

**UNIVERSITE PARIS 7 – DENIS DIDEROT
INSTITUT DE PHYSIQUE DU GLOBE DE PARIS
UFR DE SCIENCES PHYSIQUES DE LA TERRE**

THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 7

Spécialité : Géochimie fondamentale et appliquée

par

Vincent BUSIGNY

**COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DE L'AZOTE DANS LES
ZONES DE SUBDUCTION**

Thèse soutenue publiquement le 06 Juillet 2004 devant le jury composé de MM. :

Pr. Marc Javoy (Université Paris 7 – Denis Diderot)

Dr. Pascal Philippot (Université Paris 7 – Denis Diderot)

Dr. Pierre Cartigny (Université Paris 7 – Denis Diderot)

Pr. Serge Fourcade (Université Rennes I)

Pr. Bernard Marty (E.N.S. et C.R.P.G. Nancy)

Pr. Philippe Gillet (E.N.S. Lyon)

Co-Directeur de thèse

Co-Directeur de thèse

Co-Directeur de thèse

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

ABSTRACT

Constraining nitrogen (N) exchanges between mantle and exosphere requires a good knowledge of both amounts of N outgassed from the mantle and recycled via subduction zones. In order to characterize N behaviour during subduction, quantitative and isotopic analyses were performed on metamorphic rocks subducted to different depths, and on their non-metamorphic analogues. For the first time, the present study provides a complete data set on the subducted oceanic lithosphere, including sediments, gabbros and serpentized metaperidotites. The studied rocks were sampled in the western Alps (Europe). They were subducted along a low geothermal gradient ($\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{km}$), representative of current subduction zones.

In metasediments from the Schistes Lustrés nappe, the constancy of geochemical index of devolatilization ($\delta^{15}\text{N}$, δD , K/N , K/Rb , K/Cs) demonstrates that N was preserved at least down to 90 km depth. This result differs from previous studies focused on metasediments subducted along high geotherms (Bebout et Fogel, 1992; Mingram et Bräuer, 2001), in which N was found to be progressively devolatilized during subduction metamorphism. Such a difference likely reflects the fact that N behavior in subducted metasediments is controlled by slab geothermal gradient.

In the metagabbros and serpentized metaperidotites, low strain rocks show that N was retained at least down to 80 km depth. On the contrary, mylonitic rocks (i.e. very deformed) indicate that dynamic recrystallization processes inferred partial loss of N (up to 75 % of the initial N).

A budget on the whole subducted oceanic lithosphere indicates that the flux of subducted N is of the order of 10.4×10^{11} g/an (73 % being brought by sediments and 23 % by gabbros). This value is significantly higher than the flux of N degassed from arc volcanism ($\sim 2.8 \cdot 10^{11}$ g/an ; Hilton et al., 2002), suggesting that N can be efficiently recycled to the deeper mantle.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCTION GENERALE – PRESENTATION DU CYCLE GLOBAL DE L'AZOTE | 11 |
| 1.1. Notions sur les propriétés géochimiques de l'azote | 15 |
| 1.2. Un déséquilibre isotopique entre réservoirs terrestres internes et externes | 16 |
| 1.3. Les différents modèles de mise en place du déséquilibre isotopique en azote | 19 |
| 1.3.1. Une accréation hétérogène de la Terre | 19 |
| 1.3.2. Un échappement hydrodynamique de l'azote | 21 |
| 1.3.3. L'azote du manteau est principalement recyclé | 21 |
| 1.4. Bilan des connaissances des flux d'azote globaux | 24 |
| 1.4.1. Les dorsales médio-océaniques | 24 |
| 1.4.2. Les points chauds..... | 26 |
| 1.4.3. Les zones de subduction : des flux « entrant » et « sortant » | 27 |
| 1.4.3.1. L'étude du volcanisme d'arc et des bassins d'arrière arc..... | 27 |
| 1.4.3.2. Flux d'azote entrant dans les zones de subduction : contrainte des roches métamorphiques | 32 |
| 1.5. Le rôle du gradient géothermique sur le comportement des éléments volatils | 34 |
| 1.6. Objectifs et organisation de ce travail | 36 |
| 2. SYNTHÈSE SUR L'AZOTE DE LA LITHOSPHERE OcéANIQUE SUBDUCTÉE | 39 |
| 2.1. L'azote dans les sédiments : de la diagenèse au métamorphisme | 41 |
| 2.1.1. Evolution de l'azote au cours de la diagenèse..... | 42 |
| 2.1.2. Evolution de l'azote au cours du métamorphisme..... | 48 |
| 2.1.2.1. Notions sur la muscovite phengitique | 48 |
| 2.1.2.2. Evolution des teneurs et compositions isotopiques en azote au cours du métamorphisme | 49 |
| 2.1.2.3. L'ammonium et le couple muscovite-biotite pendant le métamorphisme | 55 |
| 2.2. L'azote dans les roches basiques de la croûte océanique | 57 |
| 2.2.1. Les basaltes « frais » | 57 |
| 2.2.2. Les basaltes altérés..... | 58 |
| 2.2.3. Métamorphisme des roches basiques en zone de subduction..... | 61 |
| 2.2.4. L'azote des péridotites mantelliques..... | 65 |
| 2.3. Conclusion : bilan des connaissances sur l'azote de la lithosphère océanique | 67 |

| | |
|---|-----|
| 3. TECHNIQUES ET DEVELOPPEMENTS ANALYTIQUES | 69 |
| 3.1. La spectrométrie infrarouge | 71 |
| 3.1.1. Principe de base | 71 |
| 3.1.2. Préparation des échantillons | 72 |
| 3.1.3. Présentation du spectromètre infrarouge..... | 72 |
| 3.1.4. Conditions analytiques pour l'analyse des micas | 73 |
| 3.1.5. La loi de Beer-Lambert | 75 |
| 3.1.6. Quantification de l'ammonium des muscovites par spectrométrie IR..... | 75 |
| ARTICLE 1 - Ammonium quantification in muscovite by infrared spectroscopy..... | 77 |
| 3.2. Technique de quantification et d'analyse isotopique de l'azote | 94 |
| 3.2.1. Quantification de l'azote par la technique de combustion en tube scellé..... | 94 |
| 3.2.1.1. Pré-purification | 94 |
| 3.2.1.2. Extraction..... | 95 |
| 3.2.1.3. Quantification | 97 |
| 3.2.2. Analyse isotopique de l'azote par spectrométrie de masse statique | 98 |
| 3.2.2.1. Fonctionnement d'un spectromètre de masse à source de type Nier (pour analyse des gaz)..... | 98 |
| 3.2.2.2. Spectrométries de masse « statique » et « dynamique » | 98 |
| 3.2.2.3. Description du mode expérimental de l'analyse isotopique..... | 100 |
| 3.2.2.4. Gaz de référence (ou « standard interne »)..... | 102 |
| 3.2.2.5. Composition isotopique de l'azote d'un échantillon par rapport au standard international..... | 103 |
| 3.2.3. Validation de la technique de combustion en tubes scellés | 104 |
| 3.2.3.1. Blanc d'analyse..... | 104 |
| 3.2.3.2. Correction du blanc d'analyse | 106 |
| 3.2.3.3. Sensibilité de la technique | 107 |
| 3.2.3.4. Tests de reproductibilité sur la concentration en azote et le $\delta^{15}\text{N}$ | 108 |
| 3.2.4. Extraction de l'azote des muscovites par paliers de température..... | 110 |
| 3.2.4.1. La combustion en ligne | 111 |
| 3.2.4.2. Résultats du chauffage par paliers de température..... | 111 |
| 3.2.5. Conclusion sur l'extraction de l'azote par combustion en tube scellé..... | 114 |
| 3.3. Analyse quantitative et isotopique de l'hydrogène | 114 |
| 3.3.1. Préparation des échantillons | 114 |
| 3.3.2. Extraction et quantification de l'hydrogène | 115 |
| 3.3.3. Analyse isotopique de l'hydrogène..... | 115 |
| 3.3.4. Calibration du four à Uranium avec des eaux standards..... | 116 |
| 3.3.5. Reproductibilité de l'analyse de l'hydrogène..... | 117 |
| 3.4. Analyse quantitative et isotopique du CO_2 des carbonates..... | 118 |
| 3.4.1. Préparation des échantillons | 118 |
| 3.4.2. Attaque acide | 118 |
| 3.4.3. Analyse isotopique du CO_2 | 119 |
| 3.4.4. Estimation de la proportion de calcite d'un échantillon | 120 |
| 3.4.5. Reproductibilité de l'analyse du CO_2 des carbonates | 121 |

| | |
|---|-----|
| 4.4. Les basaltes altérés du puits ODP 504B | 203 |
| 4.4.1. Description des échantillons..... | 203 |
| 4.4.2. Résultats : teneur et composition isotopique en azote | 204 |
| 4.4.3. Discussion : comparaison avec les données d'Erzinger et Bach (1996)..... | 205 |
| 4.4.4. Bilan préliminaire sur l'azote de la croûte océanique supérieure..... | 209 |
| 4.5. Les métapéridotites d'Erro-Tobbio | 210 |
| 4.5.1. Description des péridotites de la SWIR | 211 |
| 4.5.2. Histoire géologique des péridotites d'Erro-Tobbio | 212 |
| 4.5.3. Description pétrologique des péridotites d'Erro-Tobbio | 213 |
| 4.5.4. Présentation des résultats | 215 |
| 4.5.4.1. Concentration et composition isotopique en azote des péridotites serpentinisées..... | 216 |
| 4.5.4.2. Concentration en eau et composition isotopique en hydrogène des péridotites serpentinisées..... | 218 |
| 4.5.5. Discussion | 222 |
| 4.5.5.1. Impact de la serpentinisation sur l'azote des péridotites océaniques..... | 222 |
| 4.5.5.2. Comportement de l'azote des métapéridotites au cours du métamorphisme de subduction | 224 |
| 4.5.5.3. Devenir de l'azote des métapéridotites dans les zones de subduction | 225 |
| 4.5.6. Conclusions sur l'azote des péridotites serpentinisées subductées et implications pour le manteau | 226 |
| | |
| 5. SYNTHÈSE ET CONCLUSION GÉNÉRALE | 229 |
| | |
| 5.1. Devenir de l'azote dans la lithosphère océanique subductée | 231 |
| 5.1.1. Les sédiments océaniques | 231 |
| 5.1.2. Les basaltes océaniques..... | 235 |
| 5.1.3. Les gabbros océaniques..... | 236 |
| 5.1.4. Les péridotites océaniques..... | 237 |
| | |
| 5.2. Bilan des échanges d'azote entre exosphère et manteau supérieur | 238 |
| 5.2.1. Efficacité du recyclage d'azote dans les zones de subduction | 238 |
| 5.2.2. Implication sur l'évolution future de l'atmosphère | 241 |
| 5.2.3. Perspective d'étude pour les modèles d'évolution du manteau..... | 242 |
| | |
| ANNEXE 1 : Généralités sur les isotopes stables..... | 247 |
| A.1.1. La notation « δ » | 250 |
| A.1.2. Coefficient de fractionnement isotopique et fractionnement isotopique | 251 |
| A.1.3. Le fractionnement isotopique | 252 |
| A.1.3.1. Réactions d'échange isotopique et fractionnement isotopique à l'équilibre | 252 |
| A.1.3.2. Le fractionnement isotopique cinétique | 253 |
| A.1.4. Modélisation des fractionnements isotopiques..... | 255 |
| A.1.4.1. Fractionnement à l'équilibre en système fermé..... | 255 |
| A.1.4.2. Distillation de Rayleigh..... | 255 |
| A.1.5. Application à l'azote en zone de subduction..... | 257 |

| | |
|--|-----|
| ANNEXE 2 : ARTICLE 3 - Quantitative analysis of ammonium in biotite using infrared spectroscopy..... | 259 |
| ANNEXE 3 : Tableau de données des métagabbros alpins..... | 277 |
| ANNEXE 4 : Tableau de données des péridotites serpentinisées..... | 281 |
| REFERENCES | 285 |