



TELLUS Appel à projets 2023

Dossier Scientifique

(6 pages maximum pour la description du projet et moyens nécessaires à la réalisation du projet*)

Ce formulaire doit être obligatoirement rempli par le porteur du projet, signé par le directeur d'unité et joint à la demande informatique sur le site <https://sigap.cnrs.fr/>

sous format PDF

DATE LIMITE DE CANDIDATURE : 15 SEPTEMBRE 2022, A 17H

Titre du projet : Cycle du Sélénium et du Tellure dans le système hydrothermal de la Soufrière de Guadeloupe

Responsable du projet (Nom, Prénom, Qualité) : Vlastelic, Ivan, Chargé de Recherche CNRS

Type de projet : cocher un seul choix possible (cf texte des AAP et guide des programmes nationaux)

Projet à risque ou de rupture (durée : un ou deux ans ; budget moyen annuel de 5 à 15 k€) ⁽¹⁾

Projet en lien avec l'exploitation des données ou services des IR ou SNO (durée : un ou deux ans ; budget moyen annuel de 10 à 20 k€) ^{(1) (2)}

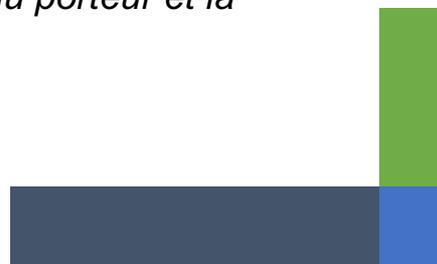
Projet collaboratif (durée : deux à trois ans ; budget moyen annuel 10 à 30 k€ ; nombre d'unités impliquées ≥ 3) ^{(1) (2) (3)}

⁽¹⁾ Selon les résultats de l'évaluation scientifique des projets et le budget disponible, ou à la demande spécifique du porteur, les CS ont la possibilité de financer les projets pour une durée différente de celle demandée par le porteur, et notamment de ne financer que la première année du projet.

⁽²⁾ Un financement légèrement en-dehors de ces montants pourra être demandé et sera analysé au cas par cas. Pour les projets collaboratifs, un dépassement de ces montants est possible uniquement pour les projets qui ont été annoncés par une lettre d'intention au printemps 2022.

⁽³⁾ Exceptionnellement, des projets pourront être examinés s'ils impliquent plusieurs équipes d'une ou deux unités

*** n'inclut pas la première page du dossier avec le nom du porteur et la rubrique « Valorisation des travaux antérieurs »**



 **S'agit-il d'une re-soumission ? Si oui**, indiquez comment les commentaires du comité scientifique TelluS ont été pris en compte et les changements effectués par rapport à l'ancien projet :



Project overview

(Remplace le résumé dans le dossier de soumission des projets TelluS-Vous devez copier cette page dans la partie « Description du projet » de SIGAP)

Titre : Cycle du Sélénium et du Tellure dans le système hydrothermal de La Soufrière de Guadeloupe

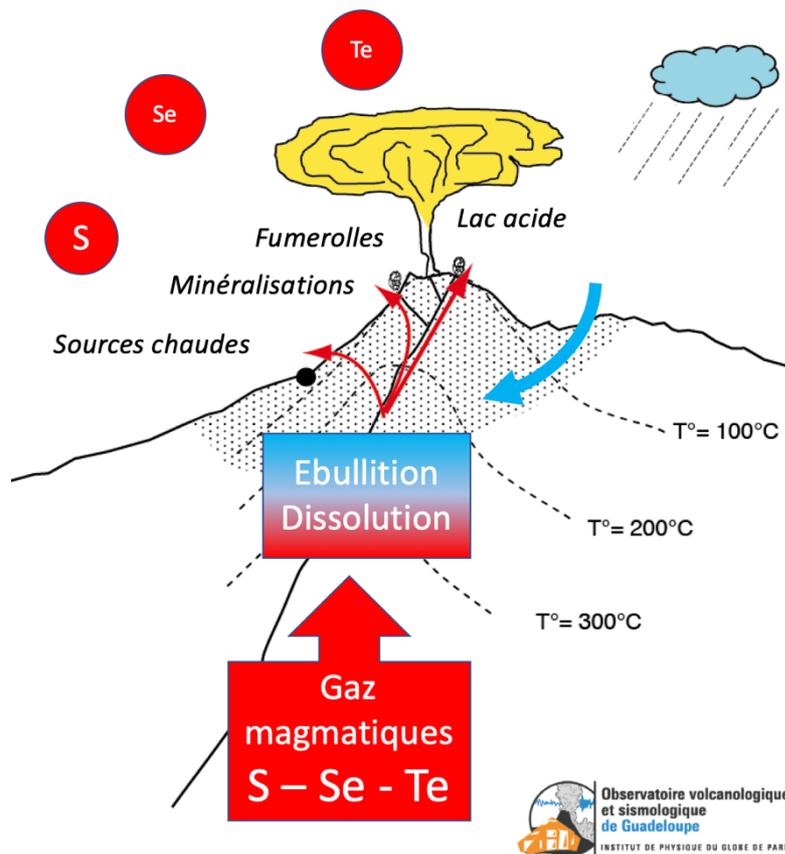
Objectif : Caractériser le système hydrothermal de La Soufrière avec deux éléments « voisins géochimiques » du soufre

Motivation: Il s'agit des premières mesures de ce type à La Soufrière : haut potentiel d'innovation scientifique

Programme/Résultats attendus (5-6 lignes):

Ce projet s'inscrit dans le cadre de la valorisation des prélèvements réalisés par l'Observatoire Volcanologique et Sismologique de Guadeloupe. Il a pour objectif d'explorer la distribution du Sélénium et du Tellure, voisins chimiques du soufre, dans le système hydrothermal de La Soufrière (fumerolles, lac acide, minéralisations, sources chaudes) Ces données, les premières de ce type à La Soufrière, contribueront à la connaissance fondamentale du volcan. Elles ont des applications directes dans les domaines de l'aléa volcanique et de l'environnement.

Budget: 27050 euros (2 ans)



1. Intérêt scientifique et état de l'art

Les volcans présentant une activité hydrothermale persistante sont de véritables réacteurs naturels où les gaz magmatiques chauds interagissent avec les infiltrations d'eau météorique. Les espèces les plus volatils et les moins solubles des gaz volcaniques (CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , CO principalement) se concentrent dans les vapeurs et ont un impact sur le climat. Elles nous renseignent aussi sur l'évolution des systèmes magmatiques en profondeur, et permettent d'évaluer les risques de réactivation magmatique des volcans. Les espèces plus solubles (SO_2 , HCl , HF) ou moins volatils (métaux et métalloïdes) sont piégées dans les fluides hydrothermaux en profondeur. La saturation de ces fluides conduit à la formation de minéralisations, qui pourront dans certains cas constituer des dépôts d'intérêt économique. Certains métaux volatils (Pb, Tl, Cd, Zn) se retrouvent cependant en quantités significatives dans les vapeurs et peuvent représenter un risque sanitaire (métaux lourds toxiques). En surface, au niveau des fumerolles, le refroidissement des gaz et l'interaction avec les roches conduit à la formation de dépôts caractéristiques riches en soufre. Bien qu'étudiés et surveillés depuis plusieurs décennies, ces volcans sont l'objet de nombreuses incertitudes quant à la source, au transfert et au flux des éléments dans les différents compartiments du système, et les mécanismes régulateurs. La compréhension de ces systèmes représente aujourd'hui un enjeu vis à vis des aléas volcaniques, climatiques, environnementaux mais aussi vis à vis de la prospection de nouvelles ressources minérales. Ce type d'activité volcanique étant très fréquent le long des zones de subduction (où les magmas ont tendance à stagner dans la croûte) ces problématiques revêtent des dimensions à la fois locales, régionales et globales.

Ce projet se focalise sur la Soufrière de Guadeloupe, seul volcan en activité sur le territoire français présentant un système fumerolien permanent. Le volcan se trouve à $16^\circ 03' \text{N}$, $61^\circ 40' \text{W}$ sur l'arc des petites Antilles, où la plaque Atlantique rentre en subduction sous la plaque Caraïbe à une vitesse de 2 cm/an (Fig 1a). La Soufrière de Guadeloupe est le volcan le plus récent d'un complexe âgé de 0.2 Ma (Complexe de la grande découverte) (Fig. 1b). Sa dernière éruption magmatique majeure a eu lieu 1530, mais plusieurs éruptions phréatiques se sont produites depuis (1690, 1797-1798, 1812, 1836-1837, 1956, 1976-1977). Le volcan possède un système hydrothermal très actif, alimenté par la rencontre des gaz s'échappant des magmas situés à 6-7 km sous la surface avec les intenses précipitations tropicales (10 ± 2 m/an). Ce système se manifeste au sommet du dôme par une zone fumerolienne très active, avec de nombreux événements dont la température varie entre 80 et 110°C , plusieurs gouffres et lacs acides permanents (e.g., gouffre Tarissan), et à la base du dôme par des sources chaudes ($30\text{-}60^\circ \text{C}$) (Fig. 1c).

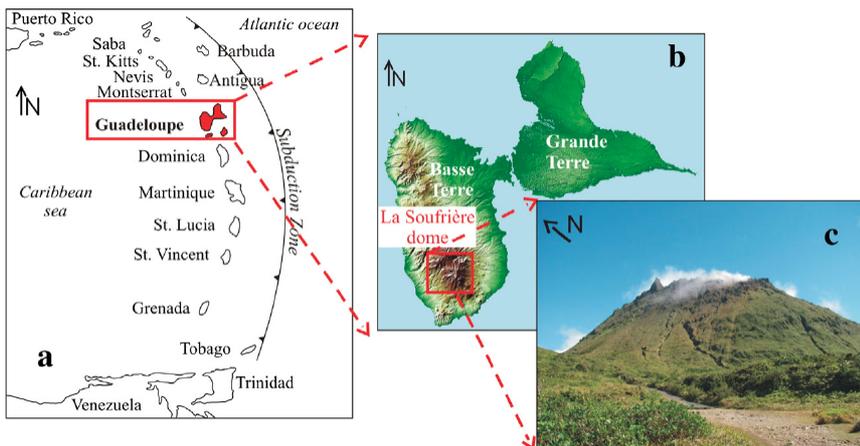


Fig 1. (a) Localisation de la Guadeloupe le long de l'arc des petites Antilles. (b) Carte de la Guadeloupe montrant la localisation du volcan de la Soufrière. (c) Photo du dôme où se trouve l'activité fumerolienne (tirée de Allard et al., 2014)

Le suivi géochimique du système hydrothermal (gaz, condensats, sources chaudes) depuis plus de 40 ans a mis en évidence des fluctuations liées à l'apport de fluides magmatiques en 1976, 1992 et 2018, probablement lié à l'intrusion superficielle de magma en 1976 et 1992 (Villemant et al., 2014; Moretti et

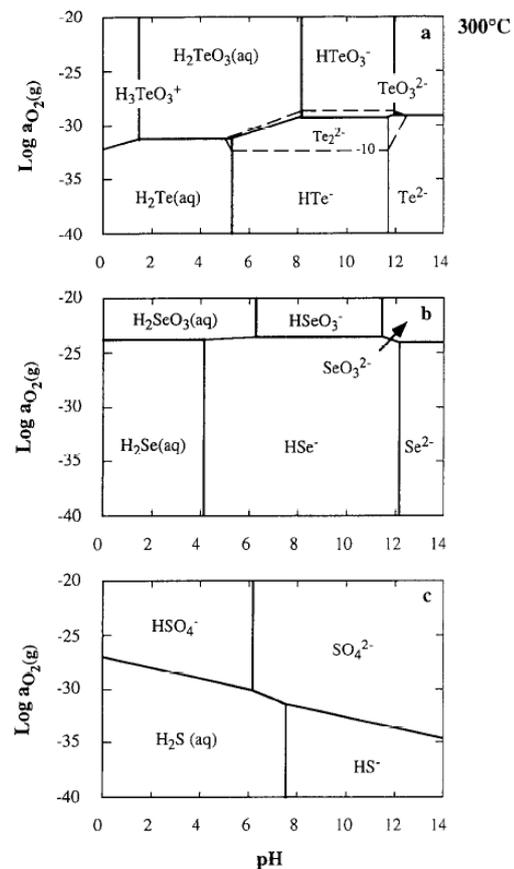
al., 2020). Ce suivi, toujours en cours, repose essentiellement sur l'analyse des composants majeurs et mineurs des gaz (H_2S , CO_2 , SO_2 , CO , CH_4 , N_2 , O_2 , H_2 , HCl , Ar et He) et des fluides (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^{2-}) réalisé par l'Observatoire Volcanologique et Sismologique de Guadeloupe (OVSG-IPGP). En parallèle, le système hydrothermal de La Soufrière est étudié ponctuellement à l'aide d'autres traceurs, plus lourds à mettre en œuvre, tels que isotopes de l'Hélium (Jean-Baptiste et al., 2014), du Lithium (Millot et al., 2010) du Zinc (Chen et al., 2013), du Chlore (Bonifacie, en cours), et les traces de métaux et métalloïdes (Inostroza et al., 2022). Ces mesures apportent des informations fondamentales sur la structure et le fonctionnement du système hydrothermal et sont donc très complémentaires des mesures réalisées pour le suivi. C'est dans ce cadre que nous proposons d'explorer un nouveau traceur géochimique, impliquant la mesure précise **des éléments sélénium et tellure, véritables « voisins géochimiques » du soufre**. La base théorique solide sur le comportement de ces éléments dans les systèmes hydrothermaux (présentée ci-dessous), permettra d'obtenir des informations originales et robustes. A noter que ces mesures seront les premières de ce type sur le système hydrothermal de La Soufrière de Guadeloupe.

Comportement du sélénium et du tellure dans les systèmes magmatiques et hydrothermaux

Le sélénium (Se) et tellure (Te) sont respectivement classés comme non-métal et métalloïde. Le tellure fait partie des éléments les plus rares sur Terre, avec une concentration moyenne dans la croûte terrestre ne dépassant pas 3 ng/g. Son comportement géochimique a surtout été étudié dans les systèmes hydrothermaux, pour mieux comprendre la formation des ressources minérales (McPhail, 1995; Grundler et al., 2013). Le sélénium a quant à lui été très étudié dans l'environnement pour son cycle biogéochimique et sa toxicité (Lenz et Lens, 2009), liés à sa capacité à d'adsorber sur les argiles, s'incorporer et s'accumuler dans les plantes (Ellis et Salt, 2003).

Le sélénium et le tellure sont ciblés dans ce projet car ils font partie des éléments traces les plus volatils dans les gaz magmatiques, avec des coefficients de partage gaz/magma (de l'ordre de 100) intermédiaires entre le soufre et le chlore (Zelenski et al., 2021). Mais ils ont surtout la particularité de se situer sous le soufre dans la 16^e colonne de la classification périodique, et donc de présenter comme le soufre des degrés d'oxydation variant de -2 à +6 (en plus des formes natives également stables). Pour cette raison, Se et Te se comportent de manière générale comme le soufre dans les réactions chimiques. Ils montrent cependant certaines différences bien caractérisées dans les systèmes hydrothermaux (McPhail, 1995) (Fig. 2). La première est une grande diversité des espèces du tellure (8), et dans une moindre mesure du sélénium (6), en comparaison du soufre (4). Les spéciations de Te et Se sont donc particulièrement sensibles aux variations de fugacité d'oxygène et de pH. La seconde, concerne le sélénium dont l'oxydation ($\text{Se}^{2-} \rightarrow \text{Se}^{6+}$) se produit pour des fugacités d'oxygène (env. 10^{-24} à 300°C) plusieurs ordres de grandeurs supérieures à celles du soufre et du tellure (Fig. 2).

Fig. 2 : Domaines de stabilité des espèces du Te, Se et S à 300°C dans les systèmes hydrothermaux (McPhail, 1995).



En phase vapeur, le sélénium et le tellure sont stables sous forme réduite (H_2Se , Se^0 , H_2Te , Te^0 , Te_2) alors que le soufre est présent à la fois sous forme réduite (H_2S) et oxydée (SO_2). L'étude des équilibres liquide-vapeur dans les systèmes hydrothermaux (300°C) montre que la distribution du tellure entre liquide et vapeur est très dépendante de la fugacité en oxygène, le tellure restant très majoritaire en phase vapeur sous forme Te_2 et H_2Te pour des conditions relativement réduites ($f \text{H}_2\text{S} > f \text{SO}_2$) (Grundler et al., 2013). En condition oxydées, le tellure est essentiellement présent en solution sous forme H_2TeO_3 (à $\text{pH} < 7$), la vapeur ne contenant que quelques ppt de tellure sous forme $\text{TeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

Contrairement au soufre, les solubilités du sélénium et du tellure dans les magmas ne sont pas définies expérimentalement. Les données thermodynamiques établies pour les systèmes hydrothermaux servent donc de base à notre compréhension du dégazage de Se et Te relativement à S, dont le comportement est lui très bien connu. Le sélénium et le tellure dégazent principalement sous forme d'espèces réduites (H_2Se , Se^0 , H_2Te , Te^0 , Te_2) (Zelenski et al., 2021) alors que le soufre dégaze majoritairement sous forme SO_2 . Aux fugacités d'oxygène basses ($\Delta\text{QFM} < 0$), les trois éléments (S, Se et Te) sont stabilisés dans les magmas sous forme réduite. Autour du tampon QFM, le soufre et le tellure s'oxydent, leur solubilité dans les magmas diminuent, provoquant leur dégazage. L'oxydation et le dégazage du sélénium s'effectuent pour des fugacités d'oxygène plus élevées ($\Delta\text{QFM} \sim +4$). Une conséquence prévisible de ce décalage est l'augmentation de la teneur en Se et des rapports Se/Te et Se/S dans les gaz quand la fugacité en oxygène du système dépasse $\Delta\text{QFM} \sim 3$.

Un dernier processus important à prendre en compte dans le transport (et le fractionnement) des éléments depuis les magmas jusqu'à la surface est la précipitation de minéraux lors des interactions gaz-roche dans le système hydrothermal (Henley et Seward, 2018) et lors de la saturation des espèces gazeuses aux événements fumeroliens. A la Soufrière de Guadeloupe, les minéraux d'altération sont les smectites, les polymorphes de silice \pm pyrite, la jarosite et le gypse (Salaün et al., 2011) alors que les dépôts fumeroliens sont essentiellement du soufre élémentaire, des sulfates de Na et Ca et des chlorures de Na et Fe (Inostroza et al., 2022). Le paramètre fondamental ici est le rayon ionique des différentes espèces, lequel va déterminer les possibilités de substitution et la compatibilité des éléments dans les minéraux. Dans les conditions réductrices ($\Delta\text{QFM} < 0$) les anions S^{2-} , Se^{2-} et Te^{2-} ont des rayons ioniques très proches, autorisant des substitutions importantes dans les sulfures (Fig. 3). La concentration généralement importante de sélénium dans les dépôts de soufre natif volcanique (20 à 1500 $\mu\text{g/g}$) indique également une substitution importante $\text{Se}^0 - \text{S}^0$ (Suzuoki, 1964 ; Rosca et al., 2022). En revanche, les différences de rayons ioniques dans les conditions plus oxydées (+4 et +6) conduisent à d'importants fractionnements S—Se—Te, qui se traduisent par exemple par une faible abondance de Se et Te dans les sulfates.

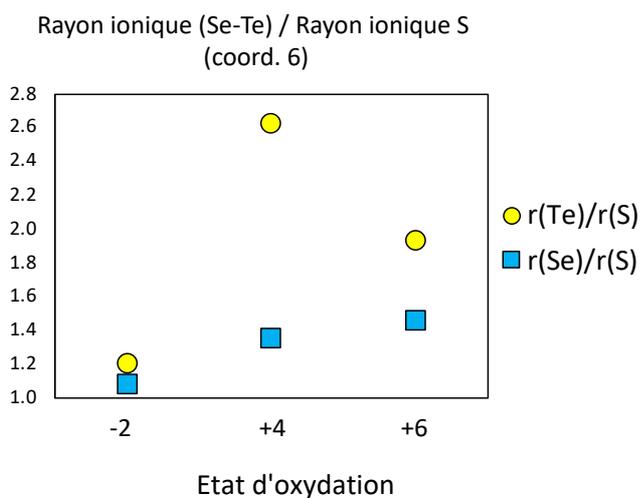


Fig. 3 : Rayons ioniques du sélénium et du tellure normalisés à celui du soufre pour différents états d'oxydation et une coordination 6 dans le cristal. Cette figure montre que la substitution (Se, Te) — S dans les minéraux est favorisée en conditions réductrices où S^{2-} , Se^{2-} et Te^{2-} ont des rayons ioniques proches. Données de Shannon et al. (1976)

2. Plan de recherche et calendrier de réalisation

Les concentrations en sélénium et tellure seront mesurées sur les échantillons prélevés mensuellement par les équipes de l'OVSG. Il s'agit des condensats de gaz des principales fumerolles (Cratère Napoléon, Cratère Sud), des échantillons du lac acide du Gouffre Tarissan, et des sources chaudes à la base du dôme (Fig. 4). Nous analyserons également les minéralisations de soufre formées aux fumerolles principales (sublimés) ainsi que des minéralisations d'altération hydrothermale (smectites, pyrite, sulfates).



Fig. 4a : Photo de la zone sommitale de la Soufrière, montrant les principaux événements fumeroliens (80-110°C) et leur date d'apparition ou réactivation (d'après Moune et al., 2022).

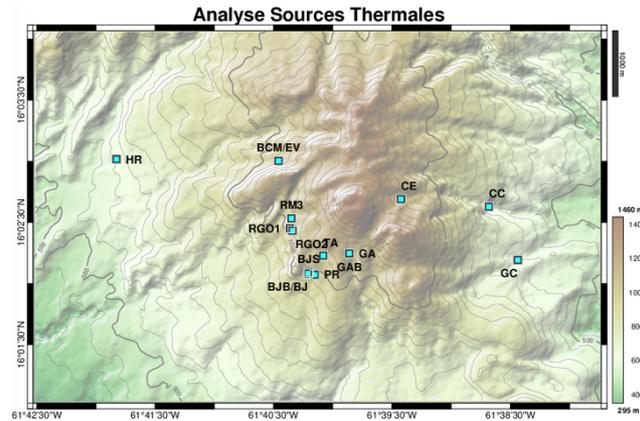


Fig. 4b : Carte de La Soufrière montrant la localisation des 14 sources chaudes (30-60°C) dont la composition est suivie par l'OVSG : GA (Galion), GAB (Galion Blanc), RM3 (Ravine Marchand), BCM/EV (Bains Chauds Matouba), HR (Habitation Revel), TA (Tarade), CC (2ème chute du Carbet), CE (Carbet-Echelle), GC (Grosse Corde), BJB/JB (Bains Jaunes), BJS (Bain Jaune Supérieur), PR (Pas du Roy), RGO1 (Ravine Goyavier), RGO2 (Ravine Goyavier).

Comme il s'agit des premières mesures de ce type sur La Soufrière, un premier objectif sera d'avoir une vue d'ensemble et déterminer la variabilité géographique des signatures Se-Te. Tous les produits seront donc analysés une première fois, représentant 22 analyses (fumerolles du Cratère Napoléon et Cratère Sud, sublimés associés, trois types de minéralisations, lac acide Tarissan, 14 sources chaudes). Dans un second temps, nous sélectionnerons un nombre réduit de sites pilotes (une fumerolle, lac Tarissan, deux sources chaudes) pour une étude des variations temporelles, en utilisant les échantillons collectés récemment (2018-2022), et disponibles à l'OVSG, ainsi que les échantillons qui seront collectés pendant la réalisation de ce projet (2023-2024) (soit 28 analyses pour la période 2018-2024, avec un échantillon par an et par site). L'objectif ici sera de documenter la réponse du traceur Se-Te au pic d'apport de fluides magmatiques en 2018 (Moretti et al., 2020). Les variations géographiques et temporelles du système Se-Te seront analysées à la lumière des paramètres chimiques et physiques des fluides, et de la phénoménologie enregistrée par la série de capteurs de l'OVSG (sismicité, géodésie). Quatre analyses complémentaires seront réalisées sur produits éruptifs, couvrant les différentes textures (lave massive, scorie, ponce, cendre), pour caractériser les concentrations de Se et Te dans les magmas (soit 54 analyses en tout sur 2 ans).

Les concentrations attendues étant faibles, dans le domaine du pg/g au ng/g, les concentrations seront mesurées par ID-HG-ICPMS (Isotopic Dilution – Hydride Generation – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Cette méthode est basée sur l'ajout de traceurs isotopiques enrichis en ^{77}Se et ^{125}Te . Elle implique la séparation des éléments sur colonne échangeuse d'ion, et la mesure des rapports $^{78}\text{Se}/^{77}\text{Se}$ et $^{126}\text{Te}/^{125}\text{Te}$ sur spectromètre de masse couplé à un générateur d'hydrure. Il s'agit de la méthode la plus sensible et la plus précise pour la mesure des concentrations de Se et Te. Les analyses



seront faites au Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) de Clermont-Ferrand où cette méthode a été mise au point (Vlastelic et al., 2021). Les mesures seront réalisées par un ingénieur (Jean-Luc Piro, IR CNRS) formé et autonome sur la méthode complète (chimie et spectrométrie). Des volumes de solution (condensats et sources chaudes) de quelques dizaines de mL seront suffisants pour quantifier les concentrations de Se et Te au niveau du ppt (pg d'élément par g de solution). Les concentrations en soufre total des solutions seront également mesurées par dilution isotopique à l'aide d'un traceur enrichi en ^{34}S (également au LVM) et comparées aux valeurs mesurées par chromatographie ionique à l'OVSG. Les dépôts de soufre et autres minéralisations seront analysés après dissolution en utilisant la même méthode que pour les fluides.

L'approche méthodologique sera étendue à l'analyse de la composition isotopique du sélénium, laquelle enregistre de façon très fine le dégazage, la condensation, et le piégeage du sélénium dans les dépôts fumeroliens (Rosca et al., 2022). L'approche isotopique permettra non seulement de mieux comprendre les mécanismes de distribution du sélénium entre les différentes phases, mais aussi d'établir des bilans de masse et quantifier les flux de sélénium très précisément. Le volet isotopique sera développé en collaboration avec le laboratoire de géochimie de l'IPGP qui dispose d'un MC-ICPMS de dernière génération à cellule de collision (Nu Sapphire) capable de s'affranchir des interférences de masse sur les isotopes du Sélénium (collaboration F. Moynier). Les mesures seront réalisées à l'aide d'un « double spike » ^{74}Se - ^{77}Se préparé par I. Vlastelic, et qui devra être calibré.

Les échantillons étant disponibles à l'OVSG et la technique d'analyse des concentrations opérationnelle au LVM, le projet pourra débuter dès le financement acquis. L'étape initiale de caractérisation globale du système pourra être réalisée la première année (26 échantillons). La seconde approche temporelle (28 échantillons) sera réalisée la seconde année. Le volet isotopique sera conduit en parallèle à l'IPGP. La validation de la méthode (calibration du spike et mesure de standards) sera réalisée la première année, potentiellement dans le cadre d'un stage de Master 2R. Les mesures isotopiques seront réalisées principalement en seconde année, sur un subset d'une vingtaine d'échantillons, couvrant les différents types de produits.

3. Résultats attendus et perspectives

Sur le plan fondamental, ces premières données sélénium – tellure apporteront un éclairage nouveau sur le système hydrothermal de La Soufrière. Alliées à une base théorique/expérimentale robuste, elles permettront notamment de préciser les conditions d'oxydo-réduction du système et ses fluctuations temporelles. Ces données permettront de mieux connaître une étape clé du cycle géochimique de ces éléments, encore très mal connue.

Concernant les aléas volcaniques, un enjeu majeur à la Soufrière de Guadeloupe est de distinguer les signaux purement hydrothermaux, provenant d'apport de chaleur seulement, des signaux magmatiques témoignant de la remontée et/ou du dégazage de magmas. Le tellure, dont l'abondance dans les enveloppes superficielles (crouste, océan, atmosphère) est extrêmement faible représente un outil particulièrement prometteur pour détecter le dégazage magmatique.

Un troisième aspect important est l'impact environnemental et sanitaire de l'activité hydrothermale soutenue. Par exemple, le sélénium, dont l'impact sanitaire est reconnu (Lenz et Lens, 2009), montre des fortes anomalies dans les sols de la Guadeloupe (2,0 à 4,5 mg/kg contre 0,10 à 0,70 mg/kg dans les sols ordinaires de France métropolitaine) (INRA, 2008). Il est difficile de ne pas relier ces anomalies à l'activité hydrothermale du volcan. Ce projet permettra de préciser les sources de sélénium, ses mécanismes de transport et d'accumulation dans les environnements volcaniques. Ces processus, encore mal connus, sont débattus sur la scène internationale (Floor et Román-Ross, 2012 ; Rosca et al., 2022).

Références

Allard et al. (2014) Steam and gas emission rate from La Soufriere volcano, Guadeloupe (Lesser Antilles): Implications for the magmatic supply during degassing unrest. *Chemical Geology* 384, 76–93.



- Chen, J.-B. et al. (2013). Zn isotope compositions of the thermal spring waters of La Soufrière volcano, Guadeloupe Island. *Geochim. Cosmochim. Acta* 127, 67–82.
- Ellis D.R., Salt D.E. (2003) Plants, selenium and human health. *Current Opinion in Plant Biology* 6, 273–279.
- Floor G.H., Román-Ross G. (2012) Selenium in volcanic environments: A review. *Applied Geochemistry* 27, 517–531
- Inostroza et al. (2022) Decoding water-rock interaction and volatile input at La Soufrière volcano (Guadeloupe) using time-series major and trace element analyses in gas condensates. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 425 (2022) 107517.
- Grundler P. V., et al. (2013) Speciation of aqueous tellurium(IV) in hydrothermal solutions and vapors, and the role of oxidized tellurium species in Te transport and gold deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 120, 298–325.
- Henley R. W., Seward T. M. (2018) Gas–solid reactions in arc volcanoes: Ancient and modern. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry 84: High temperature gas-solid reactions in Earth and planetary processes* (eds. P. L. King, T. M. Seward and B. Fegley). Mineralogical Society of America, Chantilly, pp. 309–349.
- INRA (2008) - Information sur les éléments traces dans les sols en France, état du 9 janvier 2008. Institut National de la Recherche Agronomique. <http://etm.orleans.inra.fr/webetmidf.html>
- Jean-Baptiste, P. et al. (2014). Helium isotope systematics of volcanic gases and thermal waters of Guadeloupe Island, Lesser Antilles. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 283, 66-72
- Millot et al. Lithium isotopes in island arc geothermal systems: Guadeloupe, Martinique (French West Indies) and experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (2010) 1852–1871.
- Moretti, R. et al. (2020) The 2018 unrest phase at La Soufrière of Guadeloupe (French West Indies) andesitic volcano: scrutiny of a failed but prodromal phreatic eruption. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 393, 106769.
- Moune et al. (2022) Gas Monitoring of Volcanic-Hydrothermal Plumes in a Tropical Environment: The Case of La Soufrière de Guadeloupe Unrest Volcano (Lesser Antilles). *Front. Earth Sci.* 10:795760.
- Lenz M., Lens P.N.L. (2009) The essential toxin: the changing perception of selenium in environmental sciences. *Science of the Total Environment* 407, 3620–3633. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.056>
- McPhail D. C. (1995) Thermodynamic properties of aqueous tellurium species between 25 and 350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 851–866.
- Rosca C. et al. (2022) Isotopic constraints on selenium degassing from basaltic magma and near-surface capture by fumarolic deposits: Implications for Se redistribution onto the Earth's surface. *Chemical Geology*, 596, 120796.
- Salaün A. et al. (2011) Hydrothermal alteration in andesitic volcanoes: Trace element redistribution in active and ancient hydrothermal systems of Guadeloupe (Lesser Antilles). *Journal of Geochemical Exploration* 111, 59–83.
- Shannon R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A* 32, 751–767.
- Suzuoki, T. (1964) A Geochemical Study of Selenium in Volcanic Exhalation and Sulfur Deposits. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 37, 1200-1206.
- Villemant B. et al. (2014) Evidence for a new shallow magma intrusion at La Soufrière of Guadeloupe (Lesser Antilles): insights from long-term geochemical monitoring of halogen-rich hydrothermal fluids. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 285, 247–277.
- Vlastelic I. et al. (2021) S—Se—Te systematics in La Réunion hotspot lavas and peridotites. Goldschmidt2021 conference, abstract 5023, <https://doi.org/10.7185/gold2021.5023>, Lyon, 2021.
- Zelenski M. et al. (2021) Partitioning of elements between high-temperature, low-density aqueous fluid and silicate melt as derived from volcanic gas geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 295, 112-134.

MOYENS NECESSAIRES À LA RÉALISATION DU PROJET*

1. Equipements disponibles ou nécessaires à la réalisation du projet. Indiquer les équipements déjà disponibles et ceux demandés par ailleurs ou dans la présente demande ; dans tous les cas, préciser dans quel laboratoire.

- Laboratoire magma et volcans, Clermont-Ferrand (équipement disponibles)
 - Salle blanche de chimie, pour la préparation des échantillons et la purification de Se et Te
 - Générateur d'hydrures et ICPMS-MS Agilent 8900 pour la mesure des rapports isotopiques Se et Te (dilution isotopique)

Demandé : jouvence pompe péristaltique pour le générateur d'hydrure

- Institut de Physique du Globe de Paris (équipement disponibles)
 - Salle blanche de chimie, pour la préparation des échantillons et la purification de Se
 - Générateur d'hydrures et MC-ICPMS de dernière génération à cellule de collision (Nu Sapphire) pour la mesure précise des rapports isotopiques du Sélénium

2. Instruments ou Equipements Nationaux sollicités (Instruments de parc national, heures de calcul sur un grand centre, demande de campagne à la mer, analyse AMS, SARM, nanoSIMS, microsonde électronique, etc.) :

Observatoire Volcanologique et Sismologique de Guadeloupe (OVSG)



1. Références bibliographiques – 2 pages maximum

Vlastélic I., Piro J.-L. Volatilization of trace elements during evaporation to dryness of HF-dissolved silicates (BHVO-2, AGV-1, BIR-1, UB-N): Open versus closed system conditions. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 46, 519-534, <https://doi.org/10.1111/ggr.12428>, 2022.

Rosca C., **Vlastélic I.**, Varas-Reus M. I., König S. Isotopic constraints on selenium degassing from basaltic magma and near-surface capture by fumarolic deposits: Implications for Se redistribution onto the Earth's surface. *Chemical Geology*, 596, 120796, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120796>, 2022.

Vlastélic I., Apaza F., Masias P., Rivera M., Piro J.-L., Gannoun A. Probing the hidden magmatic evolution of El Misti volcano (Peru) with the Pb isotope composition of fumaroles. *Bulletin of Volcanology* 84, 17, <https://doi.org/10.1007/s00445-021-01521-9>, 2022.

Vlastelic I., Bachèlery P., Sigmarsson O., Koga K.T., Rose-Koga E.R., Bindeman I., Gannoun A., Devidal J.-L., Falco G., Staudacher T. Prolonged trachyte storage and unusual remobilization at Piton de la Fournaise, La Réunion Island, Indian Ocean: Li, O, Sr, Nd, Pb and Th Isotope study. *Journal of Petrology*, 1-19, doi.org/10.1093/petrology/egab048, 2021.

Biren J., Harris A., Tuffen H., Chevrel M.O., Gurioli L., **Vlastélic I.**, Schiavi F., Benbakkar M., Fonquernie C., Calabro L. Chemical, textural and thermal analyses of local interactions between lava and a tree – case study from Pāhoa, Hawai'i. *Frontiers*, Vol. 8, Article 233, doi: 10.3389/feart.2020.00233, 2020.

Sainlot N., **Vlastelic I.**, Nauret F., Moune S., Aguilera F. Sr-Pb isotopes signature of Lascar volcano (Chile): Insight into contamination of arc magmas ascending through a thick continental crust. *Journal of South American Earth Sciences* 101, 102599, <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102599>, 2020.

Sainlot N., **Vlastelic I.**, Moune S., Rose-Koga E.F., Schiavi F., Valade S., Aguilera F. Uptake of gaseous thallium, tellurium and vanadium into anhydrous alum, Lascar volcano fumaroles, Chile. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 275, 64-82, 2020.

Ingrao N.J., Hammouda T., Boyet M., Gaborieau M., Moine B.N., **Vlastelic I.**, Bouhifd M.A., Devidal J.-L., Mathon O., Testemale D., Hazemann J.-L., Proux O. Rare Earth Elements Partitioning Between Sulphides and Melt: Evidence for Yb²⁺ and Sm²⁺ in EH Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 265, 182-197, 2019.

Ancellin M.-A., **Vlastélic I.**, Samaniego P., Nauret F., Gannoun A., Hidalgo S. Up to 1% Pb isotope disequilibrium between minerals hosted in dacites from the Guagua Pichincha volcano, Ecuador: Implication for tracing the source and crustal history of continental arc magmas. *Chemical Geology* 525, 177-189, 2019.

Nauret. F., Famin V., **Vlastelic I.**, Gannoun A. A trace of recycled continental crust in the Réunion hotspot. *Chemical Geology* 524, 67-76, 2019.

Rizo H., Andraut D., Bennett N.R., Humayun M., Brandon A., **Vlastelic I.**, Moine B., Poirier A., Bouhifd M.A., Murphy D.T. 182W evidence for core-mantle interaction in the source of mantle plumes. *Geochemical Perspectives Letters* 11, 6-11, 2019.

Deyhimi M., Kananian A., Mirnejad H., Sepidbar F., **Vlastelic I.**, Paquette J.-L. & Barbarin B. Zircon U–Pb geochronology, major-trace elements and Sr–Nd isotope geochemistry of Mashhad granodiorites (NE Iran) and their mafic microgranular enclaves: evidence for magma mixing and mingling, *International Geology Review*, DOI: 10.1080/00206814.2019.1600435, 2019.

Vlastélic I., Di Muro A., Bachèlery P., Gurioli L., Gannoun A., Auclair, D. Control of source fertility on the eruptive activity of Piton de la Fournaise volcano, La Réunion. *Scientific Reports* 8, Article number 14478, 2018.

Gurioli L., Di Muro A., **Vlastélic I.**, Moune S., Villeneuve N., Bachèlery P., Valer M., Thivet S., Boudoire G., Peltier A., Ferrazzini V., Métrich N., Benbakkar M., Cluzel N., Constantin C., Devidal J.-L., Fonquernie C., and Hénot J.-M.: Integrating field, textural and geochemical monitoring to track eruption triggers and dynamics: a case-study from Piton de la Fournaise, *Solid Earth*, 9, 431–455, 2018.

Roulleau E., Tardani D., **Vlastelic I.**, Vinet N., Sanchez J., Sano Y., Takahat N. Multi-element isotopic evolution of magmatic rocks from Cavihue-Copahue Volcanic Complex (Chile-Argentina): Involvement of mature slab recycled materials. *Chemical Geology*, 476, 370-388, 2018.

Nauret F., Samaniego P., Ancellin M.-A., Tournigand P.-Y. Le Pennec J.-L., **Vlastelic I.**, Gannoun A., Hidalgo S., Schiano P. The genetic relationship between andesites and dacites at Tungurahua volcano, Ecuador. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 349, 283-297, 2018.

Savage P.S. **Moynier, F.**, Boyet M., Zinc isotope anomalies in primitive meteorites identify the outer solar system as an important source of Earth's volatile inventory, *Icarus* 386, 2022.

Dai Wei, **Moynier F.**, Paquet M., Moureau J., Debret B., Siebert J., Gerard Y., Zhao Y. Calcium isotope measurements using a collision cell (CC)-MC-ICP-MS, *Chemical Geology*, 590, 2022.

Zhang G., Liu Y., **Moynier F.**, Hu Z., Zhu Y., Jiang X., Li M., Copper mobilization in the lower continental crust beneath cratonic margins, a Cu isotope perspective, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 322, 2022.

Paquet M., Fujii T.i, **Moynier F.** Copper isotope composition of hemocyanin, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 71, 2022.

Paquet, M., P. Sossi, and **F. Moynier.** "Insight into the volatile content of Mars from the zinc isotopic composition of SNC meteorites." *METEORITICS & PLANETARY SCIENCE*. Vol. 57. 111 RIVER ST, HOBOKEN 07030-5774, NJ USA: WILEY, 2022.

Moynier, F., Jackson, M. G., Zhang, K., Cai, H., Halldórsson, S. A., Pik, R., et al. (2021). The mercury isotopic composition of Earth's mantle and the use of mass independently fractionated Hg to test for recycled crust. *Geophysical Research Letters*, 48, e2021GL094301. <https://doi.org/10.1029/2021GL094301>.

F. Moynier, Y.Hu, K. Wang, Y. Zhao, Y. Gérard, Z. Deng, J. Moureau, W. Li, J. I. Simon, F.-Z. Teng, Potassium isotopic composition of various samples using a dual-path collision cell-capable multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometer, Nu instruments Sapphire, *Chemical Geology*, 571, 2021.

Zhu K., Moynier F., Schiller M., Alexander, C. M.O'D., Barrat J.-A., Bischoff A., Bizzarro M., Mass-independent and mass-dependent Cr isotopic composition of the Rumuruti (R) chondrites: Implications for their origin and planet formation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 293, 2021.

Moynier F., Deng Z., Lanteri A., Martins R., Chaussidon M., Savage P., Siebert J. Metal-silicate silicon isotopic fractionation and the composition of the bulk Earth, *Earth and Planetary Science Letters*, 549, 2020.

Jessop D., **Moune S.**, Moretti R., Gibert D., Komorowski J.C., Robert V., Heap M.J., Bosson A., Bonifacie M., Deroussi S., Dessert C., Rosas-Carbajal M., Lemarchand A., Burtin A. (2021). A multi-decadal view of the heat and mass budget of a volcano in unrest: La Soufrière de Guadeloupe (French West Indies). *Bulletin of Volcanology* vol.83, 16, - DOI:10.1007/s00445-021-01439-2.

Massaro S., Dioguardi F., Sandri L., Tamburello G., Selva J., **Moune S.**, Jessop D., Moretti R., Komorowski J.C., Costa A. (2021). Testing gas dispersion modelling: A case study at La Soufrière volcano (Guadeloupe, Lesser Antilles). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* vol.417, p.107312, - DOI:10.1016/j.jvolgeores.2021.107312 - lien HAL .

Metcalf A., **Moune S.**, Komorowski J.C., Kilgour G., Jessop D., Moretti R., Legendre Y. (2021). Corrigendum: Magmatic Processes at La Soufrière de Guadeloupe: Insights From Crystal Studies and Diffusion Timescales for Eruption Onset. *Frontiers in Earth Science* vol.9, p.723763, - DOI:10.3389/feart.2021.723763 - lien HAL .

Metcalf A., **Moune S.**, Komorowski J.C., Kilgour G., Jessop D., Moretti R., Legendre Y. (2021). Magmatic Processes at La Soufrière de Guadeloupe: Insights From Crystal Studies and Diffusion Timescales for Eruption Onset. *Frontiers in Earth Science* vol.9, p.617294, - DOI:10.3389/feart.2021.617294 - lien HAL .

Moretti R., **Moune S.**, Jessop D., Glynn C., Robert V., Deroussi S. (2021). The Basse-Terre Island of Guadeloupe (Eastern Caribbean, France) and Its Volcanic-Hydrothermal Geodiversity: A Case Study of Challenges, Perspectives, and New Paradigms for Resilience and Sustainability on Volcanic Islands. *Geosciences* vol.11, p.454, - DOI:10.3390/geosciences11110454



2. Liste des contrats obtenus au cours des trois dernières années dans le cadre d'une action spécifique INSU ou autre (une page par contrat)

Titre du projet : Volatilité des métaux, des métalloïdes et du Sélénium dans les systèmes magmatiques planétaires

Action/année : Appel à projet Labex ClerVolc 2019 (durée 2 ans)

Crédits obtenus : 22 000 euros

Résumé des principaux résultats (20 lignes maximum) :

Dans le premier volet de ce projet, nous avons initié des travaux expérimentaux novateurs sur la volatilité des terres rares. Un des objectifs était de mieux comprendre la distribution des terres rares dans les oldamites (CaS) des chondrites à enstatite. En recréant les conditions de la nébuleuse primitive dans une ampoule sous vide chauffée, nous avons mesuré la volatilisation et le fractionnement des terres rares depuis un liquide silicaté (Ingrao et al., 2019).

Nous avons ensuite focalisé le projet sur les éléments chalcophiles Sélénium et Tellure, en plaçant dans un premier temps les efforts sur le développement analytique. Ces deux éléments ont été choisis car ils ont un comportement proche du soufre, tout en présentant des nuances de comportement. Le développement analytique en salle de chimie a mis en évidence la volatilisation des éléments pendant les manipulations (Vlastelic et al., 2022). Les travaux sur le volcanisme de la Réunion et de la cordillère des Andes (Chili, Equateur) ont permis de déterminer les coefficients d'émanation du Sélénium et du Tellure, et ainsi de quantifier les flux de dégazage sur deux volcans types (Piton de la Fournaise et Lascar) (Sainlot et al., 2020 ; Rosca et al., 2022). Nous avons aussi mis en évidence le rôle des interactions gaz-roche sur le piégeage des éléments dans les encroûtements fumaroliens (Sainlot et al., 2020)

Liste des publications :

Vlastelic I., Piro J.-L. Volatilization of trace elements during evaporation to dryness of HF-dissolved silicates (BHVO-2, AGV-1, BIR-1, UB-N): Open versus closed system conditions. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 46, 519-534, <https://doi.org/10.1111/ggr.12428>, 2022.

Rosca C., **Vlastelic I.**, Varas-Reus M. I., König S. Isotopic constraints on selenium degassing from basaltic magma and near-surface capture by fumarolic deposits: Implications for Se redistribution onto the Earth's surface. *Chemical Geology*, 596, 120796, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120796>, 2022.

Sainlot N., **Vlastelic I.**, Moune S., Rose-Koga E.F., Schiavi F., Valade S., Aguilera F. Uptake of gaseous thallium, tellurium and vanadium into anhydrous alum, Lascar volcano fumaroles, Chile. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 275, 64-82, 2020.

Ingrao N.J., Hammouda T., Boyet M., Gaborieau M., Moine B.N., **Vlastelic I.**, Bouhfid M.A., Devidal J.-L., Mathon O., Testemale D., Hazemann J.-L., Proux O. Rare Earth Elements Partitioning Between Sulphides and Melt: Evidence for Yb²⁺ and Sm²⁺ in EH Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 265, 182-197, 2019.



BUDGET

I. Demande à l'AAP INSU TelluS

2023

Missions : 2000 euros

Mission 8J Guadeloupe pour l'ingénieur en charge des analyses (campagne de prélèvement, conditionnement et rapatriement des échantillons) : 2000 euros

Equipements* : 1350 euros

Pompe péristaltique (Spetec Perimax 12/2 100-240V SM 1-33) pour le générateur d'hydrure du LMV

Fonctionnement : 4000 euros

Mise au point et premières mesures de la composition isotopique du Sélénium sur le MC-ICPMS à cellule de collision (Nu Sapphire) de l'IPGP

Analyses : 6500 euros

Concentrations de Sélénium et Tellure par ID-HG-ICPMS

26 échantillons

Tarif unitaire : 200 euros pour Se + Te

(incluant dilution isotopique, séparation chimique des éléments sur colonne échangeuse d'ions, et mesure sur ICPMS-MS couplé à un générateur d'hydrure)

Tarif 26 analyses : 5200 euros

Concentrations de Soufre par ID-ICPMS

26 échantillons

Tarif unitaire : 50 euros

(incluant dilution isotopique, et mesure sur ICPMS-MS)

Tarif 26 analyses : 1300 euros

Total des crédits demandés à l'INSU TelluS en 2023 : 13850 euros



2024

Missions : 2200

Présentation des premiers résultats dans un congrès international

Equipements* :

Fonctionnement :

Analyses : 11000 euros

Concentrations de Sélénium et Tellure par ID-HG-ICPMS

28 échantillons

Tarif unitaire : 200 euros pour Se + Te

(incluant dilution isotopique, séparation chimique des éléments sur colonne échangeuse d'ions, et mesure sur ICPMS-MS couplé à un générateur d'hydrure)

Tarif 28 analyses : 5600 euros

Concentrations de Soufre par ID-ICPMS

28 échantillons

Tarif unitaire : 50 euros

(incluant dilution isotopique, et mesure sur ICPMS-MS)

Tarif 28 analyses : 1400 euros

Mesure de la composition isotopique du sélénium par double spike sur MC-ICPMS à cellule de collision

(Nu Sapphire) IPGP

20 échantillons

Tarif unitaire : 200 euros

Tarif 20 analyses : 4000 euros

Total des crédits demandés à l'INSU TelluS en 2024 : 13200 euros



* Pour toute demande d'équipement au-delà de 5k€, un devis est exigé

II. Co-financements

Outre les financements demandés à l'action spécifique TelluS pour ce projet, veuillez expliciter également les co-financements (accordés ou demandés) par ailleurs au niveau :

- **National** (autres programmes nationaux (INSU et hors INSU), demandes d'équipements, mi-lourds, demandes de campagne en mer, soutien interne d'organisme ou de laboratoires, heures de calcul sur un grand centre, ANR...),
- **Européen (ERC, etc.)**
- **Extra-européen (LIA, etc.)**

Missions :

Equipements :

Fonctionnement :

Analyses :

Signature du directeur d'unité :



Marc CHAUSSIDON
Directeur
Institut de Physique du Globe de Paris



Dans le cas où votre projet serait financé, vous êtes engagé à remercier l'Action concernée dans les publications de vos résultats, et selon la phrase type qui vous sera proposée. Votre nom et le titre du projet apparaîtront sur le site de l'INSU (<http://www.insu.cnrs.fr/>) et sur le site des Programmes Nationaux de l'Institut (<http://programmes.insu.cnrs.fr/>). Si vous y êtes opposé, merci de le signaler à la chargée de programme TelluS.

