CaO	9,07	24,18	16,97	10,75	3,09	0,24
TiO_2	0,06	0,03	0,12	0,32	0,03	0,05
MnO	0,61	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03
FeO	23,68	1,78	3,80	5,97	0,77	1,15
Total	100,38	97,10	99,49	97,14	84,83	9,90
RT_NaCl						
Na_2O	0,26	0,04	6,02	4,11	2,39	1,44
MgO	6,69	0,08	10,89	14,25	1,67	0,36
Al_2O_3	21,93	32,07	11,49	15,83	17,71	9,03
SiO_2	39,16	38,88	54,17	46,89	56,63	8,66
K_2O	0,01	0,01	0,08	0,35	0,56	0,15
CaO	8,39	23,99	12,40	9,87	3,94	0,95
TiO_2	0,04	0,04	0,07	0,22	0,09	0,06
MnO	0,52	0,02	0,03	0,02	0,07	0,06
FeO	22,39	1,84	3,87	5,53	1,89	1,34
Cl	0,31	n.m.	0,00	0,08	0,49	n.m
Total	99,52	96,98	99,04	97,10	85,44	22,28

Table IV-4 : Composition chimique (ox. %) des minéraux cristallisés dans les capsules expérimentales. n. m. = non mesuré

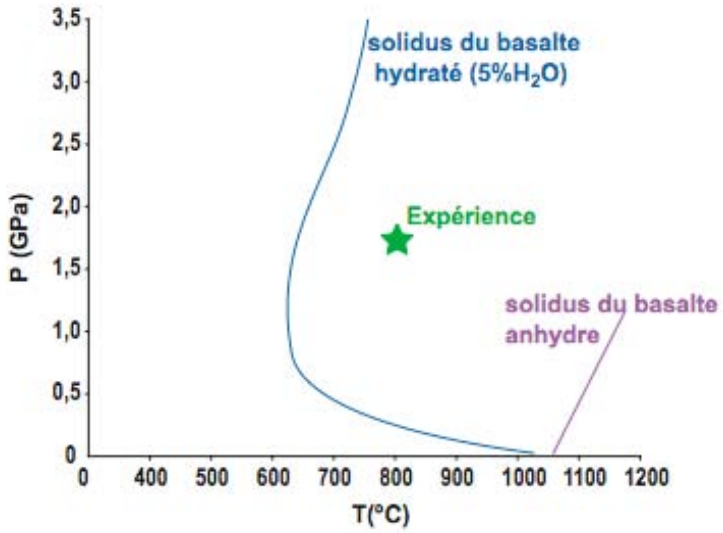


Fig.IV-6 : Diagramme P-T montrant les conditions dans les expériences, et la position du solidus anhydre du basalte.

Le pourcentage de chacune des phases (grenat, omphacite, amphibole, épidote et mésostase) est impossible à obtenir visuellement car omphacite, amphibole et épidote présentent un aspect identique et une teinte de gris similaire en BSE. Ce pourcentage peut néanmoins être estimé par bilan de masse à partir de la composition globale (table IV-2) et des compositions des minéraux en éléments majeurs (table IV-5) De plus, les proportions théoriques correspondant à la composition chimique, aux pressions et températures considérées peuvent être calculées par modélisation thermodynamique. Une modélisation avec le logiciel Perple_X est réalisée pour la capsule RT_CO_2 mais il a été impossible d'obtenir une modélisation tenant compte de la charge du fluide en chlorure (problème avec l'EOS n° 25 du programme) pour la capsule RT_NaCl. Les résultats sont présentés Table IV-4.

minéral	RT_CO_2 (BM)	RT_CO_2 (Perple_X)	RT_NaCl (BM)
grenat	2,4 %	3,9 %	7,3 %
épidote	6,1 %	1,7 %	15,2 %
omphacite	32,4 %	60,1 %	38,3 %
amphibole	26,3 %	15,9 %	17,8 %
mésostase	32,8 %	/	21,3 %
phengite		*3,1 %*	
dolomite		*8,4 %*	
quartz		*6,7 %*	
rutile		*0,2 %*	

Table IV-5 : Estimation par bilan de masse (BM) des pourcentages massiques de chacune des phases néoformées dans les capsules expérimentales et comparaison aux modélisations thermodynamiques (Perple_X). Les valeurs en italique correspondent aux phases qui ne sont pas observées mais prédites par Perple_X.

Les résultats obtenus par bilan de masse dans les deux capsules montrent une nette prédominance de l'omphacite, de l'amphibole et de la mésostase par rapport au grenat et à l'épidote. La modélisation réalisée pour RT_CO2 à l'aide du logiciel Perple_X montre elle aussi cette prédominance de l'omphacite et de l'amphibole, mais elle prédit de plus la formation de phengite, de dolomite, de rutile et de quartz. Or ni mica, ni carbonate, ni quartz – premiers minéraux à fondre dans le cas d'une fusion partielle de la croûte océanique - n'ont pu être observés dans cette capsule lors des analyses réalisées à la sonde électronique. Cette constatation est en accord avec l'hypothèse selon laquelle la mésostase observée dans les capsules résulte d'un épisode de fusion partielle. Le rutile est quant à lui prédit en si faible quantité qu'il est possible que nous ne l'ayons pas vu.

Des différences significatives dans la proportion relative des différentes phases sont également visibles entre les deux capsules - plus de grenat, d'épidote et d'omphacite et moins d'amphibole et de phase de trempe dans RT_NaCl que dans RT_CO2 - sans qu'une différence de pression ou de température puisse être mise en cause, puisque ces deux expériences ont été réalisées simultanément. Ces différences dans la proportion relative des phases silicatées sont dues à la différence de composition chimique du système, induite par l'ajout de $CaCO_3$ ou de NaCl à la roche NOG 14. En outre, les pourcentages minéralogiques calculés dans chaque capsule permettent effectivement d'obtenir un bilan de masse satisfaisant (Table IV-5). Les erreurs relatives les plus importantes sont obtenues sur Al_2O_3, Na_2O, FeO,

qui sont les éléments présents en plus grande quantité dans les diamants (Table IV-3), ce qui peut expliquer cette différence. Les erreurs relatives - également très importantes - obtenues sur K_2O, MnO et TiO_2 ne sont pas expliquées autrement que par le fait qu'il est difficile de réaliser un bilan de masse cohérent sur des éléments présents en quantité si faible (< 1 %) et portés principalement par un seul minéral (amphiboles pour K et Ti, grenat pour Mn). Pour les autres éléments (MgO, SiO_2, CaO), les totaux recalculés d'après les bilans de masse sont proches de la valeur de NOG 14 (Table IV-6).

	NOG 14	RT_CO_2	*erreur*	RT_NaCl	*erreur*
Na_2O	**4,53**	3,54	*-21,82*	3,57	*-21,08*
MgO	**7,06**	7,36	*4,24*	7,56	*7,16*
Al_2O_3	**21,19**	16,24	*-23,39*	17,49	*-17,49*
SiO_2	**50,94**	51,43	*0,96*	49,98	*-1,88*
K_2O	**0,41**	0,39	*-3,46*	0,21	*-47,10*
CaO	**10,57**	11,04	*4,45*	11,60	*9,81*
TiO_2	**0,21**	0,14	*-34,77*	0,09	*-54,71*
MnO	**0,07**	0,05	*-33,75*	0,07	*0,18*
FeO	**4,97**	3,73	*-25,04*	4,79	*-3,69*

Table IV-6 : Roche totale recalculée dans chaque capsule et erreur par rapport à la roche totale initiale NOG 14 (erreur relative calculée selon la formule $\frac{\%ox_{capsule} - \%ox_{NOG14}}{\%on_{NOG14}} \times 100$*)*

L'ajout de $CaCO_3$ et de NaCl dans les capsules en quantité importante change la composition chimique totale du système. Les analyses à la sonde électronique en éléments majeurs nous permettent de savoir de quelle façon est accommodé cet apport de Ca, Na et Cl. Les minéraux formés lors des expériences vont donc être comparés entre les deux capsules et avec les minéraux de NOG 14.

La comparaison entre les pyroxènes de NOG 14 et les pyroxènes néoformés montrent que les pyroxènes de la capsule RT_CO_2 sont enrichis en Ca et appauvris en Na (Fig. IV-7a, 7b), par rapport aux pyroxènes de la roche initiale et aux pyroxènes de la capsule RT_NaCl. Les pyroxènes de la capsule RT_NaCl, eux, montrent un léger enrichissement en Na par rapport aux pyroxènes de NOG 14 et un enrichissement marqué par rapport à ceux de la capsule RT-CO_2(Fig. IV-7b).

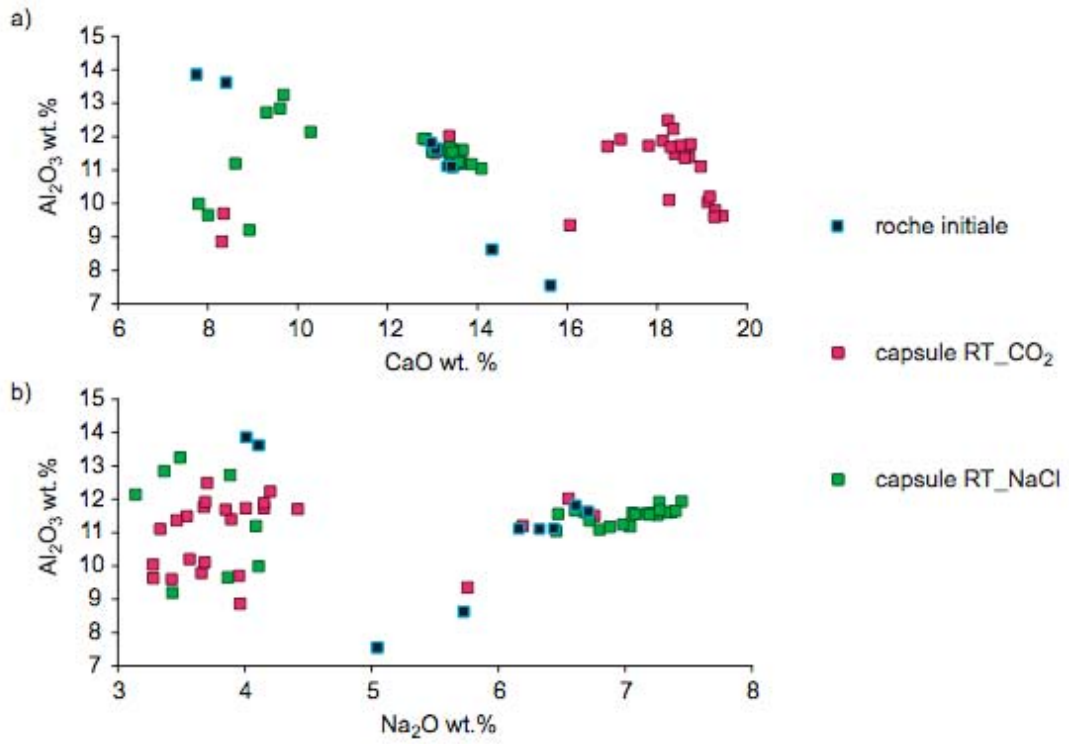


Fig. IV-7 : Comparaison des pyroxènes de NOG 14, de la capsule RT_CO_2 et de la capsule RT_NaCl. a) Al_2O_3 vs. Cao. b) Al_2O_3 vs. Na_2O.

Les amphiboles des deux capsules sont légèrement plus riches en Ca que les amphiboles de la roche NOG 14 (Fig. IV-8a). Il n'y a pas de différence significative pour les teneurs en Na (Fig. IV-8b).

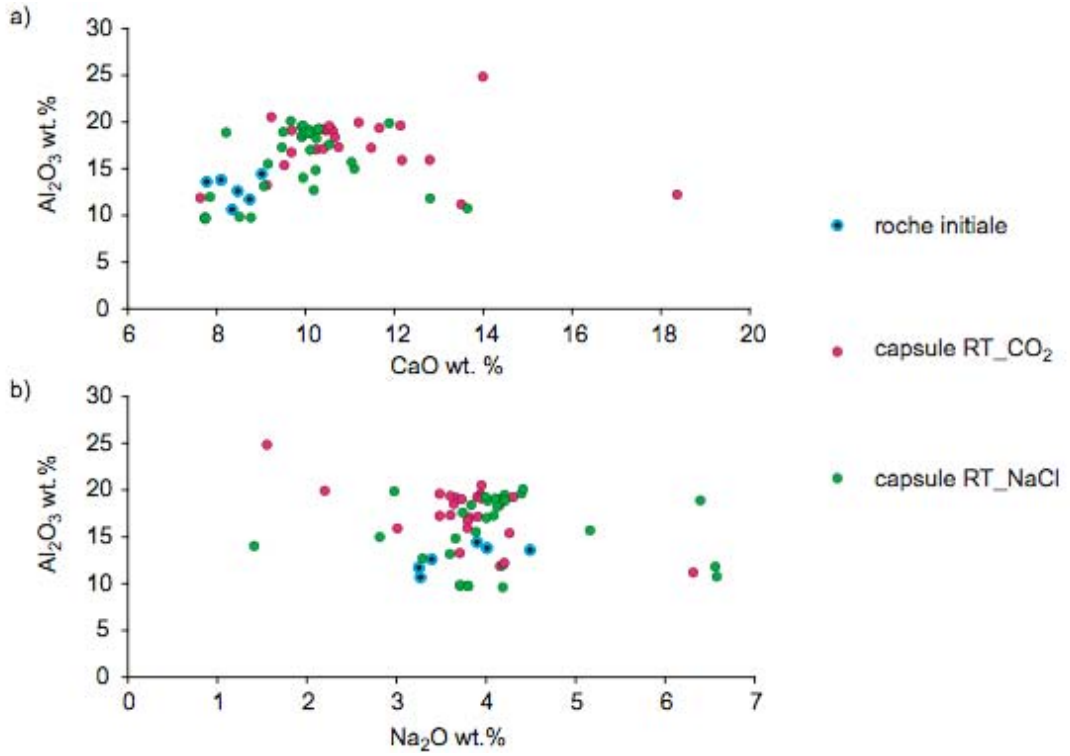


Fig. IV-8 : Comparaison des amphiboles de NOG 14, de la capsule RT_CO_2 et de la capsule RT_NaCl. a) Al_2O_3 vs. Cao. b) Al_2O_3 vs. Na_2O.

Le domaine amorphe de la mésostase présente une composition chimique identique en Ca et Na dans les deux capsules (Fig. IV-9a,9b).

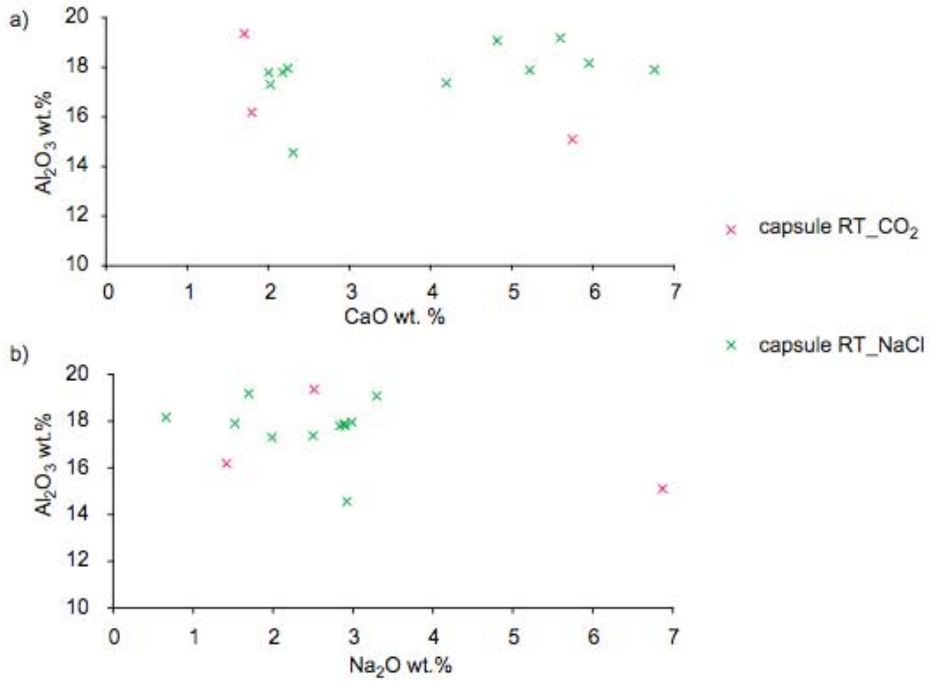


Fig. IV-9 : Comparaison domaines amorphes des mésostases de la capsule RT_CO_2 et de la capsule RT_NaCl. a) Al_2O_3 vs. Cao. b) Al_2O_3 vs. Na_2O.

Les grenats et les épidotes ne sont pas des phases porteuses de Na (Table IV-3) ; seule la comparaison des teneurs en Ca est donc faite. Les grenats de la capsule RT_CO_2, RT_NaCl et de NOG 14 présentent des teneurs similaires en Ca (Fig. IV-10a), de même que les épidotes des deux capsules (Fig. IV-10b).

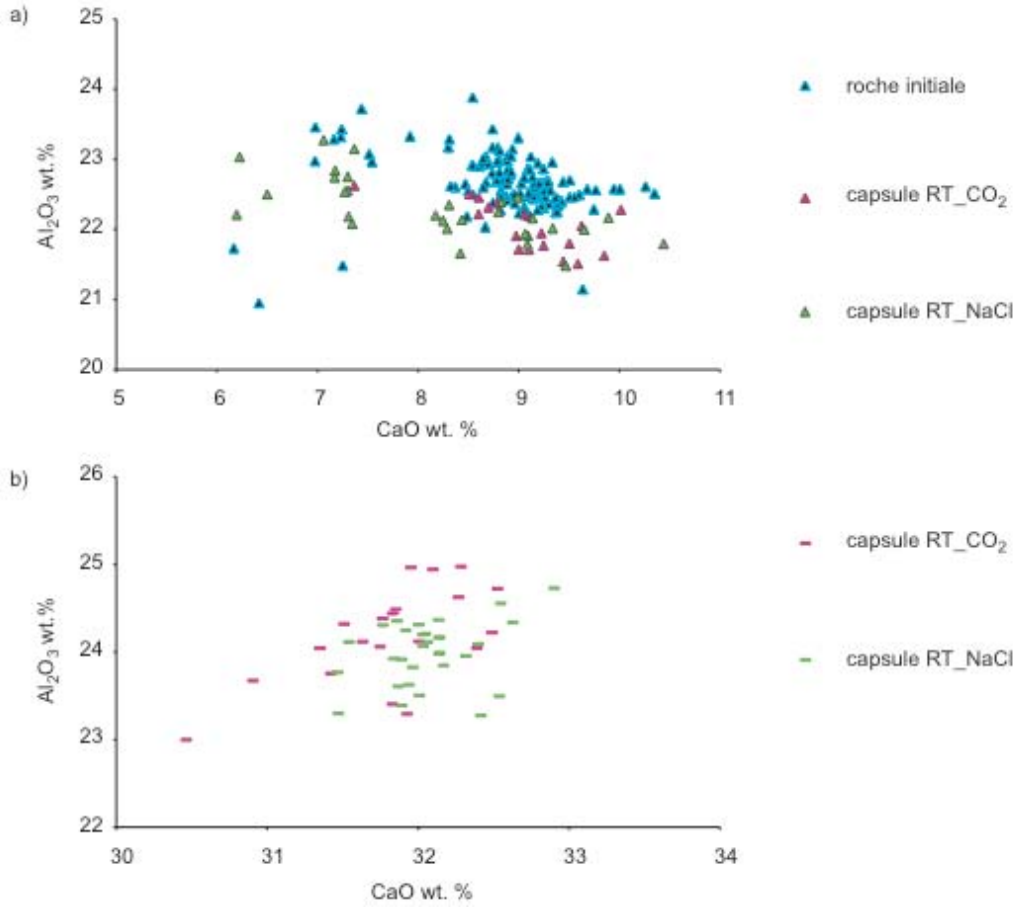


Fig. IV-10 : a) comparaison des grenats de NOG 14, de la capsule RT_CO_2 et de la capsule RT_NaCl, b) comparaison des épidotes de la capsule RT_CO_2 et de la capsule RT_NaCl.

L'analyse des éléments majeurs, particulièrement de Ca et Na, montre donc que ce sont les pyroxènes qui accommodent principalement l'augmentation de la teneur en Ca ou en Na dans le système. La teneur significativement plus élevée en Ca des pyroxènes de RT_CO_2, avec une teneur en Ca identique à celle de NOG 14 pour les amphiboles et les grenats, indique que la calcite ($CaCO_3$) s'est dissociée. L'augmentation de la teneur en Na dans la capsule RT_NaCl est en partie accommodée par le pyroxène mais aussi par des cristaux de halite (NaCl) retrouvés dans l'agrégat de diamants (Fig. IV-11). La teneur du fluide en NaCl (140 g/L), significativement plus faible que la sursaturation (280 g/L), nous autorise à penser que le sel s'est effectivement dissocié en Na^+ et en Cl^-, et que ces éléments reprécipitent lors de l'évaporation du fluide après expérience sous forme de cristaux de halite.

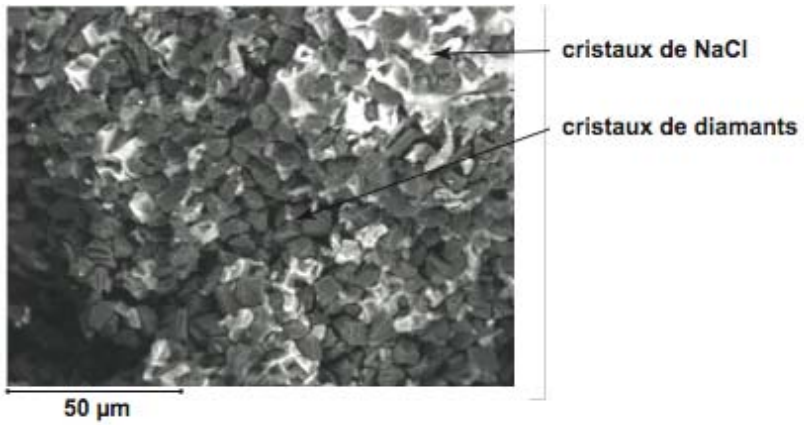


Fig. IV-11 : Image BSE de l'agrégat diamanté de la capsule RT_NaCl, montrant la présence des cristaux de NaCl (en blanc) dans le piège de diamant.

IV-2-d) Les éléments traces dans les phases silicatées

Les éléments traces ont été analysés par ablation laser et ICP-MS. Du fait du diamètre du spot laser (~ 25 - 30 µm), seuls les plus gros cristaux peuvent être analysés (Fig. IV-12). Dans les capsules RT_CO_2 et RT_NaCl, tous les minéraux d'une taille supérieure ou égale à 30 µm ont été analysés. Par contre, aucune analyse n'a été effectuée sur la phase de trempe dans aucune des deux capsules. Une quinzaine d'analyses a été réalisée dans les agrégats diamantés de chaque capsule.

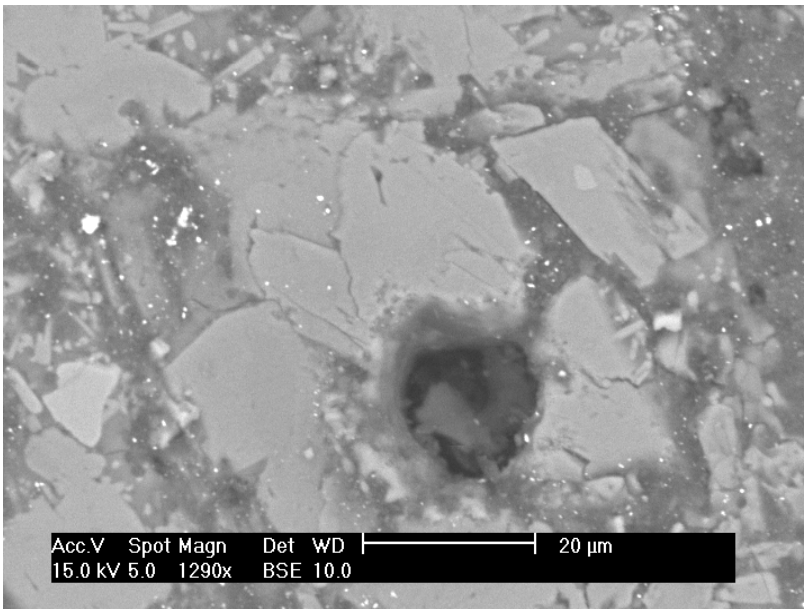


Fig. IV-12 : Exemple d'un cratère d'analyse dans un minéral de la capsule RT_CO_2.

Les résultats, pour un même minéral dans une même capsule, montrent des teneurs variant de plusieurs ordre de grandeurs. Les graphiques suivants (Fig. IV-13 à Fig. IV-17) présentent donc la teneur minimale, la teneur maximale, et la moyenne. De plus, pour chaque espèce minérale, la comparaison entre les deux capsules est faite. La teneur moyenne de chaque élément (REE ou Hf) pour chacun des minéraux de chaque capsule est donnée Table IV-7.

	grenat	épidote	omphacite	amphibole
RT_CO_2				
La	46,25	182,51	61,39	121,95
Ce	51,10	219,29	65,69	129,85
Pr	40,92	165,03	56,89	111,62
Nd	39,74	175,07	59,14	113,88
Sm	39,95	160,07	58,87	107,45
Eu	47,04	185,47	66,12	113,18
Gd	35,79	143,37	52,90	97,25
Tb	38,38	150,50	55,85	99,50
Dy	41,01	147,21	56,42	94,62
Ho	42,12	148,28	58,19	95,30
Er	42,72	138,31	55,70	87,45
Tm	45,02	136,90	57,60	83,62
Yb	55,19	158,66	68,58	91,53
Lu	53,71	142,31	64,57	83,32
Hf	28,70	62,38	23,13	38,16
n	*11*	*18*	*14*	*12*
RT_NaCl				
La	7,82	118,70	20,42	3,05
Ce	8,67	142,36	20,99	3,25
Pr	6,01	111,73	20,15	2,60
Nd	5,98	123,69	20,97	2,74
Sm	5,59	117,45	23,35	2,56
Eu	11,38	145,05	24,96	4,86
Gd	5,67	104,88	19,35	2,70
Tb	6,37	109,98	20,71	3,02
Dy	7,57	107,63	21,36	3,60
Ho	8,83	105,43	21,30	4,11
Er	10,36	95,56	20,08	4,65
Tm	11,50	89,68	20,76	5,50
Yb	14,55	95,08	24,39	6,65
Lu	14,57	82,12	21,83	6,52
Hf	5,38	25,93	16,69	1,75
n	*19*	*33*	*25*	*14*

Table IV-7 : Teneur (ppm) en éléments traces des minéraux des capsules RT_CO2 et RT_NaCl. Moyennes effectuées sur n mesures.

Dans la capsule RT_CO_2, les grenats ont des teneurs comprises entre quelques ppm et quelques dizaines de ppm, jusqu'à ~ 100 ppm pour Ce et Hf (Fig. IV-13). Les moyennes sont aux alentours de 50 ppm, sauf pour l'Hf (~ 20 ppm). Il n'y a pas de fractionnement net LREE – HREE. Dans la capsule RT_NaCl, les grenats présentent des teneurs plus faibles, avec des minima de l'ordre du ppm et des maxima compris entre 20 et 60 ppm. Néanmoins, la moyenne est faible, entre 5 et 10 ppm pour les LREE et les MREE (jusqu'à Ho), excepté Eu qui a une moyenne de 11 ppm. Les HREE ont des moyennes comprises entre 10 et 15 ppm et l'Hf a une moyenne de 5 ppm. Si l'on considère les moyennes, on remarque un fractionnement

LREE – HREE, avec une augmentation des teneurs à partir de l'Ho jusqu'au Lu. L'Eu présente quant à lui une teneur supérieure au Sm et au Gd qui l'encadrent.

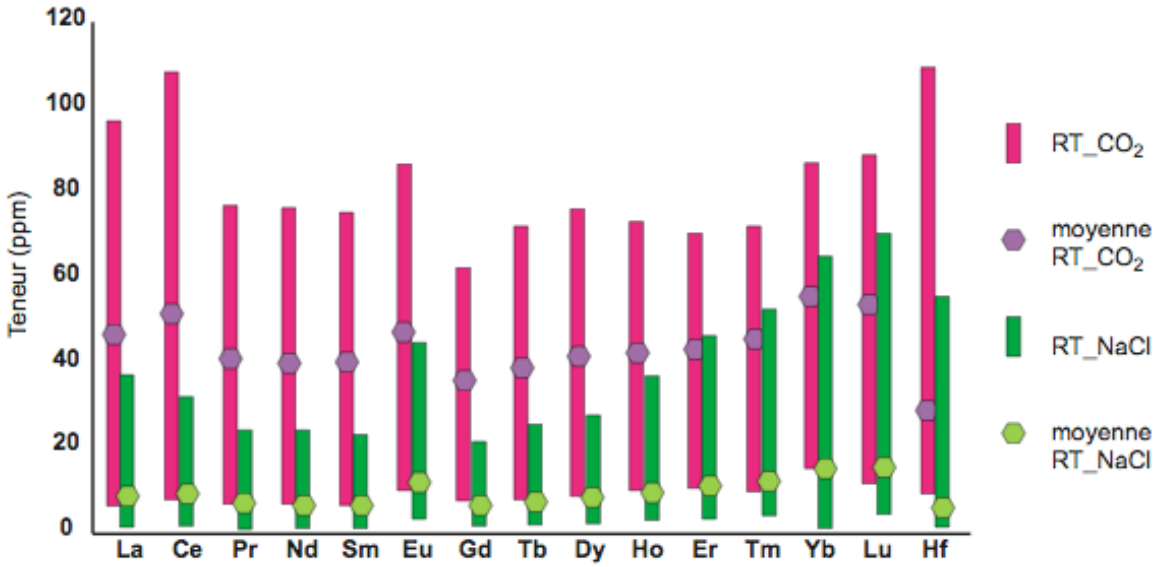


Fig. IV-13 : Comparaison des teneurs minimales, maximales et des moyennes dans les grenats des capsules RT_CO_2 et RT_NaCl

Dans la capsule RT_CO_2, les épidotes ont des teneurs en REE comprises entre quelques dizaines et quelques centaines de ppm (Fig. IV-14). Les teneurs en Hf varient de 2 à 200 ppm. Les moyennes sont comprises entre 150 et 200 ppm, sauf pour l'Hf (~ 60 ppm). Cette fois encore, il n'y a pas de fractionnement LREE – HREE. Dans la capsule RT_NaCl, les épidotes présentent des teneurs extrêmement variables, avec des minima de l'ordre du ppm et des maxima supérieurs à 500 ppm pour les LREE et les MREE. Les HREE ont des maxima compris entre 500 et 360 ppm et 120 ppm pour l'Hf. Les moyennes sont assez faibles (aux alentours de 100 ppm) et de fait plus faibles que les moyennes enregistrées dans la capsule RT_CO_2. Aucun fractionnement significatif entre LREE et HREE ne peut être mis en évidence dans cette capsule.

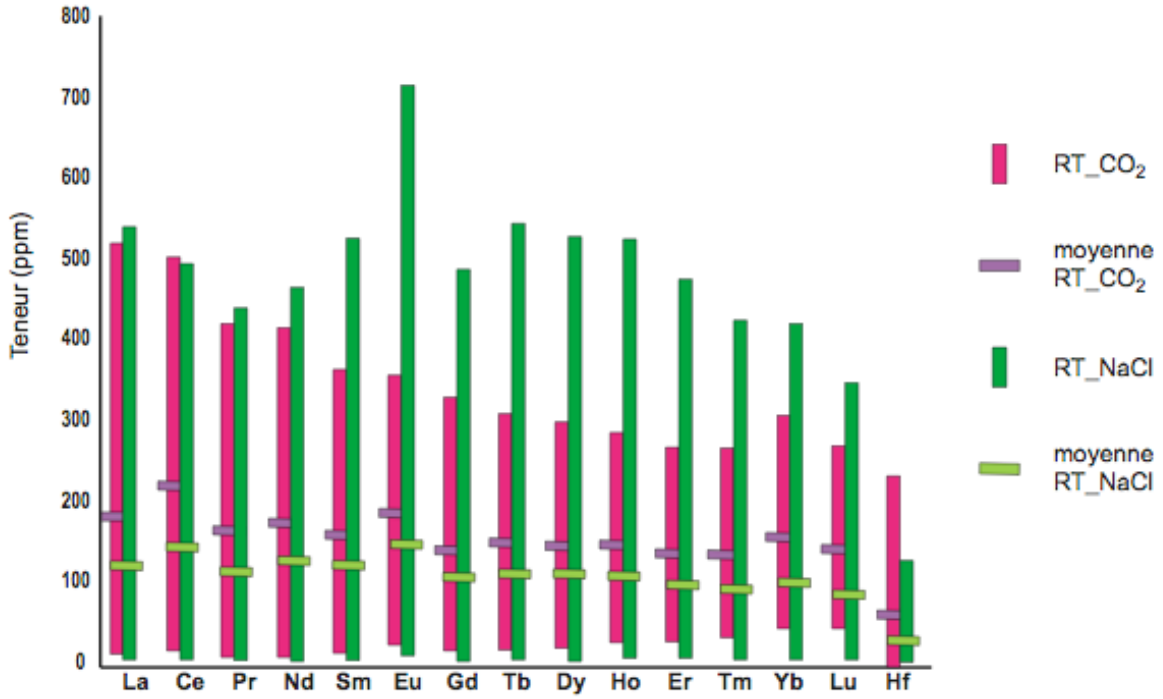


Fig. IV-14 : Comparaison des teneurs minimales, maximales et des moyennes dans les épidotes des capsules RT_CO_2 et RT_NaCl

Dans la capsule RT_CO_2, les omphacites ont des teneurs en REE variant entre quelques ppm pour les LREE et MREE et une dizaine de ppm pour les HREE et environ 200 ppm (Fig. IV-15). Les teneurs en Hf varient de 5 à 50 ppm. Les moyennes sont d'environ 60 ppm, sauf pour l'Hf (~ 25 ppm). Aucun fractionnement n'est visible pour les REE. Dans la capsule RT_NaCl, les omphacites présentent des teneurs comprises entre 1 et 120 ppm pour les LREE et 1 et 90 ppm pour les HREE et l'Hf. Les moyennes sont de l'ordre de 20 ppm et à nouveau plus faibles que les moyennes enregistrées dans la capsule RT_CO_2. Aucun fractionnement significatif entre LREE et HREE ne peut être mis en évidence dans cette capsule.

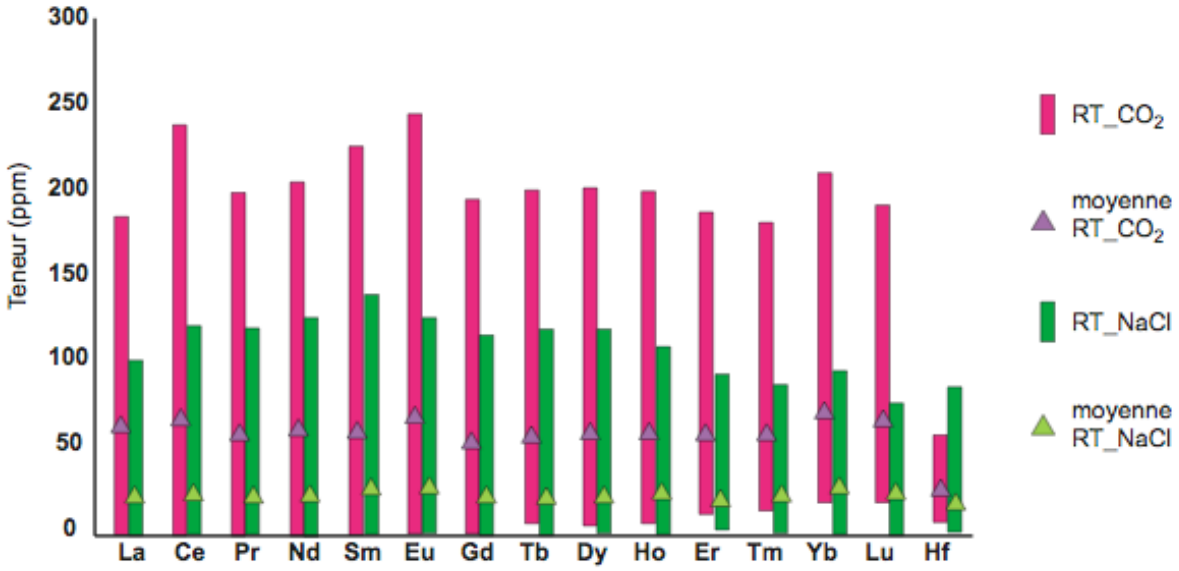


Fig. IV-15 : Comparaison des teneurs minimales, maximales et des moyennes dans les omphacites des capsules RT_CO_2 et RT_NaCl

Dans la capsule RT_CO_2, les amphiboles ont des teneurs en REE variant de quelques ppm à 150 - 200 ppm (Fig. IV-16). Les teneurs en Hf varient de 5 à 120 ppm. Les moyennes décroissent d'environ 120 ppm pour les LREE à ~90 ppm pour les HREE. Les amphiboles présentent donc un léger fractionnement en faveur des LREE dans la capsule RT_CO_2. La teneur moyenne en Hf est de 40 ppm. Dans la capsule RT_NaCl, les amphiboles présentent des teneurs comprises entre moins d'un ppm et 10 à 15 ppm. Les moyennes sont de l'ordre de quelques ppm, significativement plus faibles que les moyennes enregistrées dans la capsule RT_CO_2. Dans cette capsule, il y a également un léger fractionnement des REE par les amphiboles en faveur des HREE.

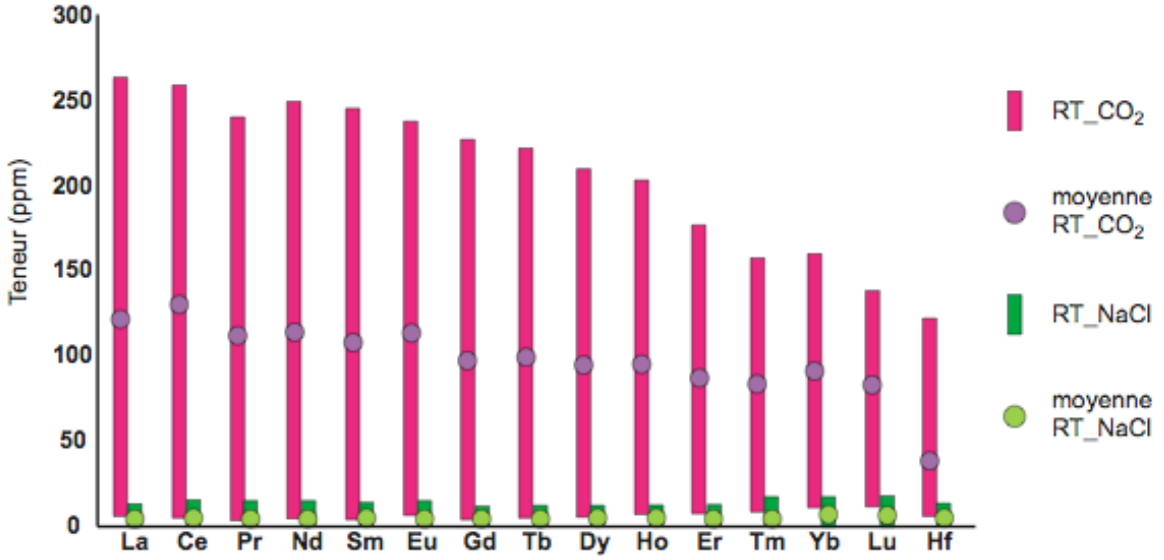


Fig. IV-16 : Comparaison des teneurs minimales, maximales et des moyennes dans les amphiboles des capsules RT_CO_2 et RT_NaCl

Ces résultats montrent la très grande disparité observée dans les teneurs en REE et Hf pour les minéraux cristallisés dans ces capsules expérimentales. De plus, si l'on considère les moyennes (Table IV-4), il apparaît que les minéraux ayant cristallisés dans la capsule RT_NaCl sont significativement plus pauvres que les minéraux de la capsule RT_CO_2. Il est aussi très intéressant de noter qu'il n'y a pas de fractionnement LREE – HREE très significatif – même dans le cas des amphiboles - quels que soient le type de fluide présent dans la capsule et l'espèce minérale considérée.

IV-2-e) Les éléments traces dans le fluide aqueux

Comme il a été dit précédemment, l'agrégat de diamants est supposé piéger les éléments contenus dans le fluide aqueux au moment de l'évaporation. Pour vérifier cette supposition, le fluide récupéré dans le bécher est analysé au SARM. Les teneurs en REE et en Hf sont toutes inférieures aux limites de détection. Les éléments contenus dans le fluide aqueux ont donc effectivement précipité sous forme de sels dans la capsule lors de la trempe thermique ou lors de l'évaporation.

Les agrégats de diamants sont analysés par LA-ICP-MS, avec un spot d'un diamètre d'environ 30 µm. Les agrégats de diamants sont composés de diamants (8 -15 µm), de pores remplis de sels représentant le fluide aqueux de haute pression, de pores vides (préalablement occupés par le fluide aqueux) et potentiellement de pores remplis de la mésostase. Cependant, le rapport Al_2O_3/SiO_2 des matériaux piégés dans les agrégats de diamants est significativement différent du rapport Al_2O_3/SiO_2 de la mésostase, ce qui laisse supposer que la phase de trempe observée dans le domaine à minéraux néoformés et le matériau piégé dans les agrégats de diamants sont deux entités distinctes.

Les teneurs en éléments traces mesurées dans les agrégats de diamants sont donc proportionnelles aux teneurs présentes dans le fluide de haute pression mais ce ne sont pas les teneurs réelles. Elles nous fournissent donc uniquement une indication sur le fractionnement des REE dans le fluide. Les résultats des mesures sont donnés Table IV-8. Pour connaître les teneurs réelles en REE et Hf dans le fluide aqueux de haute pression, il faudrait procéder par bilan de masse mais comme les éléments traces présents dans la mésostase silicatée n'ont pas été analysés et que la teneur vraie des éléments traces dans les agrégats de diamants n'est pas connue, il ne nous est pas possible de résoudre ce bilan de masse.

Dans la capsule RT_CO_2, les teneurs en REE sont comprises entre 0 ppm, c'est-à-dire inférieures à la limite de détection (soit ~ 0,5 ppm) et ~ 4 ppm pour les LREE et jusqu'à 18 ppm pour le Lu (Fig . IV-17). Les moyennes sont cependant très faibles, de l'ordre du ppm (Table IV-8) La teneur en Hf varie de 0 à 4 ppm. Dans la capsule RT_NaCl, les teneurs en REE sont également comprises entre 0 ou 1 ppm et une quinzaine pour La et Ce et les HREE et 0 à 4 ppm pour les autres LREE et les MREE (Fig. IV-17). Dans cette capsule, les moyennes sont plus élevées pour les HREE que pour les LREE (table IV-8). La teneur en Hf varie de 1 à 14 ppm.

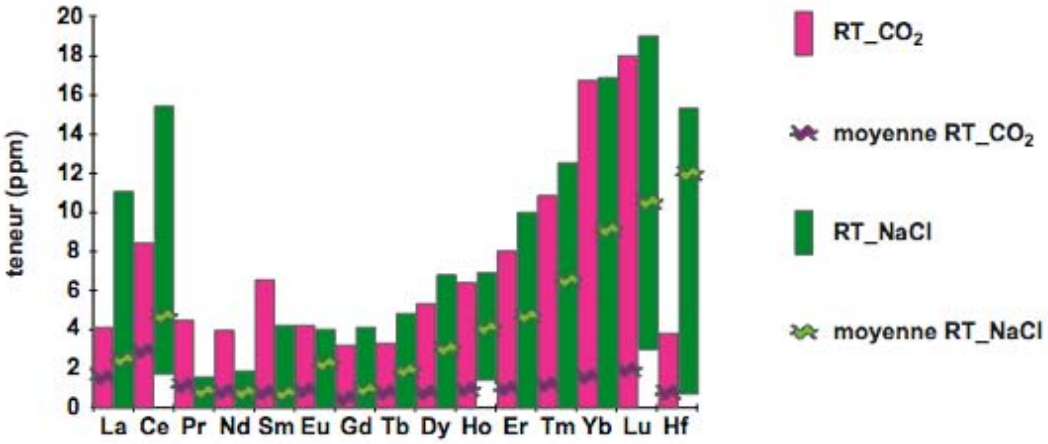


Fig. IV-17 : Comparaison des teneurs minimales, maximales et des moyennes dans les agrégats de diamants des capsules RT_CO_2 et RT_NaCl

	RT_CO_2	RT_NaCl
La	1,55	1,00
Ce	2,88	1,88
Pr	1,18	0,32
Nd	0,85	0,32
Sm	0,74	0,32
Eu	0,90	0,90
Gd	0,42	0,38
Tb	0,74	0,75
Dy	0,78	1,22
Ho	0,95	1,63
Er	0,94	1,87
Tm	1,18	2,62
Yb	1,53	3,65
Lu	1,95	4,20
Hf	0,79	4,78
La/Yb	1,00	0,27

Table IV-8 : Teneurs (ppm) en éléments traces mesurées dans les agrégats de diamants

Dans la capsule RT_CO_2, les LREE et les HREE présentent des teneurs dans les agrégats diamantés sensiblement similaires (La/Yb = 1), alors que les MREE montrent des teneurs légèrement plus faibles. Dans la capsule RT_NaCl, on observe une croissance continue de la teneur depuis le Pr jusqu'au Lu, démontrant un fractionnement important des REE par ce fluide. Bien que La et Ce aient des teneurs plus élevées que les autres LREE, le rapport La/Yb (0,27) est beaucoup plus faible que dans le cas d'un fluide à CO_2. L'Hf présente lui aussi un comportement très différent dans les deux capsules. Dans la capsule RT_CO_2, sa teneur est

significativement plus faible que celle des HREE tandis que dans la capsule RT_NaCl, c'est l'élément qui présente la teneur la plus élevée.

IV-2-f) Répartition des éléments traces entre les minéraux et les fluides

S'il est impossible de calculer la teneur vraie en éléments traces du fluide aqueux de haute pression, il est en revanche possible d'estimer la proportion de ces éléments dans l'ensemble liquide silicaté + fluide aqueux par différence entre la quantité d'éléments traces initialement ajoutée dans le système et la quantité retrouvée dans les minéraux après expérience (Fig. IV-18).

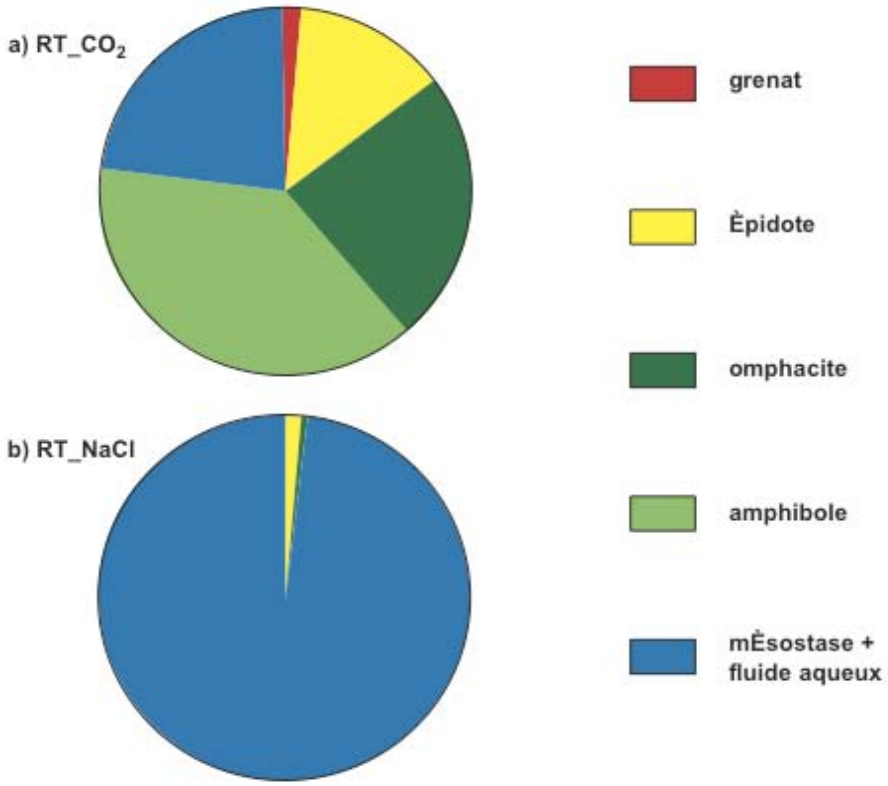


Fig. IV-18 : Répartition des éléments traces entre minéraux et fluides a) dans la capsule RT_CO_2 et b) dans la capsule RT_NaCl. Dans la capsule RT_NaCl, le grenat, l'omphacite et l'amphibole sont présents en quantités trop faibles pour être visibles sur le diagramme

RT_CO_2	grenat	épidote	omphacite	amphibole	total minéraux	phases fluides
La	1,33	13,36	23,87	38,49	77,05	22,95
Ce	1,47	16,05	25,54	40,98	84,04	15,96
Pr	1,18	12,08	22,12	35,23	70,60	29,40
Nd	1,14	12,82	22,99	35,94	72,89	27,11
Sm	1,15	11,72	22,89	33,91	69,67	30,33
Eu	1,35	13,58	25,71	35,72	76,36	23,64
Gd	1,03	10,49	20,57	30,69	62,79	37,21
Tb	1,11	11,02	21,71	31,40	65,24	34,76
Dy	1,18	10,78	21,94	29,86	63,76	36,24
Ho	1,21	10,85	22,62	30,08	64,77	35,23
Er	1,23	10,12	21,66	27,60	60,61	39,39
Tm	1,30	10,02	22,39	26,39	60,10	39,90
Yb	1,59	11,61	26,66	28,89	68,75	31,25
Lu	1,55	10,42	25,10	26,30	63,36	36,64
Hf	1,65	9,13	17,99	24,09	52,86	47,14
RT-NaCl						
La	0,04	1,24	0,54	0,04	1,86	98,14
Ce	0,04	1,49	0,55	0,04	2,13	97,87
Pr	0,03	1,17	0,53	0,03	1,77	98,23
Nd	0,03	1,30	0,55	0,03	1,91	98,09
Sm	0,03	1,23	0,62	0,03	1,91	98,09
Eu	0,06	1,52	0,66	0,06	2,30	97,70
Gd	0,03	1,10	0,51	0,03	1,67	98,33
Tb	0,03	1,15	0,55	0,04	1,77	98,23
Dy	0,04	1,13	0,56	0,04	1,77	98,23
Ho	0,04	1,11	0,56	0,05	1,76	98,24
Er	0,05	1,00	0,53	0,06	1,64	98,36
Tm	0,06	0,94	0,55	0,07	1,61	98,39
Yb	0,07	1,00	0,64	0,08	1,80	98,20
Lu	0,07	0,86	0,58	0,08	1,59	98,41
Hf	0,05	0,54	0,88	0,04	1,52	98,48

Table IV-9 : Répartition des éléments traces (en %) entre les minéraux et les phases fluides (liquide silicaté + fluide aqueux)

Dans la capsule RT-CO_2, ~ 60 à 80 % des éléments traces sont portés par les minéraux (Table IV-9), et par conséquent 20 à 40 % sont répartis entre les deux phases de trempe (mésostase matrice des minéraux silicatés + sels de trempe piégée dans les diamants). La proportion de HREE dans les fluides est légèrement plus élevée que la proportion de LREE (~ 40% contre 20 à 30 %). A l'inverse, dans la capsule RT-NaCl, seuls 1 à 2 % des éléments traces sont portés par les minéraux (Table IV-9), c'est à dire que la quasi-totalité des éléments traces est restée dans les fluides. Il est également envisageable qu'un ou des minéraux accessoires porteurs de REE et d'Hf aient cristallisé - malgré notre choix d'une roche pauvre en P et Zr, censé éviter la cristallisation de zircon et de phosphates de REE - et retiennent tous les éléments traces.

IV-2-g) Conclusions

Cette étude réalisée sur une roche totale naturelle montre des différences significatives pour les teneurs en éléments traces de minéraux néoformés, très inférieures dans la capsule RT_NaCl (Fig. IV-13 à IV-16, Table IV-8) par rapport à la capsule RT_CO_2. Cela signifie que les éléments traces sont mis en solution dans les phases fluides (fluide aqueux et peut être fluide silicaté).

Les HREE sont fractionnées dans le fluide aqueux à NaCl (enrichissement en HREE), mais pas dans le fluide à CO_2.

A l'intérieur d'une même capsule, les différents minéraux ne fractionnent pas les REE entre elles.

Ces expériences sur roche totale suggèrent des différences dans le comportement des éléments traces selon la nature du fluide mais la présence dans ces capsules d'un système triphasé – minéraux, fluide aqueux et liquide silicaté – ne nous permet pas d'aller plus avant dans les interprétations. En particulier, elles ne nous permettent pas de calculer les coefficients de partage fluide/minéral en présence d'un fluide aqueux à NaCl ou à CO_2. Il est également envisageable qu'un ou des minéraux porteurs de REE aient cristallisé dans la capsule RT_NaCl, ce qui expliquerait la faible proportion d'éléments traces portés par les minéraux éclogitiques. Dans le but d'infirmer ou de confirmer cette différence de comportement des éléments traces, il a été décidé de faire des expériences de même nature mais avec un produit de départ monominéral et synthétique (en l'occurrence du pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$) et à une pression plus élevée (3 GPa). Ce travail fait l'objet d'un article soumis à *American Mineralogist.*

IV-3) Expériences sur pyropes synthétiques – article soumis à American Mineralogist.

IV-3-a) Préface

L'étude menée avec une roche totale naturelle montre la complexité des systèmes fluide-roche en domaine métamorphique. Le grand nombre de phases minérales néoformées, la présence en grande quantité d'une phase de trempe amorphe – probable témoin d'un épisode de fusion partielle dans les capsules - et l'incertitude quant à la cristallisation ou non d'une ou plusieurs phase(s)

accessoire(s) riche(s) en éléments traces, comme le zircon, l'apatite, la monazite ou le xénotime, rendent difficilement exploitables ces expériences.

La seconde série d'expériences – réalisée à partir d'un gel qui a la composition stoechiométrique du grenat pyrope ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$) - avait deux objectifs : diminuer l'hétérogénéité des teneurs en éléments traces et obtenir un système simple. Afin d'atténuer la disparité observée pour les teneurs en éléments traces dans une même phase minérale, ces expériences ont été réalisées en deux temps : un premier passage du gel et du fluide riche en éléments traces à haute pression pendant 24h permet de cristalliser des pyropes pré-enrichis. Ces pyropes sont alors utilisés comme matériau de départ pour réaliser les expériences décrites au paragraphe 1 du présent chapitre. Le fait d'introduire dans ces capsules des pyropes issus d'un gel synthétique dépourvu d'éléments traces et un fluide riche en éléments traces permet d'éviter la formation de zircon et/ou de phosphates contenant des REE et surtout de disposer d'un système final simple, composé uniquement de deux constituants : des pyropes et une phase de trempe, contenue dans les diamants, qui représente le fluide à l'équilibre avec les pyropes à haute pression.

Contrôler ce qui est introduit dans la capsule et n'avoir que deux constituants après l'expérience devait nous permettre de calculer les coefficients de partage fluide/pyrope en présence d'un fluide à CO_2 et d'un fluide à NaCl. Pourtant, l'article présenté ci-après montre la cristallisation d'une phase accessoire inattendue : la törnebohmite, silicate d'aluminium et de LREE, décrite pour la première fois en 1921 (Geijer, 1921) dans le district minier de Bastnäs, en Suède. Ce minéral est présent avec les deux types de fluide, mais il est vu uniquement en inclusion dans les grenats, et assez rarement, dans la capsule à NaCl tandis qu'il est rencontré en plus grande quantité et indifféremment en inclusion dans les grenats ou comme minéral isolé dans la capsule à CO_2. La présence de cette phase – minéral rare - est probablement le témoin d'un problème de chemin réactionnel (Verlaguet et al., 2006; Verlaguet et Brunet, 2007). Si elle n'introduit pas de problème lors des calculs de bilan de masse dans le cas du fluide à NaCl, elle perturbe le bilan de masse obtenu avec le fluide à CO_2, nous empêchant de calculer la composition vraie du fluide à l'équilibre, et donc les coefficients de partage fluide/grenat. Ainsi, cette série d'expériences permet le calcul des coefficients de partage fluide/grenat dans le cas d'un fluide à NaCl – très semblables à ceux obtenus précédemment avec de l'eau pure ou avec un fluide aqueux à Cl^- (Stalder et al., 1998; Kessel et al., 2005)- mais

pas dans le fluide à CO_2, mettant en lumière l'impact majeur du CO_2 sur le comportement des éléments traces dans un fluide riche en CO_2. Ce résultat préliminaire nécessite d'être approfondi du fait de l'omniprésence du CO_2 dans les fluides en relation avec le métamorphisme (Kastner et al., 1991; Andersen et al., 1993; Molina et Poli, 2000; John et al., 2008).

IV-2-b) Manuscrit

Experimental pyrope-fluid partitioning of REE and Hf at 800°C and 3 GPa: the effect of dissolved CO_2

Céline Martin, Fabrice Brunet, Stéphanie Duchene, Béatrice Luais, Etienne Deloule

Introduction

Aqueous fluids play a key role in the mobility of trace elements in metamorphic environments related to subduction zones. An increasing number of studies demonstrate relationship between aqueous fluids circulation and selective mobility of REE and HFSE (Becker et al., 2000; Brunsmann et al., 2000; John et al., 2004; Zack et John, 2007; John et al., 2008; Van Der Straaten et al., 2008). During initial stage of burial (few kilometers and T< 200°C), devolatilization reactions produce low salinity, CO_2- and CH_4- aqueous fluids (Kastner et al., 1991) whereas at blueschist - eclogite transition (480 - 650 °C and 1.4 to 2.1 GPa) , the breakdown of hydrous phases - such as amphiboles, micas and epidotes - in both pelitic and mafic protoliths, releases aqueous fluid (Spandler et al., 2003; John et al., 2008) Detailed studies of fluid inclusions from metamorphic veins give significant informations on the volatile components of fluid, but only sparse information on the nature of the dissolved species (Scambelluri et Philippot, 2000). In the Western Gneiss Region of Norway, granulites from Bergen Arc evidence CO_2 fluid inclusions without detectable water whereas high pressure eclogitic rocks display CO_2-N_2 fluid inclusions or immiscible CO_2-N_2 inclusions as well as inclusions with aqueous brines (Andersen et al., 1993). The presence of CO_2 coming from carbonates of marine sediments in subduction zone is also documented. Molina et Poli, 2000) and John et al. (2008) conclude that ~ 3 wt % CO_2 is liberated into the fluid phase during eclogitization of the subducted

slab. In Monviso (Western Alps), the mobility of Zr and Hf is highlighted by recrystallized zircons in eclogitic veins (Rubatto et Hermann, 2002) whereas fluid inclusions displaying daughter crystals of halite, sylvite, rutile, titanite, baddeleyite, monazite, calcite and dolomite indicate that both Zr, Hf and Light Rare Earth Element (LREE) are mobilized by an aqueous brine (Philippot et Selverstone, 1991). At last, Tourpin et al., 1991) suggest that CO_2 is likely to mobilize LREE whereas Murphy and Hynes (1979) assume that such a fluid mobilize HFSE in greenschist facies. These studies evidence some REE and/or HFSE mobility induced by aqueous fluid but PT conditions and chemical composition of those fluid(s) remain largely unknown. In order to investigate partitioning of trace elements between aqueous fluids and peridotite and/or eclogitic minerals, some experimental studies have been performed. The experiments conducted with pure water on whole-rocks (Mysen, 1979; Brenan, 1993; Ayers et al., 1997; Stalder et al., 1998; Kessel et al., 2005) or monomineral phase (Stalder et al., 1998) indicate that LREE are more easily mobilized by and aqueous fluid than HREE. Stalder et al. (1998) also have studied the influence of Cl^- aqueous fluid and conclude that Cl has no influence on partitioning of trace elements. To our knowledge, experiments related to the partitioning of trace elements between high-pressure fluid and pyrope have not yet been done with aqueous fluid containing CO_2.

In the present work, an experimental study of trace elements partitioning between synthetic pyrope at 3 GPa and 800°C and CO_2-aqueous fluid or NaCl-aqueous fluid has been performed to better understand REE and HFSE budget in subduction zones.

Experimental techniques

Starting materials and experimental strategy

A solid starting material with a $3.MgO\text{-}2.Al_2O_3\text{-}3.SiO_2$ pyrope composition was obtained from a TEOS gel (tetraethylorthosilicate) using $Mg(NO_3)_2$ and $Al(NO_3)_3$ as magnesium and aluminum sources, respectively (see Brunet et Chazot, 2001 for more details). A 0.05 N HNO_3 aqueous solution doped with 500 ppm of each of the REE and *ca.* 250 ppm of Hf was prepared from a 10 ppm REE Accutrace standard solution concentrated 50 times and a 1000 ppm Hf Accutrace standard solution diluted 4 times. Hundred grams per liter of NaCl was added to part of this REE-doped

solution in order to test the effect of sodium chloride on mineral/fluid REE-partitioning. This saline solution will be referred to as *NaCl-solution* hereafter. The effect of CO_2 was investigated by adding 5 wt.% reagent grade MgCO3 (Aldrich) to the solid starting material of pyrope composition and by reacting this mixture to part of the remaining REE and Hf-doped aqueous solution. Due to the dissolution of some (or all) of the Mg carbonate at HP-HT, the corresponding solution will be called *CO_2-solution* in the following.

HREE are expected to preferentially partition into the garnet phase (Harrison and Wood, 1980), therefore, concomitantly to the garnet crystallization from the starting gel, the HP-HT solution will progressively get depleted with respect to HREE. Consequently, a bell-shaped zoning in HREE is expected in garnet (Hollister, 1966), especially given the high garnet/solution mass ratios used in this study. In order to limit intragranular heterogeneity, a two-step process of garnet synthesis and fluid/mineral equilibration has been performed from the starting gel material. Synthetic garnets were crystallized at 3 GPa and 800 °C for 24 hours in the presence of either of the two HREE and Hf doped solution (NaCl and CO_2 solutions) to achieve a first step of REE enrichment (Step 1). These experiments will be called S1-NaCl and S1-CO_2, with respect to solution. The run product is then crushed in an agate mortar (down to a grain size of about 1 µm) and run a second time (Step 2) with the same starting aqueous solution in the presence of a diamond aggregate which would trap the fluid (Stalder et al., 1998; Kessel et al., 2004). These experiments will be called S2-NaCl and S2-CO_2, with respect to solution.

Experimental conditions

Four HP and HT experiments were carried out at 800°C and 3 GPa in a piston-cylinder apparatus using NaCl-based low-friction cells (1/2”) at the laboratoire de Géologie, ENS Paris (Table 1). In Step 1 (experiments S1-CO_2 and S1-NaCl), some solution (30 to 50 µl, Table 1) and solid starting material (100 to 130 mg, Table 1) are loaded in an Au-capsule of 4.8 mm outer diameter (4.4 mm inner diameter) welded shut and run for 24 hours. After quench, the capsule is opened and both solution and garnet crystals are poured in a Teflon beaker. The capsule is rinsed by de-ionized water (18.2 Ω) which is collected in the same beaker. The solid fraction is recovered by centrifugation and X-rayed. The residual solution is analyzed for trace

and major elements (Table 2) by ICP-AES and ICP–MS respectively (SARM, CRPG-CNRS, Nancy).

Part of the solid run product obtained in the first step is crushed and used as the synthetic pyrope powder for Step 2 (experiments S2-CO_2 and S2-NaCl). Some solution (either CO_2 or NaCl, 7 and 11 µl, respectively) is first added in a a Au-capsule (2 mm outer diameter), followed by three alternating layers (Figure 1) of synthetic pyrope (plus $MgCO_3$ in S2-CO_2), a 1 mm-thick layer of diamonds (8 - 15 µm diameter) and another pyrope layer (plus $MgCO_3$ in S2-CO_2). The experimental charge is composed of 37 and 48 mg of pyrope, for S1-CO_2 and S1-NaCl respectively (Table 1). Each sample is run for 6 days at 800°C and 3 GPa. After quenching, capsules are weighted and pierced in a Teflon beaker which is then closed and put on a hotplate (90°C) for 2 hours. The fluid collected by evaporation is sampled for further chemical analyses (Table 2). After this drying process, the capsule is weighted again and mounted in epoxy. Only ethanol was used to clean mount and to polish the sample in order to avoid re-dissolution of material trapped within the porosity of the diamond aggregate.

Analytical techniques

X-ray powder diffraction was performed with a Rigaku UltraX18HF (Cu rotating anode) in a Bragg – Brentano geometry at ENS Paris. Major elements analyses of the solid fraction was performed with a Cameca-SX100 electron microprobe (Service commun de microscopies électroniques et microanalyses X, UHP, Nancy) with an acceleration voltage of 15 kV, a beam current of 10 nA and a counting time of 20 s except for Na (10 s) both in pyrope and diamond aggregates. La, Nd, Yb, Lu and Hf have also been analyzed using the electron microprobe (acceleration voltage of 25 kV, beam current of 100 nA and a counting time of 240 s for Yb, Lu and Hf and 120 s for La and Nd) with 1 σ precision < 0.03 % for Yb, Lu and Hf and < 0.01 % for La and Nd concentrations.

Detailed pictures of garnets and diamond aggregates were performed by FEG with an acceleration voltage of 20 kV and a beam current of 5 nA. Semi-quantitative analyses of accessory minerals are performed by EDS with both FEG and TEM.

The trace element content of both pyrope garnet (Step 1 and 2) and solid residue trapped in the diamond aggregate (Step 2) were analyzed by LA-ICP-MS Agilent

7500Ce (LMTG, Toulouse) with a laser beam of ~ 25 – 30 µm in diameter A detailed description of the operation conditions is given Table 3. In order to monitor LA-ICP-MS performances, standard NIST 610 was run systematically every 5 analysis. Aluminum content measured beforehand using the electron microprobe using defocused beam was used to normalize the trace element concentration in pyrope and in the diamond aggregate.

Results

Mineralogy

X-ray diffraction confirms that the run product obtained in both capsules (Step 1) is mainly composed of pyrope with minor amounts of quartz and Mg-staurolite (Figure 2). Inspection of the experimental charge using SEM indicates that garnet crystals from experiments S1-CO_2 and S1-NaCl are 50 to 100 µm large in diameter and that they show bright cores on BSE images (Figure 3a, 3b). The grain size obtained after Step 2 is slightly smaller (~ 70 µm) and no bright cores are seen in the garnet grains obtained in experiment S2-CO_2 (Figure 3c) whereas a few remain in experiment S2-NaCl (Figure 3d). Inspection of experimental charges using FEG indicates that in all capsules, nanocrystals of törnebohmite ($REE_2Al(OH)[SiO_4]_2$, Shen et Moore, 1982) were formed. Törnebohmite was identified by EDS analyses (Table 4). Moreover, perfect euhedral crystals (e. g. Figure 4e), with a morphology characteristics of a monoclinic system, present a long side/short side ratio of 1.41, in good agreement with the a/b ratio of törnebohmite (a/b=1.3). In S1-CO_2, törnebohmite was found both as inclusions in pyrope (Figure 4a) and as individual crystals (Figure 4b) whereas in S1-NaCl, it was only found as inclusions in pyrope (Figure 4c). These observations together with the perfect euhedral monoclinic shape of some of the crystals indicate that they represent HP phases and not quenching phases. The smallness of these inclusions do not allow to obtain accurate chemical compositions, but nevertheless, it appears that in the CO_2-fluid capsule, törnebohmite contains both La and Ce (Table 4), whereas in the NaCl-fluid, it never contains Ce (Table 4). Thorium can be present or not, as well as Nd. In S2-CO_2, törnebohmite was observed both as inclusion in pyrope and as individual crystals in diamonds agregate (Figure 4d). In S2-NaCl, this mineral is found rarely and only as inclusion in

pyrope (Figure 4e). FEG pictures of diamond aggregates also display small (100 – 200 nm) elongated phases containing SiO_2 and/or Al_2O_3 that are assumed to represent quenched material based on the shape and small size of the crystals. In S2-NaCl, some crystals of halite are seen in both diamond aggregate and dispatched in the solid load.

Electron microprobe analyses show that pyropes after Step 1 are zoned in both major and trace elements, with Lu, Yb and Al-rich cores and Mg-rich rims (Figure 5a, 5c). A shift can be observed between Al-rich zone and HREE peak. The bright spots observed on the BSE image coincide with the highest content in Lu and Yb (~15000 ppm). Crystal growth in presence of a REE-doped fluid has therefore induced a concentric REE segregation. Garnet cores are relatively enriched in Yb and Lu, an intermediate zone (between core and rim) is enriched in Nd whereas garnet rims are La-rich (Figure 5b, 5d). Compositional profiles show that the pyrope crystals are also zoned in Hf, but Hf zoning cannot easily be correlated with core or rim. At the opposite, profiles realized in S2-CO_2 and S2-NaCl pyropes do not display such trace element zoning (Table 5).

LA-ICPMS measurements

The diameter of the laser spot (~ 30 µm) and the mean pyrope size (50 – 70 µm across) do not allow to perform more than one analysis in each garnet and concentrations measured are therefore averaged along the depth profile. Pyrope grains recovered after Step 1 show a large heterogeneity in their trace element distribution. This results in a large scattering of the LA-ICPMS data. In both NaCl and CO_2–bearing experiments, LREE concentrations range from tens to hundreds ppm whereas HREE and Hf contents show variations of about three orders of magnitude (1 – 1000 ppm, Figure 6a). In S1-CO_2, average of concentrations range ~ 90 ppm for La to ~ 450 ppm for Eu but most of REE as well as Hf concentrations are ~ 200 ppm. In S1-NaCl, average of concentrations range ~ 80 ppm for La to ~ 300 ppm for Yb but most of REE as well as Hf concentrations also are ~ 200 ppm. The LA-ICPMS data collected on garnet grains from Step 2 are about twice less scattered, except for LREE, Lu and Hf for which scattering remains unchanged (Figure 6b). In S2-CO_2, average of concentrations range ~ 130 ppm for La to ~ 240 ppm for Eu but most of REE concentrations are between 160 and 180 ppm. Hf concentration is slithly lower

(~ 140 ppm). In S2-NaCl, average of concentrations range ~ 100 ppm for La to ~ 330 ppm for Yb but most of REE concentrations are between 250 and 280 ppm. Hf concentration also is slighlty lower (140 ppm) (Table 5). In the solid residue trapped in the diamond aggregate (table 5), REE are found to be highly fractionated and their absolute concentration shows significant differences according to the composition of the fluid (thousands of ppm LREE and ~ 100 ppm of HREE for S2-CO_2 and tens to hundreds of ppm LREE and ~ 1 ppm of HREE for S2-NaCl). The solid is much more enriched in LREE compared to HREE in the solid trapped in the diamond aggregate in S2-CO_2 (La/Yb=16.5), than in S2-NaCl (La/Yb=26.5). It should be noted that the Eu concentration in the solid quenched in S2-NaCl is relatively high compared to the other REEs (300 ppm whereas all others present concentrations lower than 55 ppm). Furthermore, the mean Hf concentration of ~ 10 ppm appears to be insensitive to the fluid composition (CO_2 or NaCl).

Concentrations in trace elements in the residual fluid collected by evaporation after Step 2 (Table 2) are negligible (4 orders of magnitude lower than those of pyrope and diamond aggregates (Table 5). We can therefore assume that all the trace elements put in the capsule before experiments (Step 1 and Step 2) are remain in the capsule (either in pyrope and diamond trap) at the end of the experiment.

Calculation of fluid composition

The diamond aggregate consists in micro-diamond grains forming a connected porous network which is partly filled with solid material once the volatile component has evaporated. This material is expected to be made of quench products. These quench phases may have precipitated (1) in the course of the quench stage when P and T were decreased down to ambient or (2) while the capsule was pierced and the solution evaporated. The solid material trapped within the diamond aggregate can also result from mass transport from the pyrope zone towards the diamond aggregate, due to equilibration with the starting solution (Verlaguet et al., 2006) or due to mass transport along a thermal gradient (Goffe et al., 1987). Laser spots are bigger (~ 30 µm) than diamond crystals diameter (8-15 µm) and analyses performed in diamonds aggregates (hereafter refered to as *diam*) is assumed to represent a mixing betwee the interstitial solid resulting from quenching, diamond crystals and

possibly törnebohmite. Indeed, in S2-CO_2, the interstitial solid also contains some törnebohmite formed at high pressure. In S2-NaCl, since no törnebohmite has been observed in the diamond aggregate, we will assume that all the solid products recovered in the diamond aggregate after evaporation represents matter which was initially dissolved in the high-pressure and high-temperature fluid. Once this assumption is made, the concentration in the fluid at high pressure can be calculated from the concentration measured in diamond aggregate using Na as a conservative element.

Sodium can be used to derive concentration in the fluid from the analyses made in the diamond aggregate assuming that (1) all the Na incorporated as NaCl in the system resided in the fluid phase at HP-HT (i.e., no Na in garnet) and that no Na is lost in the course of the late evaporation process.

Mass balance for any chemical species *j* requires that

$m_j^{flHP} = m_j^{diam}$ Equation (1)

where m_j^i is the mass of element *j* in phase *i (*either fluid *flHP* or diamond aggregate *diam)*.

Equation (1) can be rewritten as

$C_j^{flHP} M_{flHP} = C_j^{diam} M_{diam}$ Equation (2a)

or $\frac{C_j^{fHPl}}{C_j^{diam}} = \frac{M_{diam}}{M_{flHP}}$ Equation (2b)

where C_j^i is the concentration of element *j* in phase *i* and M_i is the mass of phase *i*.

In particular, this equation writes for Na as

$\frac{C_{Na}^{flHP}}{C_{Na}^{diam}} = \frac{M_{diam}}{M_{flHP}}$ Equation (3)

From equations 2b and 3, we get

$\frac{C_j^{flHP}}{C_j^{diam}} = \frac{C_{Na}^{flHP}}{C_{Na}^{diam}}$ Equation (4)

Assuming sodium concentration in the fluid is the same at high pressure than in the initial solution (*i.e.* Na is entirely retained into the fluid phase and the fluid mass remains unchanged), we finally get for any chemical species *j*

$$C_j^{flHP} = C_j^{diam} \frac{C_{Na}^0}{C_{Na}^{diam}} \quad \text{Equation (5)}$$

where C_{Na}^0 is the concentration of Na in the initial solution.

We define here a factor *K* as

$$K = \frac{C_{Na}^0}{C_{Na}^{diam}} = \frac{M_{diam}}{M_{fHPl}} \quad \text{Equation (6)}$$

It is of note that the *K* factor is related to the porosity in the diamond aggregate Φ. Indeed, porosity is defined as

$$\Phi = \frac{V_{pore}}{V_{pore} + V_{diam}} \quad \text{Equation (7)}$$

Since $V_{pore} = V_{flHP} = \frac{M_{flHP}}{\rho_{flHP}}$ Equation (8a) and $V_{diam} = \frac{M_{diam}}{\rho_{flHP}}$ Equation (8b)

we get by combining (7), (8a) and (8b) and introducing *K* as defined in equation (6)

$$K = \frac{M_{diam}}{M_{flHP}} = \frac{(1-\Phi)}{\Phi} \times \frac{\rho_{diam}}{\rho_{flHP}} \quad \text{Equation (9)}$$

Thus, at constant porosity, the *K* factor is expected to be constant.

Consequently, since the diamond mass and diamond crystal size are similar in S2-NaCl (11 mg) and S2-CO_2 (11.7 mg), we can assume that the *K* factors are similar in both experiments, and even in the absence of Na as a conservative chemical species in S2-CO_2, we can calculate therefrom the concentration in the HP-fluid. Note that this assumption is supported by the similarity in the concentrations measured for major elements in the diamond aggregates of both experiments. Using Na_2O = 1.61% in diamonds and an initial NaCl-content of 140 $g.l^{-1}$ in the starting solution, a value of 4.01 is estimated for *K*. Concentrations in REE and Hf in the HP-fluids are thus calculated as shown in Table 5. Note that because of the presence of törnebohmite in the diamond aggregate, the concentrations of LREE to MREE in S2-CO_2 are not calculated.

Mass balance

Mass balance calculations are given in table 6, according to the equation:

$m_j^0 = m_j^{PyrS2} + m_j^{flHP}$, where m_j^0 is total mass of element, *PyrS2* is garnet from Step 2 and *flHP* is the HP fluid in Step 2.

If concentrations in garnets and fluids are properly retrieved, then the total mass must equal the initial mass m_j^0

Due to the two-steps experiment strategy,

$m_j^0 = m_j^{fluidS2} + \frac{m_j^{fluidS1}}{m_{Pyr}^{S1}} \times m_{Pyr}^{S2}$, where *fluidS2* is the initial fluid of Step 2 and *fluidS1* is the initial fluid of Step 1.

In both experiments, it is shown that most of the trace elements are retrieved in garnet (from ca 70 to 100% of the initial mass, Table 6). The mass calculated from garnet concentrations sometimes exceeds 100%, which is probably due to the large uncertainty associated to the concentrations.

In the case of experiment S2-NaCl, the mass of trace elements contained in the fluid is low and represents less than 1 to 19 % of the initial mass. As expected; the total mass calculated from the concentrations measured in garnet and in the diamond aggregate approximately equals the initial mass (± 15 %), except for La (only 60 % retrieved) and Eu (220 % retrieved).

In S2-CO_2, because of the presence of törneboehmite in the solid quenching product in the diamond agregate, it was not possible to calculate the concentration in the fluid for the LREE which are present in the törnebohmite. The results of mass balance calculation for Hf and HREE are also satisfactory (± 12% for HREE and + 36 % for Hf) (Table 6).

Partition coefficients

Partition coefficient D_j of trace element *j* between aqueous fluid with NaCl and pure pyrope is defined by the ratio $\frac{C_j^{flHP}}{C_j^{Pyr}}$ where C_j^{flHP} represents the concentration of the element *j* in the high pressure fluid *flHP* as calculated before and C_j^{Pyr} represents the concentration of element *j* in pyrope *Pyr* from Step 2 (Table 7).

Modeling the relationships between HP-fluid and pyrope concentration and the partition coefficient (Figure 7) shows that:

i) When the partition coefficient is lower than 1, trace elements concentration in pyrope is almost constant and reaches un upper limit at hundreds ppm. Most of the

trace element under consideration is then contained in garnet. The calculation of the partition coefficient is rather insensitive to the concentration in garnet, and conversely very sensitive to the concentration in fluid

ii) When the partition coefficient is higher than 1, trace elements concentration in fluide is almost constant and reaches an upper limit at 500 ppm for REE and 250 ppm for Hf. Most of the trace element under consideration is then contained in the fluid. The calculation of the partition coefficient is rather insensitive to the concentration in fluid, and conversely very sensitive to the concentration in garnet.

The presence of törnebohmite in S2-CO_2 hampers the calculation of the concentration in the HP fluids at least for the LREE. Therefore, the fluid-garnet partition coefficient are calculated with confidence for experiment S2-NaCl only. For experiment S2-CO_2, the partition coefficient have been calculated for HREE only and must be taken with caution.

In experiment S2-NaCl, D_{La} is higher than 1 (D_{La} = 2.10) which indicates that La is more compatible in NaCl fluid than in pyrope. For the other LREE, D is ~0.7 (D_{Ce} = 0.65, D_{Pr} = 0.74, D_{Nd} = 0.71 and D_{Sm} = 0.61). D_{Eu} is also higher than 1 (D_{Eu} = 2.89) which indicates that Eu is more compatible in NaCl fluid than in pyrope. D_{MREE} (Gd and Tb) are 0.39 and 0.22 respectively. D_{HREE} (Dy to Lu) ranges from 0.09 to 0,02 with a regular decrease from Dy to Lu. D_{Hf} is 0.33. Under those conditions, it must be underlined that the precision on the partition coefficient is limited by the precision in the estimate of fluid concentration.

Assuming that törnebohmite does not bear HREE and Hf (Table 4), partition coefficients between CO_2-fluid and pyrope may be calculated for Er, Tm, Yb, Lu and Hf (Table 7). Partition coefficients are higher than 1 for Er, Tm and Yb (D_{Er} = 2.25, D_{Tm} = 1.66 and D_{Yb} = 1.40), indicating that these elements are incompatible pyrope in the presence of a CO_2-fluid and are slightly lower than 1 for Lu (D_{Lu} = 0.90). D_{Hf} is 0.34.

Discussion

Garnet growth zoning

Profiles obtained across synthetic pyropes from Step 1 display major zoning in REE (Figure 5) with HREE-rich core (thousands of ppm), an intermediate zone enriched in Nd (hundreds of ppm) and sometimes a rim enriched in La (~ 60 ppm).

Such zoning can be interpreted considering decreasing compatibility of these elements in garnets. Yb and Lu peaks have already been described in natural samples (Hickmott et Shimizu, 1990; Schwandt et al., 1996; Stowell et al., 1996; Yang et Rivers, 2002; Skora et al., 2006). Intermediate zone enriched in Sm is only reported in garnet from a Zermatt-Saas Fee eclogite (Skora et al., 2006). Several features are invoked to explain such zoning: brutal variation in *P* and/or *T* conditions (Hickmott et Shimizu, 1990; Schwandt et al., 1996), breakdown or growth of REE-rich minerals in close vicinity of garnet (Hickmott et Shimizu, 1990; Lanzirotti, 1995; Schwandt et al., 1996; Stowell et al., 1996; Yang et Rivers, 2002), brutal variation of growth rate (Hickmott et Shimizu, 1990; Lanzirotti, 1995; Yang et Rivers, 2002), intercrystaline diffusion (Skora et al., 2006), kinetics of interface reactions (Hickmott et Shimizu, 1990; Schwandt et al., 1996; Chernoff et Carlson, 1999; Skora et al., 2006). In our experiments, *P* and *T* are constant , no accessory phase enriched in HREE was observed and the starting material is a gel so that we assume that crystal growth is almost instantaneous. These observations rule out the previous hypotheses.

Moreover, in natural garnets, trace elements zoning may be correlated with major cation zoning such as Mn (Yang and Rivers,2002) and Ca (Stowell et al. (1996)), which has been interpreted as resulting from the breakdown of piemontite or epidote. In our experiments, Lu and Yb peaks can be correlated with an increase in Al content, particularly with NaCl fluid, whereas Mg content is almost constant along the profile. This might be interpreted as a YAG-type substitution, of the type Al^{3+} + $HREE^{3+}$ = Si^{4+} + Mg^{2+}. Anyway, cores enriched in Lu, Yb (and probably Tm and Er, according to Skora et al. (2006)) and not enriched in other REE (~ 100 ppm or less) likely prove that all the crystal sites are saturated by HREE elements. The characteristics of REE zoning can be explained by a progressive depletion of the fluid phase as pyrope crystal growths, as explained below. This process differs from the typical Rayleigh fractionation model classically invoked to explain Mn zoning in garnet (Hollister, 1966; Albarede, 1972) in that garnet does not growth from the fluid itself, but from a neighbouring phase (the gel).

At any step of garnet growth, a mass dM_j^{flHP} of *j* is taken from the fluid and incorporated as dM_j^{Pyr} into a new shell of garnet of mass dM_{Pyr}

$dM_j^{flHP} = -dM_j^{Pyr}$ Equation (10)

Since the fluid mass remains constant, Equation (10) writes as

$M_{flHP} dC_j^{flHP} = -C_j^{grt} dM_{grt}$ where C_j^{grt} is the concentration in the growing garnet shell

Introducing the partition coefficient as defined $D_j = \frac{C_j^{flHP}}{C_j^{Pyr}}$ we get

$M_{flHP} dC_j^{fl} = -\frac{C_j^{flHP}}{D_j} dM_{Pyr}$ Equation (11)

which integrates as

$$\ln \frac{C_j^{fl}}{C_j^{fl0}} = -\frac{1}{D_j} \frac{M_{Pyr}}{M_{flHP}} = -\frac{1}{D_j} \frac{m_{Pyr}}{M_{flHP} / M_{Pyr}^f} \text{ (Equation 12)}$$

where M_{Pyr}^f is the final garnet mass and $m_{Pyr} = M_{Pyr} / M_{Pyr}^f$ and increases from 0 to 1.

Equation (12) can also be expressed as a function of the non dimensional garnet radius θ as

$$\ln \frac{C_j^{flHP}}{C_j^0} = -\frac{1}{D_j} \times \frac{M_{Pyr}^f}{M_{Pyr}^f} \times \theta^3 \text{ (Equation 13)}$$

where *r* is the garnet radius, r^f is the final garnet radius and $\theta = \frac{r}{r^f}$.

As an example, the evolution of the concentration of Yb in the Na-Cl fluid and the growing pyrope as a function of m_{Pyr} are modelled from equation 12 using a partition coefficient of $D_{Yb} = 0.03$ as calculated above. When garnet core crystallizes, the HREE content decreases in the fluid from 16000 ppm to 0. We can define the end of the enriched garnet cores at $m_{Pyr} = 0.03$ (i.e. $\theta = 0.3$, which corresponds to the bottom of the Yb peak both in the profiles measured in experiment S1-NaCl (Figure 3a, b) and in the model (Figure 8).

It is assumed that the incorporation of HREE saturates cristallographic sites, so that in the core MREE to LREE are absent, and their concentrations remains constant

(500 ppm) in the fluid. MREE to LREE are incorporated using the same fractionation model after core formation. As an example, we modelled Nd concentration decrease in the fluid (from 500 to 10 ppm) and in the garnet (from 700 to 15 ppm) as a function of garnet growth using $D_{Nd} = 0.71$ (Table 7). The model matches the observations reasonably well, as shown in figure 8. Although La is incompatible ($D_{La} = 2.1$) in the pyrope - NaCl fluid system, it is incorporated into garnet according to the model in just after core cristallization and its concentration decreases from *ca* 200 to 65 ppm. However, this model conflicts with the observation that La is incorporated at the end of garnet cristallization.

Alternatively, these successive peaks may be explained, as suggested by Skora et al. (2006) by a diffusion-limited crystal growth. Diffusion rates of HREE in the gel are likely higher than those of LREE because of slower ionic radii. For HREE such as Lu, the incorporation in the garnet may not be diffusion limited, so that a Rayleigh-type depletion model may apply. By contrast, for LREE (Nd, La), slow diffusion in the gel may limit incorporation into the growing garnet, so that it would be all the more delayed as the atomic number of the REE is low. This process would create hill-shaped concentration profiles in garnet such as those observed in eclogitic garnets by Skora et al. (2006).

HP-fluid trace element concentrations

Assuming that HREE and Hf are not borne by LREE-rich phase in CO_2-fluid capsule and therefore that concentrations of HREE and Hf measured by LA-ICP-MS in diamond aggregate are those of equilibrium fluid (# 4.01), it might appear that concentrations in HREE (Ho to Lu) are significantly higher and concentration in Hf are similar in equilibrium fluid in CO_2 that in NaCl fluid (Table 5).

Partition coefficient

Partition coefficients obtained between pure pyrope and NaCl fluid in this study are compared with previously published data obtained with similar method, using diamond aggregates and piston-cylinder apparatus.

The data obtained on pure pyrope with pure water by Stalder et al., 1998) are very similar to ours (Fig. 9). Using other garnet types, $D^{fluid/grt}$ obtained for LREE ranges from 0.73 to ~ 3, in good agreement with our data. The incompatibility of La in garnet

is therefore confirmed. The data obtained by Stalder et al. (1998) are in agreement with ours whatever pressure, temperature and type of fluid (NaCl or not). The data obtained by Kessel et al. (2005) on HREE are one order of magnitude lower than our data. This may be due to the difference of garnet composition ($Alm_{33}Py_{33}Gr_{33}$). D_{Hf} is similar to that obtained by Stalder et al. (1998) with pure pyrope and in good agreement with values obtained with $Py_{90}Gr_{10}$. Data obtained with $Alm_{33}Py_{33}Gr_{33}$ are also one order of magnitude lower.

D_{Eu} is significantly higher than that of Sm and Gd and such an anomaly does not appear with pure water (Kessel et al., 2005). It is therefore assumed that Eu is preferentially retained in aqueous fluid due to the presence of Cl^-, which can form strong aqueous complexes with Eu^{2+} (Allen et Seyfried, 2005).

Partition coefficients of HREE between CO_2-fluid and pyrope are significanltly different of both those obtained with NaCl-fluid and in the previous studies. Indeed, for Er, Tm and Yb, they are higher than 1, indicating that in presence of CO_2, these HREE are not compatible in pyrope. D_{Lu} is nearly two orders of magnitude higher with the CO_2 fluid (0.90) than with the NaCl fluid (0.02). Interestingly, D_{Hf} is similar in both CO_2 and NaCl fluid, indicating that neither CO_2 nor NaCl has some influence on Hf partitioning. Hf therefore remains compatible in garnet. CO_2 fluids therefore induces a strong partitioning between REE and Hf.

Conclusions

This study highlights that:

- a two-steps experiments strategy allows to reduce significantly the heterogeneity of trace elements contents in synthetic pyropes.
- The $D^{fl/Pyr}$ partition coefficient at 800°C, 3 GPa are lower than 1 for a NaCl fluid, except for La and Eu. As expected, the partition coefficient broadly decreases from LREE toward HREE.
- the presence of NaCl in aqueous fluid does not influence partition coefficient, related to pure water, except for Eu, that is highly retained in fluid by formation of strong aqueous complex with Cl^-.
- The $D^{fl/Pyr}$ partition coefficient at 800°C, 3 GPa are higher than 1 for a C02 fluid, except for La and Eu. As expected, again, the partition coefficient decreases toward higher REE mass. This case is most favorable for i) mobilization of REE by a fluid

during metamorphism and 2) a decoupling between REE and Hf behaviour

- the presence of low amount of CO_2 in aqueous fluid may have significant influence on reaction path .

- $D_{Hf}^{fluid/pyrope}$ may be similar with both CO_2 and NaCl fluid.

Acknowledgements: The authors acknowledge Nathaniel Findling for DRX analyses, Rémi Freydier and Frédéric Candaudap for LA-ICP-MS analyses, Delphine Yeghicheyan and Luc Marin for their help in chemical analysis. Céline Martin is grateful to François Faure, Laurent Tissandier and Romain Mathieu for their help in the experimental lab of CRPG (Nancy) and to the whole staff of Ecole Normale Supérieure (Paris) for their welcome during 5 weeks. This work benefited from INSU-CNRS funding (3F program).

References:

Albarede F. (1972) Kinetic Disequilibrium in Trace-Element Partitioning between Phenocrysts and Host Lava. Geochim Cosmochim Acta 36(2): 141-&.

Allen DE and Seyfried J, W.E. (2005) REE controls in ultramafic hosted MOR hydrothermal systems: An experimental study at elevated temperature and pressure. Geochim Cosmochim Acta 69(3): 675-683.

Andersen T, Austrheim H, Burke EAJ, and Elvevold S. (1993) N2 and CO2 in deep crustal fluids: evidence from the Caledonides of Norway. Chem Geol 108(1-4): 113-132.

Ayers JC, Dittmer SK, and Layne GD. (1997) Partitioning of elements between peridotite and H2O at 2.0-3.0 GPa and 900-1100∞C, and application to models of subduction zone processes. Earth Planet Sci Lett 150(3-4): 381-398.

Becker H, Jochum KP, and Carlson RW. (2000) Trace element fractionation during dehydration of eclogites from high-pressure terranes and the implications for element fluxes in subduction zones. Chem Geol 163: 65-69.

Brenan JM. (1993) Partitioning of fluorine and chlorine between apatite and aqueous fluids at high pressure and temperature : implications for F and Cl content of high P-T fluids. Earth Planet Sci Lett 117: 251-263.

Brunet F and Chazot G. (2001) Partitioning of phosphorus between olivine, clinopyroxene and silicate glass in a spinel lherzolite xenolith from Yemen. Chem Geol 176(1-4): 51-72.

Brunsmann A, Franz G, Erzinger J, and Landwehr D. (2000) Zoisite- and clinozoisite-segregations in metabasites (Tauern Window, Austria) as evidence for high-pressure fluid-rock interaction. J Metamorph Geol 18(1): 1-21.

Chernoff CB and Carlson WD. (1999) Trace element zoning as a record of chemical disequilibrium during garnet growth. Geology 27(6): 555-558.

Goffe B, Murphy WM, and Lagache M. (1987) Experimental Transport of Si, Al and Mg in Hydrothermal Solutions - an Application to Vein Mineralization During High-Pressure, Low-Temperature Metamorphism in the French Alps. Contrib Mineral Petrol 97(4): 438-450.

Harrison, W.J. and Wood, B.J., 1980. An experimental investigation of the partitioning of REE between garnet and liquid with reference to the role of defect equilibria. Contrib. Mineral. Petrol, 72: 145-155.

Hickmott DD and Shimizu N. (1990) Trace element zoning in garnet from the Kwoiek Area, British Columbia: disequilibrium partitioning during garnet growth? Contrib Mineral Petrol 104(6): 619-630.

Hollister LS. (1966) Garnet Zoning: An Interprétation Based on the Rayleigh Fractionation Model. Science 164: 1647-1651.

John T, Scherer EE, Haase K, and Schenk V. (2004) Trace element fractionation during fluid-induced eclogitization in a subducting slab: trace element and Lu-Hf-Sm-Nd isotope systematics. Earth Planet Sci Lett 227(3-4): 441-456.

John T, Klemd R, Gao J, and Garbe-Schonberg CD. (2008) Trace-element mobilization in slabs due to non steady-state fluid-rock interaction: Constraints from an eclogite-facies transport vein in blueschist (Tianshan, China). Lithos 103(1-2): 1-24.

Kastner M, Elderfield H, and Martin JB. (1991) Fluids in Convergent Margins: What do We Know about their Composition, Origin, Role in Diagenesis and Importance for Oceanic Chemical Fluxes? Philosophical Transactions of the Royal Society: Physical and Engineering Sciences (1990-1995) 335(1638): 243-259.

Kessel R, Ulmer P, Pettke T, Schmidt MW, and Thomson AB. (2004) A novel approach to determine high-pressure high-temperature fluid and melt

compositions using diamond-trap experiments. Am Mineral 89: 1078-1086.

Kessel R, Schmidt MW, Ulmer P, and Pettke T. (2005) Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120 - 180 km depth. Nature 437: 724-727.

Lanzirotti A. (1995) Yttrium Zoning in Metamorphic Garnets. Geochim Cosmochim Acta 59(19): 4105-4110.

Molina JF and Poli S. (2000) Carbonate stability and fluid composition in subducted oceanic crust: an experimental study on H2O-CO2-bearing basalts. Earth Planet Sci Lett 176(3-4): 295-310.

Mysen BO. (1979) Trace-element partitioning between garnet peridotite minerals and water-rich vapor: experimental data from 5 to 30 kbar. Am Mineral 64: 274-287.

Philippot P and Selverstone J. (1991) Trace-element-rich brines in eclogitic veins : implications for fluid composition and transport during subduction. Contributions to Mineralogy and Petrology 106: 417-430.

Rubatto D and Hermann J. (2002) Zircon formation during fluid circulation in eclogites (Monviso, Western Alps) : Implications for Zr and Hf budget in subduction zones. Geochim Cosmochim Acta 67: 2173-2187.

Scambelluri M and Philippot P. (2000) Deep fluids in subduction zones. Lithos 55: 213-227.

Schwandt CS, Papike JJ, and Shearer CK. (1996) Trace element zoning in pelitic garnet of the Black Hills, South Dakota. Am Mineral 81: 1195-1207.

Shen JC and Moore PB. (1982) Tornebohmite, Re2al(Oh) Sio4 2 - Crystal-Structure and Genealogy of Re(Iii)Si(Iv) Reversible Ca(Ii)P(V) Isomorphisms. Am Mineral 67(9-10): 1021-1028.

Skora S, Baumgartner L, Mahlen N, Johnson C, Pilet Sb, and Hellebrand E. (2006) Diffusion-limited REE uptake by eclogite garnets and its consequences for Lu,ÄìHf and Sm,ÄìNd geochronology. Contrib Mineral Petrol 152(6): 703-720.

Spandler C, Hermann J, Arculus R, and Mavrogenes J. (2003) Redistribution of trace elements during prograde metamorphism from lawsonite blueschist to eclogite facies; implications for deep subduction-zone processes. Contrib Mineral Petrol 146: 205-222.

Stalder R, Foley SF, Brey GP, and Horn I. (1998) Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900-1200°C and 3.0-5.7 GPa: new experimental data for

garnet, clinopyroxene, and rutile, and implications for mantle metasomatism. Geochim Cosmochim Acta 62(10): 1781-1801.

Stowell HH, Menard T, and Ridgway CK. (1996) Ca-metasomatism and chemical zonation of garnet in contact-metamorphic aureoles, Juneau gold belt, southeastern Alaska. The Canadian Mineralogist 34: 1195-1209.

Tourpin S, Gruau G, Blais S, and Fourcade S. (1991) Resetting of REE, and Nd and Sr isotopes during carbonitization of a komatiite flow from Finland. Chem Geol 90(1-2): 15-29.

van der Straaten F, Schenk V, John T, and Gao J. (2008) Blueschist-facies rehydration of eclogites (Tian Shan, NW-China): Implications for fluid-rock interaction in the subduction channel. Chem Geol 255(1-2): 195-219.

Verlaguet A, Brunet F, Goffe B, and Murphy WM. (2006) Experimental study and modeling of fluid reaction paths in the quartz-kyanite +/- muscovite-water system at 0.7 GPa in the 350-550 degrees C range: Implications for Al selective transfer during metamorphism. Geochim Cosmochim Acta 70(7): 1772-1788.

Yang P and Rivers T. (2002) The origin of Mn and Y annuli in garnet and the thermal dependance of P in garnet and T in apatite in calc-pelite and pelite, Gagnon terrane, western Labrador. Geological Materials Research 4(1): 1-35.

Zack T and John T. (2007) An evaluation of reactive fluid flow and trace element mobility in subducting slabs. Chem Geol 239(3-4): 199-216.

Figure captions

Fig. 1: SEM picture of the whole capsule showing the sandwich pyrope – diamond aggregate – whole rock and an example of laser ablation spots

Fig. 2: Pyrope's spectra obtained by X-ray diffraction on solid material of S1-CO_2 and S1-NaCl

Fig. 3: BSE pictures of experimental loads. a) pyrope from S1-CO_2, showing light cores (arrows), b) pyropes from S1-NaCl, showing light cores (arrows), c) pyropes from S2-CO_2 showing no light core, d) pyropes from S2-NaCl rarely showing light cores (arrows).

Fig. 4: Microphotograph of törnebohmite (tor) a) including in pyrope (pyr) from S1-CO_2 (BSE picture), b) as single crystal in S1-CO_2 (BSE picture), c) including in pyrope from S1-NaCl (BSE picture), d) including in diamond aggregate of S2-CO_2 (SE picture), e) including in pyrope from S2-NaCl.

Fig. 5: Major elements and La, Nd, Yb, Lu, Hf rim to rim profiles. a) obtained in S1-NaCl, b) zoom of a) between 0 and 1000 ppm, c) obtained in S1-CO_2, d) zoom of c) between 0 and 500 ppm.

Fig. 6: Diagram displaying maximum, minimum and average values of trace elements concentrations in ppm in pyrope in both Step 1 and Step 2. a) in CO_2 capsule, b) in NaCl capsule

Fig. 7: Theoretical evolution of trace element concentrations depending on partition coefficient

Fig. 8: Theoretical evolution of Yb (a) Nd (b) and La (c) concentrations in both pyrope and fluid. Abscise is the non dimensional garnet radius θ. On both a), b) and c), line represents evolution in fluid, unicolor shapes represent evolution in pyrope and bicolor shapes represent measured data in pyrope

Fig. 9: Comparison of partition coefficients obtained with NaCl fluid and of those obtained in previous studies. Gray zone represents all the data obtained in our study.

Table 1: Experimental conditions

Experiment	*P* (GPa)	*T* (°C)	Duration	Fluid mass (mg)	Garnet mass (mg)	Diamond mass (mg)
Step 1						
S1-CO_2	3	800	24 hours	27.5	104.0	/
S1-NaCl	3	800	24 hours	48.3	133.3	/
Step 2						
S2-CO_2	3	800	6 days	7.1	36.8	11,0
S2-NaCl	3	800	6 days	10.9	47.7	11,7

Table 2: Major and trace elements in residual fluids (ppm)

	S1 – CO_2	S2 – CO_2	S1 - NaCl	S2 - NaCl
Si	289.75	424.84	0.00	33.46
Al	0.00	173.42	0.00	0.00
Mg	2087.85	1605.13	0.00	0.00
Na	/	/	30826.83	2760.15
La	1.25	0.06	4.99	0.20
Ce	0.92	0.04	0.18	0.10
Pr	0.67	0.04	2.53	0.14
Nd	0.56	0.04	2.02	0.13
Sm	0.50	0.03	0.78	0.11
Eu	1.51	0.04	0.48	0.14
Gd	0.41	0.03	0.21	0.11
Tb	0.31	0.02	0.17	0.08
Dy	0.27	0.02	0.16	0.07
Ho	0.24	0.02	0.13	0.07
Er	0.24	0.01	0.13	0.07
Tm	0.23	0.02	0.13	0.07
Yb	0.25	0.02	0.13	0.07
Lu	0.25	0.02	0.13	0.07
Hf	0.27	0.03	0.11	0.02

Table 3: Analytical conditions used for analyses by LA-ICP-MS.

ICP-MS		**LA**	Custom System
Forward power	1550 W	Wavelengh	800 nm
Gas flows:		Repetition Rate	5Hz
Plasma (Ar)	15 l/min	Pulse duration	60 fs
Auxiliary (Ar)	0.9 l/min	Focusing objective	15X, f.l.=13 mm
Carrier (He)	0.46 l/min	Spot size	26µm
Make-up (Ar)	1.14 l/min	Incident pulse energy	85µJ/pulse
Shield Torch	Used for all analyses		
Data acquisition parameters			
Data acquisition protocol	Time-resolved analysis		
Scanning Mode	Peak hopping, 1 point per peak		
Detector mode	Pulse counting, dead-time correction applied		
Isotopes determined	^{27}Al, ^{29}Si, ^{45}Sc, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{146}Nd, ^{147}Sm, ^{153}Eu, ^{157}Gd, ^{159}Tb, ^{163}Dy, ^{165}Ho, ^{166}Er, ^{169}Tm, ^{172}Yb, ^{175}Lu, ^{178}Hf, ^{179}Hf		
Dwell Time	25 ms		
Quadrupole settling time	ca. 5 ms		

Table 4: Semi-quantitative analyses of törnebohmite(wt. %)

	S1-CO_2 ‡	S1-CO_2 §	S1-CO_2 ¥	S1-NaCl	S2-CO_2*	S2-NaCl
Al_2O_3	*21.32*	*23.49*	*10.58*	*18.40*	12.33	*22.98*
SiO_2	*41.28*	*44.00*	*21.76*	*38.95*	36.01	*45.52*
MgO	*26.77*	*26.98*	*7.63*	*13.44*	0.00	*23.75*
La_2O_3	3.48	1.14	43.49	23.44	9.45	2.45
Ce_2O_3	3.15	0.00	8.72	0.00	9.57	0.00
Pr_2O_3	n. d.	n. d	n. d	n. d	2.29	n. d
Nd_2O_3	0.00	1.44	0.00	0.52	3.14	1.73
Sm_2O_3	n. d	n. d	n. d	n. d	5.33	n. d
Eu_2O_3	n. d	n. d	n. d	n. d	3.90	n. d
Gd_2O_3	n. d	n. d	n. d	n. d	2.82	n. d
Ho_2O_3	n. d	n. d	n. d	n. d	7.53	n. d
ThO	4.00	1.95	7.17	5.27	1.61	2.32
n #	1	1	1	4	4	2

Notes: *italic values* : pyrope contamination
‡ correponding to Fig.4a Ce-rich crystal
§ correponding to Fig.4a Nd-rich crystal
¥ correponding to Fig.4b single crystal
* obtained by TEM, no influence of pyrope
# results are the average of *n* measurements done in each capsule

Table 5: Major and trace elements compositions in solid materials. Major elements are in wt.% and trace elements are in ppm

Experiment	S1-CO_2		S2-CO_2		S2-CO_2	S1-NaCl		S2-NaCl		S2-NaCl	*S2-NaCl*
Material	Pyrope		Pyrope		Diamond aggregate	Pyrope		Pyrope		Diamond aggregate	*HP fluid*
Data obtained by EMP											#
	core	rim	core	rim		core	rim	core	rim		
SiO_2	44.73	43.43	41.90	43.36	4.00	41.77	44.43	44.95	43.38	4.66	*18.68*
Al_2O_3	23.70	25.74	26.42	25.04	8.28	25.96	25.63	26.95	26.35	8.25	*33.08*
MgO	29.24	28.57	28.39	29.35	0.16	27.51	29.47	24.66	28.73	0.19	*0.76*
Na_2O	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.61	*6.45*
Total	100.83	97.97	97.41	98.23	12.78	97.56	99.72	98.18	98.93	14.75	
n	*2*	*16*	*5*	*15*	*6*	*4*	*15*	*2*	*35*	*6*	
La	40	<d. l.	700	220		< d. l.	65	< d. l.	67		
Nd	130	315	618	432		108	304	140	195		
Yb	14310	479	1832	234		9800	250	7090	442		
Lu	11710	< d. l.	< d. l.	< d. l.		8515	< d. l.	4020	115		
Hf	640	375	< d. l.	< d. l.		298	155	75	66		
n ¥	*2*	*16*	*5*	*15*		*4*	*15*	*2*	*35*		
Data obtained by LA-ICP-MS											*(1)*
La	88		130	1107		76		101		53	*213*
Ce	147		166	1093		260		300		49	*195*
Pr	186		185	989		105		165		31	*122*
Nd	271		181	1526		161		205		37	*147*
Sm	364		227	1136		245		271		41	*165*
Eu	453		238	1067		273		306		312	*1249*
Gd	318		184	840		230		263		25	*102*
Tb	313		196	476		254		282		16	*63*
Dy	286		187	251		255		291		6	*25*
Ho	262		187	144		273		296		3	*13*
Er	228		171	100		258		284		4	*16*
Tm	214		168	73		268		290		2	*6*
Yb	223		183	67		300		331		2	*9*
Lu	202		173	41		275		312		1	*5*
Hf	212		137	12		229		130		11	*43*
n ¥	*13*		*31*	*8*		*24*		*28*		*9*	*9*

Note: < l. d.: lower than detection limit

[#] Calculated from the concentrations in the diamond aggregate (see text for explanation)

[¥] Results are the average of *n* measurements done in each capsule

Table 6: Mass balance calculation for trace elements in S2-NaCl and S2-CO2. See text for calculation details.

	Total mass m_j^0 (µg)	m_j^{Pyr} (µg)	m_j^{Pyr} / m_j^0	m_j^{flHP} (µg)	m_j^{flHP} / m_j^0	$\frac{m_j^{Pyr} + m_j^{flHP}}{m_j^0}$
S2-NaCl						
La	11.99	4.97	*0.41*	2.32	*0.19*	*0.61*
Ce	12.16	12.87	*1.06*	2.12	*0.17*	*1.23*
Pr	12.90	7.78	*0.60*	1.33	*0.10*	*0.71*
Nd	12.36	9.56	*0.77*	1.60	*0.13*	*0.90*
Sm	12.13	12.03	*0.99*	1.80	*0.15*	*1.14*
Eu	12.16	13.20	*1.08*	13.62	*1.12*	*2.20*
Gd	12.44	10.90	*0.88*	1.11	*0.09*	*0.97*
Tb	12.46	10.98	*0.88*	0.69	*0.06*	*0.94*
Dy	12.28	10.77	*0.88*	0.28	*0.02*	*0.90*
Ho	12.57	10.52	*0.84*	0.14	*0.01*	*0.85*
Er	11.95	9.85	*0.82*	0.17	*0.01*	*0.84*
Tm	12.68	9.66	*0.76*	0.07	*0.01*	*0.77*
Yb	12.90	10.74	*0.83*	0.10	*0.01*	*0.84*
Lu	13.66	10.12	*0.74*	0.05	*0.00*	*0.74*
Hf	7.05	6.14	*0.87*	0.46	*0.07*	*0.94*
S2-CO_2						
La	7.95	5.16	*0.65*	/		/
Ce	8.76	6.43	*0.73*	/		/
Pr	8.97	7.11	*0.79*	/		/
Nd	9.34	6.95	*0.74*	/		/
Sm	8.32	8.61	*1.03*	/		/
Eu	8.23	9.01	*1.10*	/		/
Gd	8.56	7.06	*0.82*	/		/
Tb	8.50	7.48	*0.88*	/		/
Dy	8.80	7.17	*0.81*	/		/
Ho	8.59	7.18	*0.84*	/		/
Er	8.41	6.57	*0.78*	2.85	*0.24*	*1.12*
Tm	8.65	6.46	*0.75*	2.07	*0.17*	*0.99*
Yb	8.93	7.07	*0.79*	1.91	*0.15*	*1.00*
Lu	9.29	6.65	*0.72*	1.16	*0.09*	*0.84*
Hf	4.21	5.38	*0.65*	0.35	*0.06*	*1.36*

Table 7: Partition coefficients between high pressure fluid and pyrope ($D^{flHP/pyr}$) at 800°C and 3 GPa.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf
$D^{NaClfluid/pyr}$	2.10	0.65	0.74	0.71	0.61	4.09	0.39	0.22	0.09	0.04	0.05	0.02	0.03	0.02	0.33
$D^{CO_2fluid/pyr}$	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	2.25	1.66	1.40	0.90	0.34

Fig.1

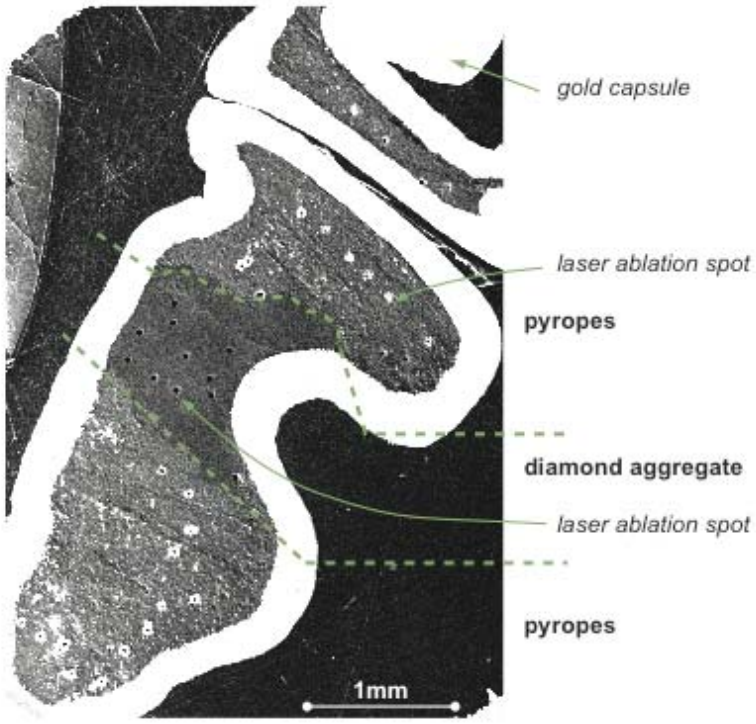

gold capsule
laser ablation spot
pyropes
diamond aggregate
laser ablation spot
pyropes
1mm

Fig. 2

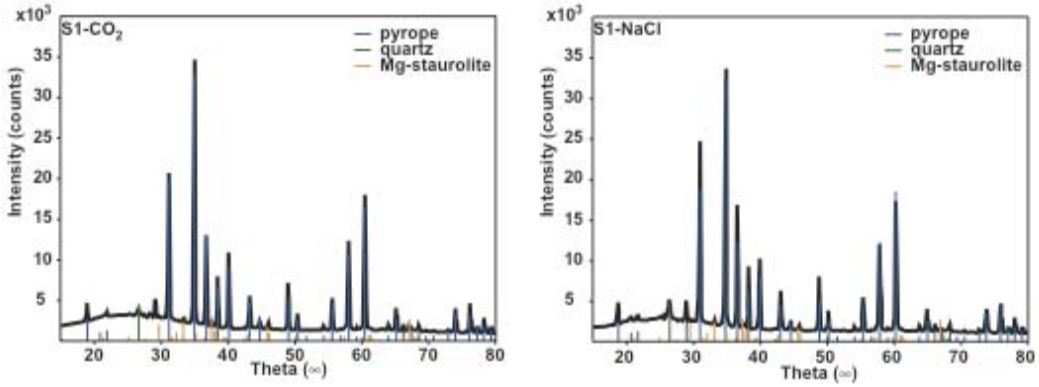

x10³
S1-CO₂
pyrope
quartz
Mg-staurolite
Intensity (counts)
Theta (∞)
x10³
S1-NaCl
pyrope
quartz
Mg-staurolite
Intensity (counts)
Theta (∞)

Fig. 3

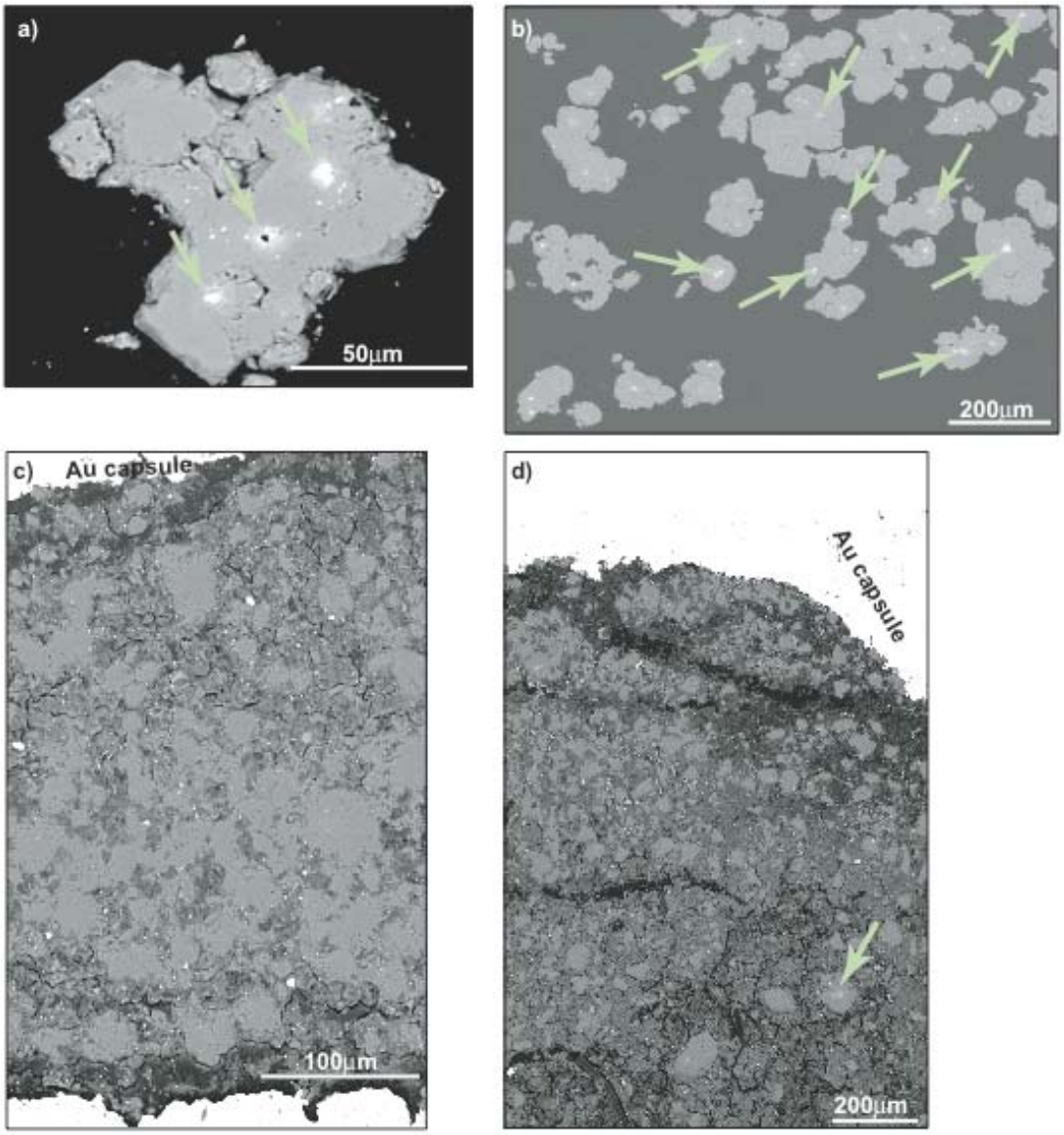


Fig. 4

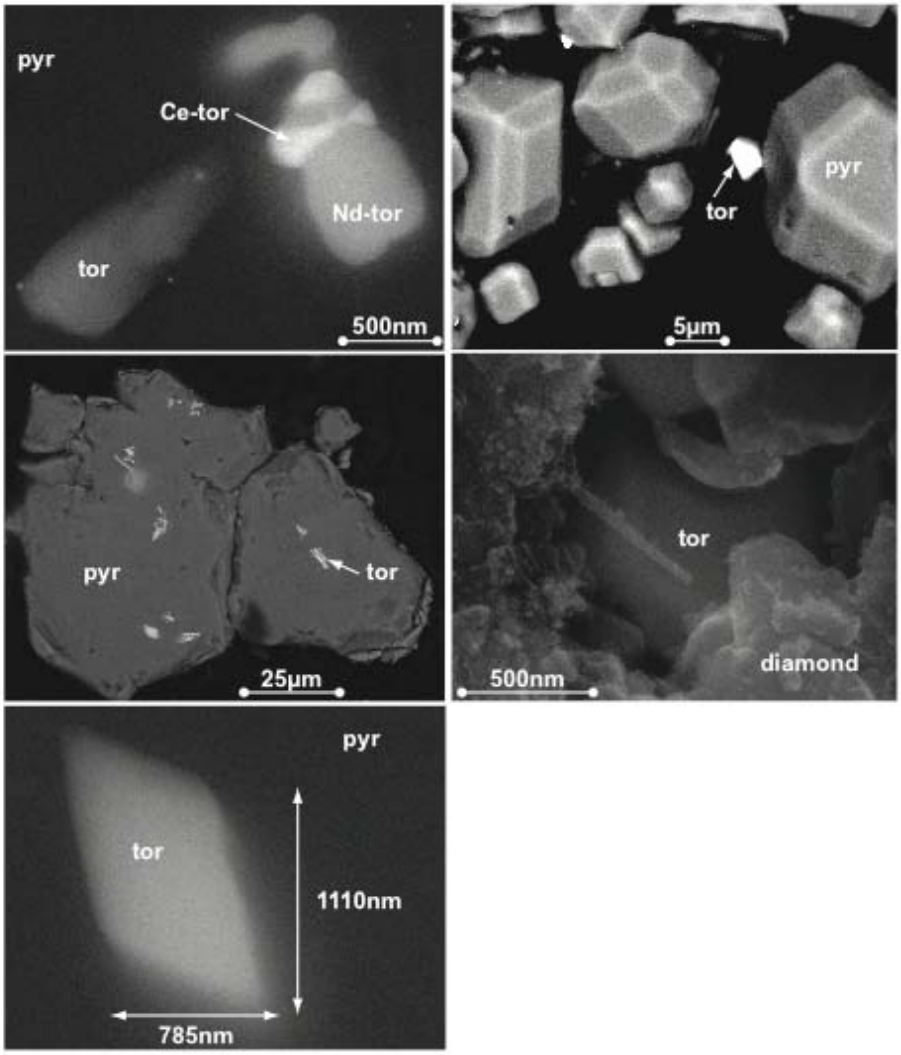

pyr
Ce-tor
Nd-tor
tor
500nm
pyr
tor
5µm
pyr
tor
25µm
tor
diamond
500nm
pyr
tor
1110nm
785nm

Fig. 5

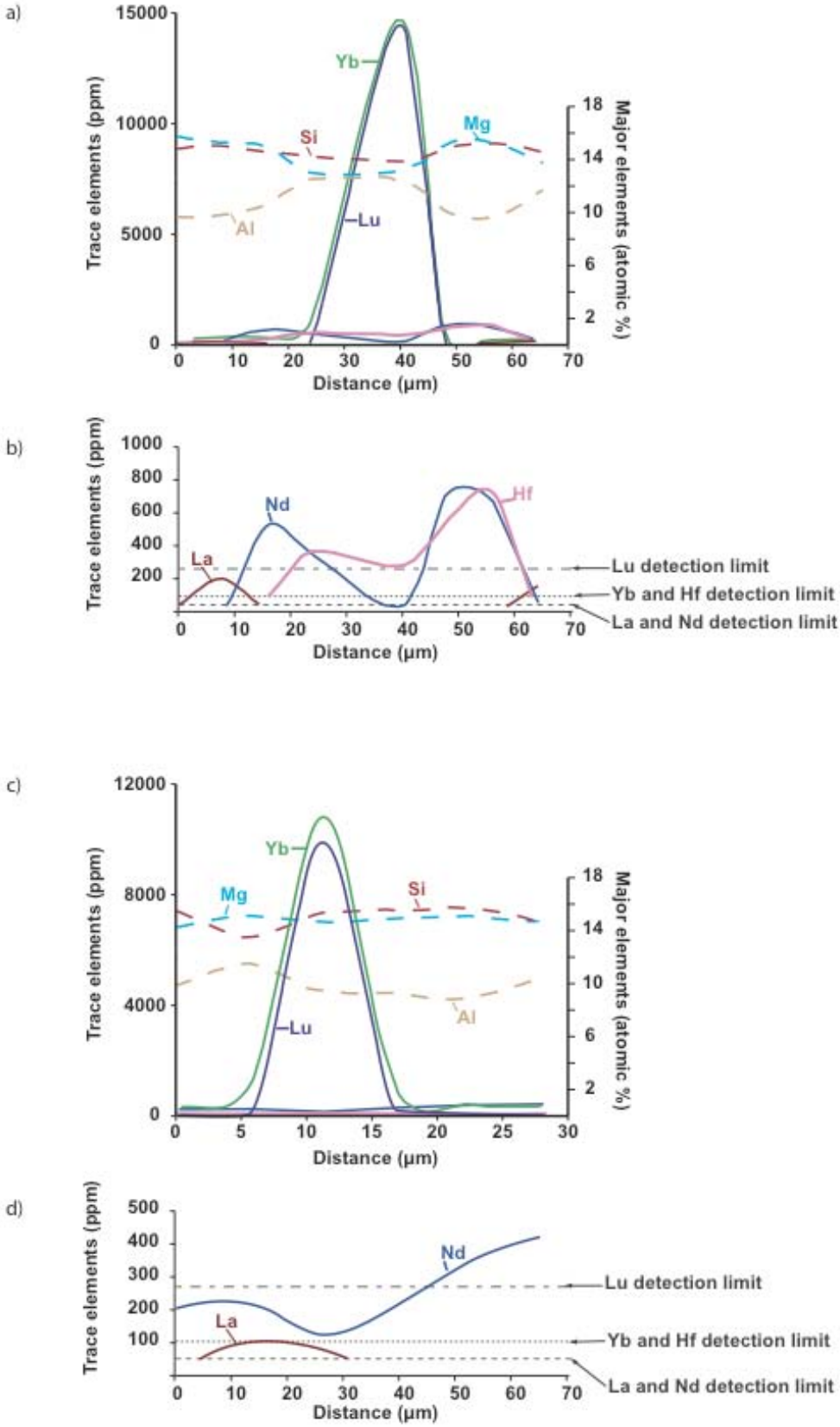

a)
Trace elements (ppm)
Major elements (atomic %)
Distance (µm)
Yb
Si
Mg
Al
Lu
b)
Trace elements (ppm)
Distance (µm)
Nd
Hf
La
Lu detection limit
Yb and Hf detection limit
La and Nd detection limit
c)
Trace elements (ppm)
Major elements (atomic %)
Distance (µm)
Yb
Mg
Si
Al
Lu
d)
Trace elements (ppm)
Distance (µm)
Nd
La
Lu detection limit
Yb and Hf detection limit
La and Nd detection limit

Fig. 6

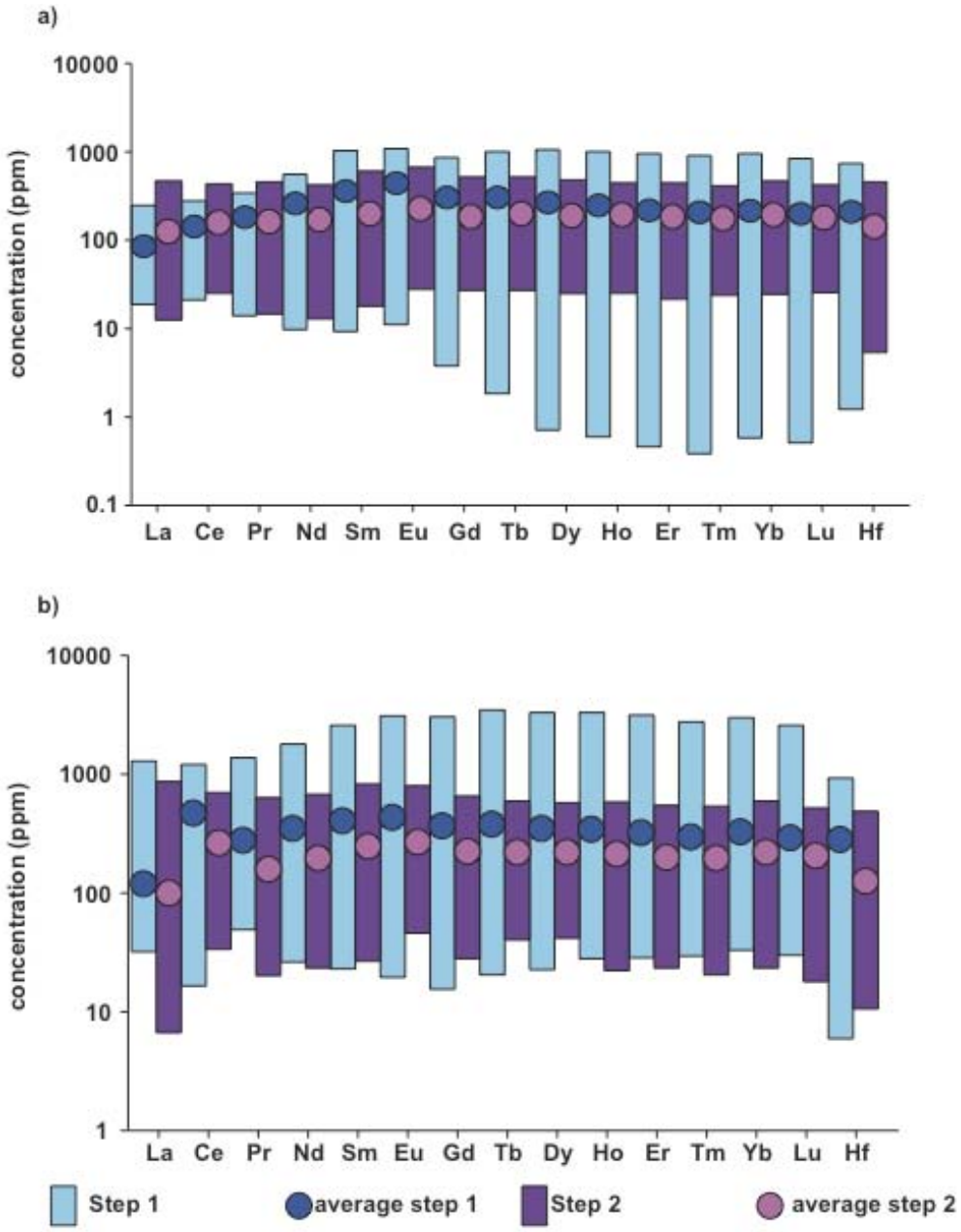

a)
10000
1000
100
10
1
0.1
concentration (ppm)
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Hf
b)
10000
1000
100
10
1
concentration (ppm)
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Hf
Step 1
average step 1
Step 2
average step 2

Fig. 7

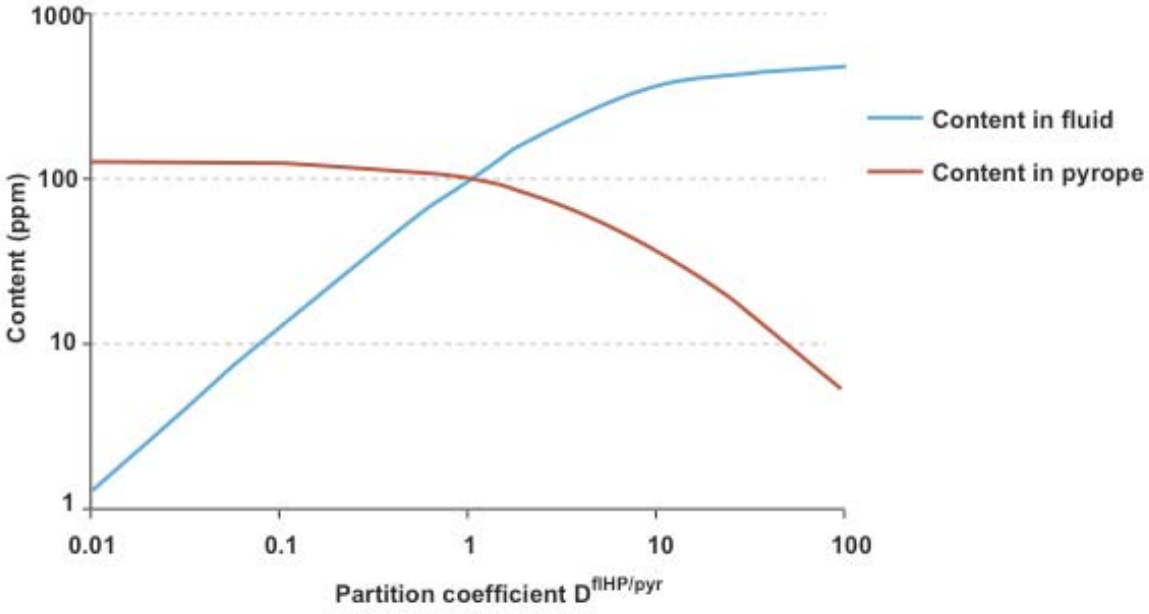

1000
100
10
1
Content (ppm)
0.01
0.1
1
10
100
Partition coefficient D^flHP/pyr
Content in fluid
Content in pyrope

Fig. 8

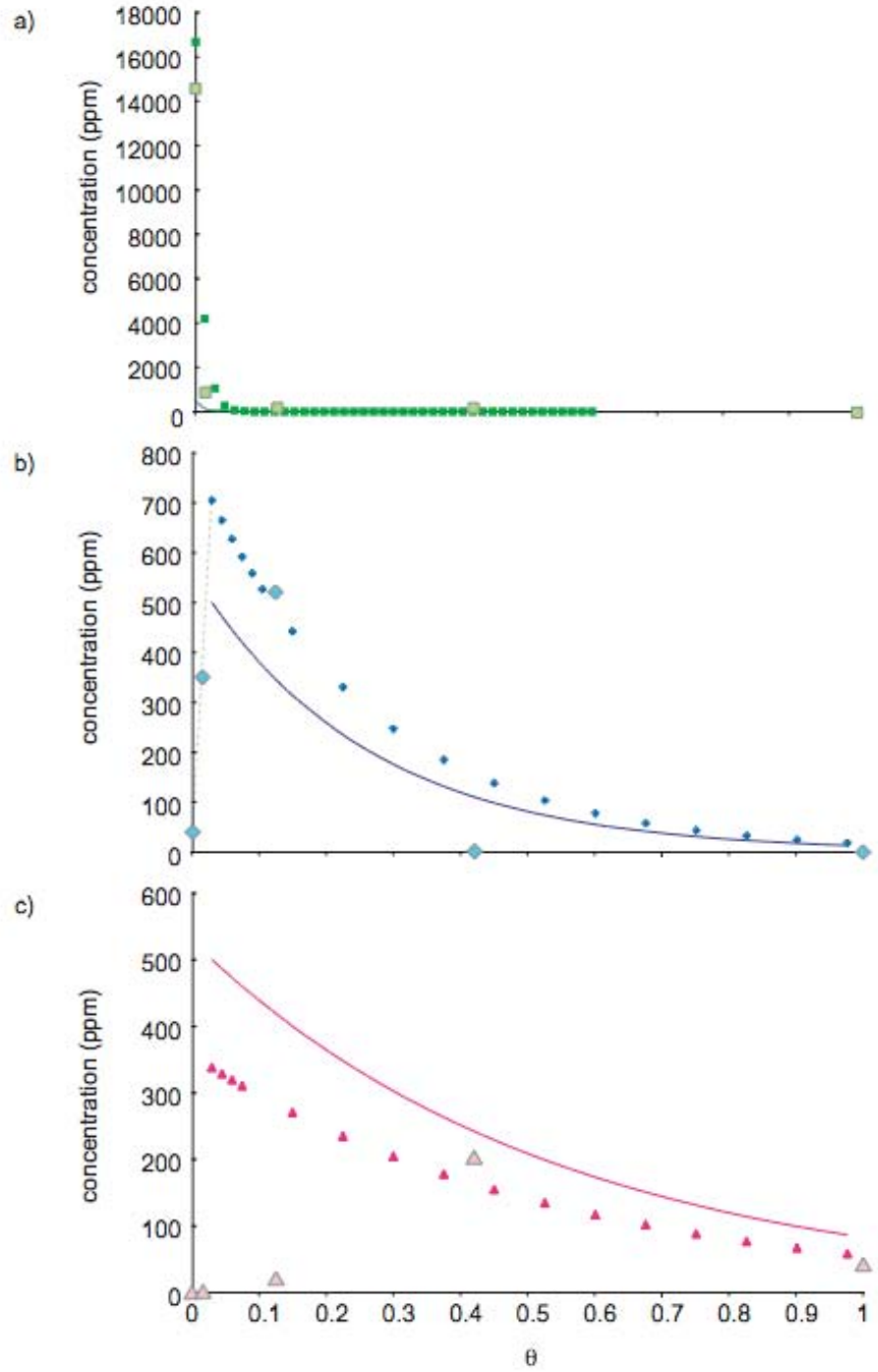
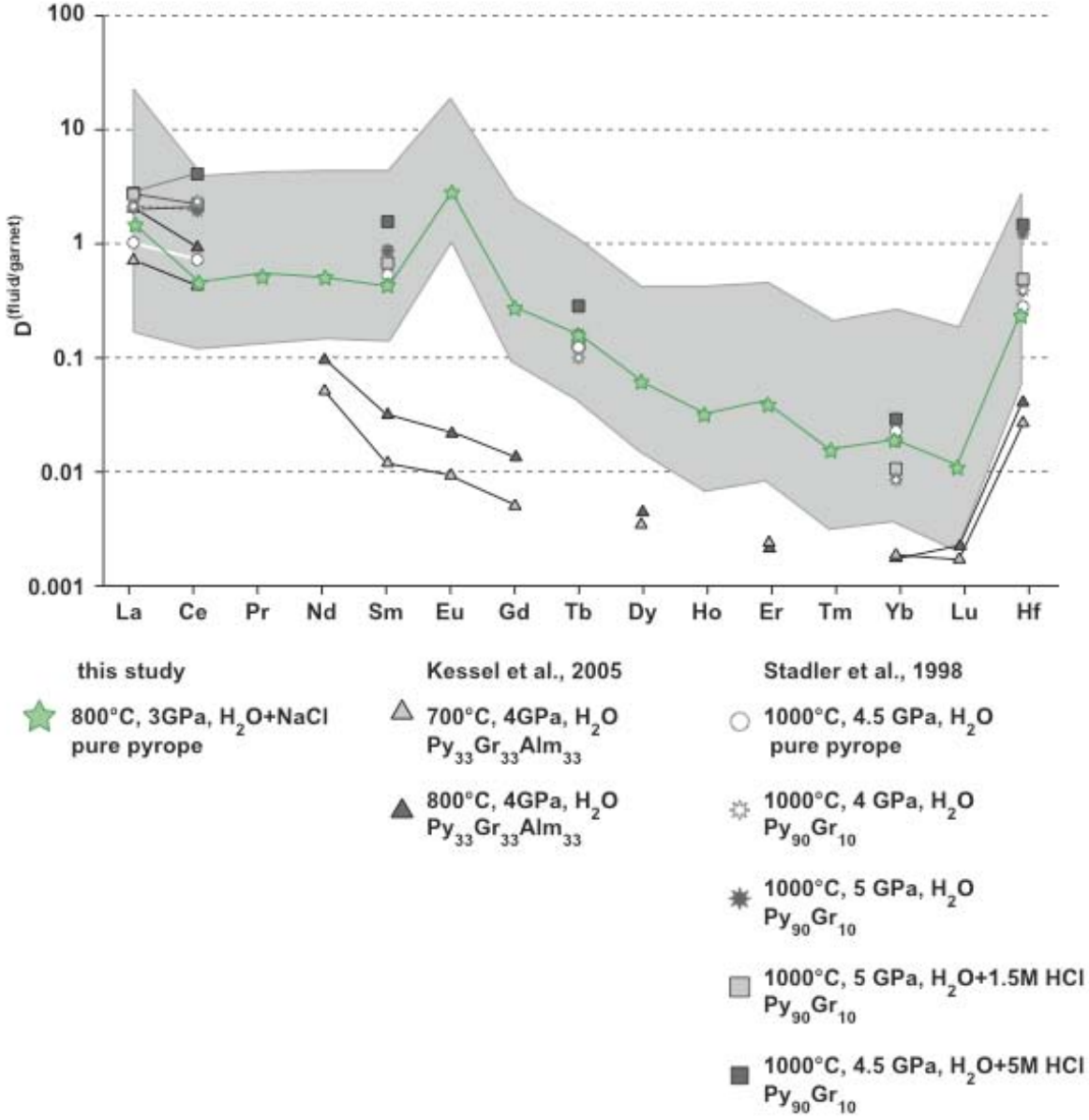

a)
b)
c)
concentration (ppm)
concentration (ppm)
concentration (ppm)
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
800
700
600
500
400
300
200
100
0
600
500
400
300
200
100
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
θ

Fig. 9


100
10
1
0.1
0.01
0.001
D(fluid/garnet)
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu
Hf
this study
800°C, 3GPa, H2O+NaCl
pure pyrope
Kessel et al., 2005
700°C, 4GPa, H2O
Py33Gr33Alm33
800°C, 4GPa, H2O
Py33Gr33Alm33
Stadler et al., 1998
1000°C, 4.5 GPa, H2O
pure pyrope
1000°C, 4 GPa, H2O
Py90Gr10
1000°C, 5 GPa, H2O
Py90Gr10
1000°C, 5 GPa, H2O+1.5M HCl
Py90Gr10
1000°C, 4.5 GPa, H2O+5M HCl
Py90Gr10



Coucher de soleil à Knarvik (Arc de Bergen)

Conclusion générale

La mobilisation des REE et de l'Hf par un fluide aqueux durant les processus métamorphiques HP-BT peut entraîner des perturbations dans la signature des protolithes et/ou dans les datations obtenues par les systèmes isotopiques Sm-Nd et Lu-Hf.

L'étude de cette mobilisation réalisée au cours de cette thèse comprend deux volets :

- une étude de cas, celui de la transition éclogite - amphibolite dans la localité de Vårdalsneset (WGR, Norvège)
- une étude expérimentale des coefficients de partage des REE et de l'Hf entre un fluide aqueux à NaCl ou à CO_2 et les minéraux éclogitiques.

Les résultats obtenus lors de cette thèse font l'objet de deux publications soumises à des revues scientifiques à comité de lecture, alors qu'une troisième est en cours d'écriture.

L'étude pétrographique des roches de Vårdalsneset met en évidence plusieurs types de fluides liés à la rétromorphose : fluides aqueux ± SiO_2, fluides à H_2O-CO_2, fluide à CO_2 pur. Les éclogites de cet affleurement sont divisées en deux catégories : les éclogites anhydres, qui ne contiennent pas de minéraux hydratés mais qui présentent les veines témoignant de circulations de fluides citées ci-dessus et les éclogites hydratées qui contiennent des minéraux hydratés (phengites, épidotes) mais ne présentent pas de veines. La rétromorphose des éclogites en amphibolites – représentatives des deux types de protolithes – est induite par la circulation d'un fluide, identifié comme un mélange H_2O-CO_2 dans l'un des cas.

La reconstruction du chemin P-T basée sur le couple NOG 12-NOG 13, nous a permis de mettre en évidence deux phases d'éclogitisation : E1 et E2. L'événement qui a induit E2 n'est pas une variation significative de la pression et/ou de la température mais une déshydratation du système, due à un évènement tectonique (cisaillement) qui permet de drainer le système. Un fluide aqueux est alors expulsé de la roche mais sa composition en volatils et en éléments traces est inconnue (Fig. 1). Les éclogites hydratées n'ont pas subi cette déshydratation. Le fait que seules les éclogites de type MORB soient déshydratées, ou à l'inverse, que seules les éclogites de type tholéïte d'arc ne soient pas déshydratées, peut être expliqué

par le fait que les tholéïtes d'arc n'accommodent pas la déformation de la même façon que les MORB.

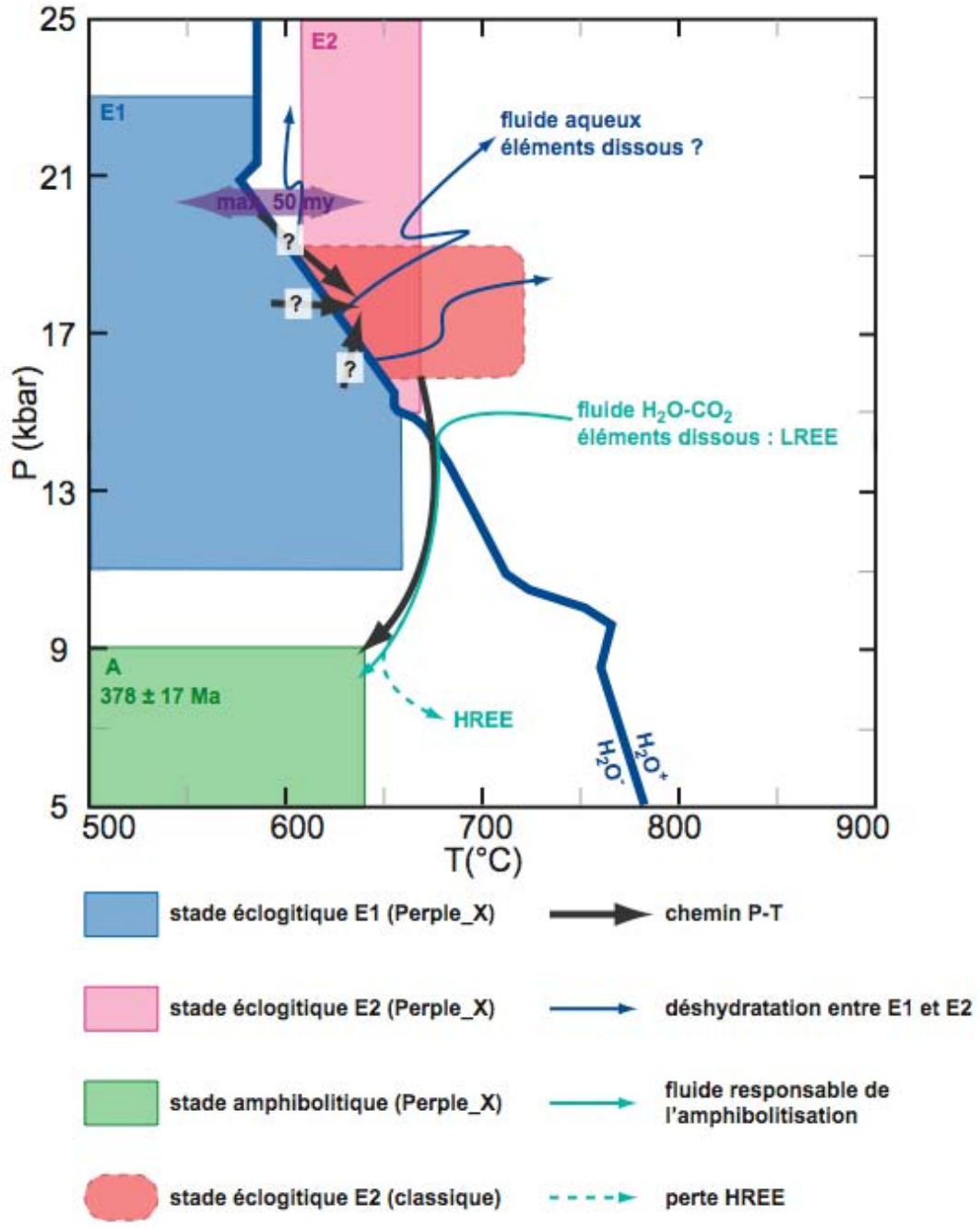


Fig. 1 : Chemin P-T-t synthétique des roches de l'affleurement de Vårdalsneset, basé sur le couple NOG 12 – NOG 13. Les circulations de fluides ainsi que les mobilités d'éléments mises en évidence sont notées sur ce schéma.

L'étude expérimentale du coefficient de partage entre fluide aqueux et minéraux éclogitiques a été réalisée avec deux types de fluides fréquemment

rencontrés dans le métamorphisme HP-BT : un fluide aqueux à CO_2 et un fluide aqueux à NaCl. La première série d'expériences menée sur roche n'a pas permis d'obtenir des interprétations fiables, si ce n'est que le comportement des REE et de l'Hf semble dépendre du type de fluide. Par contre, la seconde série d'expériences, menée sur des grenats pyropes synthétiques, met en évidence des différences majeures dans les résultats obtenus selon le type de fluide. Dans les deux capsules, la cristallisation de törnebohmite ($LREE_2Al(OH)[SiO_4]_2$) est observée ; rarement et uniquement en inclusion dans les pyropes avec le fluide à NaCl, plus fréquemment et tant en inclusion dans les pyropes qu'en cristaux isolés dans la capsule avec le fluide à CO_2. L'abondance (toute relative) et la persistance durant le stade haute pression de cette phase alumino-silicatée dans le cas d'un fluide à CO_2 témoignent d'une faible dissolution incongruente de la törnebohmite lors de la phase à haute pression. Le type de fluide utilisé – CO_2 ou NaCl – aurait donc un impact sur le chemin réactionnel de l'expérience (Verlaguet et al., 2006; Verlaguet et Brunet, 2007). D'autre part, les coefficients de partage $D^{fluide/pyrope}$ calculés pour le fluide à NaCl sont en accord avec ceux précédemment calculés avec un tel fluide (Stalder et al., 1998), c'est-à-dire très fractionnés et très en faveur du pyrope pour les HREE (Fig. 2). La présence de törnebohmite dans la capsule avec un fluide à CO_2 ne permet pas de calculer les coefficients de partage pour les LREE et les MREE. Par contre, ce minéral n'étant pas porteur de HREE, ces coefficients peuvent être calculés pour les HREE, et ils sont dans ce cas très en faveur du fluide. La présence de CO_2 dans le fluide rendrait les HREE incompatibles dans le pyrope (Fig. 2). L'Hf a quant à lui un coefficient de partage identique avec les deux types de fluide, en faveur du pyrope.

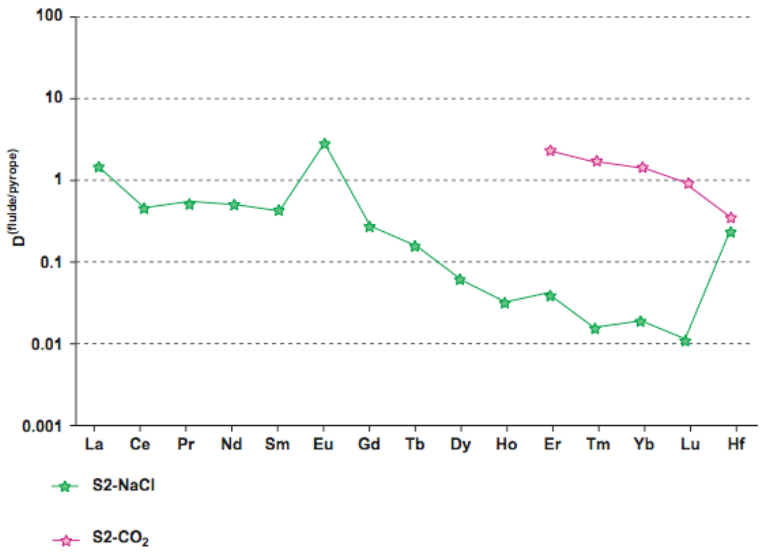


Fig. 2 : Comparaison des coefficients de partage fluide aqueux à NaCl / grenat pyrope et fluide aqueux à CO_2 / grenat pyrope (seulement les HREE)

L'étude du couple NOG 12 - NOG 13 a mis en évidence un gain de 20 % des LREE dans l'amphibolite par rapport à l'éclogite. Cet épisode de mobilité est directement relié à l'amphibolitisation et, dans ce cas, à la circulation d'un fluide à H_2O-CO_2. Ce fluide entraîne également une perte de 40 % des HREE de l'éclogite NOG 12, constatation en accord avec le coefficient de partage des HREE $D_{HREE}^{fluide/pyrope}$ en faveur d'un fluide à CO_2 obtenu expérimentalement. De même, l'appauvrissement en HREE de l'éclogite NOG 615 – traversée par une veine de calcite – pourrait être expliqué par cette influence du CO_2 sur les HREE. Le coefficient de partage de l'Hf $D_{Hf}^{fluide/pyrope}$ identique avec les deux fluides, en faveur du pyrope, confirme l'observation faite sur les métabasites, à savoir que l'amphibolitisation n'a pas d'effet sensible sur le budget des HFSE (Hf - 7 %). Le caractère difficilement mobilisable de l'Hf, plusieurs fois observé dans la nature (Becker et al., 2000; John et al., 2004; Zack et John, 2007), est ainsi confirmé.

La composition en éléments traces (REE et HFSE) des roches de Vårdalsneset permet l'identification des protolithes de ces roches. Il n'y a donc pas eu de perte ou de gain suffisamment importants pour effacer cette signature en éléments traces lors de l'épisode métamorphique (prograde ou rétrograde), en dépit

du gain de LREE et de la perte de HREE imputée à la circulation d'un fluide H_2O-CO_2.

L'enrichissement en LREE de l'amphibolite témoigne d'un apport de LREE depuis une source extérieure à la roche (Fig. 1), impliquant que ces éléments soient mobilisés sur une distance au moins décimétrique (taille moyenne de chaque échantillon, Planche I-1).

L'appauvrissement en HREE de l'amphibolite témoigne d'un transfert des HREE vers l'extérieur de la roche (Fig. 1), probablement sur une distance décimétrique également.

Le budget de l'Hf est inchangé à l'échelle de la roche, pourtant, l'étude poussée des minéraux de NOG 12 et de NOG 13 montre une mobilité de l'Hf intergranulaire. Dans ce cas, l'échelle de mobilité est micrométrique.

Les âges modèles calculés avec les systèmes Sm-Nd et Lu-Hf (en moyenne 1,2 Ga) sont en accord entre eux sur un même échantillon et correspondent à un événement reconnu dans l'histoire de la région, puisqu'on peut supposer que ces basaltes sont liés au rifting Grenvillien. Le fait que les deux systèmes isotopiques donnent des âges modèles égaux confirme qu'il n'y a pas eu de mobilisation significative de l'un ou l'autre des éléments par un fluide au cours du métamorphisme. Il est néanmoins impossible d'obtenir un âge du métamorphisme éclogitique sur les minéraux séparés de NOG 12, tant avec le système Sm-Nd (pas assez de dispersion des rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$) qu'avec le système Lu-Hf, à cause de la présence de surcroissances dans les grenats. Par contre, une isochrone *roche totale – amphibole* peut être définie pour l'amphibolite NOG 13, témoignant de l'efficacité du rééquilibrage intergranulaire de l'Hf pendant la rétromorphose. Pour la première fois, l'âge de 378 ± 17 Ma a pu être directement obtenu sur une amphibolite (Fig. 1), et non indirectement par la fusion des migmatites, synchrone de la décompression. Il est en bon accord avec ces âges de fusion (Labrousse et al., 2004; Root et al., 2004).

L'étude conjointe menée à travers l'exemple naturel de Vårdalsneset et les expériences réalisées en laboratoire suggère que la présence de CO_2 dans le fluide métamorphique a une influence sur le comportement des HREE.

Le CO_2 est un volatil présent dans les zones de subduction - le plus souvent libéré par l'altération des sédiments carbonatés (John et al., 2008) - mais aussi présent dans le manteau. Les expériences de Molina et al. (2000) évoquent déjà un retard à la cristallisation de l'omphacite en présence de CO_2. Il semble important de poursuivre ces investigations sur l'impact du CO_2 sur le chemin réactionnel et sur le coefficient de partage des REE et des HFSE pour mieux comprendre leurs comportements au cours du métamorphisme.

Bibliographie

Ahall, K. I. and Connelly, J. (1998) Intermittent 1.53-1.13 Ga magmatism in western Baltica; age constraints and correlations within a postulated supercontinent. Precambrian Research 92(1): 1-20.

Allen, D. E. and Seyfried, J., W.E. (2005) REE controls in ultramafic hosted MOR hydrothermal systems: An experimental study at elevated temperature and pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta 69(3): 675-683.

Andersen, T., Austrheim, H., Burke, E. A. J. and Elvevold, S. (1993) N2 and CO2 in deep crustal fluids: evidence from the Caledonides of Norway. Chemical Geology Fluid-rock Interaction in the Deeper Continental Lithosphere 108(1-4): 113-132.

Andersen, T. B., Osmundsen, P. T. and Jolivet, L. (1994) Deep crustal fabrics and a model for the extensional collapse of the southwest Norwegian Caledonides. Journal of Structural Geology 16(9): 1191-1203.

Austrheim, H. and Griffin, W. L. (1985) Shear Deformation and Eclogite Formation within Granulite-Facies Anorthosites of the Bergen Arcs, Western Norway. Chemical Geology 50: 267-281.

Austrheim, H. (1987) Eclogitization of lower crustal granulites by fluid migration through shear zones. Earth and Planetary Science Letters 81: 221-232.

Austrheim, H. (1989) The granulite-eclogite facies transition: A comparison of experimental work and a natural occurence in the Bergen Arcs, western Norway. Lithos 25: 163-169.

Austrheim, H., Corfu, F., Bryhni, I. and Andersen, T. B. (2003) The Proterozoic Hustad igneous complex: a low strain enclave with a key to the history of the Western Gneiss Region of Norway. Precambrian Research 120(1-2): 149-175.

Ayers, J. C., Dittmer, S. K. and Layne, G. D. (1997) Partitioning of elements between peridotite and H2O at 2.0-3.0 GPa and 900-1100∞C, and application to models of subduction zone processes. Earth and Planetary Science Letters 150(3-4): 381-398.

Barbey, P. and Libourel, G. (2003) Les relations de phases et leurs applications. Des sciences de la Terre aux matériaux. Editions Scientifiques GB.

Basset, M. G. (1985) Silurian stratigraphy and facies development in Scandinavia. In The Caledonide orogen-scandinavia and related areas, Vol. 1 (ed. Gee, D. G. and Sturt, B. A.), pp. 89-107. John Wiley & Sons.

Becker, H., Jochum, K. P. and Carlson, R. W. (2000) Trace element fractionation during dehydration of eclogites from high-pressure terranes and the implications for element fluxes in subduction zones. Chemical Geology 163: 65-69.

Bingen, B., Skar, O., Marker, M., Sigmond, E. M. O., Nordgulen, O., Ragnhildstveit, J., Mansfeld, J., Tucker, R. D. and Liegeois, J. P. (2005) Timing of continental building in the Sveconorwegian orogen, SW Scandinavia. Norwegian Journal of Geology 85(1-2): 87-116.

Bingen, B., Andersson, J., Soderlund, U. and Moller, C. (2008) The Mesoproterozoic in the Nordic countries. Episodes 31: 29-34.

Blichert-Toft, J. and Albarède, F. (1997) The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system. Earth and Planetary Science Letters 148(1-2): 243-258.

Boundy, T. M., Mezger, K. and Essene, E. J. (1997) Temporal and tectonic evolution of granulite-eclogite association from the Bergen Arc, western Norway. Lithos 39: 159-178.

Boyet, M. and Carlson, R. W. (2006) A new geochemical model for the Earth's mantle inferred from (SM)-S-146-Nd-142 systematics. Earth and Planetary Science Letters 250(1-2): 254-268.

Brenan, J. M. (1993) Partitioning of fluorine and chlorine between apatite and aqueous fluids at high pressure and temperature : implications for F and Cl content of high P-T fluids. Earth and Planetary Science Letters 117: 251-263.

Brenan, J. M., Shaw, H. F., Phinney, D. L. and 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(3-4): 327-339.

Brewer, T. S., Daly, J. S. and Ahall, K. I. (1998) Contrasting magmatic arcs in the Palaeoproterozoic of the south-western Baltic Shield. Precambrian Research 92(3): 297-315.

Brewer, T. S., Ahall, K. I., Menuge, J. F., Storey, C. D. and Parrish, R. R. (2004) Mesoproterozoic bimodal volcanism in SW Norway, evidence for recurring pre-Sveconorwegian continental margin tectonism. Precambrian Research 134(3-4): 249-273.

Brunet, F., Bagdassarov, N. and Miletich, R. (2003) Na3Al2(PO4)3, a fast sodium conductor at high pressure: in-situ impedance spectroscopy characterisation and phase diagram up to 8 GPa. Solid State Ionics 159(1-2): 35-47.

Carlson, R. W. and Boyet, M. (2009) Short-lived radionuclides as monitors of early crust-mantle differentiation on the terrestrial planets. Earth and Planetary Science Letters 279(3-4): 147-156.

Carswell, D. A., Brueckner, H., Cuthbert, S. J., Metha, K. and O'Brien, P. J. (2003) The timing of stabilisation and the exhumation rate for ultra-high pressure rocks in the Western Gneiss Region of Norway. Journal of Metamorphic Geology 21: 601-612.

Chauvel, C., Marini, J. C., Plank, T. and Ludden, J. N. (2009) Hf-Nd input flux in the Izu-Mariana subduction zone and recycling of subducted material in the mantle. Geochemistry Geophysics Geosystems 10.

Chopin, C. (1984) Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the Western Alps: a first record and some consequence. Contributions to Mineralogy and Petrology 86: 107-118.

Connolly, J. A. D. (1990) Multivariable phase diagrams: an algorithm based on generalized thermodynamics. American Journal of Science 290: 666-718.

Connolly, J. A. D. and Petrini, K. (2002) An automated strategy for calculation of phase diagram sections and retrieval of rock properties as a function of physical conditions. Journal of Metamorphic Geology 20(7): 697-708.

Connolly, J. A. D. (2005) Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. Earth and Planetary Science Letters 236: 524-541.

Corfu, F. and Laajoki, K. (2008) An uncommon episode of mafic magmatism at 1347 Ma in the Mesoproterozoic Telemark supracrustals, Sveconorwegian orogen - Implications for stratigraphy and tectonic evolution. Precambrian Research 160(3-4): 299-307.

Cuthbert, S. J. (1985) Petrology and tectonic setting of relatively low-temperature eclogites and related rocks in the Dalsfjord area, Sunnfjord, West Norway. Ph-D thesis, University of Sheffield.

Dale, J., Powell, R., White, R. W., Elmer, F. L. and Holland, T. J. B. (2005) A thermodynamic model for Ca–Na clinoamphiboles in Na2O–CaO–FeO–MgO–Al2O3–SiO2–H2O–O for petrological calculations. Journal of Metamorphic Geology 23(8): 771-791.

Davies, H. L. and Warren, R. G. (1992) Eclogites of the Dentrecasteaux-Islands. Contributions to Mineralogy and Petrology 112(4): 463-474.

Deloule, E., Alexandrov, P., Cheilletz, A., Laumonier, B. and Barbey, P. (2002) In-situ U-Pb zircon ages for Early Ordovician magmatism in the eastern Pyrenees, France: the Canigou orthogneisses. International Journal of Earth Sciences 91(3): 398-405.

Duchene, S., BlichertToft, J., Luais, B., Telouk, P., Lardeaux, J. M. and Albarede, F. (1997) The Lu-Hf dating of garnets and the ages of the Alpine high-pressure metamorphism. Nature 387(6633): 586-589.

Eide, E. A. and Lardeaux, J.-M. (2002) A relict blueschist in meta-ophiolite from the central Norwegian Caledonides--discovery and consequences. Lithos 60(1-2): 1-19.

Ellis, D. J. and Green, D. H. (1979) An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. Contributions to Mineralogy and Petrology 71: 13-22.

Engvik, A. K. and Andersen, T. B. (2000) Evolution of Caledonian deformation fabrics under eclogite and amphibolite facies at Vårdalsneset, Western Gneiss Region, Norway. Journal of Metamorphic Geology 18: 241-257.

Engvik, A. K., Austrheim, H. and Erambert, M. (2001) Interaction between fluid flow, fracturing and mineral growth during eclogitization, an example from the Sunnfjord area, Western Gneiss Region, Norway. Lithos 57: 111-141.

Foreman, R., Andersen, T. B. and Wheeler, J. (2005) Eclogite-facies polyphase deformation of the Drøsdal eclogite, Western Gneiss Complex, Norway and implications for exhumation. Tectonophysics 389: 1-32.

Franz, G. and Althaus, E. (1977) Experimental investigation on the formation of solid solutions in sodium-aluminium-magnesium micas. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen 126: 233-253.

Gee, D. G. and Sturt, B. A. (1985) The Caledonide orogen-scandinavia and related areas. John Wiley & sons.

Geijer, P. (1921) The cerium minerals of Bastnäs at Riddarhyttan. Sveriges Geologiska Undersökning Arsbok 6: 3-24.

Glodny, J., Kühn, A. and Austrheim, H. (2008) Diffusion versus recrystallization processes in Rb-Sr geochronology: Isotopic relics in eclogite facies rocks, Western Gneiss Region, Norway. Geochimica Et Cosmochimica Acta 72(2): 506-525.

Glodny, J., Kühn, A. and Austrheim, H. (2008) Geochronology of fluid-induced eclogite and amphibolite facies metamorphic reactions in a subduction-collision system, Bergen Arcs, Norway. Contributions to Mineralogy and Petrology 156(1): 27-48.

Goffe, B., Murphy, W. M. and Lagache, M. (1987) Experimental Transport of Si, Al and Mg in Hydrothermal Solutions - an Application to Vein Mineralization During High-Pressure, Low-Temperature Metamorphism in the French Alps. Contributions to Mineralogy and Petrology 97(4): 438-450.

Gorbatschev, R. (1985) Precambrian basement of the Scandinavian Caledonides. In The Caledonide orogen-scandinavia and related areas, Vol. 1 (ed. Gee, D. G. and Sturt, B. A.), pp. 197-212. John Wiley & sons.

Graham, C. M., Greig, K. M., Sheppard, S. M. F. and Turi, B. (1983) Genesis and Mobility of the H2o-Co2 Fluid Phase During Regional Greenschist and Epidote Amphibolite Facies Metamorphism - a Petrological and Stable Isotope Study in the Scottish Dalradian. Journal of the Geological Society 140(JUL): 577-599.

Graham, C. M. and Powell, R. (1984) A garnet-hornblende geothermometer: calibration, testing, and application to the Pelona Schist, Southern California. Journal of Metamorphic Geology 2: 13-31.

Green, E., Holland, T. and Powell, R. (2007) An order-disorder model for omphacitic pyroxenes in the system jadeite-diopside-hedenbergite-acmite, with applications to eclogitic rocks. American Mineralogist 92(7): 1181-1189.

Hacker, B. R. (2007) Ascent of the ultrahigh-pressure Western Gneiss Region, Norway. Geological Society of America Special Paper 149.

Hellman, P. L. and Green, T. H. (1979) Role of Sphene as an Accessory Phase in the High-Pressure Partial Melting of Hydrous Mafic Compositions. Earth and Planetary Science Letters 42(2): 191-201.

Hellman, P. L., Smith, R. E. and Henderson, P. (1979) Mobility of the Rare-Earth Elements - Evidence and Implications from Selected Terrains Affected by Burial Metamorphism. Contributions to Mineralogy and Petrology 71(1): 23-44.

Hickmott, D. D. and Shimizu, N. (1990) Trace element zoning in garnet from the Kwoiek Area, British Columbia: disequilibrium partitioning during garnet growth? Contributions to Mineralogy and Petrology 104(6): 619-630.

Hofmann, A. W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. Earth and Planetary Science Letters 90(3): 297-314.

Holland, T., Baker, J. and Powell, R. (1998) Mixing properties and activity-composition relationships of chlorites in the system MgO-FeO-Al2O3-SiO2-H2O. European Journal of Mineralogy 10(3): 395-406.

Holland, T. J. B. (1980) The reaction albite = jadeite + quartz determined experimentally in the range 600-1200°C. American Mineralogist 65: 129-134.

Ionov, D. A., Blichert-Toft, J. and Weis, D. (2005) Hf isotope compositions and HREE variations in off-craton garnet and spinel peridotite xénoliths from central Asia. Geochimica Et Cosmochimica Acta 69: 2399-2418.

Jamveit, B., Bucher-Nurminen, K. and Austrheim, H. (1990) Fluid controlled eclogitization of granulites in deep crustal shear zones, Bergen arcs, Western Norway. Contributions to Mineralogy and Petrology 104: 184-193.

John, T., Scherer, E. E., Haase, K. and Schenk, V. (2004) Trace element fractionation during fluid-induced eclogitization in a subducting slab: trace element and Lu-Hf-Sm-Nd isotope systematics. Earth and Planetary Science Letters 227(3-4): 441-456.

John, T., Klemd, R., Gao, J. and Garbe-Schonberg, C. D. (2008) Trace-element mobilization in slabs due to non steady-state fluid-rock interaction: Constraints from an eclogite-facies transport vein in blueschist (Tianshan, China). Lithos 103(1-2): 1-24.

Kastner, M., Elderfield, H. and Martin, J. B. (1991) Fluids in Convergent Margins: What do We Know about their Composition, Origin, Role in Diagenesis and Importance for Oceanic Chemical Fluxes? Philosophical Transactions of the Royal Society: Physical and Engineering Sciences (1990-1995) 335(1638): 243-259.

Kessel, R., Ulmer, P., Pettke, T., Schmidt, M. W. and Thomson, A. B. (2004) A novel approach to determine high-pressure high-temperature fluid and melt compositions using diamond-trap experiments. American Mineralogist 89: 1078-1086.

Kessel, R., Schmidt, M. W., Ulmer, P. and Pettke, T. (2005) Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120 - 180 km depth. Nature 437: 724-727.

Krogh, E. J. (1980) Geochemistry and petrology of glaucophane-bearing eclogites and associated rocks from Sunnfjord, Western Norway. Lithos 13: 355-380.

Krogh, E. J. and Brunfelt, A. O. (1981) REE, Cs, Rb, Sr and Ba in glaucophane-bearing eclogites and associated rocks, Sunnfjord, Western Norway. Chemical Geology 33: 295-305.

Krogh, E. J. (1988) The garnet–clinopyroxene Fe–Mg geothermometer: a reinterpretation of existing experimental data. Contributions to Mineralogy and Petrology 99: 44-48.

Krogh, T. E. (1982) Improved accuracy of U-Pb zircon ages by the creation of more concordant systems using an air abrasion technique. Geochimica Et Cosmochimica Acta 46: 637-649.

Kühn, A. (2002) The influence of fluid on the granulite to eclogite and amphibolite facies transition : a study in the anorthosic rocks from the Lindas Nappe, Bergen Arc, Werstern Norway, University of Oslo.

Kylander-Clark, A. R. C., Hacker, B. R., Johnson, C. M., Beard, B. L., Mahlen, N. J. and Lapen, T. J. (2007) Coupled Lu-Hf and Sm-Nd geochronology constrains prograde and exhumation histories of high- and ultrahigh-pressure eclogites from western Norway. Chemical Geology 242(1-2): 137-154.

Labrousse, L., Jolivet, L., Andersen, T. B., Agard, P., Hébert, R., Maluski, H. and Schärer, U. (2004) Pressure-temperature-time deformation history of the

exhumation of ultra-high pressure rocks in the Western Gneiss Region, Norway. Geological Society of America Special Paper 380.

Lanzirotti, A. (1995) Yttrium Zoning in Metamorphic Garnets. Geochimica Et Cosmochimica Acta 59(19): 4105-4110.

Lappin, M. A., Pidgeon, R. T. and Vanbreemen, O. (1979) Geochronology of Basal Gneisses and Mangerite Syenites of Stadlandet, West Norway. Norsk Geologisk Tidsskrift 59(2): 161-181.

Le Bas, M. J., Le Maitre, R. W., Streckeisen, A. and Zanettin, B. (1986) A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. Journal of Petrology 27: 745-750.

Leake, B. E. (1978) Nomenclature of amphiboles. American Mineralogist 63: 1023-1052.

Luais, B., Telouk, P. and Albarede, F. (1997) Precise and accurate neodymium isotopic measurements by plasma-source mass spectrometry. Geochimica Et Cosmochimica Acta 61(22): 4847-4854.

Luais, B., Duchene, S. and de Sigoyer, J. (2001) Sm-Nd disequilibrium in high-pressure, low-temperature Himalayan and Alpine rocks. Tectonophysics 342(1-2): 1-22.

Lugmair, G. W. and Marti, K. (1978) Lunar initial 143Nd/144Nd: Differential evolution of the lunar crust and mantle. Earth and Planetary Science Letters 39(3): 349-357.

Marini, J. C., Chauvel, C. and Maury, R. C. (2005) Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source. Contributions to Mineralogy and Petrology 149(2): 216-232.

Martin, C. (2005) Déséquilibres isotopiques et géochronologie des systèmes Sm-Nd et Lu-Hf dans les Calédonides de Norvège. DEA, Université Henri Poincaré - Nancy.

McCulloch, M. T. and Gamble, J. A. (1990) Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism. Earth and Planetary Science Letters 102: 358-374.

McKerrow, W. S., Mac Niocaill, C. and Dewey, J. F. (2000) The Caledonian Orogeny redefined. Journal of the Geological Society 157: 1149-1154.

Milnes, A. G., Wennberg, O. P., Skar, O. and Koestler, A. G. (1997) Contraction, extension and timing in the South Norwegian Caledonides: the Sognefjord transect. Geological Society of London Special Publication 121: 123-148.

Molina, J. F. and Poli, S. (2000) Carbonate stability and fluid composition in subducted oceanic crust: an experimental study on H2O-CO2-bearing basalts. Earth and Planetary Science Letters 176(3-4): 295-310.

Munker, C., Weyer, S., Scherer, E. and Mezger, K. (2001) Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-ICPMS measurements. Geochemistry Geophysics Geosystems 2.

Murphy J. B. and J., H. A. (1986) Contrasting secondary mobility of Ti, P, Zr, Nb, and Y in two metabasaltic suites in the Appalachians. Canadian Journal of Earth Sciences 23: 1138-1144.

Mysen, B. O. (1979) Trace-element partitioning between garnet peridotite minerals and water-rich vapor: experimental data from 5 to 30 kbar. American Mineralogist 64: 274-287.

Newton, R. C., Charlu, T. V. and Kleppa, O. J. (1980) Thermochemistry of the high structural state plagioclases. Geochimica et Cosmochimica Acta 44(7): 933-941.

Nowell, G. M., Kempton, P. D., Noble, S. R., Fitton, J. G., Saunders, A. D., Mahoney, J. J. and 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(3-4): 211-233.

Park, R. G. (1992) Plate kinematic history of Baltica during the Middle to Late Proterozoïc: A model. Geology 20: 725-728.

Patchett, P. J., Kouvo, O., Hedge, C. E. and Tatsumoto, M. (1981) Evolution of Continental-Crust and Mantle Heterogeneity - Evidence from Hf Isotopes. Contributions to Mineralogy and Petrology 78(3): 279-297.

Peate, D. W., Pearce, J. A., Hawkesworth, H. C., Edwards, C. M. and Hirose, K. (1997) Geochemical varisation in Vanuatu Arc lavas: the role of subducted material and a variable mantle wedge composition. Journal of Petrology 38: 1331-1358.

Philippot, P. and Selverstone, J. (1991) Trace-element-rich brines in eclogitic veins : implications for fluid composition and transport during subduction. Contribution to Mineralogy and Petrology 106: 417-430.

Philippot, P., Agrinier, P. and Scambelluri, M. (1998) Chlorine cycling during subduction of altered oceanic crust. Earth and Planetary Science Letters 161(1-4): 33-44.

Philippot, P., Blichert-Toft, J., Perchuk, A., Costa, S. and Gerasimov, V. (2001) Lu-Hf and Ar-Ar chronometry supports extreme rate of subduction zone metamorphism deduced from geospeedometry. Tectonophysics 342: 23-38.

Powell, R. (1985b) Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration: the garnet-clinopyroxene geothermometer revisited. Journal of Metamorphic Geology 3: 231-243.

Powell, R. and Holland, T. (1999) Relating formulations of the thermodynamics of mineral solid solutions; activity modeling of pyroxenes, amphiboles, and micas. American Mineralogist 84(1-2): 1-14.

Raimbourg, H. (2005) Mécanismes d'éclogitisation et conséquences pour l'exhumation des roches métamorphiques de haute pression L'exemple de l'Arc de Bergen, Norvège, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.

Ravna, E. J. K. (2000) The garnet-clinopyroxene Fe^{2+}-Mg geothermometer: an updated calibration. Journal of Metamorphic Geology 18: 211-219.

Ravna, E. K. (2000) Distribution of Fe2+ and Mg between coexisting garnet and hornblende in synthetic and natural systems: an empirical calibration of the garnet-hornblende Fe-Mg geothermometer. Lithos 53(3-4): 265-277.

Ringwood, A. E. (1976) Phase transformations in descending plates and implications for mantle dynamics. Tectonophysics Geophysical Measurements and Experimental Petrology 32(1-2): 129-143.

Roberts, D. (2003) The Scandinavian Caledonides: event chronology, palaeogeographic settings and likely modern analogues. Tectonophysics Collisional Orogenesis in the Geological Record and Modern Analogues 365(1-4): 283-299.

Root, D. B., Hacker, B. R., Mattinson, J. M. and Wooden, J. L. (2004) Zircon geochronology and ca. 400 Ma exhumation of Norwegian ultrahigh-pressure rocks: an ion microprobe and chemical abrasion study. Earth and Planetary Science Letters 228: 325-341.

Rubatto, D. and Hermann, J. (2002) Zircon formation during fluid circulation in eclogites (Monviso, Western Alps) : Implications for Zr and Hf budget in subduction zones. Geochimica Et cosmochimica Acta 67: 2173-2187.

Rubie, D. (1990) Role of kinetics in the formation and preservation of eclogites. In Eclogite Facies Rocks (ed. Carswell), pp. 111-140. Blackie.

Salters, V. J. M. and Hart, S. R. (1991) The mantle sources of ocean ridges, islands and arcs: the Hf-isotope connection. Earth and Planetary Science Letters 104(2-4): 364-380.

Salters, V. J. M. and White, W. M. (1998) Hf isotope constraints on mantle evolution. Chemical Geology 145(3-4): 447-460.

Scambelluri, M., Piccardo, G. B., Philippot, P., Robbiano, A. and Negretti, L. (1997) High salinity fluid inclusions formed from recycled seawater in deeply subducted alpine serpentinite. Earth and Planetary Science Letters 148(3-4): 485-499.

Scambelluri, M. and Philippot, P. (2000) Deep fluids in subduction zones. Lithos 55: 213-227.

Schärer, U. and Labrousse, L. (2003) Dating the exhumation of UHP rocks and associated crustal melting in the Norwegian Caledonides. Contributions to Mineralogy and Petrology 144: 758 - 770.

Scherer, E., Münker, C. and Mezger, K. (2001) Calibration of the Lutetium-Hafnium Clock. Science 293: 683-687.

Scherer, E. E., Cameron, K. L. and Blichert-Toft, J. (2000) Lu-Hf garnet geochronology: Closure temperature relative to Sm-Nd system and the effects of trace mineral inclusions. Geochimica Et Cosmochimica Acta 64: 3413-3432.

Schmidt, M. W. and Poli, S. (1998) Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. Earth and Planetary Science Letters 163(1-4): 361-379.

Schneider, J., Bosch, D., Monié, P. and Bruguier, O. (2007) Micro-scale element migration during eclogitisation in the Bergen arcs (Norway): A case study on the role of fluids and deformation. Lithos 96(3-4): 325-352.

Schwandt, C. S., Papike, J. J. and Shearer, C. K. (1996) Trace element zoning in pelitic garnet of the Black Hills, South Dakota. American Mineralogist 81: 1195-1207.

Shatsky, V. S., Kozmenko, O. A. and Sobolev, N. V. (1990) Behaviour of rare-earth elements during high-pressure metamorphism. Lithos 25: 219-226.

Shen, J. C. and Moore, P. B. (1982) Tornebohmite, Re2al(Oh) Sio4 2 - Crystal-Structure and Genealogy of Re(Iii)Si(Iv) Reversible Ca(Ii)P(V) Isomorphisms. American Mineralogist 67(9-10): 1021-1028.

Skar, O. and Pedersen, R. B. (2003) Relations between granitoid magmatism and migmatization: U-Pb geochronological evidence from the Western Gneiss Complex, Norway. Journal of the Geological Society 160: 935-946.

Smith, D. C. (1984) Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implication for geodynamics. Nature 310: 641-644.

Spandler, C., Hermann, J., Arculus, R. and Mavrogenes, J. (2003) Redistribution of trace elements during prograde metamorphism from lawsonite blueschist to eclogite facies; implications for deep subduction-zone processes. Contributions to Mineralogy and Petrology 146: 205-222.

Stalder, R., Foley, S. F., Brey, G. P. and Horn, I. (1998) Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900-1200°C and 3.0-5.7 GPa: new experimental data for garnet, clinopyroxene, and rutile, and implications for mantle metasomatism. Geochimica et Cosmochimica Acta 62(10): 1781-1801.

Stowell, H. H., Menard, T. and Ridgway, C. K. (1996) Ca-metasomatism and chemical zonation of garnet in contact-metamorphic aureoles, Juneau gold belt, southeastern Alaska. The Canadian Mineralogist 34: 1195-1209.

Sun, S.-s. and McDonough, W. F. (1989) Chemical and isotopc systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In Magmatism in the Ocean Basins (ed. A.D. Saunders and M.J. Norry, E.), pp. 313-345. Geological Society.

Taylor, S. R. and McLennan, S. M. (1985) The Continental Crust; Its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Blackwell.

Thöni, M. (2003) Sm-Nd isotope systematics in garnet from different lithologies (Eastern Alps): age results, and an evaluation of potential problems for garnet Sm-Nd chronometry. Chemical Geology 194: 353-379.

Tourpin, S., Gruau, G., Blais, S. and Fourcade, S. (1991) Resetting of REE, and Nd and Sr isotopes during carbonitization of a komatiite flow from Finland. Chemical Geology 90(1-2): 15-29.

Tucker, R. D., Boyd, R. and Barnes, S. J. (1990) A U-Pb Zircon Age for the Rana Intrusion, N-Norway - New Evidence of Basic Magmatism in the Scandinavian Caledonides in Early Silurian Time. Norsk Geologisk Tidsskrift 70(4): 229-239.

van der Straaten, F., Schenk, V., John, T. and Gao, J. (2008) Blueschist-facies rehydration of eclogites (Tian Shan, NW-China): Implications for fluid-rock interaction in the subduction channel. Chemical Geology 255(1-2): 195-219.

Verlaguet, A., Brunet, F., Goffe, B. and Murphy, W. M. (2006) Experimental study and modeling of fluid reaction paths in the quartz-kyanite +/- muscovite-water system at 0.7 GPa in the 350-550 degrees C range: Implications for Al selective transfer during metamorphism. Geochimica Et Cosmochimica Acta 70(7): 1772-1788.

Verlaguet, A. and Brunet, F. (2007) Effect of incongruent dissolution on mineral solubility data derived from quench experiments. European Journal of Mineralogy 19(6): 783-789.

Vervoort, J. D. and Blichert-Toft, J. (1999) Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time. Geochimica Et Cosmochimica Acta 63(3-4): 533-556.

Vervoort, J. D., Patchett, P. J., Blichert-Toft, J. and 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.

Vervoort, J. D., Patchett, P. J., AlbarËde, F., Blichert-Toft, J., Rudnick, R. and Downes, H. (2000) Hf-Nd isotopic evolution of the lower crust. Earth and Planetary Science Letters 181(1-2): 115-129.

Waldbaum, D. R. and Thompson, J. B. (1969) Mixing properties of sanidine crystalline solutions: IV phase diagrams from equations os ftate. American Mineralogist 54: 1274-1298.

Walsh, E. O. and Hacker, B. R. (2004) The fate of subducted continental margins: Two-stage exhumation of the high-pressure to ultrahigh pressure Western Gneiss Region, Norway. Journal of Metamorphic Geology 22: 671-687.

Waters, D. J. and Martin, H. N. (1993) Geothermobarometry in phengite-bearing eclogites. Terra Abstracts 5: 410-411.

Wedepohl, K. H. (1991) Chemical-Composition and Fractionation of the Continental-Crust. Geologische Rundschau 80(2): 207-223.

Wennberg, O. P. and Milnes, A. G. (1994) Interpretations of kinetic indicators along the northeastern margin of the Bergen Arc System: a preliminary field study. Norsk Geologisk Tidsskrift 74: 166-173.

White, R. W., Powell, R., Holland, T. J. B. and Worley, B. A. (2000) The effect of TiO2 and Fe2O3 on metapelitic assemblages at greenschist and amphibolite facies conditions: mineral equilibria calculations in the system K2O–FeO–MgO–Al2O3–SiO2–H2O–TiO2–Fe2O3. Journal of Metamorphic Geology 18(5): 497-511.

White, W. M. and Patchett, J. (1984) Hf-Nd-Sr isotopes and incompatible element abundances in island arcs: implications for magma origins and crust mantle evolution. Earth and Planetary Science Letters 67: 167-185.

Workman, R. K. and Hart, S. R. (2005) Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). Earth and Planetary Science Letters 231(1-2): 53-72.

Yang, P. and Rivers, T. (2002) The origin of Mn and Y annuli in garnet and the thermal dependance of P in garnet and T in apatite in calc-pelite and pelite, Gagnon terrane, western Labrador. Geological Materials Research 4(1): 1-35.

Zack, T., Moraes, R. and Kronz, A. (2004) Temperature dependence of Zr in rutile: empirical calibration of rutile thermometer. Contributions to Mineralogy and Petrology 148: 471-488.

Zack, T. and John, T. (2007) An evaluation of reactive fluid flow and trace element mobility in subducting slabs. Chemical Geology 239(3-4): 199-216.