



Volatils mineurs (S, Cl, F) et éléments traces dans les magmas pré-éruptifs et les gaz volcaniques. Etude des processus de dégazage magmatique sur les volcans Hekla (Islande) et Masaya (Nicaragua).

Séverine Moune

► To cite this version:

Séverine Moune. Volatils mineurs (S, Cl, F) et éléments traces dans les magmas pré-éruptifs et les gaz volcaniques. Etude des processus de dégazage magmatique sur les volcans Hekla (Islande) et Masaya (Nicaragua).. Géochimie. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2005. Français. <NNT : 2005CLF21627>. <tel-00011542>

HAL Id: tel-00011542

<https://theses.hal.science/tel-00011542v1>

Submitted on 6 Feb 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

N° d'ordre : 1627

Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II
(U.F.R de Recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°471

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
Spécialité : Géochimie-Volcanologie

Par

Séverine MOUNE

Diplômée d'études approfondies

**Volatils mineurs (S, Cl, F) et éléments traces dans les magmas pré-éruptifs
et les gaz volcaniques. Etude des processus de dégazage magmatique sur les
volcans Hekla (Islande) et Masaya (Nicaragua).**

Soutenue publiquement le 14 Décembre 2005 devant la commission d'examen composée de :

P. Allard	Directeur de Recherche, CEA, Saclay	Rapporteur
T. Druitt	Professeur, LMV, Clermont-Ferrand	Président du Jury
P.-J. Gauthier	Chargé de recherche, LMV, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
P. Schiano	Professeur, LMV, Clermont-Ferrand	Examineur
O. Sigmarsson	Directeur de Recherche, LMV, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
J.-P. Toutain	Physicien adjoint, LMTG, Toulouse	Rapporteur

Remerciements:

Tout d'abord je souhaite remercier le Laboratoire "Magmas et Volcans", et les deux directeurs du laboratoire que j'ai connus au cours de ma thèse (Daniel Vielzeuf et Olivier Merle), pour m'avoir permis de passer trois très bonnes années dans ces locaux. En effet, plus le temps passait et plus ce labo devenait un deuxième "chez moi".

Puis, bien sûr, mes remerciements se tournent vers les membres de mon Jury de thèse : Tim Druitt, Patrick Allard, Jean-Paul Toutain et Pierre Schiano. Merci d'avoir accepté de juger ce travail et surtout Merci d'avoir fait de ma soutenance un jour dont je me souviendrai avec un très grand plaisir.

Puis un grand Merci à mes deux directeurs de thèse : Pierre-Jean Gauthier et Olgeir Sigmarsson.

Pierre, Merci d'avoir accepté de m'encadrer pendant ses trois ans, malgré le fait que tu débutais dans ta propre carrière au CNRS quand je suis arrivée en DEA. Merci également de m'avoir fait confiance en me permettant de travailler sur les gaz volcaniques et de m'avoir orienté vers un sujet plus qu'intéressant et novateur. Puis, tout le monde sait que la rédaction est un moment difficile, alors je voulais aussi te remercier d'avoir fait que ce moment ne soit pas "si pire" ...

Olgeir, Merci de m'avoir permis de travailler sur "ton" volcan Hekla. Et également Merci pour nos discussions dans tes nombreux " bureau annexes" (café, parking par exemple). Et, puisque le sujet de mon post-doc est sur l'Islande, j'espère sincèrement que j'aurai l'occasion de refaire du terrain avec toi.

En bref : Merci. Vos connaissances scientifiques et vos encadrements m'ont fait mûrir scientifiquement et humainement.

Une thèse, fort heureusement, ne se fait pas seule, et en 3 ans beaucoup de personnes m'ont aidée et je tiens donc par écrit à les remercier, en espérant n'oublier personne. Tout d'abord, je tiens à remercier François Faure pour son aide au MEB, pour toutes nos discussions scientifiques -ou non- qui m'ont toujours énormément apportées et surtout, bien sûr, pour sa bonne humeur sans pareille. Merci également à Jean-Luc Devidal pour son aide précieuse à la microsonde et pour sa disponibilité. Merci à Karine David pour m'avoir aidé à bien comprendre le fonctionnement de l'ICP-MS : Merci pour tes conseils avisés. Puis Merci à Régis Doucelance pour le temps important qu'il a passé avec moi sur les propagations d'erreurs (entre autres...) mais aussi pour toutes nos discussions fort intéressantes. Et je tiens également à remercier Pierre Schiano pour son aide scientifique, sa très grande disponibilité, sa gentillesse et son écoute.....Puis dans le désordre, Merci à Jean Louis P., Tahar, Chantal, Delphine, Mireille, Jean-Louis F., Giselle, Sylvaine....

A l'extérieur du laboratoire, Merci au CRPG de Nancy de m'avoir accueillie quelques jours pour effectuer des manips sur sonde ionique, Merci à l'organisme EGIDE d'avoir financé mon terrain en Islande et au Laboratoire de Reykjavik de m'avoir ouvert ses portes pour des manips sur FTIR, Merci également au Parc Naturel du Masaya (Nicaragua) de nous avoir permis d'échantillonner les gaz du volcan Masaya (et Merci aux personnes rencontrées sur le terrain pour leur gentillesse: David Pyle, Tamsin Mather, Ken Sims et John Catto).

Puis, ces trois années de thèse n'auraient pas été si agréables sans vous, les thésards et les amis. Je veux donc vous remercier pour tous les bons moments que l'on a partagés (les bons goûters, les galettes des rois -non, je ne pense pas qu'à manger..... - les bons souvenirs dans les apparts à Nice ou à Vienne lors des congrès, les bonnes soirées et rigolades etc...).

Et un Merci tout particulier à Mù (nos longues discussions et nos 'tits repas me manquent déjà), à G.ROM (tu m'auras trop fait rire!!!!), à Fab (je cherchais vraiment mes chaussettes...), à Jeff (Quand est ce qu'on joue??), à Séve (A très vite pour des croques au choco...), à Perrine, Rashid et Naofel (A bientôt dans le pays "préféré" de Rashid??), à Délie (Merci pour ton soutien sans faille, même virtuel), à Delphine (Faut qu'on se voit pour blaguer, peuchère), à Marc-A (occupe toi bien de mon appart!), à Annett (Danke für alles), à Estelle (Connaissance tardive, rattrapage à venir...), à Philippon (Fais moi un mètre, toi!!! et t'inquiète Linda est toujours là..), Erwan et Nico (Allez les grelets!!!!) puis encore Yo, Vinciane, Carolina, Silvana, Pierre, Géraldine, Stéphanie et encore plein d'autres (Alors excusez moi d'avance pour les oublis, mais je m'aperçois qu'il y'a tellement de monde qui a participé à mon bien être pendant ces trois années que c'est dur de n'oublier personne...)

Puis bien sûr, mes plus grands Mercis reviennent à ma famille: mes grands-parents, mes parents et Steve mon frère. Puis dans les membres de ma famille, je devrais rajouter une personne chère à mon cœur, qui pendant mes années de thèse, fut mon plus grand soutien : mon homme. Merci à vous tous, d'avoir toujours cru en moi, Merci d'avoir toujours été là et de m'avoir donner confiance en moi, et surtout Merci de toujours me redonner le sourire.

SOMMAIRE

- INTRODUCTION GENERALE	7
- CHAPITRE I : CADRE GEOLOGIQUE DE L'ETUDE	13
I.1. Le volcan Hekla	15
I.2. Le volcan Masaya	18
- CHAPITRE II : TECHNIQUES ANALYTIQUES	23
II.1. Analyse des éléments majeurs, traces et volatils par microsonde électronique	25
II.1.1. Préparation de l'échantillon	25
II.1.2. Conditions analytiques	26
II.1.3. Analyse du soufre	28
II.1.3.a. Spéciation	28
II.1.3.b. Analyse quantitative	28
II.1.4. Analyse du fluor	28
II.1.4.a Analyse quantitative par TAP	29
II.1.4.b Analyse quantitative par PC1	29
II.1.5. Fiabilité des mesures	35
II.2. Analyse de l'eau dissoute par sonde ionique (SIMS)	38
II.3. Analyse des éléments traces par spectromètre de masse quadripolaire à source plasma (ICP-MS)	39
II.3.1. Traitement chimique	39
II.3.2. Fonctionnement de l'ICP-MS	42
II.3.3. Acquisition des analyses multi-élémentaires	42
II.3.4. Les interférences spectrales	43
II.3.5. Fiabilité des mesures	45
II.4. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	47
- CHAPITRE III : LES INCLUSIONS MAGMATIQUES : TRACEURS DE L'EVOLUTION DES VOLATILS ENTRE LES RESERVOIRS PROFONDS ET LA SURFACE	49
III.1. Les inclusions magmatiques	51
III.1.1. Caractéristiques des inclusions magmatiques	51
III.1.2. Modification de l'inclusion après piégeage	52

III.1.3. Estimation de la composition initiale du magma	54
III.1.3.a. <i>Le système inclusions vitreuses-olivines</i>	56
III.1.3.b. <i>Le système inclusions vitreuses-plagioclases</i>	59
III.2. Etude de l'évolution des volatils par les inclusions vitreuses	61
III.2.1. Les inclusions magmatiques du système volcanique d'Hekla	62
III.2.1.a. <i>Description des échantillons</i>	63
III.2.1.b. <i>Correction de l'effet de la cristallisation des minéraux hôtes sur la composition des inclusions</i>	63
III.2.1.c. <i>Synthèse des principaux résultats</i>	66
S.Moune, O.Sigmarsson, T. Thordarson and P.J. Gauthier – Volatile evolution in the magmatic system of Hekla volcano, Iceland	68
<i>A soumettre pour publication au journal Earth Planet. Sci. Lett.</i>	
1- Introduction	69
2- Geological setting	71
3- Sample description	72
4- Analytical methods	73
4.1- Electron microprobe analysis	73
4.2- Secondary Ion Mass Spectrometry	78
4.3- Correction for late stage crystallisation	78
5- Results	81
5.1- Phenocryst composition	81
5.2- MIs-compositional variability	81
5.3- Do the MIs represent magma at depth?	83
6- Discussion	84
6.1- Volatile elements in MI of Hekla basalts	84
6.2- Volatile evolution during basalt-basaltic andesite fractional crystallisation	87
6.3- Estimation of volatile release during the 2000 Hekla eruption	90
6.4- Contributions from Hekla to the global volcanic gas budget	92
7- Conclusion	94
III.2.2. Les inclusions magmatiques du système volcanique du Masaya	102
III.2.2.a. <i>Modèle de pétrogenèse des laves du Masaya</i>	102
III.2.2.b. <i>Apport des MIs dans l'étude pétro-géochimique des laves du Masaya</i>	103
III.2.2.c. <i>Conclusion</i>	130
- CHAPITRE IV : ROLE DES VOLATILS DANS LA MOBILITE ET LE TRANSPORT DES ELEMENTS TRACES	133
IV.1. Introduction	135
IV.1.1. Les émissions volcaniques	135
IV.1.2. Intérêts d'une étude géochimique sur les émissions volcaniques	136
IV.1.3. Différentes méthodes de prélèvements	137

IV.2. Etude des gaz magmatiques émis lors d'une phase Plinienne (Hekla, Islande)	141
IV.2.1. Représentativité des échantillons	141
IV.2.2. Enrichissement des éléments traces dans le panache volcanique d'Hekla	142
S.Moune, P.J. Gauthier, S.R. Gislason and O.Sigmarsson - Trace element degassing and enrichment in the eruptive plume of the 2000 eruption of Hekla volcano, Iceland.	149
<i>Sous presse, Geochim. Cosmochim. Acta</i>	
1- Introduction	150
2- Sampling and analytical procedures	151
2.1- Sampling sites, sampling procedures and sample preparation	151
2.2- Chemical treatments, intrumentation and data acquisition	154
3- Results	156
4- Trace element degassing at Hekla volcano	159
4.1- Trace element volatility	159
4.2- Comparison with other volcanoes	161
4.3- Trace element transportation in the volcanic plume of Hekla	163
5- Rare Earth enrichments at Hekla	166
5.1- Rare Earth Elements patterns in the volcanic plume of Hekla	166
5.2- Tephra dissolution in the volcanic plume of Hekla: Theoretical Approach	169
5.3- Tephra dissolution in the volcanic plume of Hekla: Experimental Approach	172
5.4- Implications for REE enrichments and fractionation in the volcanic plume of Hekla	177
6- Conclusion	181
 IV.3. Etude des gaz magmatiques émis lors de dégazage passif (Masaya, Nicaragua)	 190
IV.3.1. Lieux et méthodes d'échantillonnage	190
IV.3.2. Caractéristiques des particules solides dans le panache du Masaya	192
IV.3.2.a. <i>Type et morphologie des particules</i>	192
IV.3.2.b. <i>Interactions des différentes particules dans le panache du Masaya</i>	199
IV.3.3. Caractéristiques chimiques des aérosols volcaniques du Masaya	207
IV.3.4. Volatilité des éléments traces au Masaya	210
IV.3.4.a. <i>Facteurs d'enrichissement (EF)</i>	210
IV.3.4.b. <i>Coefficients de partage liquide-gaz (D)</i>	214
IV.3.5. Transport des éléments traces dans le panache volcanique du Masaya	219
IV.3.5.a. <i>Variation de composition des éléments traces et des espèces gazeuses</i>	220
IV.3.5.b. <i>Comportement des REE dans le panache volcanique du Masaya</i>	223
IV.3.5.c. <i>Comportement des éléments traces dans le panache du Masaya</i>	226
IV.3.6. Contribution du Masaya aux émissions gazeuses mondiales	227
IV.3.6.a. <i>Flux de matière émis en 2000 et 2001 au Masaya</i>	228
IV.3.6.b. <i>Flux de matière émis lors du cycle éruptif actuel au Masaya</i>	230
IV.3.7. Conclusion	231

- CHAPITRE V : CONCLUSIONS GENERALES, SYNTHESE ET PERSPECTIVES	235
V.1. Le système volcanique d'Hekla	235
V.2. Le système volcanique du Masaya	236
V.3. Comparaison des deux systèmes	237
V.4. Perspectives	241
 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 245
 - ANNEXES	 265

INTRODUCTION GENERALE

L'activité volcanique peut avoir un effet très important sur l'atmosphère et sur l'environnement de la Terre au niveau de plusieurs échelles spatiales et temporelles (Robock, 2003). Les gaz magmatiques sont une partie fondamentale de l'activité volcanique et jouent un rôle important sur le comportement du volcan et ce à plusieurs titres.

Premièrement, le dégazage magmatique est l'une des principales manifestations de l'activité volcanique. En effet, la plupart des volcans actifs connaissent souvent une activité persistante de dégazage (que ce soit à conduit ouvert (panache), ou au niveau de champs fumeroliens), y compris entre deux périodes éruptives. La mobilité des gaz volcaniques jusqu'à la surface est incomparablement plus rapide que celle du magma qui les a engendrés. Ils deviennent ainsi une interface privilégiée entre le magma en profondeur et la surface. Par conséquent, en fort peu de temps, les gaz transportent depuis ce magma des informations pouvant nous renseigner sur l'état initial du système et nous indiquer d'éventuels changements dans les conditions physico-chimiques régnant dans les réservoirs magmatiques au cours du temps. Ces changements peuvent être par exemple, les témoins de réinjections de magma (par exemple, Symonds et al., 1994 ; Goff et al., 1998 ; Allard et al., 2005). Par conséquent, en géochimie, la phase gazeuse constitue un moyen quasi-unique de pouvoir appréhender tout changement de l'activité éruptive d'un volcan, et c'est également par ce biais que l'on peut espérer identifier des signaux géochimiques précurseurs d'éruptions. Ces signaux peuvent fournir des informations, parfois autrement inaccessibles, sur la composition, la quantité et l'origine des volatils magmatiques dissous, sur la profondeur du magma dans un édifice volcanique mais également sur les différentes sources de gaz. En effet, les gaz peuvent provenir du manteau, du matériel subduit, des sédiments de la croûte ou des fluides à faible profondeur comme un système hydrothermal, des eaux souterraines et/ou de l'eau météorique (Matsuo, 1960 ; Delmelle et Stix, 2000 et références liées). Ces études permettent donc d'améliorer la surveillance volcanique car elles peuvent apporter des informations essentielles permettant de mieux prévoir l'activité éruptive, en particulier quand cette information est corrélée avec d'autres types de données collectées en même temps comme la sismicité ou la déformation.

Deuxièmement, l'exsolution des volatils magmatiques dissous (C, H, O, S, Cl, F..), en diminuant la densité des magmas, apparaît être une des forces motrices principales de leur remontée vers la surface. En particulier, la quantité de volatils dissous initialement dans le magma et la teneur en gaz du magma arrivé près de la surface vont influencer sur le potentiel explosif des magmas, le style éruptif et la force de l'éruption (p.e. Wilson et Head, 1981 ; Head et Wilson, 1987). Deux principaux dynamismes éruptifs sont généralement reconnus (Jaupart,

1996, 1998) : lorsque le dégazage s'effectue en système clos, c'est à dire lorsque la phase gazeuse exsolvée reste confinée dans le magma, la pression du gaz augmente, et le régime est explosif (dynamismes stromboliens, hawaïens pour les basaltes; coulées pyroclastiques et régimes pliniens pour les magmas différenciés). En revanche, en système ouvert, la teneur en gaz est faible car les gaz s'échappent du magma et le régime éruptif est plutôt effusif (coulées de lave, formation de dômes selon l'acidité des magmas). La prise en compte de l'influence des volatils et l'étude du dégazage des magmas est donc nécessaire pour mieux comprendre l'évolution des systèmes magmatiques actifs. Cependant, les éléments volatils, de par leur capacité à s'exsolver, sont difficiles à étudier puisqu'ils sont perdus lorsque les laves se mettent en place à la surface et cristallisent. Leur analyse ne peut donc se faire que par le biais de l'analyse de la phase gazeuse éruptive elle-même ainsi que par l'analyse des inclusions magmatiques, puisqu'il est admis que ces gouttelettes de magma piégées dans des phénocristaux ne subissent pas de dégazage pendant l'ascension du magma (Anderson, 1974 ; 1975 ; Lowenstern, 2003).

Enfin, la phase gazeuse est constituée de composés majeurs, comme H_2O , CO_2 , les composés gazeux du soufre (SO_2 , H_2S), les gaz acides (principalement HCl et HF) et d'autres constituants mineurs comme : l'azote (N_2), les gaz rares, CO , CH_4 , H_2 ... De plus, depuis les travaux de Zoller et al. (1974) sur la concentration en éléments traces dans des carottes de glace du Pôle Sud, il a été reconnu que la quasi totalité des éléments chimiques sont également présents à l'état de traces dans les émanations gazeuses. Ces enrichissements en éléments traces sont toujours observés dans les émanations gazeuses des volcans principalement sous forme de sulfates, de sulfures, d'halogénures et sous forme métal, si la température des magmas est suffisamment élevée pour permettre la volatilisation de ces composés (Le Guern, 1988 ; Symonds et al., 1994 ; Delmelle and Stix, 2000). La phase gazeuse volcanique participe donc à la pollution atmosphérique et peut avoir un impact significatif sur le climat en cas d'éruptions paroxysmiques. En effet, certains constituants de la phase gazeuse peuvent modifier la chimie de l'atmosphère et ainsi changer le bilan de radiation de la Terre, surtout les gaz à effet de serre et les espèces soufrées (Rampino et Self, 1992 ; Thordarson et al., 2001). En revanche, en dehors de toute activité cataclysmale, l'impact des gaz volcaniques sur la composition atmosphérique est négligeable devant la pollution anthropogénique (Nriagu, 1989 ; Hinkley et al., 1999). Néanmoins pour certains éléments, cet impact peut être significatif à l'échelle locale ou régionale que ce soit en polluant (par exemple, les métaux lourds -Hg, Tl, Pb, Bi.-, les métaux de transition - Cu, Zn, Cd.-) ou en fertilisant (p.e. les éléments alcalins et alcalino-terreux) les écosystèmes terrestres et aquatiques (Frogner et al., 2001). Il est donc

nécessaire de quantifier les flux de matière injectée dans l'atmosphère par le dégazage magmatique.

Le manuscrit de thèse présenté ici s'articule autour d'un axe conducteur qui est l'étude, par le biais d'analyses chimiques fines, des processus de dégazage magmatique des éléments traces, du soufre et des halogènes. Afin d'appréhender au mieux ce phénomène volcanique, cette étude a été menée sur plusieurs fronts : analyses des concentrations en éléments majeurs et volatils (S, Cl, F, H₂O) dans les magmas profonds non dégazés (piégés dans les inclusions vitreuses de certains cristaux), dans les magmas totalement dégazés (émis à la surface au cours de l'éruption et dont la composition chimique est celle du verre constituant la matrice des scories) ainsi que dans la phase gazeuse éruptive elle-même. Ces différentes approches ont permis d'obtenir l'image la plus complète possible du dégazage des éléments étudiés. De plus, le travail effectué au cours de cette thèse a permis d'obtenir une vision assez large de ce phénomène volcanique, en s'intéressant à la phase gazeuse éruptive de deux volcans contrastés.

Le premier chapitre de cette thèse est donc consacré à la présentation des contextes géologiques de ces deux volcans. Hekla (Islande), en contexte de ride océanique et de point chaud, est un volcan produisant surtout des magmas ayant une composition intermédiaire ou acide et où la phase gazeuse est libérée au cours des éruptions, lors des phases sub-Pliniennes démarrant les cycles éruptifs. En revanche, Masaya (Nicaragua), en contexte de zone de subduction, est un volcan basaltique à activité de dégazage persistant et passif avec faible émission de lave.

Les besoins analytiques pour mener à bien cette étude ont fait appel à de nombreuses techniques. Les principes, utilisations et apports de ces différentes méthodes analytiques (microsonde électronique, sonde ionique, spectromètre de masse quadripolaire à source plasma et microscope électronique à balayage) sont détaillés dans le chapitre II.

Les deux chapitres suivant constituent les résultats majeurs obtenus au cours de cette thèse. Une partie de ces résultats est présentée sous forme d'articles sous presse ou à soumettre dont les points essentiels sont résumés en français. Ces deux chapitres sont consacrés à l'étude des éléments volatils suivant leur chemin naturel d'exsolution (depuis le magma profond jusqu'à la surface), c'est à dire que les résultats concernant les inclusions vitreuses sont présentés dans le chapitre III, alors que ceux concernant l'étude des phases gazeuses (de leur composition à leur impact sur la chimie de l'atmosphère) sont présentés dans le chapitre IV.

Après avoir abordé les caractéristiques générales des inclusions magmatiques, l'évolution des volatils dissous dans les systèmes magmatiques du volcan Hekla et du volcan Masaya est discutée dans le chapitre III. Le principal résultat de l'étude des inclusions du

volcan Hekla est l'élaboration d'une nouvelle approche qui permet d'éliminer toute sous-estimation des concentrations pré-éruptives en éléments volatils mesurées dans les inclusions, améliorant ainsi les contraintes sur la masse de volatils émis dans l'atmosphère. L'étude effectuée sur diverses inclusions magmatiques du volcan Masaya, a permis de confirmer de nombreuses hypothèses concernant la composition et la quantité des volatils magmatiques dissous, ainsi que la profondeur et le volume du magma présent sous cet édifice volcanique.

Le chapitre IV concerne l'étude des gaz magmatiques, l'objectif étant d'appréhender le rôle des volatils dans le transport et la mobilité des éléments traces. Après une présentation succincte des émissions volcaniques, de leur importance et des diverses méthodes pour les prélever, nous avons abordé la composition des gaz magmatiques du volcan Hekla et du volcan Masaya. La volatilité des éléments traces à Hekla a été appréhendée dans cette étude, de manière tout à fait originale, par le biais d'échantillons de neige qui ont traversé et condensé le panache volcanique émis lors de l'éruption de février 2000. A partir de ces échantillons, nous avons mis en évidence les différents processus qui ont eu lieu au sein de cette phase sub-Plinienne et qui ont contrôlé la chimie du panache éruptif du volcan Hekla. La phase gazeuse du Masaya a été échantillonnée, quant à elle, par des filtres d'aérosols. Une étude par microscopie électronique à balayage a permis de mettre en exergue les différentes caractéristiques physiques et chimiques des particules présentes sur les filtres. De plus, afin d'étudier la volatilité des éléments traces dans les gaz du Masaya, une étude géochimique de ces filtres a également été entreprise. Ces résultats ont permis de mettre en lumière les processus à l'origine de l'enrichissement du panache en divers éléments traces et éléments volatils, et une discussion sur les bilans de matière dans l'atmosphère émis par ce volcan est ensuite proposée.

Enfin, une synthèse, rappelant les informations essentielles sur les analyses des éléments traces dans les panaches éruptifs ainsi que les apports des résultats obtenus au cours de ce travail, permet de comparer les phases gazeuses de ces deux volcans contrastés. Quelques perspectives de recherche sont également proposées dans le chapitre V.

Les analyses brutes des inclusions vitreuses (sans correction de cristallisation du minéral hôte sur les parois des inclusions) ainsi que celles de leur minéral hôte sont exposées en annexe 1. En annexe 2, la répartition géographique, sur un filtre de prélèvement, des particules présentes dans le panache volcanique du Masaya est présentée sous forme de panoramas obtenus par microscopie électronique à balayage.

CHAPITRE I

Cadre géologique de l'étude

I.1. Le volcan Hekla

L'Islande est une île d'environ 100 000 km² située dans l'Atlantique Nord. Elle correspond à l'émergence du plus long segment de ride médio-océanique exposée le long de tels systèmes (400km ; Saemundsson, 1986). La structure géologique de l'Islande est contrôlée par sa position sur la ride médio-Atlantique avec des structures de rift prédominantes. La déformation actuelle a lieu principalement dans les zones de rift (comme par exemple, la zone de rift de Reykjanes ou celle du nord de l'Islande, RRZ et NIRZ, respectivement ; Fig. I.1), dans les zones latérales où l'extension est absente, et dans les zones de fractures transformantes (comme la zone sismique sud de l'Islande, SISZ) qui connectent les différents segments des zones de rift (Saemundsson, 1986 ; Fig. I.1). Les zones latérales sont au nombre de deux : la zone volcanique de Snaefellnes (SNVZ) et la zone volcanique sud d'Islande (SIVZ, également nommée EVZ). Dans ces zones, les failles normales sont peu développées, les grabbens sont absents indiquant une extension négligeable (Jakobsson, 1972) et la déformation semble, de nos jours, être due uniquement à des réajustements isostatiques (Sigmarsson, 1990). Cela explique l'existence de grands stratovolcans de forme conique (Snaefellsjökull) ou de volcans centraux allongés parallèlement à la direction des fissures (Hekla). Dans la zone volcanique sud de l'Islande, sept volcans centraux ont été définis par Jakobsson (1979) parmi lesquels Katla, Grimsvötn et Hekla (Fig. I.1). Les compositions des basaltes produits en Islande semblent représenter divers mélanges entre le liquide mantellique provenant du panache mantellique Islandais et le réservoir appauvri du manteau supérieur dont les basaltes des rides medio-océanique (MORB) sont issus (p.e. Schilling, 1973 ; Sigmarsson and Steinthorsson, 2005). Ainsi, dans la zone volcanique sud, trois types de basaltes sont présents : des basaltes tholéiitiques dans la partie nord, des basaltes alcalins transitionnels au milieu de la zone et des basaltes alcalins au sud (p.e. Jakobsson, 1979).

Le volcan Hekla est situé au sud de l'Islande (63.98°N, 19.70°W) à l'intersection de la zone sismique sud (SISZ) et de la zone volcanique sud de l'Islande (SIVZ, Fig. I.1). La zone sismique sud se prolonge dans la zone volcanique sud et exerce sur cette dernière un contrôle structural qui se manifeste notamment par de nombreuses fissures éruptives au niveau d'Hekla (Sigmarsson, 1990). En effet, les éruptions répétées le long de cette fissure principale sont responsables de son profil allongé ENE-WSW. Le système volcanique d'Hekla, incluant le volcan central Hekla lui-même (Heklugja), s'étend sur 40 km de long et 7 km de large (Jakobsson, 1979). La fissure Heklugja recoupe le volcan, sur 5.5 km de long, à une hauteur de 1490 m et est souvent active sur toute sa longueur pendant les éruptions majeures. Les

données géophysiques indiquent une chambre magmatique à environ 8 km de profondeur (Kjartansson and Gronvold, 1983), alors que des mesures de contraintes dans des forages près du volcan suggèrent des profondeurs supérieures à 10 kilomètres (Jonsson et al., 2004). Aucune activité géothermale ne semble être associée à ce volcan ce qui traduit la non existence d'une chambre superficielle sous Hekla (Sigmarsson et al., 1992).

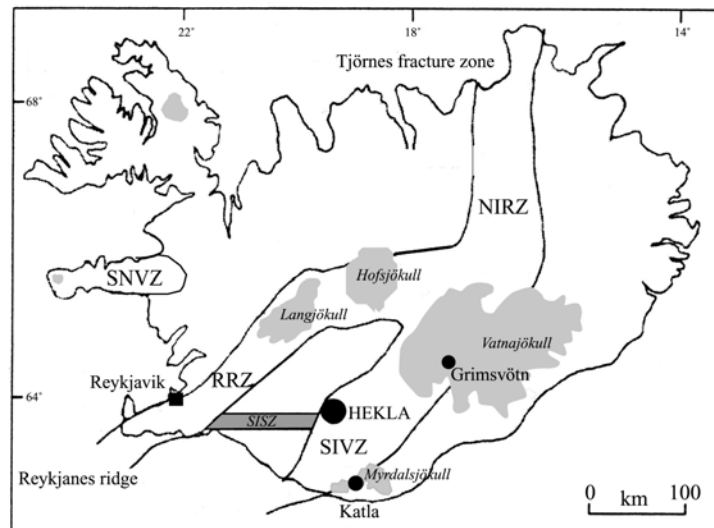


Figure I.1 : Zones néovolcaniques d'Islande (simplifiée d'après Oskarsson, 1981). Trois des sept volcans centraux de la zone volcanique sud, dont le volcan Hekla, sont représentés par des points noirs. Les noms écrits en italique se réfèrent aux principaux glaciers (représentés en gris clair). SNVZ : zone volcanique de Snaefellnes, NIRZ : zone de rift nord de l'Islande, SIVZ : zone volcanique sud de l'Islande. La zone grisée représente la zone sismique sud de l'Islande (SISZ), RRZ : zone de rift de Reykjanes.

Le Mont Hekla est un jeune stratovolcan du point de vue géologique : il est probablement né il y a 7000 ans, lors d'une importante éruption Plinienne de cendres acides. Son histoire volcanique est bien connue grâce aux travaux de Thorarinsson (1967). De nos jours, Hekla est considéré comme étant le volcan le mieux connu d'Islande, caractérisé par des éruptions à intervalles réguliers. En effet, depuis 1104 (date à laquelle l'éruption atteint l'indice d'explosivité VEI 5), le volcan Hekla a connu 18 éruptions. Ses éruptions débutent généralement par l'émission d'une violente phase explosive de courte durée (<1 heure) produisant des dépôts de retombées Pliniens de composition évoluée. Puis, pendant une plus longue période (de quelques heures à quelques jours) la plupart du volume du magma est émis sous forme de coulées de lave de composition andésite basaltique (Thorarinsson, 1967). Ainsi Hekla est un volcan particulier produisant, lors d'une même éruption, deux magmas de compositions différentes. En effet, contrairement aux autres volcans d'Islande qui émettent

majoritairement des basaltes, les produits du système volcanique d'Hekla définissent une suite de roches, basalte, andésite basique, andésite, dacite et rhyolite, qui est classifiée dans la série alcaline transitionnelle (Jakobsson, 1979). Cependant, les basaltes, ne sont pas émis par le volcan Hekla lui-même mais au niveau de fissures au voisinage d'Hekla. La dernière éruption basaltique date de 1913. La pétrogenèse de ces laves est caractérisée, à la fois, par l'influence de la ride médio-océanique (la zone de rift nord de l'Islande, NIRZ, se propageant vers la SIVZ ; Sigmarsson et al., 1992) et du panache mantellique Islandais (ce dernier étant centré entre 63.6 et 66 °N ; Schilling et al., 1983).

Les périodes de repos varient entre 10 et 121 ans, et la concentration en silice et en alcalins des produits initiaux de chaque éruption augmente avec la durée du temps de repos. En outre, plus le temps de repos est long, plus la force de l'explosion et le volume des produits éjectés sont importants (Thorarinsson, 1967). Avec les quatre dernières éruptions (1970, 1980-81, 1991 et février 2000) le volcan est devenu plus actif qu'auparavant avec des éruptions andésitiques plus petites mais plus fréquentes. De plus, les laves du volcan Hekla depuis 30 ans ont des compositions constantes : ce sont des andésites basiques avec une teneur en SiO₂ proche de 54% (Thorarinsson et Sigvaldasson, 1973 ; Grönvold et al., 1983 ; Gudmunsson et al., 1992 et Moune et al., 2005a).

La dernière éruption du Mont Hekla a eu lieu en février 2000. L'éruption a débuté le 26 février 2000 à 18h19 GMT. Les détails sur l'éruption et sur les conditions météorologiques sont donnés dans Lacasse et al. (2004). Les premiers signes d'activité volcanique (séismes, déformations aux alentours d'Hekla) ont été enregistrés 80 minutes avant le début de l'éruption. Dans un premier temps, une fissure éruptive de 5 km de long s'est ouvert le long du flanc sud-est du Mont Hekla, de laquelle un rideau discontinu de lave a été émis. Quelques minutes plus tard, une colonne éruptive sub-Plinienne a atteint 11 km de haut, avant d'être déviée vers le nord par de faibles vents. Des retombées de cendres et de téphra ont été observées jusqu'à 300 km au nord d'Hekla. En se basant sur l'amplitude des trémors, la phase sub-Plinienne a atteint son paroxysme pendant la première heure de son activité et a ensuite diminuée progressivement. Le 27 février, l'éruption a présenté une faible activité Strombolienne et des coulées de lave ont recouvert une grande partie du flanc sud-est du volcan. Au cours des jours suivants, d'autres éruptions mineures, caractérisées par des coulées de laves et des panaches volcaniques de faible extension ont eu lieu. La crise éruptive cesse le 5 mars 2000, date à partir de laquelle on n'enregistre plus aucune activité sismique. Pendant 12 jours d'activité, cette éruption a produit environ 0.17 km³ de magma andésitique basique (0.17 km³ de lave et 0.01 km³ de téphra non consolidée ; Lacasse et al., 2004).

Le 26 février, de 18h19 (début de l'éruption de la phase sub-Plinienne) jusqu'à 21h00, le panache éruptif a été transporté vers le nord par de faibles vents suivant une direction principale de N25°E. Pendant la nuit, la direction du vent a dévié vers l'ouest en atteignant une direction principale de N5°O à 1h00 du matin le 27 février. Ces directions étaient celles du panache volcanique à une altitude de 7-8 km. Elles étaient vraisemblablement différentes des directions de déposition des téphra (N15°E pendant les premières heures de l'éruption) suggérant que les vents basses altitudes qui ont ramené les particules solides étaient amenés à terre, avaient une direction légèrement différente. De nombreuses averses neigeuses continues ont été enregistrées les 26 et 27 février. Ces dernières ont traversé le panache volcanique, le condensant et le ramenant au sol.

I.2. Le volcan Masaya

En Amérique Centrale, situé entre le Honduras au Nord et le Costa Rica au Sud, le Nicaragua s'étend sur une superficie de 148 000 km². Le Nicaragua est littéralement scindé en deux par une chaîne de volcans qui le divise selon l'axe sud-est/nord-ouest. La géologie de cette chaîne volcanique Centraméricaine est étroitement liée à la tectonique régionale (Métaxian, 1994). En effet, l'Amérique Centrale est à cheval sur quatre plaques tectoniques : la plaque Caraïbes, la plaque Nord-Américaine et les plaques Cocos et Nasca au sud. L'Amérique Centrale a une forte activité tectonique résultant de la subduction de la plaque Cocos le long de la fosse Centraméricaine (Fig.I.2). Cette subduction se produit sous la plaque Nord-Américaine le long de la partie nord-ouest de la fosse et sous la plaque Caraïbes au sud-est. Le front volcanique d'Amérique Centrale s'étend du volcan Tacana au Guatemala jusqu'à Irazu au Costa Rica (Stoiber and Carr, 1973). La géométrie de la subduction et la structure de la croûte et du manteau supérieur varient systématiquement le long de l'arc Central Américain (Stoiber and Carr, 1973 ; Carr, 1984). Les caractéristiques de la subduction au Nicaragua présentent une anomalie. En effet, le taux de convergence élevé (8.7 cm/an) et l'âge jeune de la plaque Cocos (Miocène inférieur) de 32 km d'épaisseur devraient conduire à une subduction à faible pendage avec de forts séismes ($M \geq 8.2$). Cependant les profils sismiques indiquent au contraire un fort pendage (69° à 74° du nord au sud du Nicaragua) et la magnitude maximale des séismes connus est inférieure à 8 (Métaxian, 1994). Ainsi, l'épaisseur crustale est plus faible au Nicaragua qu'au Guatemala, qu'au Salvador et qu'au Costa-Rica. De même, les édifices volcaniques sont généralement de taille plus réduite au Nicaragua que dans les autres pays, et leurs magmas sont moins différenciés (Metaxian,

1994). De plus, de récentes études (Carr, 2005 ; Eiler et al., 2005) ont montré que la signature des sédiments subductés, que la contribution de la plaque plongeante par rapport aux sources mantelliques ainsi que le degré de fusion du coin de manteau sont plus importants au Nicaragua.

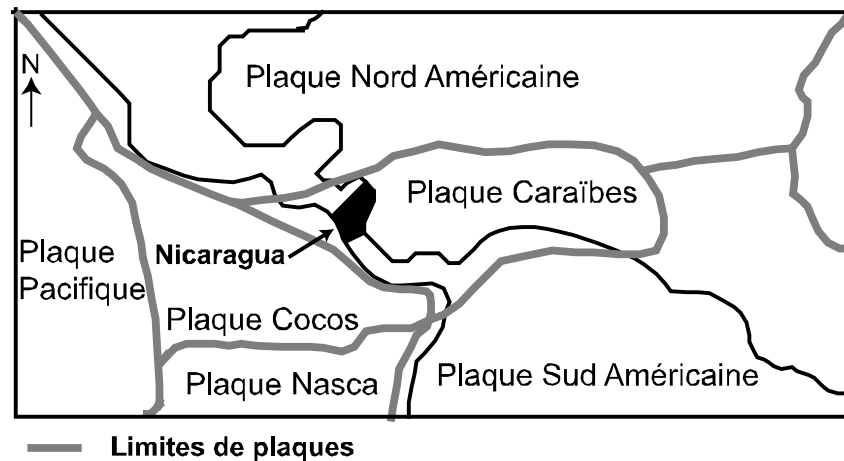


Figure I.2 : Carte tectonique simplifiée du Nicaragua (d'après Walker, 1989).

Masaya (11.98°N, 86.16°W) est l'un des volcans les plus actifs du Nicaragua et se situe à 20 km au SE de Managua, capitale du pays comptant plus d'un million d'habitants. C'est un grand volcan bouclier basaltique actif qui se trouve dans la partie centrale du front volcanique d'Amérique Centrale et qui atteint 600 m au dessus du niveau de la mer. L'origine de la caldeira du Masaya (Fig.I.3) est encore discutée. Elle est vraisemblablement plus récente que 8000 ans, et selon Williams (1983), elle s'est formée, lors d'une série d'éruptions pliniennes majeures ayant mis en place des dépôts ignimbritiques basaltiques, le volume de produits émis étant de 8 km³. Au contraire, Kieffer et Creusot-Eon (1992) pensent que cette caldeira résulte de plusieurs éruptions phréatomagmatiques de magnitude exceptionnelle. Cette caldeira de grandes dimensions (6 km de large, 11 km de long) a une forme polylobée et est allongée selon la direction NO-SE, parallèlement à l'alignement de la chaîne volcanique. A l'intérieur, près du centre de la caldeira, se dresse le volcan Masaya qui est constitué de plusieurs cônes : le cratère Masaya *sensu stricto* qui culmine à 635 m et d'est en ouest, les pit-crater de Santiago, Nindiri et San Pedro. Seuls les événements de Masaya et Santiago ont été actifs depuis le 19^{ème} siècle, l'activité étant actuellement limitée au pit-crater de Santiago (Fig. I.3).

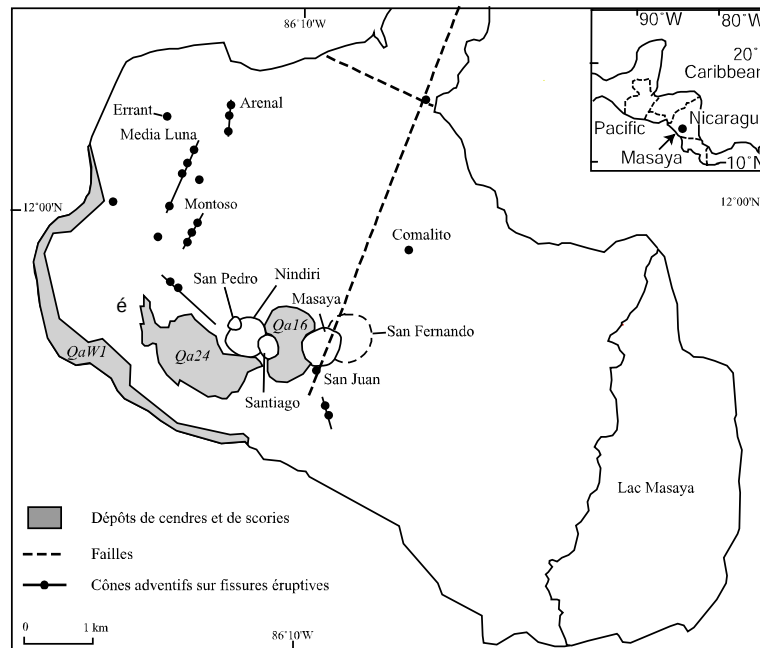


Figure I.3 : Carte géologique simplifiée de la caldeira du Masaya (d'après Williams, 1983)

Des études détaillées sur la géologie de terrain, sur la pétro-géochimie et sur la datation des différents dépôts du complexe de la caldeira de Masaya ont été effectuées par Williams (1983) et Walker et al. (1993). Ces travaux ont permis de reconstituer l'histoire éruptive de cette caldeira (Fig. I.4).

Plus précisément, le volcan Masaya est composé d'une accumulation de coulées de lave basiques et de téphra. Selon l'étude de Stoiber et al. (1986), le Masaya a été en activité quasi-continue depuis les années 1520, et a connu plus d'une vingtaine d'éruptions depuis cette date. Son activité historique se caractérise principalement par de fortes émissions de gaz, parfois accompagnées par des épisodes de fontaines de lave, par l'apparition de lacs de lave, ou encore par des explosions brèves avec projection de blocs et formation de petits panaches de cendres. De 1850 à nos jours, il y a eu six périodes de fortes émissions de gaz. Les taux de magmas extrudés pendant cette période sont négligeables, alors que la quantité de gaz émis correspondrait au dégazage de 10 km^3 de magma basaltique (Stoiber et al., 1986). L'existence de ces périodes de fort dégazage avec faible émission de lave - ces crises ayant une récurrence de 25 ans - est caractéristique de l'activité du Masaya. Pour comparaison, alors que le taux d'émission de magma au Masaya est très faible, son taux annuel de dégazage est proche de celui des volcan actifs comme l'Etna ou le Kilauea (Stoiber et al., 1986).

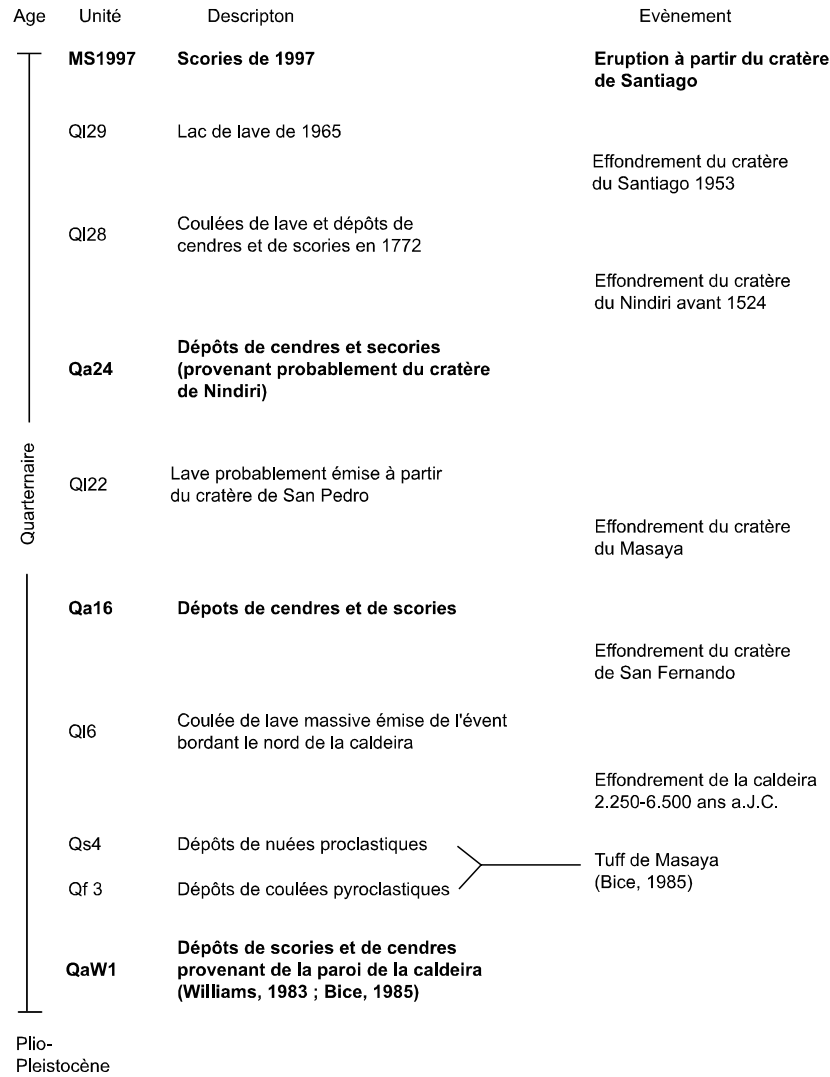


Figure I.4 : Histoire éruptive du complexe de la caldeira de Masaya (simplifiée d'après Walker et al., 1993). Les unités en gras sont celles étudiées au cours de ce travail.

Les études gravimétriques suggèrent la présence d'une chambre magmatique superficielle, à environ 2-3 km sous le cratère de Santiago, tandis que les hypocentres des séismes volcano-tectoniques suggèrent la présence d'un réservoir superficiel à 1 km sous le niveau de la mer (Métaxian et al., 1997). La présence d'une faible incandescence au niveau de l'évent actif soutient l'hypothèse d'une colonne magmatique très superficielle évoquée par les études sismiques. Horrocks et al. (1999), Horrocks (2001), Delmelle et al. (1999) et Williams-Jones et al. (2003) suggèrent que le dégazage superficiel à système ouvert dans le conduit alimentant le cratère Santiago produit une convection, permettant à de grandes quantités de magma riches en volatils de perdre le gaz efficacement sans violente éruption.

Cette étude est basée sur la crise éruptive actuelle du Masaya qui a débuté en juin 1993 (Rymer et al. 1998 ; Delmelle et al., 1999). Elle est décrite dans plusieurs volumes du Bulletin of Global Volcanism Network (Smithsonian Institute, 1993 ; 1999 ; 2000 ; 2001 ; 2003^a ; 2003^b) et a déjà fait l'objet de nombreuses études (p.e. Allen et al., 2002 ; Delmelle et al., 2002 ; Duffell et al. 2003 ; Mather et al., 2003). Cette crise est caractérisée par un dégazage intense dont l'intensité a culminé entre 1998 et 2000, avec peu, voire pas, d'émission de lave. L'évent actif se présente sous la forme d'un cratère principal de 150 m de profondeur et d'un cratère interne de même profondeur. Le 17 novembre 1997 et le 14 septembre 1998, de petites explosions à partir du cratère Santiago ont éjecté des bombes volcaniques de plus de 50 cm de diamètre sur le plateau de Nindiri. Début 2000, une explosion a émis un panache gazeux de 900 mètres de haut qui fut dévié par le vent vers le sud-ouest. Des quantités importantes de cheveux de Pelé ont été retrouvées sur les bords ouest et sud du cratère Santiago à la suite de cette explosion. Enfin, le 23 avril 2001, une nouvelle explosion a projeté sur la lèvre nord du cratère des fragments de lave de plus de 60 cm de diamètre, retombés à 500 m du cratère, ce qui a blessé quelques personnes. Deux minutes après cette explosion, une partie du plancher du cratère interne du cratère de Santiago s'est effondré, et un nouvel événement de 10 mètres de diamètre s'est ouvert 30 mètres au sud du précédent. Depuis cette explosion, l'activité de dégazage est toujours persistante et est désormais concentrée au niveau de ce nouvel événement actif qui présente parfois de faibles incandescences.

CHAPITRE II

Techniques analytiques

Les échantillons traités au cours de ce travail sont nombreux et variés. En ce qui concerne l'étude des verres silicatés, nous avons étudié les éléments majeurs et volatils dissous dans les inclusions vitreuses et les verres matriciels des deux volcans présentés précédemment. Pour l'étude de la phase gazeuse, nous avons étudié les échantillons de neige, représentant le panache éruptif du volcan Hekla émis en février 2000 (voir I.1) et pour le volcan Masaya, c'est par le biais de filtres d'aérosols que le panache éruptif a été appréhendé. Des laves ont également été analysées afin de compléter l'étude de ces deux processus de dégazage contrastés en comparant leur composition chimique avec celle de la phase gazeuse. Enfin, pour contraindre au mieux l'étude du volcan Hekla, des expériences de lessivage de cendres ont été effectuées. Les teneurs en éléments majeurs, traces et en éléments volatils de ces nombreux échantillons sont très variables, ce qui implique l'utilisation d'une grande variété de techniques analytiques pour les étudier.

II.1. Analyse des éléments majeurs, traces et volatils par microsonde électronique

II.1.1. Préparation de l'échantillon

Les analyses proprement dites ne demandent aucune préparation spéciale de l'échantillon, exceptés un polissage parfait et une métallisation au carbone permettant l'élimination des charges électriques à la surface. Cependant, le travail en amont pour permettre l'analyse d'inclusions vitreuses à la microsonde électronique nécessite beaucoup de temps et de soin. Tout d'abord les échantillons de scories sont broyés à l'aide du broyeur à mâchoires, lavés puis tamisés ($< 100 \mu\text{m}$ à $> 1\text{mm}$) afin d'obtenir des fractions enrichies en cristaux. Ces cristaux sont ensuite séparés, suivant leur densité, par liqueurs denses (bromoforme et diiodométhane), puis par Frantz suivant leur propriété magnétique et enfin triés à la main sous une loupe binoculaire. Les cristaux séparés sont collés sur des lames de verre (environ 50 à 70 cristaux par lame) avec une colle (cristal-bound) qui présente l'avantage de ne pas former de bulle sous l'effet de la chaleur. Ils sont ensuite polis afin de rendre observables en lumière transmise leurs inclusions. Les cristaux dont les inclusions ne sont pas à l'affleurement, sont individualisés. En chauffant, les minéraux sont décollés de la lame de verre, nettoyés à l'acétone puis chaque cristal est alors mis sur un plot de cuivre de 25.4 mm de diamètre, le système minéral-plot étant lié par de l'époxy. L'opération du polissage est poursuivie jusqu'à ce que chaque cristal présente son(s) inclusion(s) à l'affleurement.

II.1.2. Conditions analytiques

L'analyse par microsonde électronique est une méthode d'analyse classique qui permet la quantification, in situ et de façon ponctuelle, des éléments majeurs et mineurs dans des verres et des phases minérales. Elle permet également de quantifier certains éléments volatils comme le chlore, le soufre et le fluor. La technique est basée sur la spectrométrie de dispersion des longueurs d'onde (WDS) des rayons X émis par l'échantillon. Plus précisément, sous l'effet d'un faisceau incident d'électrons, la zone bombardée de l'échantillon va émettre des photons X qui seront séquentiellement diffractés par un cristal monochromateur puis détectés à l'aide d'un compteur à flux gazeux. Les positions du cristal et du compteur sont ajustées afin de satisfaire la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [1]$$

avec n un nombre entier, λ la longueur d'onde de la raie de l'élément analysé, d la distance inter-réticulaire du cristal et θ l'angle d'incidence entre le faisceau émergent et la surface du cristal monochromateur.

Durant cette étude, l'analyse de verres et de minéraux a été réalisée sur la microsonde électronique CAMECA SX-100 du Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) à Clermont-Ferrand. Cette microsonde dispose d'un système de quatre spectromètres et de huit cristaux différents ; la nature du cristal retenu dépend de l'énergie et donc de la longueur d'onde de la raie de l'élément analysé.

Les calibrations de la microsonde électronique sont réalisées pour chaque élément à partir de standards naturels ou artificiels de compositions bien connues. Dans le cas présent, nous avons utilisé une albite (Si, Na), une orthose (K), une olivine (Mg), une wollastonite (Ca), une apatite (P), des oxydes (Al, Fe, Ti, Mn), une scapolite (Cl), un fragment de verre basaltique ALV 981R23 (S) et une apatite de Durango (F). Tout au long des différentes sessions de travail, la qualité des mesures est contrôlée à l'aide de plusieurs verres basaltiques standards, dont les compositions sont parfaitement établies et seront rappelées ultérieurement (Table II.5).

La tension d'accélération du faisceau incident est de 15kV pour tous nos programmes d'analyses. Ces programmes d'analyses, regroupés dans la Table II.1, diffèrent suivant les

éléments à doser et les échantillons. Pour les minéraux, un faisceau ponctuel est utilisé (1 μm), alors que, pour limiter les dégâts d'irradiation et la perte en sodium, il est défocalisé à 5 μm pour l'analyse des verres, valeur imposée par la taille de la plupart de nos inclusions. Malgré les conditions favorables (courant de 8 nA et sodium analysé en premier), les concentrations en sodium des verres à compositions d'andésite basique sont sous-estimées (voir chapitre III). Des tests analytiques effectués sur des standards de verres riches en Si ont montré qu'un diamètre de faisceau fixé à 15 μm est nécessaire afin d'éliminer ce désagrément. Un tel comportement est en accord avec les mesures de Hunt et Hill (2001). En revanche, les conditions retenues (courant de 8 nA, sodium analysé en premier et faisceau de 5 μm) sont adaptées aux analyses des verres de compositions basaltiques et ces derniers ne semblent pas sous-estimés en sodium.

Les teneurs en chlore, soufre et fluor étant faibles, leur dosage a été effectué avec un courant de 80 nA en comptant 200 secondes pour Cl et S et 400 ou 800 secondes pour F suivant le cristal utilisé (voir détail pour le fluor dans la partie II.1.4. ; Table II.1). Afin de minimiser l'échauffement de l'échantillon et donc les pertes dues à la volatilisation des éléments, le temps total de comptage (pic et bruit de fond) est fragmenté en période d'analyse de 40s. Entre chaque intervalle de mesure, le faisceau d'électrons est intercepté par la cage de Faraday, permettant ainsi régulièrement le refroidissement de la surface analysée. Cette procédure, non automatisée, est comparable à la méthode CSIRO (Robinson et Graham, 1992) développée pour les microsondes CAMECA SX-50.

Cristal	Courant du filament	PET	PET	LLIF	TAP
Verres	8 nA	Ti _(40s)	Ca _(40s)	Fe _(40s)	Na _(10s) Si _(10s) Al _(10s)
	30 nA	K _(60s)	P _(60s)	Mn _(60s)	Mg _(60s)
Minéraux	15 nA	K _(30s)	Ca _(30s)	Fe _(20s) Mn _(20s)	Na _(10s) Mg _(20s) Si _(10s) Al _(20s)

Cristal	Courant du filament	LPET	TAP	PC1
Verres	80 nA	Cl _(200s) S _(200s)	F _(400s)	F _(800s)

Table II-1 : Programmes d'analyses pour les inclusions vitreuses, les verres matriciels et les phases minérales. Le temps d'acquisition est donné entre parenthèses.

LIF : cristal de diffraction classique de nature fluorure de lithium

PET, LPET, TAP : cristaux de diffraction classiques appartenant à la série des acides phtaliques

PC1 : cristal de diffraction multicouche W/Si.

II.1.3. Analyse du soufre

II.1.3.a. Spéciation

L'analyse du soufre à la microsonde électronique peut s'avérer délicate car cet élément peut coexister sous ses formes réduites (S^{2-}) et oxydées (S^{6+}). Suivant son degré d'oxydation, le pic du soufre se déplace progressivement depuis le pôle réduit (standard ZnS) jusqu'au pôle oxydé (standard $BaSO_4$). Carroll et Rutherford (1988) et Métrich et Clocchiatti (1996) ont ainsi proposé une méthode reposant sur la variation de la longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du soufre pour en déterminer sa spéciation S^{6+}/S_{tot} :

$$\Delta\lambda(SK\alpha)_{\text{échantillon}} = \lambda(SK\alpha)_{\text{échantillon}} - \lambda(SK\alpha)_{\text{standard sulfate}} \quad [2]$$

$$X(S^{6+}) = \Delta\lambda(SK\alpha)_{\text{échantillon}} / \Delta\lambda(SK\alpha)_{\text{standard sulfate}} \quad [2']$$

où $X(S^{6+})$ représente la proportion de sulfate par rapport au soufre total. Cette spéciation est déterminée pour les différents échantillons à chaque début de session d'analyse.

II.1.3.b. Analyse quantitative

Comme nous l'avons vu précédemment, le soufre est calibré sur le verre basaltique ALV 981R23 dont la spéciation ($S^{6+}/S_{tot} = 0.166$) et la concentration (1125 ppm) ont été reportés par Métrich et Clocchiatti (1989 ; 1996). Si la spéciation du soufre dans l'échantillon et dans le standard diffèrent l'un de l'autre, une correction systématique est alors appliquée entre la position du spectromètre utilisé pour ALV 981R23 et la position du spectromètre lors de l'analyse de l'échantillon.

II.1.4. Analyse du fluor

L'analyse du fluor est encore plus délicate puisqu'elle n'est pas encore effectuée "en routine" dans la majorité des laboratoires (contrairement au chlore et au soufre). Malgré les nombreuses difficultés rencontrées pour mesurer le fluor à la microsonde électronique (difficultés décrites ci-dessous), de nombreuses études ont été effectuées afin d'améliorer la justesse et la précision des mesures. Le dosage du fluor, sur la microsonde CAMECA SX-100, peut se faire sur deux cristaux : le TAP et le PC1 (appelé aussi LDE1 pour JEOL ; $2d =$

60Å ; Table II-1). Nous allons détaillé brièvement les avantages et les inconvénients associés à l'utilisation de ces deux monochromateurs.

II.1.4.a Analyse quantitative par TAP

Le principal avantage du TAP est de disposer d'une raie $K\alpha$ du fluor non interféré. En revanche il est peu sensible, ce qui se traduit par une limite de détection élevée et d'importantes erreurs sur la mesure pour des échantillons de faibles concentrations. Néanmoins, lorsque les échantillons de verres présentent de fortes concentrations en fluor, le TAP s'avère suffisamment performant (par exemple Devine et al., 1984 ; Palais et Sigurdsson, 1989 ; Signorelli et al., 1999). Ces auteurs reportent des limites de détection jusqu'à 300 ppm. Métrich et al. (2001) ont pu abaisser cette valeur à 210 ppm en mesurant simultanément le fluor sur deux TAP. La méthode que nous avons mis en œuvre dans cette étude (courant fort et comptage fractionné), nous a permis d'obtenir une limite de détection comparable (200 ppm). Le TAP sera donc retenu pour l'analyse du fluor des produits du système volcanique d'Hekla (volcan connu pour être un émetteur important de fluor ; voir chapitres III, IV).

II.1.4.b Analyse quantitative par PC1

Pour de plus faibles teneurs en fluor, l'utilisation du cristal multicouches PC1, beaucoup plus sensible que le TAP, devient obligatoire. Cependant, comme le montre la figure II-1, le pic $K\alpha$ du fluor est fortement interféré par la raie $L\alpha_1$ du fer. Il devient alors difficile d'estimer le bruit de fond sous le pic du fluor à partir de mesures réalisées de part et d'autre du pic. Du fait de la forte courbure du spectre dans ce domaine angulaire, le bruit de fond est systématiquement surestimé.

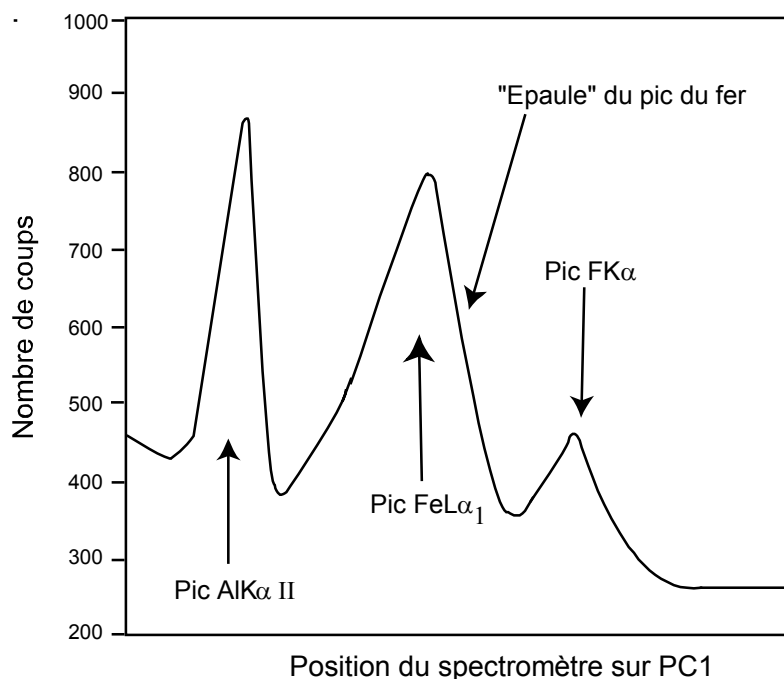


Figure II-1 : Scan des longueurs d'ondes de la région du pic $FK\alpha$ sur un cristal de diffraction PC1 pour le standard CFA47. Les pics $AlK\alpha II$, $FeL\alpha_1$, $FK\alpha$ sont montrés. La position du pic $FK\alpha$ se trouve sur l'épaule du pic $FeL\alpha$.

Lowerstern et al. (1994) ont comparé les teneurs en fluor, dans des inclusions vitreuses rhyolitiques contenues dans des cristaux de quartz, déterminées par microsonde électronique (cristal LDE1) et par sonde ionique (SIMS). En moyenne, les analyses de fluor par microsonde sont plus faibles de 20% par rapport à celles mesurées par SIMS. Il est fort possible que les analyses de microsonde électronique aient été sous-estimées à cause de la position du bruit de fond placé près de l'épaule du pic $FeL\alpha_1$ (Fig. II.1). Thordarson et al. (1996) ont analysé le fluor dans des inclusions vitreuses basaltiques dans des olivines ainsi que dans le verre matriciel associé en utilisant le cristal de diffraction PC0 ($2d=45\text{\AA}$). Ils ont utilisé la routine CSIRO de Robinson et Graham (1992) avec 15 kV de tension d'accélération, 80 nA de courant pour le faisceau, 10 μm pour la taille du faisceau et 400 secondes de temps de comptage. Cependant ils ne mentionnent pas la manière dont ils ont pris en compte le problème d'interférence. Récemment, en se basant sur les travaux de Straub et Layne (2003), Witter et Kuehner (2004) ont proposé une nouvelle approche. L'analyse d'une série de minéraux de concentration en fer variables et dépourvus de fluor, leur a permis d'obtenir une remarquable relation ($R^2=0.99$) entre la concentration en fer (mesure de la raie $K\alpha$) et le nombre de coups obtenus sous le pic du fluor et au niveau de la position du bruit de fond arbitrairement fixée sur un seul côté (coté haut) du pic. Cette relation permet ensuite d'estimer

directement le bruit de fond sous le pic du fluor dans les échantillons. Cette méthode leur permet d'obtenir une limite de détection extrêmement basse de l'ordre de 30 ppm.

Nous avons voulu importer cette méthode au LMV. Malheureusement, la dispersion de nos résultats s'est avérée trop importante. Les causes peuvent être dues à un mauvais choix des minéraux et en particulier à une mauvaise connaissance de la spéciation du fer. Il est connu (Fialin et al., 2001) que le changement d'état d'oxydation du fer modifie le comportement des pics d'émission de la raie $L\alpha_1$ du fer. En effet, du fait de son autoabsorption (faible pour Fe^{3+} et forte pour Fe^{2+}), la position pic $FeL\alpha_1$ se déplace en fonction du rapport Fe^{3+}/Fe^{tot} de l'échantillon. La dispersion de nos résultats peut être aussi due à une incertitude sur la position du bruit de fond, liée aux interférences du pic $FeL\alpha_1$ et, dans une moindre mesure, du pic $MgL\alpha_1$ (Witter et Kuehner, 2004). Nous avons donc estimé, par la méthode essais-erreurs, les bruits de fond nécessaires afin d'obtenir avec justesse les concentrations en fluor, connues dans la littérature, de plusieurs standards de verre. De façon surprenante et en total désaccord avec la méthode de Witter et Kuehner (2004), il n'y a pas de relation linéaire entre la concentration en fer et la valeur du bruit de fond sous le pic du fluor. Ce manque de relation peut être également lié à la spéciation du fer des différents standards de verre.

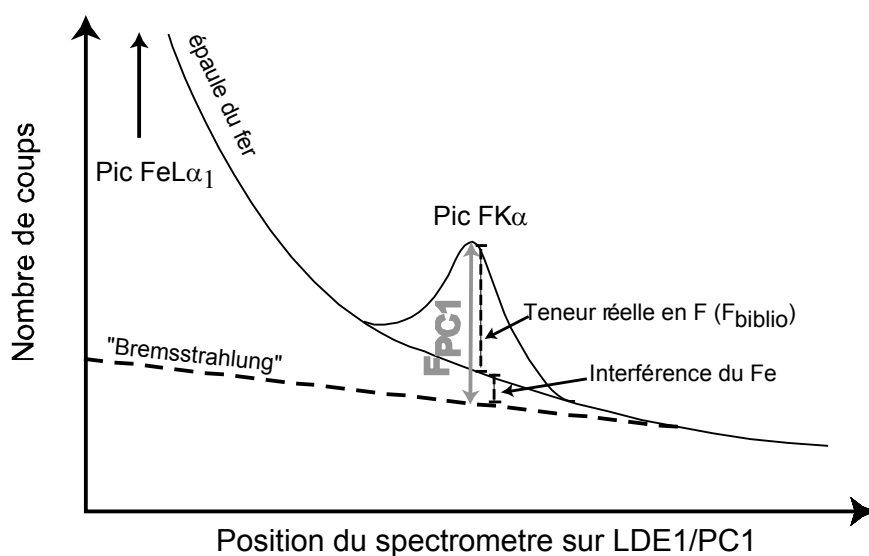


Figure II-2 : Diagramme schématique, représentant un agrandissement d'un scan des longueurs d'ondes de la région du pic $FK\alpha$ sur un cristal de diffraction LDE1/PC1, illustre la nouvelle méthode de mesure (F_{PC1}) en montrant le bruit de fond machine (Bremsstrahlung) et la contribution du fer sur le pic du fluor (modifié d'après Witter et Kuehner, 2004).

Afin d'éliminer les incertitudes liées à la mesure du bruit de fond, nous avons développé une méthode simple d'analyse du fluor sur PC1, illustrée par la figure II-2. Tout d'abord, nous avons déterminé le bruit de fond machine (appelé "Bremsstrahlung") au niveau du pic du fluor à l'aide de standards sans fluor, sans fer et sans magnésium. Ce bruit de fond machine, mesuré à 250 c/s, sera la valeur injectée dans le programme d'acquisition CAMECA, lors de l'analyse des échantillons. Il est alors évident que les concentrations ainsi obtenues seront surestimées. Les sept standards de concentrations connues en fluor (BCR, CFA 47, ALV 981R23, VG-A99, VG-2, KE12, BIR) ont été analysés suivant cette méthode (3 à 7 fois pour chaque standard) puis comparés à la moyenne des valeurs bibliographiques (Table II-2). Les teneurs en fluor de ces standards sont variables et permettent d'étendre notre méthode à une large gamme de concentrations (de 44 ppm pour BIR à 4338 ppm pour KE12). La régression des données est réalisée en utilisant les équations de York (1969), équations prenant en compte les incertitudes dans les deux dimensions mais aussi le nombre de données.

Standards	Concentrations obtenues sur PC1 avec 250 c/s de bruit de fond (F_{PC1})	Concentrations bibliographiques ($F_{biblio.}$)^a
BCR	2077 (11.5; n=3)	440 (20; n=1)
CFA 47	4566 (1.6; n=5)	2328 (14; n=3)
ALV 981R23	1250 (6.1; n=7)	157 (22; n=3)
VG-A99	2404 (4.4; n=5)	817 (20; n=3)
VG-2	1543 (7.6; n=5)	317 (11; n=2)
KE12	8160 (1.7; n=7)	4338 (5.3; n=4)
BIR	1313 (8.8; n=3)	44 (50; n=1)

Table II-2 : Concentrations en ppm de sept standards basaltiques, de compositions en fluor connues, mesurées sur PC1. Les erreurs en 2σ (%) sur la moyenne sont données entre parenthèses, n étant le nombre d'analyses.

^a : Palais et Sigurdsson (1989) ; Mosbah et al. (1991) ; Govindaraju (1994) ; Thordarson et al. (1996) ; Wilson (1997) ; Signorelli et al. (1999) ; Straub et Layne (2003) ; Witter et Kuehner, (2004).

BCR: basalte de Columbia River, USA ; CFA 47: obsidienne trachytique ; ALV 981R23: verre basaltique sous marin ; VG-A99: fragment de verre basaltique de Kilauea ; VG-2: fragment de verre basaltique de Juan de Fuca ; KE12: pantellerite du Kenya, Afrique ; BIR: basalte d'Islande.

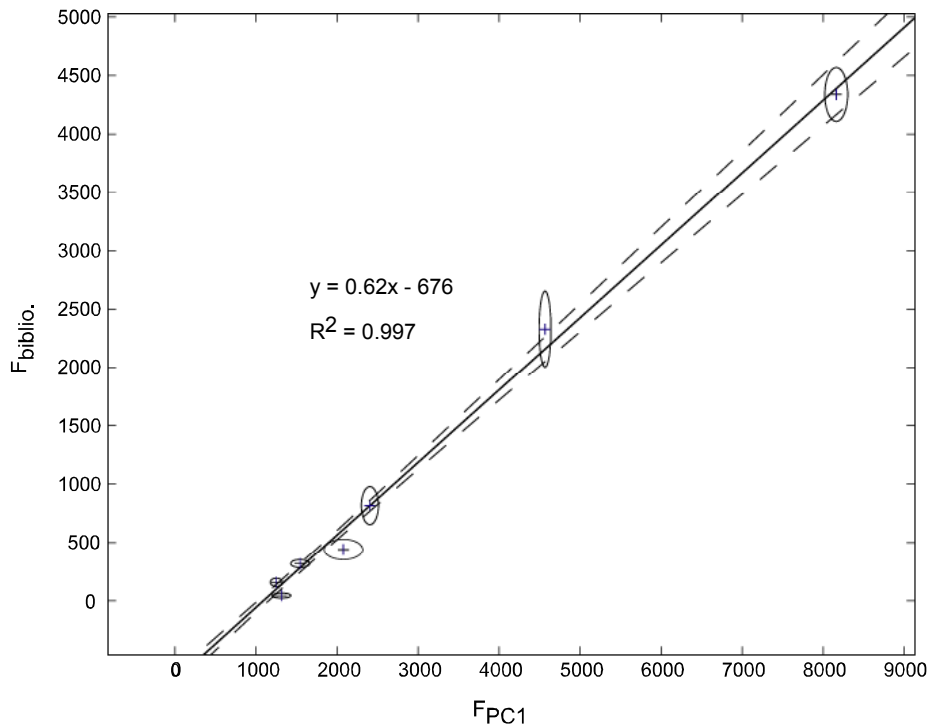


Figure II-3 : Corrélation entre les concentrations en fluor obtenues sur PC1 avec un bruit de fond à 250 c/s et celles de la littérature pour sept standards de verre. Les courbes d'erreurs (en pointillées) et la droite de corrélation ont été déterminées en utilisant l'algorithme de calcul proposé par Minster et al. (1979), algorithme dérivé des équations de York (1969), les ellipses autour des points étant des ellipses d'erreurs.

Le résultat de la régression est reportée dans la figure II-3. On observe une très bonne corrélation linéaire ($R^2 = 0.997$) entre nos mesures (F_{PC1}) et les valeurs proposées dans la littérature ($F_{biblio.}$) ; l'équation de droite ainsi déterminée est :

$$F_{biblio.} = 0.62 * F_{PC1} - 676 \quad [3]$$

Cette équation amène deux remarques :

- la droite ne passe pas par zéro ce qui traduit bien l'écart entre le bruit de fond vrai et la valeur du bruit de fond machine (250 c/s),
- la pente de la droite n'est pas égale à 1. Cette relation met donc en évidence un comportement complexe des verres lors de l'analyse ; des travaux complémentaires sont nécessaires pour déchiffrer les processus mis en jeu.

Néanmoins, cette équation nous permet de déterminer sans ambiguïté la concentration réelle en fluor d'un échantillon à partir de la concentration mesurée avec l'hypothèse d'un bruit de fond machine constant fixé à 250 c/s.

Afin de tester la validité de cette approche, trois inclusions vitreuses du volcan Hekla dont le fluor avait été auparavant dosé par TAP ont été analysées par PC1 (Table II-3). Pour les deux inclusions riches en fluor, les données sont reproductibles à moins de 10% d'un cristal à l'autre. A première vue, les résultats sont moins probants pour l'inclusion Hek-16 FL. Cependant si l'on tient compte des erreurs sur les mesures, et le fait que la teneur en fluor de cette inclusion est en limite de détection sur le cristal TAP, les résultats ne sont pas aberrants. Cette reproductibilité de mesure entre les deux cristaux suggère que la nouvelle méthode de mesure du fluor présentée ici permet de façon correcte et simple d'éliminer l'interférence de la raie La_1 du fer.

Echantillons	Mesures sur TAP	Concentrations calculées par la nouvelle méthode
HK2000T 3L	1214 (± 109)	1313 (± 105)
HK2000T 1-2	978 (± 88)	999 (± 95)
Hek-16 FL	240 (± 53)	114 (± 68)

Table II-3 : Concentration (ppm) en fluor sur trois inclusions du volcan Hekla mesurées par deux méthodes différentes. Les erreurs en 2σ en ppm sont données entre parenthèses.

Les erreurs analytiques sur les concentrations en fluor obtenues par cette nouvelle méthode ne peuvent être qu'estimées. En effet, le bruit de fond injecté lors de l'analyse des échantillons étant fixé, on lui attribut de façon arbitraire un temps de comptage afin de pouvoir calculer les erreurs sur nos mesures, ces dernières étant alors surestimées. Ainsi l'erreur analytique calculée pour les valeurs F_{PC1} varie en 2σ de 3 à 1.5% et celle induite pour les concentrations réelles varie approximativement en 2σ de 32% à 8% pour des teneurs en fluor de 200 à 1400 ppm respectivement. Ces erreurs analytiques sont comparables à celles obtenues sur TAP. Par contre, le bruit de fond machine étant la valeur injectée dans le programme d'acquisition lors de l'analyse des échantillons, cette approche permet de mesurer des échantillons de très faibles concentrations en fluor. Cet avantage, ajouté à tous les arguments décrits précédemment, montre que cette méthode d'acquisition sur PC1 est une technique de mesure empirique simple capable de doser le fluor, dans des échantillons de très faibles à fortes concentrations, de façon exacte sans tenir compte de l'interférence du fer.

Cette méthode a été appliquée pour les verres du volcan Masaya dont les teneurs en fluor varient de 200 à 700 ppm.

II.1.5. Fiabilité des mesures

La détermination des erreurs et des limites de détection associées à chaque élément analysé ainsi que des tests de reproductibilité et de justesse ont été entrepris afin de vérifier la qualité des mesures acquises à la microsonde électronique (Table II-4 et Table II-5).

La précision (2σ) de la microsonde électronique, pour un élément donné, est estimée de façon statistique à partir des temps de comptages totaux et du nombre de coups par seconde obtenus respectivement pour le pic de l'échantillon, le bruit de fond de l'échantillon, le pic du standard et le bruit de fond du standard (Ancey et al., 1978). Les limites de détection sont estimées en fonction des temps de comptages totaux, de la concentration de l'élément dans le standard, du nombre de coups par seconde obtenus pour le bruit de fond de l'échantillon, le pic et le bruit de fond du standard (Ancey et al., 1978). Les erreurs et les limites de détection moyennes, suivant la gamme de concentrations des différents échantillons étudiés, sont données dans la table II-4.

La reproductibilité intègre les variations observées lors de l'analyse répétée d'un même échantillon. Cette notion englobe la notion d'erreur interne de la microsonde électronique définie par ses caractéristiques ainsi que la notion de reproductibilité interne de mesure de cette machine. La justesse d'une mesure est quantifiée par l'intermédiaire d'un standard en comparant ses concentrations certifiées aux valeurs obtenues lors de son analyse. Les tests de reproductibilité et de justesse ont été effectués sur différents standards et sur quelques inclusions vitreuses de cette étude (Table II-5). Les tripliqués de l'inclusion HK2000T 3L ont permis d'estimer que la reproductibilité est meilleure que 5% pour tous les éléments étudiés. La justesse des mesures a été vérifiée en analysant les standards de verres en début, milieu et fin de chaque session d'analyse. En tenant compte des erreurs analytiques, les valeurs mesurées sont très proches des valeurs recommandées.

	Erreurs sur l'analyse des verres	Erreurs sur l'analyse des olivines	Erreurs sur l'analyse des plagioclases	Limites de détection
SiO₂	1	1	1	0.097
TiO₂	3-6	-	-	0.061
Al₂O₃	2	-	< 1	0.077
FeO	2	1.5	6-8	0.064
MnO	8-9	8-18	-	0.089
MgO	1	1	-	0.073
CaO	2	10-16	2	0.110
Na₂O	6-11	-	4-7	0.087
K₂O	2-3	-	-	0.061
P₂O₅	7-12	-	-	0.026
S	3-10	-	-	0.0002
Cl	2.5-6	-	-	0.0020
F TAP	8-37	-	-	0.0200
F PC1	10-32	-	-	-

Table II-4 : Erreurs (%) et limites de détection (pds%) de la microsonde électronique pour les différents éléments étudiés suivant les gammes de concentrations rencontrées.

- : non déterminé

	ALV 981 R23	ALV 981 R23 ^b	KE12	KE12 ^c	VG-A99	VG-A99 ^d	HK2000T 3L	HK2000T 3L ^e	HK2000T 3L ^e
n ^a	13 (éléments majeurs), 8 (S)		11 (Cl), 5 (F TAP), 5 (F PC1)		13 (S, Cl), 3 (F PC1)				
SiO ₂	49.6 (0.37)	49.5	-	70.0	-	50.9	54.1	53.9	54.9
TiO ₂	1.28 (0.02)	1.27	-	0.28	-	4.06	2.01	2.04	2.04
Al ₂ O ₃	16.1 (0.22)	16.6	-	7.73	-	12.5	13.6	13.8	13.9
FeO	8.84 (0.08)	8.42	-	8.57	-	13.3	11.2	11.5	11.2
MnO	0.16 (0.008)	0.14	-	0.29	-	0.15	0.29	0.29	0.28
MgO	8.77 (0.05)	8.68	-	-	-	5.08	2.59	2.59	2.63
CaO	11.9 (0.09)	11.8	-	0.35	-	9.30	6.58	6.47	6.45
Na ₂ O	2.83 (0.05)	2.88	-	7.15	-	2.66	2.93	2.78	2.65
K ₂ O	0.05 (0.002)	0.05	-	4.14	-	0.820	1.21	1.24	1.21
P ₂ O ₅	0.10 (0.006)	0.06	-	-	-	0.380	1.00	1.03	0.99
S ppm	1125 (54)	1140 (42)	-	-	137 (9)	164 (41)	913	922	-
Cl ppm	-	-	3362 (90)	3270 (110)	203 (5)	231 (6)	384	395	-
F ppm	-	157 (35)	3980 (162) TAP 4364 (93) PC1	4338 (230)	795 (68)	817 (162)	1241	1187	-
Total	99.73	99.42	-	99.29	-	99.27	95.76	95.89	96.32

Table II.5 : Composition chimique de quelques verres standards (en %pds pour les majeurs et en ppm pour les volatils). Les données entre parenthèses représentent les erreurs à 2 σ . AlV981R23 sert principalement à contrôler les majeurs et le soufre. KE12 sert à contrôler le chlore et le fluor sur TAP et PC1 tandis que VG-A99 le soufre, le chlore et le fluor sur PC1. Résultats analytiques (en %pds pour les majeurs et en ppm pour les volatils) des standards et des duplicqués de l'inclusion HK2000T 3L.

^a n = nombre d'analyses

^b Valeurs recommandées pour le standard ALV 981 R23 d'après Métrich et al. (1991) et d'après la moyenne des analyses pour le S et le F de Métrich et Clocchiatti (1989 ; 1996) ; Mosbah et al. (1991) ; Straub et Layne (2003)

^c Valeurs recommandées pour le standard KE12 d'après Métrich et Rutherford (1991) pour les éléments majeurs et le Cl et d'après la moyenne des analyses pour le F de Mosbah et al. (1991) ; Palais et Sigurdsson (1989) et Witter et Kuehner (2004)

^d Valeur recommandées pour le standard VG-A99 d'après Jarosewich et al. (1979) et d'après la moyenne des analyses pour le S, Cl et F de Dixon et al. (1991) ; Thordarson et al. (1996) ; De Hoog et al. (2001) et Straub et Layne (2003).

^e Tripliqués de l'analyse HK2000T 3L

- : Non déterminé

II.2. Analyse de l'eau dissoute par sonde ionique (SIMS)

L'utilisation d'une sonde ionique a permis de doser l'eau dissoute dans les plus grosses inclusions vitreuses ($> 30 \mu\text{m}$). Les plages de verres dans les verres matriciels de cette étude sont trop petites ($\leq 20\mu\text{m}$) pour de telles analyses.

Le principe de la microsonde ionique consiste à extraire et à analyser les ions créés lors du bombardement d'une source d'ions primaires sur un échantillon. En effet, durant l'analyse à la SIMS, la surface de l'échantillon est bombardée avec un faisceau d'ions focalisé selon un angle de 45° . Sous l'effet de ce bombardement, une zone de l'échantillon (selon la taille du faisceau) est pulvérisée et devient alors une source d'ions secondaires caractéristiques des éléments présents. Ces ions secondaires extraits sont transférés de la surface de l'échantillon à la fente d'entrée d'un spectromètre de masse. Ensuite, ils sont analysés à l'aide d'un secteur électrostatique et d'un secteur magnétique et sont comptés sur une cage de Faraday ou un multiplicateur d'électrons (Chaussidon, 1988). Afin d'optimiser la reproductibilité et la fiabilité des mesures, la sonde ionique est pourvue d'un système de traitement optique du signal qui lui confère la qualité de microscope ionique. Cette dualité microscope-analyseur requiert trois plans de focalisation : en image, en énergie et en masse. Ces trois focalisations sont assurées respectivement par l'optique de transfert, le secteur électrostatique et le secteur magnétique. Une telle analyse ne demande aucune autre préparation que celle déjà décrite pour la microsonde électronique, c'est à dire un polissage de l'échantillon suivi, dans le cas présent, d'une métallisation à l'or afin d'augmenter le rendement en électrons secondaires émis.

L'appareil utilisé est une CAMECA IMS 3F, qui se trouve au CRPG de Nancy. Un filtrage d'énergie (10 eV) est nécessaire afin d'éliminer les interférences (liées aux ions moléculaires) qui affectent les ions secondaires. L'intensité du faisceau d'ions primaire O^{2-} est de 10 nA focalisé à $30 \mu\text{m}$. La calibration de l'appareil avec des verres étalons de nature basaltique, nature identique à nos échantillons, est importante pour prendre en compte les effets de matrice qui gouvernent et perturbent la répartition en énergie des ions secondaires. Ces effets de matrice sont contrôlés principalement par la concentration en silice (Shimizu, 1986) : il est donc important de normaliser l'élément étudié par rapport à la silice. Ainsi, pour l'analyse de l'eau, le nombre de coups obtenu pour ^1H est normalisé à celui obtenu pour ^{30}Si . L'utilisation de cet isotope est justifiée car la normalisation par ^{28}Si aurait diminué le signal de l'eau à cause du nombre très élevé de coups sur cet isotope du silicium et le signal sur ^{29}Si

présente une interférence liée à la combinaison des isotopes ^{28}Si et ^1H . Ainsi, une courbe de calibration a été établie entre $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en pds% et $^1\text{H}/^{30}\text{Si}$ (Deloule et al, 1995) à partir de verres basaltiques standards Alv1833-11 et wok28-3 dont les teneurs en eau sont de 1.17 et 0.49 pds % respectivement (Stopler et Newman, 1994).

L'erreur analytique des mesures en eau faites sur 16 inclusions est basée sur l'écart type lié aux différentes analyses des standards et sur celui lié à la mesure de l'échantillon lui-même. Cette erreur est de 15% (2σ ; Deloule et al, 1995).

II.3. Analyse des éléments traces par spectromètre de masse quadripolaire à source plasma (ICP-MS)

La spectrométrie de masse quadripolaire à source plasma est une technique instrumentale d'analyse multi-élémentaire simple, rapide et sensible pour la plupart des éléments de la classification périodique. Elle conduit aux mesures de concentrations des éléments présents à l'état de traces dans les échantillons géologiques. Ainsi les teneurs en éléments traces de certains échantillons de cette étude, de faibles à fortes concentrations, (laves, échantillons de neige, filtres d'aérosols et expériences de lessivage de cendres) ont été déterminées par ICP-MS, en utilisant le dosage quantitatif par étalonnage externe et standardisation interne. Les analyses ont été effectuées, au Laboratoire Magmas et Volcans, après mise en solution des échantillons par voie acide, avec un instrument ICP-MS de type Fisons Plasma Quad II+ (VGElemental)

II.3.1. Traitement chimique

Les échantillons de laves, sciés et épurés de toutes zones d'altération, sont broyés grossièrement dans un concasseur à mâchoires en acier. Ils sont ensuite pulvérisés dans un broyeur à anneaux en carbure de tungstène et tamisés à moins de 100 μm afin d'obtenir une poudre homogène représentative de l'échantillon. Environ 100 mg de poudre sont attaqués par un mélange HNO_3 -HF concentré, afin de dissoudre les réseaux silicatés, en présence d' HClO_4 concentré afin de limiter la formation de fluorures insolubles (4ml HNO_3 7N + 500 μl HF + 500 μl HClO_4). A la suite d'une complète dissolution, les solutions sont évaporées à basse température ($\approx 60^\circ\text{C}$), puis elles sont amenées à sec à haute température. Les échantillons, réduits à des résidus solides, sont repris une ou deux fois en HNO_3 7N jusqu'à l'obtention d'une solution totalement limpide.

Les échantillons de solution de neige (2-14 ml) sont évaporés à sec, et repris deux fois avec de l'acide nitrique 7N afin de convertir les chlorures et fluorures éventuellement présents, en nitrates.

Des aliquotes (0.5 - 1 g) de verre, séparé des scories du volcan Hekla (HK2000T), ont été lessivés à température ambiante dans des solutions de 10 ml, constituées de HF pur ou de différents mélanges HF-HCl caractérisés par des rapports F/Cl variant de 0.7 à 4.2. Ces expériences ont été menées avec des pH variant de 2.4 à 3.1 suivant des durées de 10 minutes à 6 jours. Ces mélanges ont été régulièrement mis aux ultrasons afin d'améliorer l'interaction entre la solution acide et le verre. A la fin des expériences, les solutions échantillons ont été centrifugées et le surnageant a été pipeté. La fraction de verre a été rincée deux fois avec de l'eau distillée puis après une nouvelle centrifugation le surnageant a été ajouté au premier. Ces solutions ont ensuite été traitées en utilisant la procédure décrite ci-dessus pour les échantillons de neige.

Le traitement chimique des filtres d'aérosols, consiste généralement à dégrader la cellulose dans un mélange $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ concentrés (Gauthier et Le Cloarec, 1998). Lors de notre étude, nous avons souhaité tester un autre protocole chimique, à savoir dégrader la cellulose en milieu nitrique concentré en présence de 10% d'eau oxygénée (5ml HNO_3 conc. + 0.5ml H_2O_2 à 30%; ce protocole sera répété jusqu'à la totale dégradation des filtres). Ce protocole dégrade plus rapidement les filtres et la réalisation de blancs de procédure montre que ce dernier traitement est plus propre que celui couramment utilisé, sauf en ce qui concerne le zinc, l'étain, et le thulium, anormalement enrichis dans le blanc $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ (Fig. II.4). En effet, 53% des éléments sont moins enrichis dans ce nouveau protocole et en tenant compte de l'erreur 2σ sur les mesures ($\sim 10\%$), 71% des éléments sont de concentrations inférieures ou égales au protocole $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (Fig. II.4). Nous avons donc opté pour ce nouveau traitement chimique, en choisissant de ne pas analyser l'étain. En ce qui concerne le thulium, malgré son rapport blanc $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ / blanc $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ égal à 2.6, sa quantité dans le protocole choisi est très faible (0.003 ng) et négligeable par rapport aux teneurs des échantillons étudiés. La pollution en zinc peut être apportée par les acides utilisés durant la chimie, cependant puisque cet élément est important dans les gaz magmatiques, nous avons choisi de l'analyser durant cette étude en y portant une attention toute particulière lors des analyses et lors des traitements de données.

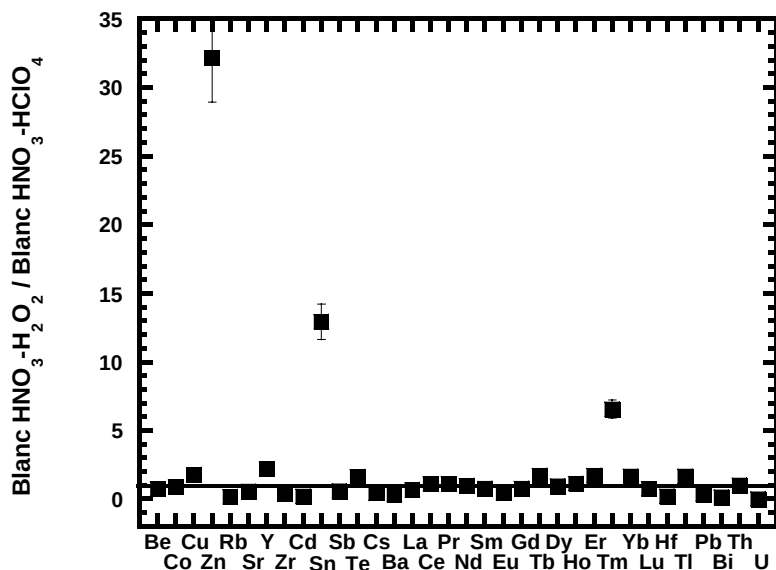


Figure II.4 : Comparaison des blancs de procédures des deux différents traitements chimiques des filtres d'aérosols du Masaya.

Une fois la cellulose dégradée, la solution est évaporée, puis reprise en HNO_3 concentré, à nouveau évaporée et reprise en HNO_3 7N. A ce stade, si la solution d'échantillon est parfaitement limpide, le traitement chimique est terminé. En revanche, il peut subsister des insolubles. Il s'agit le plus souvent de fines aiguilles de silice que l'on dissout en ajoutant quelques gouttes de HF et/ou de fluorures insolubles. Les solutions sont alors centrifugées et le surnageant est traité comme décrit précédemment. Le résidu solide est traité à part et mis en solution dans un mélange $\text{HCl-H}_3\text{BO}_3$ (solution saturée) avec ajout de HClO_4 concentré. Quand tout est dissout, la solution est évaporée lentement, puis reprise en HNO_3 7N. Les deux solutions (surnageant + résidu) sont alors mélangées en vue de l'analyse à l'ICP-MS.

Tous nos échantillons après une nouvelle évaporation, sont repris avec une solution d'acide nitrique 0.7N contenant des standards internes (SI) (Sc, Ga, Mo, In, Re) nécessaires à la calibration des mesures sur ICP-MS. Les traitements chimiques effectués sur ces échantillons ont été réalisés dans une salle blanche avec des acides purifiés par distillation sans ébullition dans un distillateur Quartex. Des blancs de procédure pour chaque traitement chimique des différents échantillons ont été réalisés (ces derniers sont présents dans les différents tableaux d'analyses au cours de ce manuscrit) et nous ont permis de vérifier que ces protocoles n'entraînaient aucune pollution significative (à l'exception du Zn pour les filtres).

II.3.2. Fonctionnement de l'ICP-MS

L'introduction de la solution échantillon se fait par aspiration libre selon un débit d'environ 0.5 ml/min. La solution arrive ainsi dans le nébuliseur pour y être tout d'abord transformée en un aérosol (suspension de fine gouttelettes) puis dirigée vers la chambre de nébulisation refroidie où les gouttelettes sont sélectionnées selon leurs tailles. Celles dont la taille excédera 10 μm se condenseront sur les parois de la chambre et seront évacuées à l'aide d'un drain (99% de l'échantillon), les autres seront injectées dans la torche à plasma. Le plasma Argon est auto-induit par le générateur radio-fréquence, sa température atteint 6000 à 8000 K et il assure une ionisation efficace pour les échantillons introduits. L'ICP-MS nécessite une interface du fait que la détection par spectromètre de masse nécessite de très faibles pressions ($< 10^{-6}$ mbar) et une température ambiante alors que l'ICP fonctionne à des températures élevées et à pression atmosphérique. Cette interface est composée de deux cônes en nickel et d'une zone de pompage intermédiaire. Les ions sont ensuite extraits du plasma puis orientés, après focalisation, vers l'analyseur de masse (le quadripôle, où ils sont discriminés en fonction de leur rapport masse sur charge) et vers le détecteur (multiplicateur d'électrons).

II.3.3. Acquisition des analyses multi-élémentaires

Le dosage des éléments par étalonnage externe et standardisation interne est effectué à partir de solutions multi-élémentaires de concentrations connues (0, 2, 5, 10 et 20 ppb) contenant des standards internes (Sc, Ga, Mo, In, Re) en quantités connues (10 ppb) afin de contrôler toute dérive éventuelle de l'appareil (effets de matrice dus à une teneur trop forte en sels dissous induisant des pertes de signal, réponses non linéaires des détecteurs...) en cours de mesure. Les solutions d'étalonnage ont été préparées gravimétriquement à partir de solutions artificielles standards (Aldrich) pour chaque élément à analyser. Ces solutions permettent de déterminer une droite d'étalonnage constituée de plusieurs points, cette dernière donnant la réponse de l'instrument (en coups par seconde) pour chaque élément en fonction de leur concentration en solution. Pour toutes les séances d'acquisition réalisées, les droites d'étalonnage ainsi obtenues avaient des coefficients de régression supérieurs à 0.998 pour tous les éléments.

Nous avons choisi Sc, Ga, Mo, In, Re comme SI pour deux raisons : ces éléments sont a priori peu volatils et peu enrichis dans les laves, et leurs différentes masses couvrent presque tout le spectre des éléments souhaités pour cette étude. Cependant, ces SI ont des limites d'utilisation. En effet, l'ICP-MS est affectée par différents types d'interférences et il peut exister des interférences entre les standards internes et certains éléments, ainsi que des problèmes de matrice (par exemple: le standard BCR-2 est très riche en Mo). Tous les SI n'ont donc pas été pris en compte à chaque analyse et certaines analyses ont été traitées avec uniquement In et Re.

Selon les paramètres décrits dans la table II.6, l'étude multi-élémentaire de ce travail repose sur l'analyse des éléments suivants : Be, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, Sb, Te, Ba, les terres rares, Hf, Tl, Pb, Bi, Th et U.

Nébuliseur	Glass Expansion
Chambre de nébulisation	Scott
Torche	type Fassel
Puissance du générateur	1350 W
Puissance réfléchie	7 W
Débit d'aspiration du nébuliseur	0.9-1 ml/min
Débit de gaz de refroidissement	14 l/min
Débit de gaz auxiliaire	1.21 l/min
Débit de gaz de nébulisation	0.85 l/min
Mode d'acquisition	Saut de pics
Focalisation des lentilles	Optimisée sur ^{115}In avec une sensibilité de 300 000 cps/s
Temps d'acquisition	60 s
Nombre de répétitions	4
Temps de lavage 0.7M HNO_3 /0.005M HF	5 min avec une solution 0.7M HNO_3 et une solution

Table II.6 : Conditions opératoires et paramètres d'acquisition de l'ICP-MS

II.3.4. Les interférences spectrales

Les interférences poly-atomiques sont les plus importantes en ICP-MS. Elles sont surtout gênantes pour les valeurs de m/z inférieures à 80, m étant la masse et z la charge atomique. Ce type d'interférence est dû à une combinaison, au niveau de l'interface du cône,

de plusieurs atomes chargés. L'interférence majeure est due à la combinaison entre l'argon du plasma et l'oxygène du solvant avec formation de ArO^+ à la masse 56 qui correspond à l'isotope majeur du fer (91.52%). De plus, les éléments majeurs contenus dans les acides utilisés lors des mises en solution peuvent participer à ces recombinaisons comme l'azote pour l'acide nitrique, le chlore pour l'acide chlorhydrique ou le soufre pour l'acide sulfurique. L'acide nitrique est l'acide qui génère le moins d'interférences poly-atomiques et limite les effets de matrice car dans tous les cas, les éléments N, O et H sont déjà présents dans le plasma. C'est pour cette raison que notre solution de reprise lors de la mise en solution des échantillons contient uniquement de l'acide nitrique 0.7N et les standards internes. Pour certains éléments en trace, comme les terres rares, une correction des interférences, provoquées par les recombinaisons d'oxydes et d'hydroxydes est faite. Cette correction consiste à estimer le taux de formation d'oxydes et d'hydroxydes en analysant une solution d'environ 20 ppb ne contenant que du baryum, du lanthane, du cérium, du praséodyme, du néodyme et du samarium. Ces éléments sont susceptibles de former des oxydes et des hydroxydes présentant des masses interférentes sur celles des isotopes dosés du gadolinium, du terbium, du dysprosium et de l'holmium.

Les interférences isobariques d'éléments mono-atomiques sont, quant à elles, dues à l'impossibilité pour le quadripôle de faire la différence entre deux isotopes ayant des masses atomiques très voisines ($\Delta m < 0.8 \text{ u.m.a.}$). Ces interférences seront évitées au maximum dans cette étude en utilisant un autre isotope non interféré du même élément. L'ICP-MS présente aussi des limites au niveau des espèces doublement chargées. En effet, les éléments ayant un potentiel de seconde ionisation inférieur au potentiel de première ionisation de l'argon (15.8 eV) peuvent former des ions doublement chargés. Ils sont détectés à leur masse atomique divisée par deux. Ainsi ils peuvent interférer sur d'autres éléments présentant alors le même rapport m/z . Les éléments présentant ce comportement sont principalement les alcalino-terreux, quelques métaux de transitions et les terres rares. Ces interférences seront évitées en utilisant un isotope d'une espèce doublement chargée ayant un rapport m/z unique et n'interférant donc pas sur un autre élément.

Certains éléments sont donc difficiles, voire impossibles, à analyser par ICP-MS, notamment à cause de problèmes d'interférences isobariques. C'est notamment le cas de certains éléments majeurs (par exemple : Fe qui interfère avec les molécules d' ArO ; Na et K ayant leurs masses proches de celles de Ar et Ne respectivement) et de certains éléments

traces (par exemple, Cr interfère avec ArN, As avec ArCl). Enfin, Ni n'est pas analysable à cause du bruit de fond très élevé lié au cône écorceur du spectromètre qui est en nickel.

II.3.5. Fiabilité des mesures

Pour vérifier si ces interférences sont bien contraintes lors de nos analyses, des tests de reproductibilité et de justesse ont été réalisés (Table II.7). Ici la notion de reproductibilité englobe la reproductibilité interne de l'ICP-MS, définie par ses caractéristiques ainsi que la notion de reproductibilité interne de mesure de cette machine, et la reproductibilité externe qui prend en compte toutes les incertitudes liées à l'ensemble de la préparation de l'échantillon. La reproductibilité interne est exprimée par l'écart type relatif (RSD) calculé dans notre cas sur quatre répétitions de mesure d'une même solution au cours d'une session d'analyse. La reproductibilité externe est, quant à elle, calculée de la même façon à partir des mesures obtenues sur deux solutions indépendantes d'un même échantillon. Les tests de reproductibilité ont été effectués sur des standards de roches et sur les échantillons de neige. De tels doublés n'ont pas pu être effectués sur les filtres d'aérosols car chaque filtre est unique et le traitement chimique est destructeur. Il est important de souligner que les problèmes de matrices sont moins importants pour les filtres et les échantillons de neige que pour les laves. Les doublés de l'échantillon de neige He27A ont permis d'estimer la reproductibilité de cette étude. Cette reproductibilité est meilleure que 5% à 2σ pour la plupart des éléments étudiés et meilleure que 10% à 2σ pour tous les éléments, à l'exception faite du Zn (reproductibilité de 15%, Table II.7). La justesse des mesures a été vérifiée en analysant le basalte de référence, BHVO et en comparant les concentrations obtenues aux valeurs certifiées (Gladney and Roelandts, 1988). Les valeurs mesurées, pour tous les éléments traces, sont très proches des valeurs recommandées (Table II.7). Ainsi cette étude suggère que l'incertitude à 2σ sur ces mesures est de l'ordre de 5-10% pour la plupart des éléments étudiés.

De plus, puisque de nombreux échantillons analysés au cours de cette étude sont faiblement concentrés, nous avons déterminé les limites de détection (LD) de l'ICP-MS grâce à l'Option-S de la machine (cette option permet d'améliorer l'efficacité d'extraction des ions du plasma vers la chambre d'expansion). Ces limites de détection se situent entre 0.2 ppt et 15 ppt excepté pour le Be, le Cu et le Zn qui présentent des limites de détection de 20, 60 et 150 ppt respectivement. Il faut noter que les limites de quantification (LQ, valeur en-dessous de

laquelle il est difficile de quantifier avec une incertitude acceptable) des éléments sont environ 3 fois supérieures. Ainsi, seuls les éléments ayant des concentrations au-dessus de cette dernière limite seront discutés.

Echantillons	He27A	He27A2	BHVO	BHVO ^a
Be	11.7	11.2	1.04	1.1 (0.3)
Co	60.0	63.4	47.3	45 (2)
Cu	161	158	131	136 (6)
Zn	909	1041	190	179 (5)
Rb	27.7	28.1	8.72	11 (2)
Sr	326	319	405	403 (25)
Y	18.2	16.8	26.4	27.6 (1.7)
Zr	1252	1137	184	179 (21)
Cd	98.6	95.6	0.040	0.069 (0.011)
Sb	0.617	0.648	0.139	0.159 (0.036)
Te	5.29	4.96	0.013	0.006 (0.002)
Ba	160	152	139	139 (14)
La	9.97	10.4	15.2	15.8 (1.3)
Ce	25.2	25.7	40.0	39.0 (4)
Pr	3.68	3.66	5.67	5.7 (0.4)
Nd	15.3	15.4	23.1	25.2 (2)
Sm	4.06	4.01	6.02	6.2 (0.3)
Eu	1.38	1.51	2.30	2.06 (0.08)
Gd	5.80	5.94	6.73	6.4 (0.5)
Tb	1.08	1.07	0.977	0.96 (0.08)
Dy	7.66	7.99	5.69	5.2 (0.3)
Ho	1.60	1.67	1.02	0.99 (0.08)
Er	4.61	4.62	2.67	2.4 (0.2)
Tm	0.655	0.720	0.341	0.330 (0.040)
Yb	4.18	4.27	1.94	2.02 (0.2)
Lu	0.587	0.587	0.278	0.291 (0.026)
Hf	30.2	28.8	4.54	4.38 (0.22)
Tl	11.2	11.1	0.051	0.058 (0.012)
Pb	21.1	19.3	2.08	2.6 (0.9)
Bi	0.253	0.239	0.012	0.018 (0.004)
Th	0.556	0.534	1.31	1.08 (0.15)
U	7.54	8.14	0.472	0.42 (0.06)

Table II.7 : Résultats analytiques (ppm) pour des dupliqués de l'échantillon He27A et du matériel de référence BHVO (USGS).^a Valeurs recommandées pour le matériel de référence BHVO provenant de Gladney and Roelandts (1988). Les valeurs entre parenthèses représentent les écart-types en 2σ associés aux valeurs recommandées

II.4. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage au Laboratoire "Magma et Volcans" est de type JEOL 5910 LV. Il est couplé à un système de microanalyse chimique appelé EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). L'EDS est constitué d'un détecteur de marque PGT piloté par le logiciel Spirit pour l'acquisition et le traitement des images. Ce couplage, permettant d'associer l'information chimique à une image avec une résolution spatiale de l'ordre du micron, est par conséquent un outil extrêmement utile en Sciences de la Terre. Ainsi divers échantillons géologiques ont été étudiés au cours de ce travail par le biais du MEB.

Après un polissage parfait des échantillons et une métallisation au carbone, le MEB a permis d'étudier les compositions chimiques des minéraux (essentiellement des plagioclases) contenant des inclusions vitreuses pour identifier d'éventuelles zonations chimiques dans le minéral et d'éventuels problèmes de diffusion entre ce dernier et les inclusions. Il a aussi permis d'estimer le degré de cristallinité des verres matriciels des échantillons en déterminant la proportion des différentes phases. De plus, afin de connaître la nature (caractéristiques chimiques et physiques) et la répartition spatiale des aérosols sur les filtres du volcan Masaya, des cartographies des filtres et des analyses chimiques ponctuelles sur quelques grains, associées à des photographies, ont été réalisées.

Le principe du microscope électronique résulte des interactions qui se produisent lorsqu'un faisceau d'électrons de haute énergie (dits primaires) frappe un atome. Sous l'impact d'un faisceau d'électrons incidents, la partie superficielle de l'échantillon est ionisée et les électrons de faible énergie ainsi créés sont appelés secondaires. Ces électrons possèdent une trajectoire aléatoire de part leur faible énergie et une cage métallique, alimentée par un faible courant positif et placée au bout du détecteur, sert à les attirer. De par leur provenance superficielle, les images acquises avec une telle technique (imagerie par électrons secondaires, SEI) témoignent de la topographie de l'échantillon. De plus, du fait de l'attraction du détecteur, il n'existera pas de zones d'ombres dues à l'orientation de ce dernier. D'un autre côté, sous l'impact du faisceau électronique, certains électrons incidents peuvent changer de trajectoire au contact des atomes constituant l'échantillon, ce sont les électrons rétro-diffusés. Ces derniers ne perdent pas d'énergie lors des diverses collisions qu'ils subissent et leur énergie est proche de celle des électrons primaires, ce qui leur permet de pénétrer de façon conséquente dans l'échantillon. Ces électrons possèdent une énergie différente suivant le numéro atomique (Z) des atomes rencontrés, et les images produites à partir de ces particules

seront dites de contraste chimique et permettent de distinguer les différentes phases en fonction de leur composition (plus l'élément possède un Z élevé, plus il apparaîtra brillant à l'image). Cette technique est appelée imagerie par électrons rétrodiffusés (BSEI). En ce qui concerne les analyses chimiques EDS, ce sont les photons X qui permettent de connaître la nature des éléments chimiques présents dans l'échantillon analysé. Les photons X sont ceux qui décrivent la zone d'excitation (appelé "poire d'excitation") la plus importante. Ces photons sont captés par un spectromètre à dispersion d'énergie. A l'extrémité de la canne du détecteur se situe un semi-conducteur, qui traduit l'ensemble des énergies des photons recueillies en signaux électriques. L'énergie de chaque photon X émis est caractéristique de l'élément duquel il provient. Le spectre d'énergie fournit alors une analyse de type qualitative.

CHAPITRE III

**Les inclusions magmatiques : Traceurs de l'évolution des
volatils entre les réservoirs profonds et la surface**

III.1. Les inclusions magmatiques

Les éléments volatils, de par leur capacité à s'exsolver, sont difficiles à étudier puisqu'ils sont perdus lorsque les laves se mettent en place à la surface et cristallisent. Les inclusions magmatiques (MIs) permettent néanmoins une étude des phases volatiles associées au liquide silicaté. Les inclusions magmatiques primaires sont des gouttelettes de liquide silicaté de faible volume (de 1 à 300 μm de diamètre) piégées dans les minéraux à un instant t donné de leur cristallisation. Elles sont une source importante d'informations sur la composition du magma durant son ascension vers la surface. En effet il est admis que ces objets se comportent, s'ils ne sont pas affectés par des fractures, comme des systèmes clos protégés par leur cristal hôte, et qu'il ne subissent pas de dégazage pendant l'ascension du magma (Anderson, 1974 ; Lowenstern, 2003). Ainsi, les inclusions vitreuses, de part leur étanchéité lors de la remontée vers la surface permettent d'estimer la composition chimique en éléments majeurs, traces et volatils dissous (H_2O , CO_2 , S, Cl, F) du magma pré-éruptif (Anderson, 1974) et de comprendre les processus de dégazage et le rôle des volatils au cours des éruptions (Métrich et Clocchiatti, 1996).

Avec le temps et le développement de la spectroscopie infrarouge (Newman et al., 1986), de la sonde ionique (Karsten et al., 1982) et de la microsonde électronique, les données sur la composition des inclusions magmatiques sont devenues de plus en plus importantes. A présent il est admis que les MIs fournissent des données utiles et reproductibles pour contraindre les systèmes magmatiques. Ainsi, du fait d'un fort impact en volcanologie, de nombreux auteurs ont fait le point sur les caractéristiques générales des inclusions, leur formation et leur évolution postérieure au piégeage (Clocchiatti, 1975 ; Lowenstern, 1995 ; Frezzotti, 2001 ; Schiano, 2003 ; Faure et Schiano, 2005).

III.1.1. Caractéristiques des inclusions magmatiques

La plupart des inclusions ont une forme sphérique à ellipsoïdale. Leur forme et leur distribution dans le minéral hôte permettent de diviser les inclusions en deux classes : les inclusions primaires et secondaires. Lorsqu'une inclusion magmatique est cogénétique avec son cristal hôte, elle est dite inclusion magmatique primaire. Les inclusions primaires ont soit une disposition aléatoire dans les cristaux soit elles peuvent souligner les différentes phases de cristallisation si les minéraux sont zonés. La formation des inclusions primaires est liée majoritairement aux mécanismes de croissance du cristal (p.e. Roedder, 1984 ; Faure et

Schiano, 2005). Les inclusions secondaires sont postérieures à la formation du minéral hôte et s'alignent le long d'anciens événements de déformation. Il existe aussi des inclusions qui ne sont pas entièrement piégées dans le cristal hôte et qui sont toujours en contact avec le liquide environnant, on les appelle les « hourglass ». Ces inclusions n'étant plus en système clos, elles ont perdu tous les volatils (Anderson, 1991).

Dans le cas des inclusions magmatiques primaires, excepté pour les « hourglass », le liquide silicaté piégé dans un cristal est isolé de tout liquide environnant et de toutes autres phases avec lesquelles il était en équilibre avant piégeage. Cependant après piégeage, un certain nombre de perturbations, telles que la nucléation d'une ou plusieurs bulle(s) de rétraction thermique, la séparation de phases fluides immiscibles, la cristallisation du minéral hôte aux parois de l'inclusion, la cristallisation de nouvelles phases minérales ainsi que des problèmes de diffusion, vont modifier la composition de l'inclusion magmatique.

III.1.2. Modification de l'inclusion après piégeage

Afin d'appréhender au mieux les informations fournies par les inclusions magmatiques, les interactions chimiques, physiques et thermodynamiques du système inclusion-minéral doivent être bien contraintes (Tait, 1992 ; Lowenstern, 1995 ; Schiano et Bourdon, 1999 ; Faure et Schiano, 2005). Lors de la décompression rapide pendant la remontée, contrairement à son environnement, la pression interne de l'inclusion reste constante produisant ainsi une surpression dans le liquide piégé (Schiano et Bourdon, 1999). Dans le cas où le minéral hôte ne peut plus contenir cette dilatation il y a décrépitation (exsolution brutale des volatils ; Tait, 1992). Ces inclusions ayant perdu tous les volatils, leur composition ne représente plus celle du magma non dégazé. A leur arrivée en surface, le comportement des inclusions magmatiques est fortement contrôlé par la température. Une chute de température peut conduire à une rétraction du verre dans l'inclusion. Cette rétraction est à l'origine de la formation d'une ou plusieurs bulles, appelées bulles de rétraction thermique. Lorsque le liquide piégé dans l'inclusion est riche en volatils, cette rétraction peut conduire à la saturation en composés volatils et donc à la nucléation de bulle(s) résultant de la séparation des phases fluides immiscibles (formation d'une nouvelle bulle de rétraction et/ou processus de partage entre le liquide silicaté et la bulle déjà formée ; Roedder, 1984). Par conséquent, ces bulles de rétractions thermiques peuvent être vides, ou bien contenir un mélange dense liquide + vapeur avec CO₂ et H₂O comme principales phases volatiles. D'une manière générale, ces bulles occupent environ 0.1 à 10% du volume de l'inclusion ($0.1\% \leq$

vapeur/liquide $\leq 10\%$) et les inclusions magmatiques de mêmes origines ont le même rapport vapeur/liquide (Anderson et Brown, 1993). Cependant, malgré des origines communes, certaines inclusions présentent des rapports vapeur/liquide plus importants. La formation de telles bulles peut être engendré par d'autres processus. Une rapide décompression, provoquant une surpression dans l'inclusion, peut créer des fractures au niveau du minéral hôte et de l'inclusion engendrant une dépressurisation et une vésiculation (Anderson et al., 1989 ; Lowenstern, 1995). Une autre cause pour un rapport vapeur/liquide important est le piégeage simultané d'un liquide et d'une phase vapeur ou fluide (Lowenstern et al., 1991 ; Frezotti, 1992). Il est très difficile d'éluder un processus par rapport à un autre. Certaines inclusions n'ont pas de bulles de rétraction thermique, elles sont préservées à l'état vitreux. Ceci peut s'expliquer par un refroidissement extrêmement rapide ou par une trop petite taille de l'inclusion. En effet, des études théoriques (Tait, 1992) et expérimentales (Lowenstern, 1994) confirment que le refroidissement rapide permet la trempe des MIs sans formation de bulle et les petites inclusions la plupart du temps, ne peuvent pas nucléer des bulles à cause des effets de tension de surface (Roedder, 1979). De nombreuses études ont évité d'étudier des inclusions contenant les bulles dans un effort de simplifier l'interprétation des compositions des inclusions vitreuses car, comme nous venons de le voir, il est possible que les volatils se partagent entre le liquide silicaté et les bulles (Dunbar, 1989).

Comme pour la taille de la bulle, le degré de cristallisation est corrélé avec le taux de refroidissement et la composition chimique du liquide (Clocchiatti and Massare, 1985 ; Lowenstern, 1995). Un refroidissement lent favorise la formation de phases cristallines par la cristallisation de phases minérales à partir du liquide piégé et/ou par la dévitrification du verre de l'inclusion. Pour le premier processus, une baisse de température entraîne la cristallisation du minéral hôte lui-même sur les parois de l'inclusion et/ou la nucléation de minéraux supplémentaires (appelés minéraux « fils »). Le deuxième processus est caractérisé par la cristallisation totale de l'inclusion depuis sa bordure. Ces deux processus modifient la composition du liquide résiduel à l'intérieur de l'inclusion. De plus, des processus de diffusion entre les inclusions et le minéral hôte peuvent aussi modifier le liquide piégé (p.e. Michael et al., 2002).

Certaines perturbations (décrépitation, dévitrification, cristallisation de nouvelles phases minérales, perte des volatils due à la présence de fractures) pouvant altérer la composition de l'inclusion magmatique après piégeage, peuvent être éliminées lors du choix des échantillons, des minéraux et des inclusions. Cependant, malgré le soin apporté à la

sélection des inclusions vitreuses analysées, leur contenu a pu être toutefois modifié par la cristallisation interne du minéral hôte sur la paroi des inclusions lors du refroidissement.

III.1.3. Estimation de la composition initiale du magma

L'étude des inclusions magmatiques dans les olivines présentent plusieurs avantages. Tout d'abord, les liquides inclus dans l'olivine sont généralement plus primitifs que ceux renfermés dans le plagioclase, qui a une place plus tardive dans la séquence de cristallisation par rapport à l'olivine. De plus, un calcul simple – basé sur le K_D_{Fe-Mg} tel que $K_D = (FeO/MgO)_{olivine} / (FeO/MgO)_{liquide}$ – suffit pour s'affranchir de l'effet éventuel de la cristallisation de l'olivine aux parois de l'inclusion et permet donc de retrouver la composition magmatique initiale de l'inclusion (voir III.1.3.a). En revanche, l'étude des inclusions contenues dans les plagioclases est plus complexe. En effet, contrairement à l'olivine, le plagioclase est riche en certains éléments considérés comme incompatibles. Ceci implique qu'il est difficile, à part par une homogénéisation, d'estimer la composition initiale du liquide lors de la formation de l'inclusion dans les plagioclases. Cependant une homogénéisation, dans le cas de cette étude ne pourra pas être effectuée à cause de la perte des volatils inhérente à l'augmentation de la température (perte en eau due à la dissociation de la molécule d'eau et la diffusion de l'hydrogène et/ou des groupes hydroxyles OH^- à travers l'olivine hôte, Massare et al. (2002) ; modification de l'état d'oxydation du liquide, Danyushevsky et al. (2002) ; Métrich et al. (1999)). De plus, Cottrell et al. (2002) et Michael et al. (2002) ont montré l'existence de processus de diffusion entre les inclusions et le plagioclase hôte. Ainsi la composition du liquide piégé dans le plagioclase peut être modifiée par la cristallisation du minéral hôte ainsi que par des processus de diffusion après fermeture de la cavité. Malgré ces réserves, l'étude des inclusions magmatiques piégées dans les cristaux de plagioclases reste intéressante et permet, avec les inclusions contenues dans d'autres phénocristaux, d'établir le cheminement de l'exsolution des volatils le long de l'évolution du liquide silicaté.

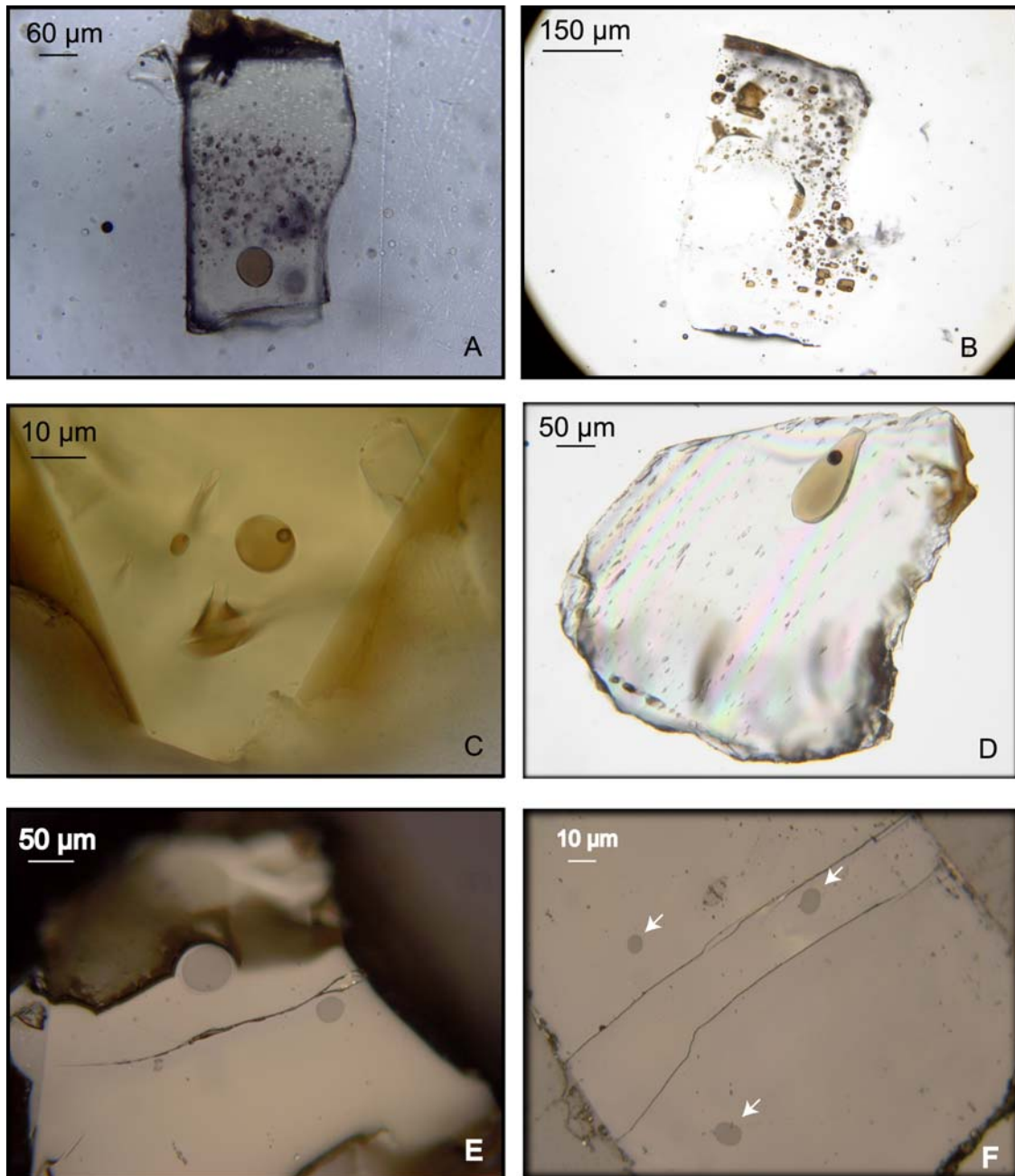


Figure III.1 : Photographies par microscopie optique de diverses inclusions magmatiques ainsi que leur minéral hôte, rencontrés dans cette étude. A : Cristal d'olivine (échantillon Qa16, Masaya), en lumière polarisée, contenant de nombreuses inclusions magmatiques primaires de tailles variables. B : Cristal de plagioclase (échantillon MS1997, Masaya), en lumière polarisée, contenant de nombreuses inclusions magmatiques primaires également de tailles variables. C : Inclusion magmatique de forme sphérique et de couleur brune contenue dans une olivine (échantillon HK2000T, Hekla), en lumière polarisée. Cette inclusion contient une bulle de rétraction thermique et fait 10 μm de diamètre. D : Inclusion magmatique de forme allongée et de couleur brune contenue dans une olivine (échantillon Hek-16, Hekla), en lumière polarisée. Cette inclusion contient une bulle de rétraction thermique et fait environ 125 μm de long. E : Deux inclusions de forme sphérique, en lumière réfléchie, montrant que ces dernières affleurent bien à la surface du cristal d'olivine (échantillon MS1997, Masaya). Ces deux inclusions ne sont composées que de verre et la plus grosse fait 50 μm de diamètre. F : Trois inclusions de forme allongée ou sphérique dans un cristal d'olivine (échantillon HK2000T, Hekla) en lumière réfléchie. Ces inclusions d'environ 10 μm de diamètre ne contiennent pas de bulle de rétraction thermique.

III.1.3.a. Le système inclusions vitreuses-olivines

Lors de la formation des inclusions, le liquide piégé était à l'équilibre thermodynamique avec les phénocristaux en cours de cristallisation. Pour s'affranchir de la cristallisation post-fermeture dans les inclusions et ainsi déterminer la composition exacte du magma piégé, il est nécessaire d'estimer par calcul la proportion d'olivine qui a pu cristalliser.

Détermination de l'équilibre olivine-liquide

Ce calcul est basé sur les équilibres olivine-liquide en utilisant le coefficient de distribution $K_D = (\text{FeO/MgO})_{\text{olivine}} / (\text{FeO/MgO})_{\text{liquide}}$. Roedder et Emslie (1970) ont proposé une valeur moyenne du K_D à 0.3 valide pour une grande gamme de température et de composition. Cette simplification a amené à utiliser cette valeur de façon intempestive, et de nos jours cette valeur constante a été le sujet de nombreux débats (p.e. Mysen 1975). Une compilation des données montre que les valeurs publiées des K_D couvrent au minimum une gamme variant de 0.17 à 0.45 à 1 atm (Toplis, 2005). Divers paramètres peuvent être à l'origine de ces variations, par exemple : les teneurs en alcalins, titane, silice, le comportement du fer et du magnésium dans le liquide ainsi que la composition de l'olivine, particulièrement les olivines riches en fer (Toplis et Carroll, 1995). De plus, une augmentation de pression est généralement acceptée pour être liée à des valeurs élevées de K_D , mais l'effet quantitatif de ce paramètre est très controversé (Toplis, 2005).

Les études expérimentales et théoriques effectuées par Toplis (2005) ont permis d'exprimer le K_D en fonction de la température, de la pression, de la teneur en forstérite de l'olivine, et de la concentration en silice, en alcalins et en eau du liquide silicaté. Ce modèle est utilisé pour déterminer la valeur d'équilibre du K_D dans des systèmes naturels, comme par exemple les inclusions vitreuses. Même si, pour des raisons d'effets compensatoires entre les paramètres (par exemple, la diminution de la température tend à diminuer le K_D , alors que durant des processus de différenciation magmatique cette diminution est compensée par l'effet de la variation de composition d'olivine) la valeur du K_D est dans la majorité des cas proche de 0.3 dans les systèmes naturels, l'utilisation de la valeur exacte du K_D pour modéliser l'évolution des éléments lors de la cristallisation de l'olivine, est plus rigoureuse. Pour utiliser le modèle de Toplis (2005) il est nécessaire d'estimer la température et la pression du système. Le premier paramètre influe en effet sur le K_D (p.e. Irving, 1978), mais une estimation de la température à ± 50 K engendre une incertitude inférieure à ± 0.01 sur la valeur prédite

(Toplis, 2005). Pour les systèmes inclusions vitreuses-olivines étudiés, la température magmatique du système volcanique considéré sera utilisée comme estimation. L'effet de la pression est très faible, comparé à l'effet engendré par les autres paramètres, et contribue approximativement à une variation du K_D de 0.01 par GPa. Lors de cette étude, la pression de piégeage des inclusions étant inconnues les valeurs de K_D ont été obtenues en utilisant une pression de 1 bar.

La détermination de l'équilibre olivine-liquide de nos différents échantillons a donc été effectuée à partir du modèle de Toplis (2005), l'erreur sur la valeur prédite du K_D étant de ± 0.02 (2σ).

Détermination du K_D brut olivine-liquide

Pour corriger de la cristallisation de l'olivine hôte aux parois de l'inclusion, il est donc nécessaire de connaître la valeur d'équilibre du système inclusion-olivine (valeur déterminée par le modèle de Toplis, 2005) ainsi que la valeur du K_D brut calculé à partir des mesures faites par microsonde sur l'olivine et l'inclusion. Pour cela il faut connaître la teneur en Fe^{II} (FeO) de l'inclusion vitreuse, or dans la majorité des cas les proportions relatives des concentrations en Fe_2O_3 et FeO dans les liquides silicatés sont inconnues.

La fugacité d'oxygène (f_{O_2}) combinée aux proportions relatives des différentes phases composant le magma ainsi que sa température affectent les états d'oxydoréduction du liquide magmatique (Frost, 1991), et impliquent donc un changement du rapport $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ du magma. A partir de données expérimentales et sur la base de la relation établie par Sack et al. (1980), Kilinc et al. (1983) ont déterminé la relation suivante :

$$\ln(X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{liq}} / X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}) = a \ln f_{\text{O}_2} + b/T + c + \sum_i d_i X_i \quad [1]$$

où i représente les compositions du bain silicaté (ici les inclusions), X les fractions molaires des oxydes (Al_2O_3 , FeO^* , CaO , Na_2O et K_2O) considérés comme contribuant significativement au rapport $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ et a , b , c , d sont des coefficients de régression. Cette relation est issue d'expérimentations dont la fugacité est proche de celle définie par les tampons FMQ et NNO et dont la gamme de températures varie de 1200 à 1400°C. Kress et Carmichael (1991) ajoutent à cette relation un terme de température et un terme de pression. Cependant comme nous l'avons dit précédemment, lors de cette étude, la pression de piégeage

des inclusions est inconnue et ces modifications sont en plus, dans la majorité des cas, négligeables (Bureau, 1996). Par conséquent, lorsque la fugacité d'oxygène et la température magmatique du système considéré sont connues, la relation [1] est utilisée afin de déterminer le rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ des différents liquides étudiés.

Afin de pouvoir utiliser la relation [1] dans le cas où la fugacité d'oxygène est inconnue, il est important de déterminer le rapport $\text{S}^{6+}/\text{S}_{\text{total}}$ de l'échantillon considéré puisque la spéciation du soufre varie fortement avec la fugacité d'oxygène (p.e. Carroll et Rutherford, 1988 ; Wallace et Carmichael, 1992 ; Wallace et Carmichael, 1994 ; Métrich et Clocchiatti, 1996). Une relation empirique entre la fraction molaire du pole oxydé du soufre $\text{X}(\text{S}^{6+})$ et la $f\text{O}_2$ a été déterminée par Jugo et al. (2005) ; l'équation est :

$$\Delta\text{FMQ} = 1.30 - 0.45[\ln(0.86/\text{X}(\text{S}^{6+})-1)] \quad [2]$$

où $\Delta\text{FMQ} = \log f\text{O}_{2(\text{échantillon})} - \log f\text{O}_{2(\text{FMQ})}$

Cette équation peut être simplifiée à une équation linéaire, pour des valeurs de $\text{X}(\text{S}^{6+})$ variant de 0.2 à 0.7 :

$$\Delta\text{FMQ} = 2.28*\text{X}(\text{S}^{6+}) + 0.32 \quad [3]$$

La spéciation du soufre étant déterminée par microsonde électronique (voir II.1.3.a), il est ainsi possible de calculer la fugacité d'oxygène et donc le rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ des différents liquides étudiés par la relation de Kilinc et al. (1983). La teneur en Fe^{II} (FeO) de l'inclusion vitreuse connue, la valeur du K_D brut entre l'olivine et l'inclusion peut être alors calculée. L'erreur sur les mesures en FeO et MgO acquises par microsonde est de 0.2 wt% (1σ) et cette variabilité est utilisée pour calculer l'imprécision sur le K_D à 1σ .

Le système inclusion-olivine est considéré à l'équilibre, à 95% de confiance, si la gamme des valeurs possibles du K_D brut calculé correspond à la valeur prédite par le modèle de Toplis (2005), c'est à dire si $(\text{K}_\text{D}_{\text{brut}} - \text{K}_\text{D}_{\text{prédit}})^2 < (\text{imprécision } 1\sigma \text{ sur le } \text{K}_\text{D}_{\text{brut}})^2$. Si ce n'est pas le cas, une correction de la cristallisation d'olivine aux parois de l'inclusion est alors nécessaire.

Principe de correction de la cristallisation d'olivine aux parois de l'inclusion

Cette correction de cristallisation doit conduire à une composition chimique de l'inclusion semblable à celle qui serait obtenue après homogénéisation. Le K_D étant fixé à la valeur calculée par le modèle de Toplis (2005), les compositions des inclusions vitreuses ont été recalculées en estimant le pourcentage de cristallisation d'olivine (X%) aux parois de l'inclusion.

Le taux de cristallisation d'olivine a été déterminé par un calcul en ajoutant au liquide, de façon itérative, une fraction d'olivine de composition variable. Par un souci de rigueur, la composition de l'olivine n'est pas considérée comme constante car la composition de l'inclusion évolue au cours de la cristallisation et la fraction d'olivine qui cristallise devient de plus en plus ferrière. Ce calcul est basé tout d'abord sur la détermination de la composition de la dernière olivine en équilibre avec la composition de l'inclusion. Puis 0.1% de cette olivine est dissout numériquement dans l'inclusion. On calcule alors la nouvelle olivine en équilibre avec l'inclusion, dont à nouveau 0.1% cristallise aux parois de l'inclusion. Ce processus est répété jusqu'à obtenir la valeur d'équilibre calculée à partir du modèle de Toplis (2005). Ce calcul itératif a été programmé en langage MATLAB (M.Laubier, comm. pers.). Le taux de cristallisation de l'olivine (X) après piégeage est déterminé par l'équation suivante :

$X = X_d / (X_d + 1)$ où X_d représente le taux de dissolution de l'olivine dans le liquide. Les compositions corrigées des inclusions indiquent que la cristallisation affecte principalement la silice, le fer et le magnésium ; il est donc important de corriger systématiquement les éléments majeurs. En ce qui concerne les éléments volatils, de part leur incompatibilité, leurs concentrations dans les inclusions peuvent être artificiellement enrichies par la cristallisation de l'olivine. Ainsi, même minime, cette correction est également nécessaire pour les éléments volatils.

III.1.3.b. Le système inclusions vitreuses-plagioclases

Dans le cas des plagioclases, la composition du liquide piégé dans les inclusions peut être modifiée par la cristallisation du minéral hôte ainsi que par des processus de diffusion après la fermeture de la cavité. Afin d'estimer au mieux la composition initiale du liquide silicaté nous devons estimer l'influence de chaque phénomène individuellement.

Les plagioclases pouvant être zonés et maclés, la composition de ce minéral cristallisant aux parois de l'inclusion peut être différente de celle de son cœur ou de ses

bordures. Nous devons donc apporter une attention toute particulière aux variations de compositions chimiques du minéral afin de connaître la composition exacte du plagioclase ayant cristallisé aux parois de l'inclusion. La cristallisation du minéral hôte aux parois des inclusions peut également induire un phénomène de ré-équilibration par des processus de diffusion. De plus, les zonations chimiques et les macles sont propices à la diffusion des éléments. Ce phénomène de diffusion, agissant entre l'inclusion et le plagioclase, ou même entre le liquide silicaté hôte et l'inclusion en traversant le minéral, semble en majorité affecter certains éléments traces incompatibles (comme le Ti, Zr, Nb, HFSE ; Michael et al., 2002 ; Cottrell et al., 2002). Le mécanisme de diffusion est fonction de la taille des inclusions, de la taille du cristal hôte, du coefficient de partage cristal-liquide, du temps et du taux de diffusion (Qin et al., 1992). Dans les cas favorables, une relation entre la taille des inclusions et la concentration en Ti, par exemple, peut étayer l'hypothèse d'un processus de diffusion (p.e Michael et al., 2002). Cependant un temps de résidence assez long dans une chambre magmatique (de l'ordre de l'année) peut permettre au système inclusion-minéral une totale ré-équilibration, effaçant ainsi toute trace évidente de diffusion (Michael et al., 2002).

Quant au processus de cristallisation du plagioclase hôte aux parois de l'inclusion, il affecte principalement les éléments majeurs. Pour corriger ce phénomène, il est nécessaire comme pour l'olivine, de connaître le coefficient de distribution minéral-liquide. Or ce paramètre n'est pas aussi bien contraint pour le plagioclase qu'il ne l'est pour l'olivine. Furnam et al. (1991) ont compilé les données expérimentales sur le coefficient de distribution entre plagioclase et liquide, $K_D = (CaO/Na_2O)_{\text{plagioclase}} / (CaO/Na_2O)_{\text{liquide}}$, dont les valeurs estimées varient de 0.75 à 1.57 (valeur moyenne de 1.16 ; Walker et al., 1979 ; Fisk et al., 1980 ; Thy, 1983). Cependant toutes ces études sont basées sur des plagioclases contenus dans des basaltes en contexte de ride-océanique, et plus particulièrement dans des basaltes d'Islande. Or une récente étude (Sugawara, 2001) a montré que, comme le K_D olivine-liquide, le coefficient de partage plagioclase-liquide dépend de plusieurs paramètres (comme la composition du liquide et du minéral, la température et la fugacité d'oxygène). Cet auteur a déterminé un coefficient de distribution plagioclase-liquide basé sur l'échange Fe-Mg, tel que $K_{D\text{-plag.}} = (FeO^*/MgO)_{\text{plagioclase}} / (FeO^*/MgO)_{\text{liquide}}$. Le paramètre influant le plus ce coefficient est la fugacité d'oxygène. Les valeurs de $\ln(K_{D\text{-plag.}})$ varient de -1.5 à 4 et augmentent suivant ΔFMQ . A présent, connaissant la fugacité d'oxygène et la température des inclusions étudiées, il est possible d'estimer le $K_{D\text{-plag.}}$ et ainsi déterminer si les liquides silicatés piégés dans les inclusions sont à l'équilibre avec leur minéral hôte. Cependant, il est important de noter que l'estimation du $K_{D\text{-plag.}}$ en fonction de ΔFMQ est entaché, malgré tout, d'une

importante gamme de variation (la plus grande variation est observée pour $\Delta\text{FMQ} = 0$ où la valeur du $\ln(K_{\text{D-plag}})$ est comprise entre -0.6 et 1.4 ; Sugawara, 2001). Si les inclusions sont en déséquilibre avec leur minéral hôte, une correction est nécessaire. Cette correction peut s'effectuer de manière identique à celle appliquée aux inclusions dans les olivines (III.1.3.a), ou bien elle peut également s'effectuer par une modélisation thermodynamique développée par Kress et Ghiorso (2004). Cette dernière méthode ne sera pas développée ici puisqu'il n'a pas été nécessaire de l'utiliser au cours de ces travaux.

De par le peu de contraintes disponibles sur les différents processus existants dans le système plagioclase-liquide, de nombreux auteurs ont pris le parti de ne pas corriger les données obtenues pour les inclusions vitreuses contenues dans les plagioclases (p.e. Thordarson et Self, 1996 ; Saito et al., 2001). Au cours de ce travail, après avoir étudié avec soin chaque processus pouvant affecter les inclusions dans les plagioclases (voir III.2.1.b et III.2.2.b), nous avons choisi également de ne pas les corriger. Tout en gardant en mémoire les importantes incertitudes sur la représentativité des inclusions vitreuses des plagioclases, les informations apportées par ces objets peuvent être utilisées pour obtenir une vision plus large de l'exsolution des volatils.

III.2. Etude de l'évolution des volatils par les inclusions vitreuses

La présence d'inclusions vitreuses dans différents minéraux permet d'évaluer la diversité de compositions des liquides piégés et d'établir une cartographie de l'exsolution des volatils tout au long de l'évolution magmatique (Métrich et al., 1993). Le stade ultime dans l'évolution magmatique est celui du magma totalement dégazé, émis à la surface au cours d'une éruption et dont la composition chimique est celle du verre constituant la matrice des scories ou des laves. Ainsi, à partir des mesures d'éléments volatils (S, Cl, F et H_2O) dans ces différentes phases il est possible de déterminer les teneurs en volatils dans les magmas au cours de leur évolution mais aussi d'apporter des contraintes fortes sur l'exsolution de ces volatils entre les réservoirs magmatiques et la surface.

Lors de ce travail, seules des inclusions piégées dans des phénocristaux contenus dans des scories (refroidissement rapide) ont été étudiées afin d'éviter au mieux la modification de la composition du liquide piégé. Malgré le soin apporté à l'échantillonnage des scories, certaines inclusions, et ce quel que soit le minéral hôte, ont été partiellement (cristallisation de minéraux fils) ou totalement cristallisées (dévitrification), et ont donc été écartées de l'étude. Les inclusions analysées sont vitreuses (monophasées, avec seulement du verre, ou parfois

biphasées, avec une bulle de rétraction thermique), vierges de toute phase cristalline (minéraux fils) et sans fracture visible par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et microsonde électronique. Dans un souci de rigueur, les inclusions avec bulles ainsi que celles sans bulle ont été étudiées en prenant soin de comparer les résultats. Les inclusions étudiées se présentent sous formes sub-sphériques à ellipsoïdales de couleur marron clair à foncé et sont de tailles variables (de 5 μm à 160 μm , voir Fig.III.1.A à F).

III.2.1. Les inclusions magmatiques du système volcanique d'Hekla

Hekla est un des volcans les plus actifs d'Islande. Bien que ses produits ont été largement étudiés en termes de compositions en éléments majeurs et traces ainsi qu'en termes de systématiques isotopiques, l'histoire du dégazage et les teneurs en éléments volatils de son système volcanique sont très peu connues. Les concentrations en éléments majeurs et volatils (Cl, S, F, H₂O) ont donc été mesurées dans des inclusions vitreuses préservées dans des phénocristaux. Afin d'obtenir une vision complète de l'évolution des volatils dissous dans le système magmatique d'Hekla, ces mesures ont été acquises à partir de divers minéraux (olivines et plagioclases) dans deux échantillons différents. L'échantillon Hek-16 est caractéristique de la dernière éruption basaltique de 1913 émise aux alentours d'Hekla (au niveau du cratère Lambafit, à environ 16 km NE du volcan Hekla *sensu stricto*). Ces scories constituent a priori le meilleur échantillon pour accéder à des informations sur les magmas les moins différenciés d'Hekla, et représentent vraisemblablement les magmas parentaux de ce volcan. Le deuxième échantillon provient des scories à composition d'andésites basiques (HK2000T) éjectées lors de la première phase de la dernière éruption de février 2000. Ces scories sont représentatives des magmas différenciés impliqués dans la dernière crise éruptive. Ces nouveaux résultats, couplés aux données acquises dans les échantillons de neige, représentant la composition de la phase gazeuse de 2000 (Moune et al., 2005a ; Chap.IV), ont apportés d'importantes contraintes sur le dégazage lors de l'éruption sub-Plinienne de février 2000. De plus, une estimation de la masse de volatils émise durant le 20^{ème} siècle permet de quantifier les émissions de gaz du volcan Hekla dans un contexte plus global. Ce travail fait l'objet d'un article à soumettre pour publication au journal *Earth and Planetary Science Letters* (Moune et al., 2005b). Dans la partie suivante, le cadre de l'étude est succinctement rappelé, la correction de la cristallisation du minéral hôte est développée et les principaux résultats sont résumés.

III.2.1.a. Description des échantillons

Comme toutes les roches provenant du système volcanique d'Hekla (Jakobsson, 1979), les échantillons Hek-16 et HK2000T ne contiennent qu'environ 5% de phénocristaux. Ce sont en majorité des plagioclases, des olivines, des clinopyroxènes et des microphénocristaux de titanomagnétites. Leur verre matriciel est caractérisé par une abondance de microlites de plagioclases, et de pyroxènes majoritairement. Les inclusions magmatiques sont présentes dans les cristaux d'olivines et de plagioclases. Ces cristaux sont automorphes et de tailles microniques (250-600 μm pour ceux étudiés). Les compositions des olivines dans l'échantillon Hek-16 varient de Fo71 à Fo84, tandis que celle des plagioclases est constante, An66. Dans l'échantillon HK2000T, les inclusions magmatiques analysées ne sont renfermées que dans des phénocristaux d'olivines (Fo57-58), puisque celles dans les plagioclases sont cristallisées. Malgré de nombreuses analyses faites au MEB, même sur des olivines ne contenant pas d'inclusions, aucune olivine plus magnésienne que Fo84 pour Hek-16 et que Fo58 pour HK2000T n'a été trouvée. Les analyses présentés ici représentent donc les liquides les moins évolués qu'il est possible de rencontrer en inclusions dans les produits d'Hekla.

III.2.1.b. Correction de l'effet de la cristallisation des minéraux hôtes sur la composition des inclusions

Comme nous l'avons vu précédemment, pour corriger de la cristallisation de l'olivine hôte aux parois de l'inclusion, il est nécessaire de calculer le K_D et par conséquent il faut déterminer la teneur en Fe^{II} (FeO) de l'inclusion vitreuse. Pour les inclusions piégées dans les olivines de l'échantillon Hek-16, ces proportions relatives sont estimées à partir des plus faibles rapports $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}_{\text{tot}}$ mesurés dans les roches totales des basaltes d'Hekla ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}_{\text{tot}} = 0.17$; Jakobsson, 1979). De telles mesures n'ont pas été effectuées dans les roches totales des andésites basiques. Ainsi, en se basant sur l'approche de Kilinc et al. (1983) et sur les données de fugacité d'oxygène et de température magmatique estimées par Baldridge et al. (1973) pour des andésites basiques de l'éruption de 1970 – dont la composition est comparable à celles de l'éruption de 2000 – le rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ pour les inclusions de l'échantillon HK2000T a pu être calculé. La fugacité d'oxygène des andésites basiques d'Hekla est de $10^{-10.4}$ (Baldridge, 1973) et est proche du tampon FMQ pour la température magmatique d'Hekla, 1050°C (Baldridge, 1973 ; Thorarinsson et Sigvaldasson,

1973). Cette température est en dehors de la gamme de température utilisée pour déterminer l'équation [1] (Sack et al., 1980 ; Kilinc et al., 1983). Cependant, cette approche a été validée pour des échantillons du lac de lave de Makaopuhi (Sack et al., 1980) dont les variations de température et de fugacité d'oxygène englobent les paramètres du volcan Hekla. En conséquence, nous avons utilisé l'approche de Kilinc et al. (1983) et le rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}_{\text{tot}}$ est calculé à 0.16 pour les inclusions contenues dans les olivines de l'échantillon andésite basique.

Les valeurs d'équilibres du K_D olivine-liquide de 0.31 et 0.32 pour les inclusions dans les basaltes et celles dans les andésites basiques respectivement ont été calculées à partir du modèle de Toplis (2005). Les K_D bruts olivine-inclusion varient de 0.19 à 0.28 (valeur moyenne de 0.24) pour l'échantillon Hek-16 et de 0.32 à 0.37 (valeur moyenne de 0.34) pour l'échantillon HK2000T. Compte tenu des erreurs sur les K_D , les valeurs brutes pour l'échantillon HK2000T ne diffèrent pas significativement de la valeur prédite par le modèle de Toplis (2005). Pour cet échantillon, aucune correction de cristallisation d'olivine n'est donc nécessaire puisque les inclusions sont à l'équilibre avec leur minéral hôte. En revanche, pour les inclusions contenues dans les basaltes, le pourcentage de cristallisation d'olivine après piégeage du liquide silicaté a été estimé en suivant la méthode décrite précédemment et varie de 2 à 9%. Cette cristallisation a donc bien modifié la composition des inclusions vitreuses et celle-ci a donc été recalculée (les analyses corrigées sont présentées dans l'article qui suit alors que les analyses brutes sont proposées en annexe-1).

Aux vues des nombreuses difficultés rencontrées pour appréhender la composition initiale du liquide piégé dans les inclusions contenues dans les plagioclases (voir III.1.3.b), tous les plagioclases de l'échantillon Hek-16 contenant des inclusions ont été étudiés auparavant au microscope électronique à balayage. Ces phénocristaux ne présentent pas de zonation ni de macle et contiennent de nombreuses inclusions magmatiques primaires disposées de façon aléatoire (Fig.III.2). Ces observations permettent de supposer que la composition du plagioclase aux parois de l'inclusion est identique à celle du cœur ou des bordures. L'absence de macle ou zonation est moins propice au développement de processus de diffusion. L'absence de relation entre la concentration en TiO_2 et la taille des inclusions dans les plagioclases (Michael et al., 2002 ; III.1.3.b) contredit la présence d'un processus de diffusion, mais ne l'élimine pas puisque le temps de résidence du magma sous Hekla est inconnu.

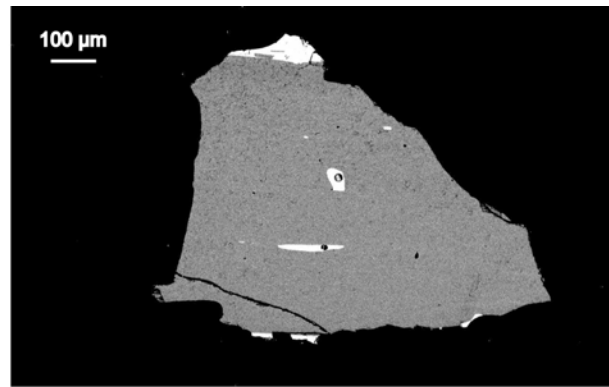


Figure III.2 : Photographie par microscopie électronique à balayage d'un plagioclase de l'échantillon Hek-16 (en BSEI, voir chapitre II) contenant deux inclusions et ne montrant aucune zonation chimique ni clivage/macle.

La compilation des données expérimentales sur le coefficient de distribution entre plagioclase et liquide $K_D = (CaO/Na_2O)_{\text{plagioclase}} / (CaO/Na_2O)_{\text{liquide}}$ réalisée par Furnam et al. (1991) étant particulièrement basée sur des basaltes d'Islande, nous avons pu déterminer si les inclusions étudiées étaient à l'équilibre avec leur minéral hôte. Les valeurs d'équilibres varient de 0.75-1.57 avec une valeur moyenne de 1.16 et les K_D bruts plagioclase-inclusion de l'échantillon Hek-16 varient, quant à eux, de 1.06 à 1.17 (valeur moyenne de 1.11). A titre de comparaison, l'état d'équilibre de nos échantillons a également été considéré par l'échange Fe-Mg plagioclase-liquide défini par Sugawara (2001). Pour une fugacité d'oxygène estimée à $10^{-10,4}$ (Baldrige, 1973 ; c'est à dire pour une température de 1050°C, $\Delta FMQ \approx 0$), la valeur d'équilibre montre une forte gamme de variations : de 0.6 à 4 (moyenne de 1.5) alors que les K_D bruts Fe-Mg plagioclase-inclusion de l'échantillon Hek-16 varient de 1.9 à 2.2. Même si les larges gammes de variations de ces deux K_D (basés sur les échanges Ca-Na et Fe-Mg) ne permettent pas de définir précisément une valeur d'équilibre, il est à noter que les K_D bruts mesurés sont néanmoins compatibles avec la notion d'équilibre inclusion-cristal. De plus, les compositions des inclusions dans les plagioclases de ce basalte tombent dans la tendance de l'évolution magmatique d'Hekla. Cette tendance est définie par les compositions en éléments majeurs des roches totales du volcan ainsi que par les compositions corrigées des inclusions contenues dans les olivines du basalte Hek-16 et de l'andésite basique HK2000T (voir Fig.2 de l'article Moune et al., 2005b). L'évolution de la composition chimique des inclusions contenues dans les cristaux de plagioclases du basalte Hek-16 semble donc simplement régie par un processus de différenciation magmatique semblable à celui qui génère la lignée magmatique d'Hekla.

Toutes ces informations réunies indiquent que, dans le cas présent, les inclusions dans les plagioclases sont en équilibres avec leur minéral hôte et qu'aucun processus de diffusion n'a modifié la composition du liquide silicaté. Par conséquent, les données de ces inclusions seront présentées sans correction.

III.2.1.c. Synthèse des principaux résultats

Les variations de compositions en éléments majeurs, entre les inclusions les moins différenciées dans les basaltes, les inclusions évoluées dans les andésites basiques et le verre matriciel HK2000T – échantillon le plus différencié – sont expliquées uniquement par cristallisation fractionnée. Ce simple processus de cristallisation fractionnée permet alors de suivre l'évolution des volatils dissous au sein du système volcanique d'Hekla au cours de la différenciation magmatique.

Les concentrations en éléments volatils, Cl, S, F et H₂O dans les inclusions vitreuses piégées dans les olivines de l'échantillon basaltique varient de 124 à 264 ppm, de 1444 à 2626 ppm, de 229 à 672 ppm et de 5600 à 7100 ppm respectivement. Les inclusions dans les plagioclases ont des concentrations comprises entre 202 et 248 ppm pour le chlore, entre 2065 et 2584 ppm pour le soufre et entre 426 et 628 ppm pour le fluor.

Au fur et à mesure de la différenciation, si les liquides piégés n'ont pas subi de dégazage, la teneur en éléments volatils, de par leurs comportements incompatibles, devrait augmenter. En effet, les teneurs en éléments volatils sont plus élevées, à l'exception du soufre, dans les inclusions de l'échantillon le plus différencié, HK2000T. Leurs concentrations en chlore, soufre et fluor sont dans la gamme de 379-421 ppm, 918-993 ppm et 978-1393 ppm respectivement. Avec une seule analyse, la teneur en eau dans ces inclusions est de 2.42 ± 0.34 pds%. Les faibles concentrations en soufre mesurées dans ces inclusions révèlent que, avant leur formation, beaucoup de soufre a été exsolvé, que ce soit sous forme gazeuse, sous forme de cristaux ou de liquide non miscibles riches en soufre. Dans tous les cas, un changement significatif de la solubilité du soufre a eu lieu avant le piégeage des inclusions, celle-ci diminuant lorsque la teneur en fer du liquide baisse, phénomène induit par la cristallisation de titanomagnétite (Fig. 2e,f ; 6d ; Moune et al., 2005b).

Les teneurs en éléments volatils du verre matriciel HK2000T correspondent à celles du magma totalement dégazé et sont représentées par une moyenne de 374 ± 28 ppm pour Cl, 268 ± 41 ppm pour S, 1117 ± 17 ppm pour F et par une teneur négligeable en eau.

Les concentrations en éléments volatils des inclusions piégées dans les olivines du basalte Hek-16 montrant une forte corrélation positive avec K_2O , elles permettent d'estimer les concentrations "attendues" correspondant aux teneurs en volatils dans le liquide andésitique basique juste avant l'éruption (Fig.6 de Moune et al., 2005b). Ainsi, on remarque que les inclusions de l'échantillon HK2000T ont piégé un liquide silicaté appauvri en S et Cl. Les teneurs "attendues" du magma sous Hekla juste avant l'éruption sont donc estimées à 2.42 pds% H_2O , 505 ppm Cl, 4447 ppm S et 1417 ppm F. Une telle approche élimine toute sous-estimation des concentrations pré-éruptives en éléments volatils mesurées dans les inclusions. Elle améliore également les contraintes sur la masse de volatils émise dans l'atmosphère. La différence des teneurs en volatils entre les concentrations "attendues" et celles du verre matriciel, multipliée par la masse de magma émis, indique que 0.1 Mt de HCl, 0.2 Mt de HF et 3.8 Mt de SO_2 ont été éjectés dans l'atmosphère pendant l'éruption de février 2000. La différence, entre notre estimation sur la masse de SO_2 émis lors de l'éruption et celle mesurée par des techniques de télédétection (Rose et al., 2003) est de moins d'un ordre de grandeur, validant ainsi l'approche utilisée dans cette étude. En outre, en se basant sur l'étude des échantillons neiges (Moune et al., 2005a), la masse d'éléments traces émis lors de cette éruption varie de 0.14 à 356 tonnes pour Sb et Zr respectivement. Dans un contexte plus global, la contribution des éruptions du volcan Hekla durant le 20^{ème} siècle aux émissions gazeuses mondiales est approximativement de 0.1% pour HCl, 3% pour HF, 1.5% pour SO_2 et < 1% pour les éléments traces. Ce volcan est donc considéré comme une source importante de matière émis dans l'atmosphère, essentiellement pour HF.

Volatile evolution in the magmatic system of Hekla volcano, Iceland

Séverine MOUNE, Olgeir SIGMARSSON, Thorvaldur THORDARSON and Pierre-J. GAUTHIER

Abstract

Hekla is one of the most active volcanoes in Iceland with eighteen known eruptions during the last millennium. Even though its products have been extensively studied, its degassing history and the volatile budget of its magmatic system are poorly constrained. The last eruption at Hekla began on February 26 and lasted until March 8, 2000. The eruption began with a short sub-Plinian phase followed by lava effusion and produced 0.17 km³ of basaltic icelandite. Volatile (S, Cl, S and H₂O) and major element concentrations were measured in both melt inclusions (MIs) trapped in olivine and plagioclase phenocrysts as well as in groundmass glass from the 2000 basaltic icelandite and in a basalt erupted in 1913 in the vicinity of Hekla. The observed compositional range in the MI of basalt (MgO ≤ 7.73%) to basaltic icelandites (MgO ≥ 2.51%) is consistent with a simple fractional crystallization, thus allowing the prediction of the evolution of the dissolved volatile concentrations within the magma plumbing system beneath Hekla.

In the basalt, the MIs hosted by olivine contain 124-264 ppm Cl, 1444-2626 ppm S, 229-672 ppm F and 5600-7100 ppm H₂O. Similarly, the measured concentration in MIs hosted by plagioclase are 202-248 ppm Cl, 2056-2584 ppm S and from 426 to 628 ppm F. Incompatible behaviour of the volatile elements determines their concentrations in MIs, and consequently the highest concentrations are found in the most evolved MI of basaltic icelandite composition, with the notable exception of sulphur. These concentrations range from 379 to 421 ppm for Cl, from 918 to 993 ppm in S and from 978 to 1393 ppm for F. Measurements in a single MI gave water concentration of 2.42 ± 0.34 wt%. The degassed groundmass glass from the 2000 Hekla basaltic icelandite contains 374 ± 28 ppm Cl, 268 ± 41 ppm S and 1117 ± 17 ppm F. Its water content is negligible (LOI = 0.00%). Volatile concentrations in the basaltic MIs exhibit a clear correlation with K₂O yielding “expected” concentrations which correspond to the volatile contents in the basaltic icelandite melt just prior to eruption. Such approach avoids underestimation of the pre-eruptive volatile contents measured in MIs and

improves constraints on the volatile mass release into the atmosphere. The difference of volatile contents between “expected” concentrations and groundmass, scaled to the mass of erupted magma indicates that the magma carried 0.102 Mt of HCl, 0.172 Mt of HF and 3.77 of SO₂ into the atmosphere during the 2000 Hekla eruption. In a more global context, the 20th century Hekla eruptions have contributed approximately 0.08% for HCl, 3% for HF and 1.5% for SO₂ to the worldwide volcanic budget. This volcano can thus be considered as an important source of volatiles injected into the atmosphere, especially for HF. Finally, estimates of trace element inputs from Hekla into the atmosphere can be obtained by combining these new results with data on trace element volatilities at Hekla (Moune et al., 2005).

Key-words: Hekla volcano, melt inclusions, sulphur, fluorine, chlorine, volcanic emissions

1 - Introduction

Volatiles from volcanic eruptions represent a unique interface between the atmosphere and magma at depth from which they exsolve. The magmatic volatile phase is principally composed of water, carbon dioxide, sulphur species and halogens. In large eruptions, considerable quantities of volatiles are emitted into the atmosphere that may influence the global climate (e.g. Rampino and Self, 1992; Thordarson et al., 2001; Robock, 2003). For practical reasons, volatile emissions cannot be measured in situ during explosive eruptions and most relevant information is derived from remote sensing techniques. However, volatile emissions also can be evaluated by the so-called “petrological method” that remains the sole technique for old eruptions. In this approach it is assumed that the volatile content in melt inclusions (MIs) preserved inside phenocrysts represent the concentrations dissolved in the magma at depth, whereas the volatile content in the groundmass glass of quenched eruption products correspond to concentration dissolved in the melt after degassing upon eruption (e.g. Anderson, 1974; Gerlach et al., 1994; Wallace, 2003). The difference of volatile contents between MIs and groundmass, scaled to the mass of erupted magma, can then be utilized to estimate the degree of water, sulphur and halogen degassing for a given eruption. (e.g. Anderson, 1974; Devine et al., 1984; Palais and Sigurdsson, 1989; Gerlach et al., 1994; Thordarson et al., 1996). This approach provides minimum estimate of the volatile mass

released since possible contribution from un-erupted magma at depth is not taken into account. At several subduction related volcanoes, this method yields significantly lower amount of sulphur emission compared to results obtained by remote techniques. This discrepancy between the two techniques is thought to be related to un-erupted magma and/or the presence of immiscible SO₂-bearing fluid phase in the magma at depth and is often referred to as “excess S” (e.g. Gerlach et al., 1994; Scaillet et al.; 2003; Wallace, 2003). However, no “excess S” is observed at the few hot spot volcanoes studied so far (Wallace, 2003; Sharma et al., 2004).

In this study, we address the degassing history and volatile budget of the magmatic system of Hekla volcano with special emphasis on its last eruption in February 2000. Hekla volcano is one of the most active volcanoes in Iceland, and its historical volcanic activity, petrology and geochemistry have been the subject of several studies (e.g. Thorarinsson, 1967; Baldrige et al., 1973; Sigvaldason, 1974; Gudmundsson et al., 1992; Sigmarsson et al., 1992). Nevertheless, little is known about the volatile contents of Hekla magmas and their degassing upon eruption (Sharma et al., 2004). Only fluorine emission has been studied in some details, demonstrating that much F is degassed during eruptions causing fluorosis in grazing animals and pollution in nearby rivers (Oskarsson, 1980; 1981; Frogner et al., 2001). Furthermore, passive carbon dioxide and monoxide outgassing during the 1947-48 Hekla eruption killed wild birds as well as grazing animals (sheep) in the immediate vicinity of the volcano (e.g. Thorarinsson, 1967).

Major elements and volatile (Cl, S, F and H₂O) contents were measured in MIs in phenocrysts and matrix glass of a basalt erupted in 1913 and the 2000 basaltic icelandite. In this paper, we present results from several MIs in basaltic minerals of variable composition as well as those from the 2000 basaltic icelandite. This approach permits us to follow the evolution of dissolved volatiles in the magmatic system of Hekla. The new results from the MIs, combined with data on snow samples representing the composition of the 2000 gas plume (Moune et al., 2005), yield improved constraints on the gas budget of the 2000 gas phase. Moreover, an estimate of volatile mass released during the twentieth century allows quantifying gas emissions of major and trace elements from Hekla volcano in a global context.

2-Geological setting

Hekla volcano (63.98°N, 19.70°W; 1490m a.s.l.) is located in the southern part of Iceland at the intersection of the South Iceland Fracture Zone and the Eastern Volcanic Zone (Fig. 1). Several volcanic systems have been identified in the Eastern Volcanic Zone (EVZ) including Hekla, Veidivötn, Grímsvötn and Katla, the four most active ones in Iceland (Jakobsson, 1979). These volcanoes produce overwhelmingly basaltic magma whereas the Hekla volcanic system has formed a suite of basalts, basaltic andesite, andesite, dacite and rhyolite that has been defined as a transitional alkaline series (Jakobsson, 1979). Due to possible confusion with intermediate rocks of the calc-alkaline series, we use the terms basaltic icelandite and icelandite for the intermediate rocks of Hekla in this paper.

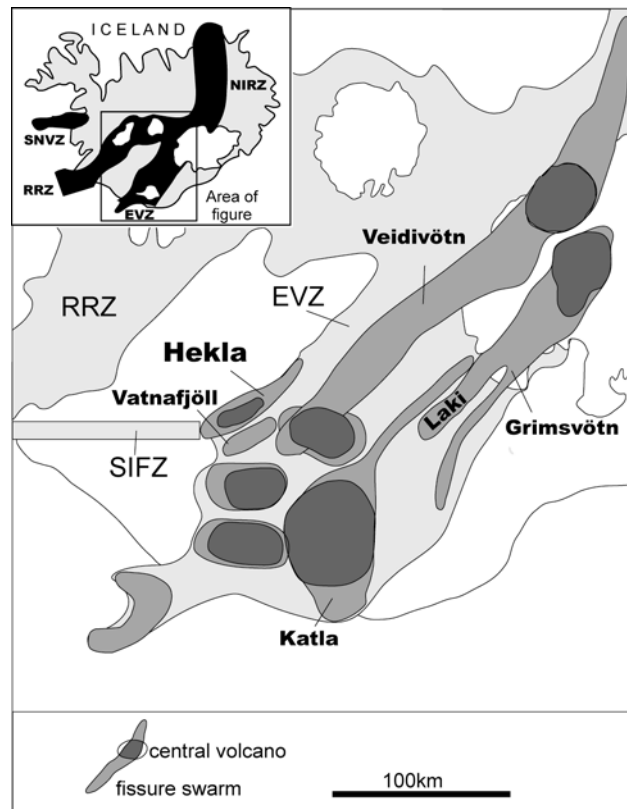


Fig. 1: Simplified map of the Eastern Volcanic Zone (EVZ) in Iceland (modified from Jakobsson, 1979 and Thordarson et al., 2003). The following volcanic systems are shown: Hekla, Vatnafjöll, Veidivötn, Grímsvötn and Katla. Hekla volcano is located at the junction of the South Iceland fracture zone (SIFZ) and the EVZ.

Inset: The neovolcanic zones of Iceland (RRZ: Reykajnes Rift Zone, SNVZ: Snæfellsnes Volcanic Zone, NIRZ: North Icelandic Rift Zone).

All historical eruptions at the Hekla volcano have begun with an highly explosive sub-Plinian to Plinian phase that normally has been followed by a longer-lasting phase of effusive activity (Thorarinsson, 1967). The final lava of most eruptions has uniform composition of basaltic icelandites, with SiO₂ close to 54% (Gudmundsson et al., 1992; Sigmarsson et al., 1992; Moune et al., 2005). Basalts are never erupted from Hekla volcano proper but have been emitted through eruption fissures in the close vicinity of Hekla. The basaltic icelandites are most likely formed by 62-63% fractional crystallisation of plagioclase, olivine, clinopyroxene and titanomagnetite from a basaltic magma having a composition similar to the magma produced by the surrounding fissure eruptions (Sigmarsson et al., 1992). Geodetic measurements indicate the presence of a magma chamber at approximately 8 km depth beneath the volcano (Kjartansson and Gronvold, 1983), whereas strain measurements in boreholes near Hekla suggest depths in excess of 10 km (Jonsson et al., 2004).

The last eruption of Hekla began on 26 February, 2000 lasting for 12 days until 8 March. A sub-Plinian eruptive column reached heights of approximately 11 km (Lacasse et al., 2004). Based on the tremor amplitude (Lacasse et al., 2004), the sub-Plinian phase lasted for ~2 hours, peaking within the first hour of activity, and then gradually declined to the end of the eruption. The 2000 eruption emitted 0.17 km³ (dense rock equivalent) of basaltic icelandite magma, of which 0.01 km³ was deposited as tephra (Lacasse et al., 2004).

3-Sample Description

Two tephra samples were collected for this study to measure volatile concentrations in melt inclusions trapped in phenocryst phases. The first sample (Hek-16) is lapilli scoria from a scoria cone on the 1913 A.D. Lambafit fissure, representing the last basaltic eruption on Hekla system (Thorarinsson, 1967). The second sample (HK2000T) is basaltic icelandite from the first phase of the 2000 eruption, collected as fresh fallen tephra approximately 18 km to the North of the volcano. Volcanic products from the Hekla system are poor in phenocrysts (around 5%; Jakobsson, 1979), making the separation of crystals containing MI a tedious process. Olivine and plagioclase phenocrysts were hand-picked under binocular microscope from a 250-600 µm grain size fraction of grounded tephra. The crystals were mounted on a thin section for identification of minerals containing MI. Then the MI-bearing phenocrysts were washed with acetone, embedded in epoxy and polished individually in order to expose their MI.

In the Hek-16 basalt the MIs are normally spherical to oblate (essentially in plagioclase) and with a size range of 10-150 μm . These melt inclusions typically contain a shrinkage bubble (Table 1) but they are totally devoid of daughter minerals. In the basaltic icelandite, MIs are small (5-30 μm) with occasional shrinkage bubble but no daughter minerals (Table 2). The plagioclase phenocrysts of the basaltic icelandite, typically contain partially crystallised MIs and consequently, they were not included in this study.

The groundmass of Hek-16 scoria grains is holocrystalline, whereas in HK2000T tephra grains contain 25% microliths of plagioclase (21%) and pyroxene (4%), with only small patches of interstitial glass (< 20 μm in diameter).

4 - Analytical Methods

1-Electron microprobe analysis

Major and volatile element compositions of host minerals, MIs and groundmass were measured on a SX-100 CAMECA electron microprobe (EMP) at LMV (Clermont-Ferrand) using 15kV accelerating voltage. The different sample currents and counting time for groups of elements are listed in Table 3. A focused beam of 1 μm was used for minerals but in order to reduce Na loss a 5 μm defocused beam was employed during glass analysis. The measurements of MIs in the basalt do not appear to underestimate Na concentrations whereas those of the basaltic icelandite show significant Na-loss (Fig. 2e; Table 2). Several test runs on a silica-rich standard glass reveal that a defocused beam larger than 15 μm would be necessary to completely avoid Na-loss (e.g. Hunt and Hill, 2001). However, the small size of MIs in this study exclude such an approach. Hence, Na contents in HK2000T inclusions are underestimated and will not be further discussed.

Analyses of Cl, S and F were performed with 80 nA sample current and 200 s acquisition time using LPET diffraction crystal (Cl and S) and 400 s on a TAP crystal (F; Table 3). In order to minimize volatile losses during the analysis, counts were collected for 20 seconds intervals in 10 iterations for Cl and S, and 20 iterations for F (Thordarson et al., 1996). Variations in the wavelength of sulphur $K\alpha$ X-ray as a function of its oxydation state (Wallace and Carmichael, 1994; Métrich and Clocchiatti, 1996) in silicate glasses were taken into account during the analysis. The EMP precision (2σ), for a given element, was estimated from the propagated error of number of counts per second, at the signal peak and the background, for both the standard glass and the sample. This 2σ uncertainty for major

elements is better than 5%, except for MnO, K₂O and P₂O₅ (<10%) in the sample Hek-16, and for MnO and P₂O₅ (<10%) in the sample HK2000T. For Cl, S and F, the estimated precision depends on the concentrations and is 3-6%, 3% and 8-22% at 2 σ , respectively. Detection limits for S, Cl and F were 2, 20 and 200 ppm, respectively. Both reproducibility and accuracy of major and volatile (Cl, S and F) analyses were established by replicate analyses of glass standard (VG-A99 for major elements, Cl, and S, and Ke12 for Cl and F; Table 4). Two points were measured in most MIs and the average is given in Table 1 and 2, except in the smallest inclusions where only one point was measured.

Table 1: Melt inclusion (MI) and whole rock major and volatile compositions (in wt%) in Hekla basalt (Hek-16)

Samples	Whole rock	MIs in olivines in Hek-16										MIs in plagioclases in Hek-16				
		FL	C	DL	EL	AL	A	2A	D	GL	Mean (±SD)	P3	P2	P1	P1-2	Mean (±SD)
Hek-16	45.4	48.1	46.8	47.6	47.1	46.4	46.9	46.7	47.5	45.6	47.0 (0.75)	46.3	46.2	45.6	45.7	46.0 (0.31)
SiO ₂	4.66	2.36	2.69	2.73	3.04	3.06	3.23	3.18	4.18	4.68	3.24 (0.74)	4.37	4.56	4.68	4.47	4.52 (0.13)
TiO ₂	13.3	15.3	14.5	14.9	14.0	14.3	14.5	14.2	14.4	12.9	14.3 (0.67)	13.0	12.9	12.6	13.0	12.9 (0.19)
Al ₂ O ₃	15.9	9.23	10.4	12.2	12.8	13.2	12.2	12.3	12.5	15.4	12.2 (1.72)	14.4	14.8	14.6	14.7	14.6 (0.19)
FeO ^a	0.29	0.15	0.17	0.20	0.20	0.21	0.19	0.19	0.21	0.26	0.20 (0.03)	0.24	0.25	0.25	0.25	0.25 (0.01)
MnO	4.48	6.78	7.73	6.84	6.97	6.72	6.30	6.45	4.60	5.07	6.38 (0.97)	5.27	5.32	5.28	5.12	5.25 (0.08)
MgO	9.56	13.6	11.6	11.3	11.0	10.7	11.3	11.1	10.9	9.35	11.2 (1.09)	9.03	9.00	9.25	9.11	9.09 (0.11)
CaO	2.68	2.31	2.49	2.61	2.67	2.62	2.81	2.65	2.96	2.83	2.66 (0.19)	2.85	2.79	2.80	3.02	2.86 (0.11)
Na ₂ O	0.500	0.220	0.302	0.289	0.317	0.327	0.345	0.317	0.571	0.620	0.368 (0.13)	0.660	0.582	0.575	0.653	0.618 (0.05)
P ₂ O ₅	0.620	0.341	0.427	0.361	0.440	0.473	0.459	0.441	0.628	0.643	0.468 (0.10)	0.704	0.671	0.693	0.677	0.686 (0.01)
K ₂ O																
Cl	-	0.012	0.017	0.016	0.017	0.019	0.019	0.019	0.026	0.025	0.019 (0.004)	0.020	0.025	0.024	0.025	0.024 (0.002)
S	-	0.144	0.154	0.144	0.167	0.157	0.160	0.151	0.218	0.263	0.173 (0.04)	0.206	0.258	0.252	0.233	0.237 (0.02)
F	-	0.023	0.031	0.037	0.040	0.038	0.044	0.038	0.067	0.065	0.043 (0.01)	0.043	0.063	0.052	0.044	0.050 (0.01)
H ₂ O	0.00 ^e	0.712	-	0.580	-	-	-	-	-	0.560	0.617 (0.08)	-	-	-	-	-
Sum	97.3	99.3	97.3	99.8	98.7	98.3	98.5	97.8	98.7	98.2	98.5	97.0	97.3	96.7	97.1	97.0
Fe ^p		84	84	80	78	78	78	78	74	71	78					
An ^p																
Mg # ^c	37.7	61.2	61.6	54.5	53.9	52.2	52.7	52.9	44.1	41.5	52.7	66	66	66	66	66
X % ^d																
Bubble		2.4	5.5	4.7	5.9	5.1	7.6	8.7	0	0	4.4	0	0	0	0	0
Bubble size ^f		yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	no	yes		yes	yes	yes	yes	
		≈ 2%	≈ 3%	≤ 1%	≈ 3%	< 1%	< 1%	< 1%		≈ 6%		≈ 2%	≈ 2%	≈ 2%	≤ 1%	

^a Total iron as FeO^b Fo (mol%) and An (mol%) represent the host mineral compositions^c Mg # is the molecular ratio: [Mg/(Mg+Fe)]*100 of glass (Fe as Fe²⁺ only)^d X is the percentage of post-entrapment host olivine crystallisation on MI rims^e Loss on ignition (LOI) in wt%^f Approximate size of bubble in the inclusion in vol%, assuming spherical shape for MI and its bubble, determined from photographs.

- : not determined

Table 2: Melt inclusion (MI), groundmass and whole rock major and volatile compositions (in wt%) in a Hekla basaltic icelandites (HK2000T)

	Whole rock ^a	MIs in olivine in HK2000T										Groundmass	Groundmass corrected	
Samples	HK2000T	3L	2L	1	1-2	2	3	4	5	5-2	5-3	Mean (±SD)	HK2000T (±SD)	HK2000T
SiO ₂	54.6	54.3	52.4	54.6	54.2	54.2	54.3	54.0	53.8	54.1	56.5	54.3 (0.99)	55.2 (1.04)	-
TiO ₂	2.16	2.03	1.96	2.03	2.01	2.02	2.07	2.04	2.05	2.05	2.12	2.04 (0.04)	2.09 (0.07)	-
Al ₂ O ₃	14.4	13.8	13.2	14.0	13.9	14.0	14.0	14.0	13.8	14.1	14.2	13.9 (0.27)	14.1 (0.26)	-
FeO* ^b	11.6	11.3	13.8	11.5	11.5	11.6	11.5	11.8	11.6	11.7	12.2	11.9 (0.73)	11.5 (0.63)	-
MnO	0.37	0.29	0.32	0.29	0.29	0.29	0.27	0.30	0.29	0.28	0.30	0.29 (0.01)	0.29 (0.03)	-
MgO	2.50	2.60	3.32	2.75	2.81	2.70	2.76	2.51	2.54	2.62	2.55	2.72 (0.24)	2.97 (0.18)	-
CaO	6.61	6.50	6.59	6.54	6.47	6.61	6.41	6.79	6.79	6.98	7.19	6.69 (0.25)	6.48 (0.31)	-
Na ₂ O	4.10	2.783	3.034	2.362	3.003	2.991	3.304	2.762	2.623	2.563	0.195	2.56 (0.57)	3.16 (1.08)	-
K ₂ O	1.23	1.22	1.12	1.23	1.23	1.24	1.23	1.16	1.19	1.19	1.08	1.19 (0.05)	1.44 (0.10)	1.16
P ₂ O ₅	1.10	1.01	1.08	1.03	0.99	1.01	1.04	1.02	1.07	1.09	1.08	1.04 (0.04)	1.06 (0.05)	-
Cl	-	0.039	0.040	0.040	0.039	0.038	0.038	0.040	0.041	0.039	0.042	0.040 (0.001)	0.037 (0.003)	0.028
S	-	0.092	0.094	0.092	0.094	0.091	0.086	0.094	0.097	0.092	0.099	0.093 (0.004)	0.027 (0.004)	0.020
F	-	0.121	0.120	0.132	0.098	0.111	0.110	0.127	0.132	0.123	0.139	0.121 (0.01)	0.111 (0.002)	0.084
H ₂ O	0.00 ^e	-	-	-	-	2.42	-	-	-	-	-	2.4	-	-
Sum	98.7	96.1	97.2	96.6	96.5	99.4	97.2	96.7	96.0	97.0	97.7	97.0	98.5	-
Fo ^c		58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58		
Mg # ^d	31.6	32.5	33.5	33.5	33.9	32.7	33.4	30.9	31.5	31.9	30.5	32.4	35.1	-
Bubble		Yes	Yes	No	No	No	No	Yes	No	No	No			
Bubble size ^f		≤ 1%	≤ 1%					≈ 5%						

^a Data from Moune et al. (in press)

^b Total iron as FeO

^c Fo (mol%) represents the host olivine compositions

^d Mg # is the molecular ratio: [Mg/(Mg+Fe)]*100 of glass (Fe as Fe²⁺ only)

^e Loss on ignition (LOI) in wt%

^f Approximate size of bubble in the inclusion in vol%, assuming spherical shape for MI and its bubble, determined from photographs
- : not determined

Table3: Analytical conditions for EMP measurements.

	Sample current	TAP ¹	PET ¹	PET ¹	LLIF ¹	LPET ¹
Minerals	15 nA	Na ₍₁₀₎ Mg ₍₂₀₎ Si ₍₁₀₎ Al ₍₂₀₎	K ₍₃₀₎	Ca ₍₃₀₎	Fe ₍₂₀₎ Ni ₍₃₀₎ Mn ₍₂₀₎	
Glasses	8 nA	Na ₍₁₀₎ Si ₍₁₀₎ Al ₍₁₀₎	Ti ₍₄₀₎	Ca ₍₄₀₎	Fe ₍₄₀₎	
	30 nA	Mg ₍₆₀₎	K ₍₆₀₎	P ₍₆₀₎	Mn ₍₆₀₎	
	80 nA	F ₍₄₀₀₎				Cl ₍₂₀₀₎ S ₍₂₀₀₎

Counting time in seconds is given in parenthesis.

¹ Abbreviations of diffraction crystal types

Table 4: Standard reproducibility and estimated accuracy of major and volatile (Cl, S and F) elemental analysis.

Samples	VG-A99 Mean (±SD)	VG-A99 ^b	Ke12 Mean (±SD)	Ke12 ^c
n ^a	5 (major elements), 9 (S, Cl)		5	
SiO ₂	50.7 (0.20)	50.9	-	
TiO ₂	4.13 (0.05)	4.06	-	
Al ₂ O ₃	12.1 (0.21)	12.5	-	
FeO*	13.4 (0.13)	13.3	-	
MnO	0.19 (0.01)	0.150	-	
MgO	5.15 (0.02)	5.08	-	
CaO	9.16 (0.07)	9.30	-	
Na ₂ O	2.71 (0.13)	2.66	-	
K ₂ O	0.862 (0.00)	0.820	-	
P ₂ O ₅	0.465 (0.02)	0.380	-	
Sum	98.9 (0.17)	99.2	-	
Cl	0.020 (0.001)	0.023 (0.002)	0.32 (0.01)	0.33 (0.01)
S	0.013 (0.001)	0.013 (0.005)	-	
F	-		0.40 (0.02)	0.44 (0.11)

^a n = number of analyses

^b Recommended values for VG-A99 reference material from Jarosewich et al. (1979) and from Thordarson et al. (1996) for Cl and S concentrations. Numbers in parenthesis represent the associated standard deviation.

^c Recommended values for Ke12 reference material from Métrich and Rutherford (1991) for chlorine and Witter and Kuehner (2004) for fluorine. Standard deviation is given in parenthesis.

- : not determined

2- Secondary Ion Mass Spectrometry

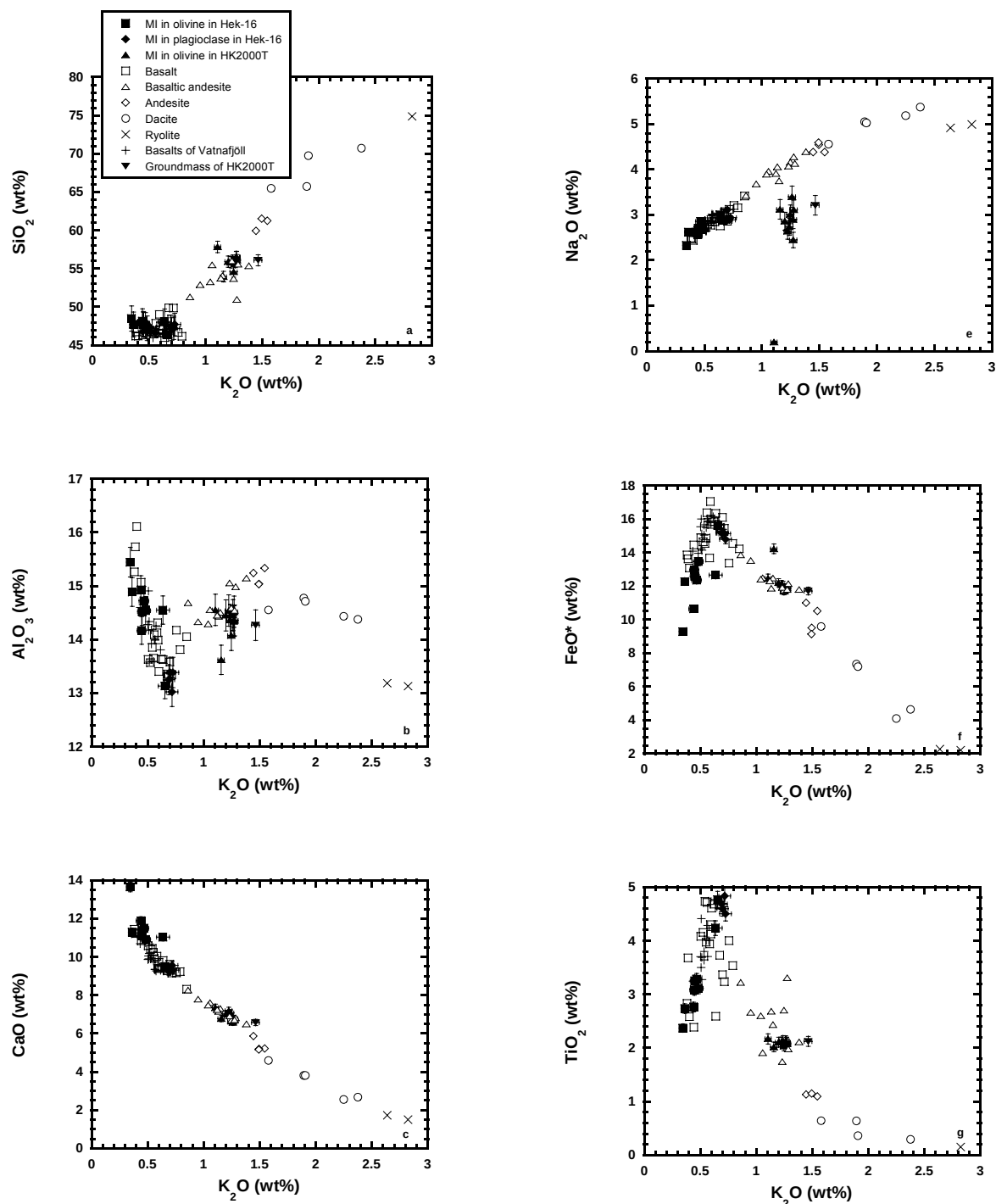
The dissolved concentration of water in the largest melt inclusions ($> 30 \mu\text{m}$) were determined by a Cameca IMS 3f secondary ion mass spectrometry (SIMS) at CRPG (Nancy, France). The operating conditions were the following: a primary O^{2-} beam of 10 nA intensity, an energy filtering of 10 eV and a maximum spot size of $30 \mu\text{m}$. Counts rates were normalized to ^{30}Si , and a calibration curve was established between $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ in wt% and $^1\text{H}/^{30}\text{Si}$ on basaltic glass standards having 1.17 and 0.49 wt% water contents (Deloule et al, 1995). Precision on the water concentrations is 15% (2σ ; Deloule et al, 1995). Glass patches in the groundmass of HK2000T are too small ($\leq 20\mu\text{m}$) for analysis by this technique. However, major element concentrations of whole rocks were measured by ICP-AES in Clermont-Ferrand (Hek-16 and HK2000T) with a 2σ uncertainty in the range 5-10%. In the absence of better determinations, the loss on ignition (LOI) in wt% in whole rocks is considered here as an approximation of the water content in their groundmass.

3- Correction for late stage crystallisation

In order to obtain the original liquid composition, the MI analysis has to be corrected for host olivine crystallisation on the MI rims after melt entrapment. This correction uses the well established melt-olivine equilibrium constant, $K_D (= (\text{FeO}/\text{MgO})_{\text{ol}}/(\text{FeO}/\text{MgO})_{\text{melt}})$ between ferrous iron and magnesium (Roedder and Emslie, 1970). The relative proportions of Fe_2O_3 and FeO concentrations in the melts are unknown. However, for MIs in the basalt these were estimated from the lowest $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}^*$ of 0.17 measured in whole-rock samples of Hekla basalts (Jakobsson, 1979). The K_D equilibrium value of 0.31 was used, as calculated from the model of Toplis (2005), between the different olivine compositions and the corresponding basaltic MI. The amount of post-entrapment crystallisation (X) ranges from 2% to 9% (Table 1).

For MIs in olivines of the basaltic icelandite, the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}^*$ is calculated at 0.16 using the approach of Kilinc et al. (1983) and the $f\text{O}_2$ and T° calculated by Baldrige et al. (1973) for the 1970 basaltic icelandites of Hekla, which has the same composition as that of the 2000 eruption. The K_D equilibrium value of 0.32 is calculated by the model of Toplis (2005) for the more evolved glass compositions measured in the basaltic icelandite. In this case, no corrections are needed since basaltic icelandite inclusions are in equilibrium with their host olivines.

Compositions of MIs in plagioclase from the basalt are not corrected because their composition forms a continuous array with the corrected olivine MI compositions (Fig.2). Furthermore, their composition falls on the magma evolution trend of Hekla lavas. Therefore, the plagioclase MIs can be considered to be in equilibrium with their host minerals.



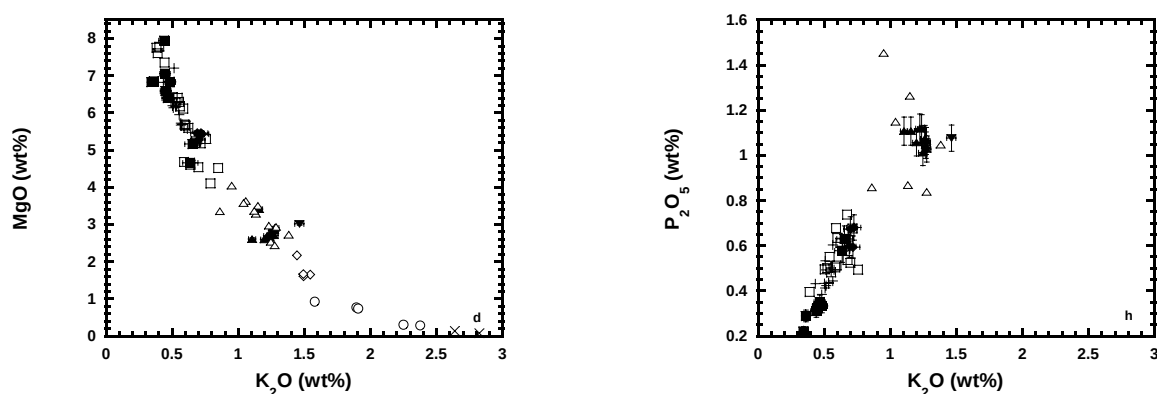


Fig. 2: Concentrations of major elements versus K_2O showing the composition of evolution of melt inclusions, basaltic icelandite groundmass and whole rocks for the Hekla magmatic system. The lava composition of the Vatnafjöll system, which is situated immediately east of Hekla, is indistinguishable from those of Hekla suggesting a common origin. Whole rocks data are from Jakobsson (1979); Sigmarsson et al. (1992); Sigmarsson (unpublished data) and Moune et al. (2005). Analyses reported in Thorarinnsson (1967) and Sigvaldasson (1974) for the 1913 basalt (same lava flow as our sample Hek-16) fall on the evolutionary trends displayed. Error bars of this study are given for MIs and groundmass at the 2σ confidence level. Sodium concentrations in the HK2000T inclusions are underestimated during the EMP-analysis (see text for further discussion). Observed data dispersion most likely is due to compilation of analyses from different laboratories using variable analytical techniques

Concentrations of incompatible elements, such as S, Cl, F and K_2O , increase in the final groundmass liquid due to microlite crystallisation upon cooling. The amount of this late stage crystallisation was measured for the basaltic icelandite matrix glass with a scanning electron microscope (SEM, JEOL 5910 LV) at Clermont-Ferrand. A back-scattered electron (BSE) imaging and an image analysis software, were utilized to determinate the proportion of each groundmass phase (75 modal% glass, 21% plagioclase and 4% pyroxene). Concentrations of S, Cl and F, measured by the EMP, are below detection limit in all of the crystal phases and their measured values in the glass were consequently multiplied by 0.75. The measured values of K_2O were multiplied by 0.81 since the plagioclase microlites contained 0.36 wt% K_2O . The corrected values are listed in Table 2 together with the measured values.

5 - Results

1- Phenocryst composition

The Hek-16 basalt is amongst the most primitive Holocene basalts around Hekla (Sigmarsson et al., 1992). However, its MgO concentration of 4.5 wt% (Table 1) illustrates the evolved character of the transitional alkaline basalts in south of Iceland. The compositional range for olivine in this basalt is Fo71-84 (n=8; Table 1) whereas the composition of plagioclase phenocrysts is homogeneous (An66, n=3).

In the HK2000T basaltic icelandite, seven olivine phenocrysts containing MIs have a constant forsterite content of Fo58 (Table 2).

2- MIs - compositional variability

MIs in basalt

The compositions of MIs in phenocrysts from the Hek-16 basalt, after correction of host olivine crystallisation, are listed in Table 1, showing significant variations with, for instance, MgO ranging from 4.60 to 7.73 wt%. These variations are reflected in the composition of the host olivine, namely the highest Fo-content corresponding to melt compositions with the lowest K₂O concentrations (0.47 ± 0.10 wt%; Fig. 3). In addition, two MIs (A and 2A, Table 1) were analysed in one olivine phenocryst (Fo78) yielding very similar melt composition. The MIs were thus incorporated into olivine phenocrysts growing from an evolving basaltic magma that permits us to discuss the liquid-line-of-descent for the parental basaltic magmas of the Hekla volcanic system. The most evolved inclusion (GL, K₂O = 0.64 wt%), in an olivine of Fo71, has major element composition indistinguishable from those of the plagioclase phenocrysts (Table 1, Fig. 2). This inclusion also has the largest bubble of all the MIs representing 6% by volume (Table 1) and is therefore the MI representing the highest potential for volatile exsolution from melt into bubble.

The concentrations of the volatile elements evolve in a similar manner as the K₂O, namely the highest concentrations are observed in MIs of the most evolved olivines and in the plagioclases. Concentrations of Cl, S, F and H₂O in olivine MIs are in the range of 124-264, 1444-2626 ppm, 229-672 ppm and 5600-7100 ppm, respectively, whereas those in plagioclase MIs range from 202 to 248 ppm Cl, from 2056 to 2584 ppm S and from 426 to 628 ppm F.

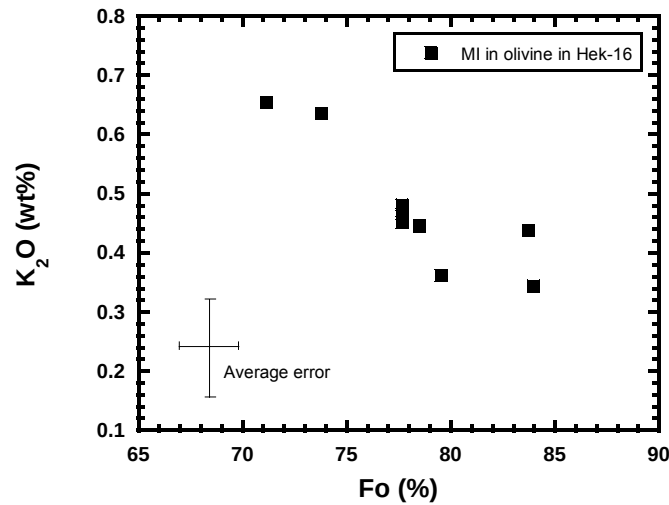


Fig. 3: Correlation between the composition of the host olivine (Fo%) and K₂O of the corresponding MIs in the 1913 Hekla basalt. Average error is plotted at 2σ .

MI and groundmass in basaltic icelandite

The analysis of major elements and volatiles in the melt inclusions of the HK2000T basaltic icelandites, as well as those of the whole rock and the groundmass composition, are listed in Table 2. The olivine phenocrysts of the basaltic icelandite have homogeneous Fo-content and their MIs are consequently of uniform composition. These compositions are the most evolved observed in this study ($K_2O = 1.19 \pm 0.05$ wt%), with the exception of the final groundmass glass (Table 2). This composition is similar to that of the whole rock sample that, in turn, is indistinguishable from those of the basaltic icelandites erupted during the final phase of most historical eruptions at Hekla proper (Fig. 2).

Taken together, the compositions recorded by the MIs reflect the magma evolution from the most primitive lavas encountered around Hekla towards the most primitive magma erupted by Hekla volcano *sensu stricto* (Sigmarsson et al., 1992).

As expected, for closed-system behaviour, the volatile concentrations are the highest in MIs from the most evolved basaltic icelandite, with the notable exception of sulphur. Concentrations range from 379 to 421 ppm for Cl, from 918 to 993 ppm in S, from 978 to 1393 ppm for F. One analysis of water concentration gave 2.42 ± 0.34 wt% for H₂O. In addition, no significant difference exists in S, Cl and F concentrations of MIs containing melt and shrinkage bubble and MIs containing only melt, showing that shrinkage bubble has not trapped these elements (Table 2).

Five spot analyses were performed on the HK2000T scoria groundmass glass yielding a mean of 374 ± 28 ppm for chlorine (range: 340-410 ppm), 268 ± 41 ppm for sulphur (219-310 ppm) and 1117 ± 17 ppm for fluorine (1100-1146 ppm). This glass appears to contain negligible water (based on the LOI measurement of its whole rock; Table 2). Volatile and potassium concentration corrected for the groundmass microlite crystallisation are the following: 282 ± 21 ppm Cl, 203 ± 31 ppm S, 843 ± 13 ppm F and 1.16 ± 0.08 wt% K₂O (Table 2). These values are within error of those measured in the 1970 basaltic icelandite of Hekla with different analytical techniques (Sigvaldason and Oskarsson, 1976; 1986).

3- Do the MIs represent magma at depth?

Although major element composition of the MIs match the evolution trend for Hekla lavas (Fig. 2), the question if their volatile concentrations represent those of the non-degassed magma at depth is harder to assess. Inclusions may leak if fractures are present (e.g. Lowenstern, 1995), hydrogen may diffuse out of the inclusion and fast diffusers may enter from the melt around the host crystals into the MIs (e.g. Massare et al., 2002 ; Cottrell et al., 2002). Moreover, MIs may form in minerals crystallising from partially degassed magma. In this study only MIs with no visible fracture or dislocation boundaries under the microscope, EMP and SEM, were chosen for analyses.

The Hekla MIs of basalt can be argued to be undegassed using the following arguments. The Cl/K₂O of these MIs is close to the value of 0.04, which is thought to represent that of the Iceland plume (Jambon et al., 1995 and references therein). Moreover, H₂O, F, Cl and S/Cl concentrations in the basalt MIs are close to those from other mantle plume related magmas (Schilling et al., 1980; Bureau, 1996; Dixon and Clague, 2001; Lassiter et al., 2002; Métrich et al., 2004; Fig.4). In addition, the water concentrations are also consistent with those measured in subglacial basaltic glasses from Iceland, which are likely to reflect juvenile water concentrations (Nichols et al., 2002).

No direct arguments can be used to assess the degree of degassing of MI in the basaltic icelandite, but several indirect evidences are presented here below.

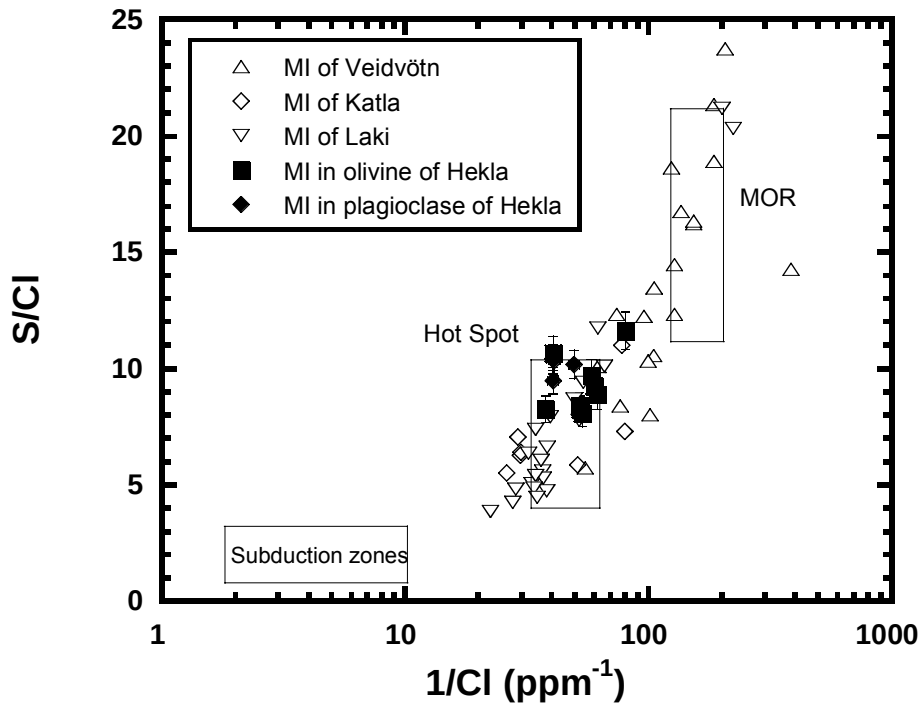


Fig. 4: The S/Cl values vs. 1/Cl for melt inclusions of Hekla basalts compared to those from the EVZ of Iceland (Métrich et al., 1991; Thordarson, 1995; Thordarson et al., 1996; Thordarson et al., 2003). The three boxes outline the proposed compositional fields for MIs from volcanoes of subduction zones, hot spots and mid-ocean ridges (MOR) (Métrich et al., 2004). MIs from Hekla and Katla plot in or close to the Hot Spot field, whereas those from Veidivötn and Laki fall on a trend linking the MOR and the Hot Spot fields. Note that the MIs from Laki with the highest S/Cl are exclusively observed in glasses with MgO > 8%.

6 - Discussion

1- Volatile elements in MI of Hekla basalts

Comparison with other EVZ basalts

The composition of basalts from Iceland are thought to represent different mixtures of mantle melts from the Iceland plume and the depleted upper mantle reservoir from which mid-ocean ridge basalts (MORB) are derived (e.g. Schilling, 1973, Sigmarsson and Steinthorsson, 2005). In the Eastern Volcanic Zone of Iceland, three types of basalts occur: tholeiites in the northern part, transitional alkaline basalts (or FeTi-rich basalts) in the middle of the zone and alkaline basalt furthest to the south (e.g. Jakobsson, 1979). Volatile

measurements in MIs from tholeiites of Laki and Veidivötn volcanic systems (Métrich et al., 1991; Thordarson, 1995; Thordarson et al., 2003) show larger variations in S/Cl than those from the basalt of Hekla and Katla. The latter plot close to the proposed mantle plume values of Métrich et al. (2004) in Fig. 4, whereas the MIs from the tholeiites form linear trends between the estimated hot spot and MORB values. These results suggest that the mantle plume signature is less diluted in the off-rift transitional alkaline basalts, at Hekla and Katla, compared to the rift-related tholeiites. Taken together, the coherence between the volatile compositions of the MI basalt compositions and tectonic setting in the EVZ strongly suggest that the MIs of the different basalts have either degassed in a similar manner or much more likely represent the composition of non-degassed primitive melts at depth.

Sulphur solubility and volatile saturation in basaltic MIs

The composition of MIs in Hekla basalt matches not only the known compositional range for volatiles but also that of the MI major elements in other EVZ basalts. Sulphur and total iron, expressed as FeO*, concentrations in the EVZ inclusions are positively correlated (for Hekla MIs, the R^2 is 0.7; Fig. 5), illustrating the relationship between sulphur solubility and iron concentrations in basaltic magmas (Haughton et al., 1974; Wallace and Carmichael, 1992). Indeed, sulphur solubility depends on several parameters, such as pressure, temperature, fO_2 and fS_2 , bulk composition and, therefore, the ferrous iron concentration of magmas (e.g. Wendlandt, 1982; Carroll and Webster, 1994; Wallace and Carmichael, 1994). The exact saturation curve for sulphur in basalts is unknown but the Hekla results show, in general, the highest sulphur concentrations for a given FeO* value. These concentrations are slightly higher than anticipated from the proposed saturation limit of sulphur in mid-ocean ridge basalts (Mathez, 1976; Wallace and Carmichael, 1992) most likely due to higher oxygen fugacity in Hekla magma. Alternatively, the sulphur saturation curve for MORB may be different from that of hot spot related basalts, represented by our results. In comparison, most other results from the EVZ basalts appear to be slightly undersaturated in sulphur (Thordarson et al., 2003). It is worth noting, however, that the oxygen fugacity in Iceland has not yet been thoroughly investigated.

The Hekla magma appears to be undersaturated in water since the predicted water concentration of basalts range between 4 and 6 wt% for pressure range of 0.2-0.3 GPa (Newman and Lowenstern, 2002), compared to the measured 0.6 wt% in the MIs of the Hekla-16 basalt. This pressure range corresponds to the estimated depth of the Hekla magma chamber (Kjartanson and Gronvold, 1982; Jonsson et al., 2004). The saturation level for Cl

and F in basalts is mostly unknown (Carroll and Webster, 1994; Webster et al., 1999), and therefore it remains unknown if Cl and F are saturated or not in the Hekla magmas. However, since these elements are only present in trace amounts in silicate melt compared to water and since water appears not to be saturated in these magmas, we deduce that other volatiles than sulphur are undersaturated as well in the MIs of Hekla basalt. Absence of hydrated mineral phases and apatite in our samples also lends support to this conclusion.

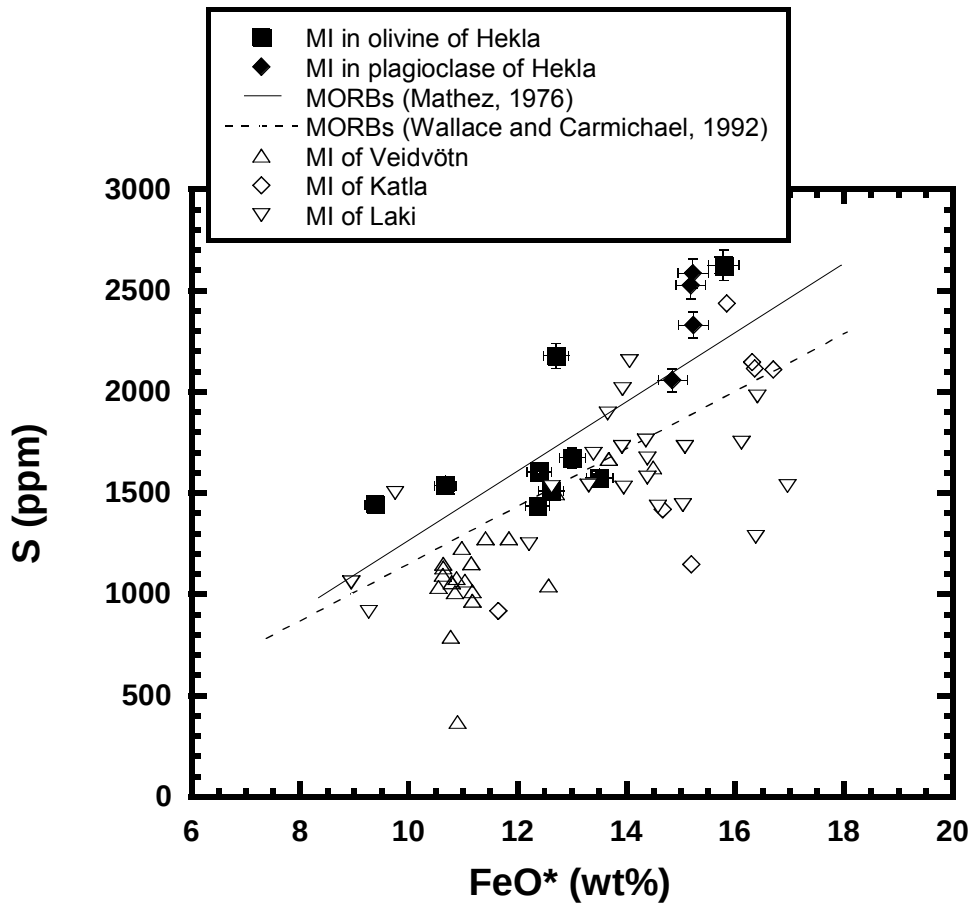


Fig. 5: Sulphur concentration as a function of FeO* concentration in melt inclusions of Hekla basalts compared to those of other EVZ volcanoes (Métrich et al., 1991; Thordarson et al., 1996; Thordarson et al., 2003) and to glass of submarine lava flows from mid-oceanic ridges (Mathez, 1976; Wallace and Carmichael, 1992). Error bars (2σ) are shown for the MIs of Hekla. Higher S concentrations for a given FeO* in the Hekla MIs suggest that sulphur solubility is higher at Hekla compared to what has been proposed for MORB.

2- Volatile evolution during basalt-basaltic icelandite fractional crystallisation

Fractional crystallisation of basaltic magma, having similar composition as the basalts erupted in the vicinity of Hekla, most likely produces the basaltic icelandites of Hekla proper as constrained by variability of major and trace elements and both stable and radiogenic isotope ratios (Sigmarsson et al., 1992). The crystallising assemblage is composed of olivine, plagioclase, clinopyroxene and titanomagnetite. The fact that the MI compositions match the evolution trends in Fig. 2, confirms that fractional crystallisation alone can account for the liquid-line-of-descent from the less evolved inclusions to the most evolved basaltic icelandite groundmass. Such a simple differentiation mechanism allows us to assess the behaviour of the volatile elements at Hekla before melt entrapment in phenocrysts of the basaltic icelandite.

In Fig. 2, the major element compositions are shown as a function of K_2O , since potassium is an incompatible element reflecting the evolution of the magmatic liquid. A comparison of potassium and thorium concentrations analysed in whole rocks for the entire Hekla magma suite (Sigmarsson et al., 1992) reveals that the bulk partition coefficient of K_2O between crystals and liquid (D_{K_2O}) is close to 0.2 for the relevant interval of magma differentiation. This value is obtained from the slope of a linear correlation ($R^2=0.99$) on a $\log K_2O$ - $\log Th$ plot assuming a negligible D_{Th} , which is justified by the absence of accessory minerals in these lavas. This D_{K_2O} is coherent with published values (e.g. Philpotts and Schnetzler, 1970). From the Rayleigh-fractionation law, the change in K_2O from the most primitive to the most evolved melt can be accounted for by 83% crystal fractionation. In other words, the groundmass of the basaltic icelandite corresponds to a remaining melt fraction of 17%.

The evolution of the volatile concentration during the fractional crystallisation from the most primitive inclusions towards those of the basaltic icelandite is displayed in Fig. 6. Water, Cl and F in the MIs increase systematically with K_2O , whereas S concentration is lowest in MIs of the basaltic icelandite. In all instances, the groundmass values fall off these correlations. For water (Fig. 6a), the most evolved MI of the basalt (GL) has the lowest H_2O concentration most likely due to water exsolution. Indeed, its bubble represents approximately 6 vol% of the total inclusion, which is significantly higher than observed in other MIs (Table 1). The only MI in the basaltic icelandite analysed for water has no bubble (Table 2) and its water concentration correlates with the two mafic MIs from the basalts and extrapolates through the origin.

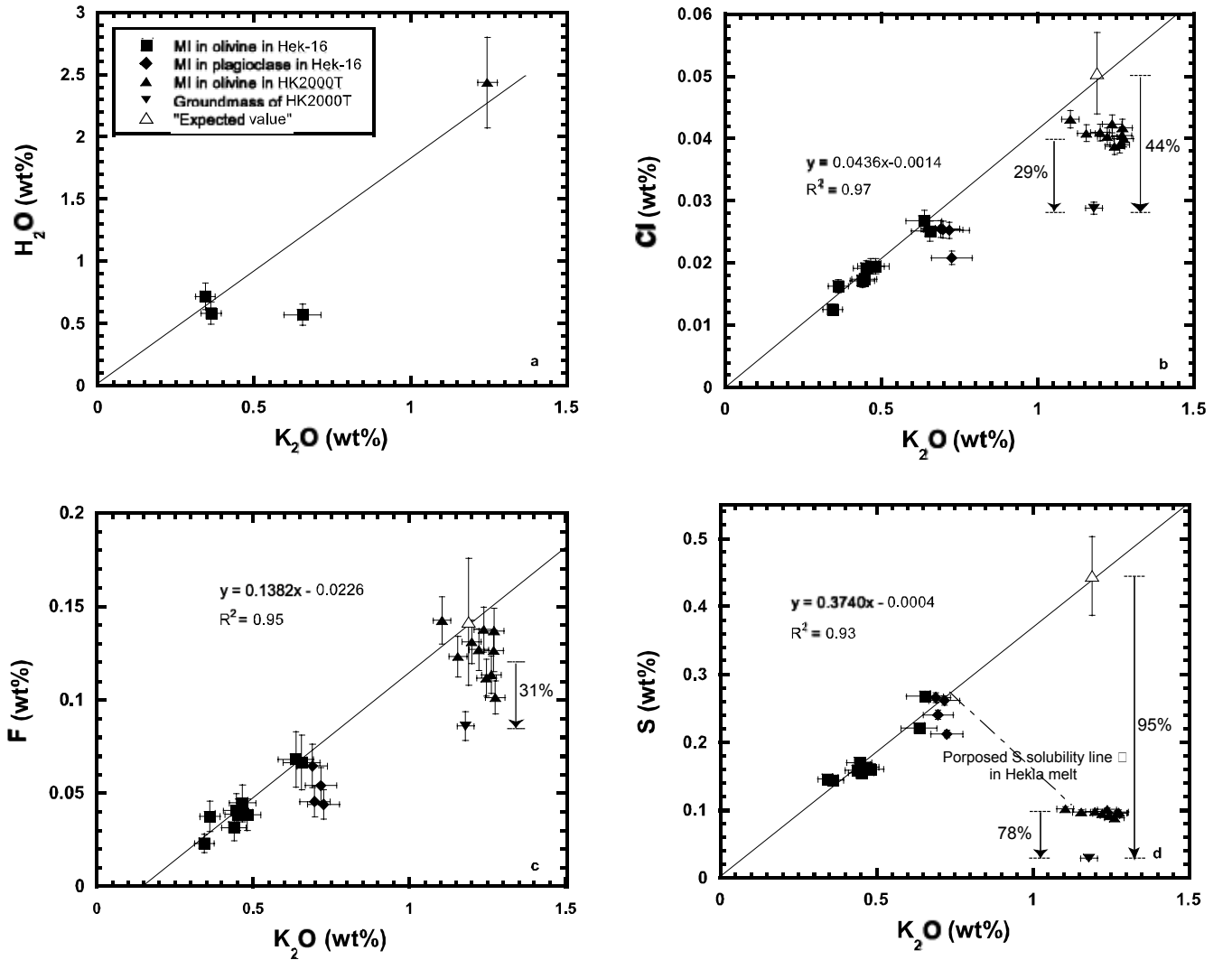


Fig. 6: Evolution of the dissolved volatile concentrations (with 2σ errors) in Hekla magmas.

Calculated York-type regression lines through the MIs trapped in 1913 basalt olivines, thought to be undegassed, is displayed for Cl, F and S in Fig. 6b, c and d. The "expected" concentrations of volatile elements in basaltic icelandite magmas before eruption is calculated from the extrapolation of this line to the average K_2O value of the basaltic icelandite MIs. The estimated degree of degassing (in %) during the 2000 eruption is also shown. Minimum degree of degassing is calculated from the difference of the measured concentrations in the inclusions of the HK2000T and the groundmass value, whereas the maximum value is calculated from the expected value and the groundmass value. Also shown (dashed line) is the proposed S solubility line for the differentiation process between the most evolved basaltic MIs and those in basaltic icelandite due to titanomagnetite crystallisation (decrease in Fe concentration in melt and therefore S solubility) (see text for further discussions) Error bars (2σ) for the "expected values" are calculated from the error on the regression line (see the algorithm of calculation of York, 1969).

Best regression line was calculated through the olivine MI results for Cl, F and S from the basalt since these MIs can be considered undegassed. The linear correlations from all three diagrams pass close to the origin (Fig. 6). In details, however, extrapolation of the Cl-K₂O correlation towards the K₂O of the basaltic icelandite yield slightly but significantly higher Cl than measured in the MIs (Fig. 6b). Assuming a similar behaviour of Cl and K₂O during crystal fractionation, this value is the one that would be "expected" in the absence of Cl degassing. A somewhat different behaviour is found for fluorine versus potassium, which correlation has a best fit that extrapolates through the highest F values in the MIs of the basaltic icelandite (Fig. 6c). However, at F equal to 0, the calculated K₂O concentration is 0.15 wt%. This is readily explained by possible trace amounts of potassium in the plagioclases that fractionated from the basaltic liquid. Note however, that given the analytical uncertainties, the extrapolated correlation of K₂O and F passes close to the origin. The best fit through the sulphur variations also extrapolates through the origin, but the significantly lower S concentrations in MIs of the basaltic icelandite clearly show that S has either degassed from those MIs or that S-rich phase has been separated from the evolved melt (Fig. 6d). From the linear correlations in Fig. 6, the bulk partition coefficients between crystals and the basaltic melt for the volatile elements can be estimated as: $D_{Cl} \approx D_S \approx D_{K_2O} \geq D_F$, illustrating the incompatible behaviour of the volatile elements in the Hekla magma. The "expected" volatile concentrations in the basaltic icelandite MIs for Cl and F are 505 ± 65 ppm and 1417 ± 340 ppm, respectively (see Fig.6), whereas that for S is as high as 4447 ± 530 ppm.

Although water is the dominant volatile species in silicate melts, no loss of this volatile is observed from the single analysed MI in the basaltic icelandite (H₂O = 2.42 wt%; Fig. 6a). Moreover, the sums of other glass analyses in this sample are always in the range 96.0 – 97.7, implying that approximately 2-4 % H₂O are missing from these analysis (Table 2). Saturation of F was not reached in the magma and no evidence is found for F depletion in the MIs. In contrast, even if saturation may not have been attained for chlorine, this volatile appears to be slightly degassed from the MIs of the basaltic icelandite (Fig. 6b) presumably due to extensive CO₂ degassing. On the other hand, significant amount of S is missing. This degassing pattern suggest similar solubilities for H₂O and HF in Hekla magma and higher than those for HCl and S-species, in agreement with theoretical considerations (Carroll and Webster, 1994).

Causes of sulphur loss before entrapment of MIs in basaltic icelandite

The low S concentrations measured in the MIs of the basaltic icelandite reveal that before the formation of the inclusions, either much S was exsolved as a gas phase or sulphide immiscibility or - crystallisation were important. In any case, a significant change in sulphur solubility is likely to have occurred before the MIs entrapment. This solubility is likely to decrease with diminishing Fe concentrations resulting from the crystallisation of titanomagnetite (Fig. 2e,f). Fractionation of FeTi-oxides is directly reflected in the concentration variations of Ti that reach a maximum at K₂O equal to 0.7 wt% at the onset of titanomagnetite fractionation. The regular decrease in Ti and FeO with further differentiation as measured in Hekla lavas is likely to mimic that of S as well, and therefore its solubility (Fig. 6d). The maximum amount of S that may have degassed during the 2000 eruption at Hekla, can thus be estimated by the difference of the “expected” S value and those analysed in the degassed groundmass glass (see Fig. 6d). The minimum amount is calculated as usually from the difference between the MIs and the groundmass of the basaltic icelandite itself, i.e. using the “petrological method”.

3- Estimation of volatile release during the 2000 Hekla eruption

The differences in volatile contents between values measured in MIs in basaltic icelandites and values for groundmass corrected for the amount of crystallisation indicate a minimum degassing of about 29% Cl, 78% S, 31% F (Fig.6; Table 5). The water content of the groundmass glass was not measured and therefore the water degassing is not discussed here. These degrees of vent degassing obtained in this study are consistent with those estimated for the eruptions of Laki (Thordarson et al., 1996), Katla (Thordarson et al., 2001) and that of the Roza, Columbia River basalts (Thordarson and Self, 1996). Maximum volatile degassing is calculated from the differences between “expected” values for MIs in basaltic icelandite (Fig.6) and those of the groundmass. These differences indicate a degassing of about 44% Cl, 95% S and 31% F. The volatile mass released during the 2000 Hekla eruption can then be estimated by the “petrologic method” for each volatile species (Table 5). Taking 0.17 km³ for the total erupted volume of magma (Lacasse et al., 2004) and a density of 2610 kg·m⁻³ for a basaltic icelandite melt, the calculated mass range is 0.05-0.1 Mt for HCl, 0.6-3.8 Mt for SO₂ and 0.2 Mt for HF (Table 5). It is worth noting that the estimate of mass release of sulphur by Sharma et al. (2004) is close to the lower range of those obtained here. Finally,

since unerupted magma may contribute to the volatile mass balance, these mass estimates are conservative (Devine et al., 1984; Thordarson et al., 1996).

Table 5: Estimates of the mass (in megatons) of volatiles dissolved in the Hekla magma prior to the 2000 eruption, and released during the eruption and the degree of magma degassing (in %).

	SO ₂	HCl	HF
Minimum and maximum mass in 2000 Hekla magma (mr)	0.825 (± 0.024) - 3.95 (± 0.12)	0.180 (± 0.005) - 0.231 (± 0.03)	0.565 (± 0.124)
Minimum and maximum mass released during the 2000 eruption (mb)	0.645 (± 0.026) - 3.77 (± 0.16)	0.052 (± 0.002) - 0.102 (± 0.013)	0.172 (± 0.022)
Minimum and maximum degree (%) of degassing	78 - 95	29 - 44	31

$mr = V_r \rho \epsilon v_{x,ic}$ or $mr = V_r \rho \epsilon v_{x,i}$ where V_r is the total volume of magma erupted, ρ is the basaltic icelandite magma density: 2610 kg.m⁻³, ϵ is the factor required to convert pure element to element compounds, $v_{x,ic}$ is the maximum concentration expected of element x in melt inclusions in basaltic icelandite (0.44 wt% for S, 0.05 wt% for Cl, 0.12 wt% for F and 2.42 wt% for H₂O) and $v_{x,i}$ is the measured concentration of element x in MIs of the basaltic icelandite (Note that when taking into account the 2 σ errors on the “expected” values, $v_{x,i}$ becomes equal to $v_{x,ic}$ for fluorine).

$mb = V_r \rho \epsilon (v_{x,i} - v_{x,gc})$ or $mb = V_r \rho \epsilon (v_{x,ic} - v_{x,gc})$ where $v_{x,gc}$ is the corrected concentration of element x in the groundmass glass of the basaltic icelandite

Comparison of estimated magma degassing and the measured composition of the 2000 Plinian gas phase

During the February-March 2000 eruption at Hekla, snowstorms fell through the eruption column condensing and scavenging the gas phase, which was sampled as snow (e.g. Moune et al., 2005). These snow samples represent a variably diluted gas phase and reveal the volatile ratios of the sub-Plinian early phase of the eruption. The F/Cl in the different snow samples range from 0.7 (± 0.03) to 2.2 (± 0.09; Moune et al., 2005), whereas those estimated from the differences between MI of the basaltic icelandite and the groundmass glass composition is 3.3 (± 0.44) and those defined by the differences between “expected” concentrations and matrix glass composition is 1.7 (± 0.31). The similarity of F/Cl in the snow samples and that estimated from the MIs justifies the approach used in this study.

Sulphur in the snow samples was principally condensed as SO₄²⁻ (Textor et al., 2003) that represents only a part of the total sulphur emission since most of the sulphur is likely to be released as SO₂. Therefore, the sulphur degassing estimated from the composition of the MI cannot be compared with the snow sample. However, satellite-based spectroscopy was employed to measure the SO₂ of the eruptive plume yielding up to 0.3-0.4 Mt of SO₂, and up

to 0.008 Mt of sulphate (Rose et al., 2003). These values are significantly lower than our estimates of 0.6-3.8 Mt SO₂ and probably represent minimum values because of the very high optical depth of the volcanic plume, which was rich in ice and ash during the Plinian phase emission (Rose et al., 2003). Although the satellite-based results for the sulphur emissions are clearly lower than ours, both methods yield results of the same order of magnitude. Hence, Hekla volcano does not present “excess S” but rather “deficit S”, which simply results from the improved approach for estimating sulphur degassing at Hekla presented here.

4- Contributions from Hekla to the global volcanic gas budget

The atmospheric loading of volatiles by the 2000 eruption, allows evaluation of the contribution of Hekla to the global volcanic gas budget over the 20th century. Volcanoes release considerable fluxes of gases and particles to the atmosphere. Consequently, volcanic emissions are one of the major natural sources for the replenishment of many atmospheric gases (e.g. SO₂, HCl and HF) as well as volatile trace elements (e.g. Cu, Zn, Pb; Nriagu, 1989; Hinkley et al., 1999). Estimates of the annual volcanic contribution have been presented in several studies (Textor et al., 2004 and references therein). These studies argue that sulphur emissions are the most important gas species for volcano-climate interactions. Estimate on the annual loading of volcanic SO₂ (the dominant sulphur species) range from 1.5-50 Mt with a total volcanic time-average SO₂ fluxes around 15-21 Mt/year (Stoiber, 1987; Andres and Kasgnoc, 1998; Halmer et al., 2002; Mather et al., 2003; Pyle et al., 2005). Generally, the main halogen component of volcanic emissions is HCl with estimated loading of 0.4-11 Mt/year (average approximately 8 Mt/year). Very little information is known about HF despite its potential severe environmental influence, however published estimates of the annual HF fluxes range from 0.06 to 6 Mt/year (average of 0.4 Mt/year; Cadle, 1980).

Table 6: Estimates of the mass of trace elements released by Hekla during the 2000 eruption (in tons) and also of the flux of trace and volatile elements released during the 20th century (in tons/year)

	X/Cl ⁻	Mass	Flux	Annual Global volcanic flux ^a	Hekla contribution
Unity	-	tons	tons/year	tons/year	%
Date	2000 eruption	2000 eruption	20 th century		20 th century
SO ₂ (maximum estimates)	-	3.77*10 ⁶	0.22*10 ⁶	15*10 ⁶	1.5
HCl (maximum estimates)	-	0.102*10 ⁶	0.006*10 ⁶	8*10 ⁶	0.08
HF	-	0.172*10 ⁶	0.01*10 ⁶	0.4*10 ⁶	3
Be	32*10 ⁻⁶	3.28	0.19		
Co	139*10 ⁻⁶	14.2	0.83		
Cu	939*10 ⁻⁶	95.8	5.64	1035	0.54
Zn	2318*10 ⁻⁶	236	13.9	7200	0.19
Rb	83*10 ⁻⁶	8.50	0.50	1000	0.05
Sr	763*10 ⁻⁶	77.8	4.58		
Y	86*10 ⁻⁶	8.79	0.52		
Zr	3492*10 ⁻⁶	356	20.9		
Cd	275*10 ⁻⁶	28.0	1.65	270	0.61
Sb	1.38*10 ⁻⁶	0.14	0.01	5	0.17
Te	8.60*10 ⁻⁶	0.88	0.05	270	0.02
Ba	671*10 ⁻⁶	68.4	4.03		
La	28*10 ⁻⁶	2.82	0.17		
Ce	70*10 ⁻⁶	7.14	0.42		
Pr	10*10 ⁻⁶	1.03	0.06		
Nd	39*10 ⁻⁶	4.03	0.24		
Sm	11*10 ⁻⁶	1.18	0.07		
Eu	3.78*10 ⁻⁶	0.39	0.02		
Gd	18*10 ⁻⁶	1.80	0.11		
Tb	3.51*10 ⁻⁶	0.36	0.02		
Dy	25*10 ⁻⁶	2.51	0.15		
Ho	5.31*10 ⁻⁶	0.54	0.03		
Er	16*10 ⁻⁶	1.60	0.09		
Tm	2.22*10 ⁻⁶	0.23	0.01		
Yb	14*10 ⁻⁶	1.41	0.08		
Lu	2.07*10 ⁻⁶	0.21	0.01		
Hf	77*10 ⁻⁶	7.89	0.46		
Tl	35*10 ⁻⁶	3.55	0.21	113	0.18
Pb	71*10 ⁻⁶	7.27	0.43	855	0.05
Bi	0.59*10 ⁻⁶	0.06	0.00	405	0.001
Th	2.75*10 ⁻⁶	0.28	0.02		
U	17*10 ⁻⁶	1.77	0.10		

Mass of trace element X released during the 2000 eruption is estimated from : $(X/Cl)^* M_{HCl}$ where (X/Cl) is the ratio of trace elements to Cl concentration measured in the 2000 gas phase (Moune et al., 2005) and M_{HCl} is the mass of HCl released during the 2000 eruption (Table 5)

Flux of trace element X released during the 20th century by Hekla volcano is estimated from $(X/Cl)^* \phi_{HCl}$ where ϕ_{HCl} is the flux of HCl emitted during the 20th century

Note that these estimates are minimum because it is assumed that all Cl is degassed as HCl.

^a Annual global volcanic fluxes from Hinkley et al. (1999), but Rb and Cs from Gauthier et Le Cloarec (1998)

During the 20th century, Hekla volcano emitted around 1 km³ of basaltic icelandite magmas (Sigmarsson et al., 2004). Assuming that the volatile mass released during the 2000 eruption is representative of the eruptions of the last century, annual average emissions expressed in Mt/year of SO₂, HCl and HF range from 0.04-0.22, 0.003-0.006 and 0.01 respectively (Table 6). Fluxes of trace elements from Hekla to the atmosphere can be estimated from the ratio of trace elements to Cl concentrations measured in the 2000 gas phase (Moune et al., 2005) times the HCl flux. These minimum estimates, since it is assumed that all Cl is degassed as HCl, of trace element atmospheric loading are given in Table 6. It is premature to compare these estimates with global budget because very little is yet known about trace element degassing, but for the some known trace elements Hekla contributions seems to represent less than 1% (Table 6). However, it is noteworthy that several trace elements that have been considered refractory are enriched in the Hekla's gas phase. This particularity results from the interaction of HF with the tephra grains during transport in the plume (Moune et al., 2005).

Based on the present knowledge of volcanic fluxes, Hekla contributions represent, at maximum 1.5% for SO₂, 0.1% for HCl and 3% for HF of the worldwide volcanic budget (Table 6). Moreover Hekla emissions, for SO₂ and HF are comparable to Villarica (Pyle et al., 2005), which is one of the most active volcanoes of Central America. Consequently, Hekla volcano should be considered as an important source for atmospheric emissions of magmatic volatiles, especially in terms of HF, which has also proven to be very detrimental for local environment in Iceland.

7-Conclusion

The simple magma differentiation, fractional crystallisation, recorded by the composition of melt inclusions in basalt and in basaltic icelandite of Hekla volcano permits us to trace the evolution of dissolved volatiles in its magmatic system. Melt inclusion compositions in these two rock types reflect the magma evolution from the most primitive lavas encountered around Hekla towards the most primitive magma erupted by Hekla itself. The variations of volatile concentrations with that of K₂O yield the estimated concentrations in the basaltic icelandite melt just prior to eruption. In that way, water and fluorine are not degassed from the MIs in HK2000T, whereas chlorine and especially sulphur are degassed before the melt entrapment. This approach avoids underestimation of pre-eruptive volatile contents leading to an improvement of the constraints on the volatile mass release into the atmosphere. Moreover,

by eliminating the uncertainties of potential degassed state of MIs, this approach yields also better constraints on the “excess S” postulate, for instance. The estimation of volatile mass released during the 2000 Hekla eruption and its magma production rate during the 20th century, suggest that Hekla volcano may contribute up to 3% of the worldwide volcanic budget of volatile species.

Acknowledgements

We are much grateful to Gudrun Larsen for supplying the HK2000T sample for this study. Jean-Luc Devidal and François Faure are acknowledged for their help with the analytical work and Régis Doucelance for discussion on error analyses. We thank the Smithsonian National Museum of Natural History's assistance and also Nicole Métrich for providing VG-A99 and Ke12 standard glasses, respectively. A grant from the Egide-Rannis “Jules Verne” programme of the French-Icelandic scientific collaboration partially financed the field work. The French INSU-CNRS programme PNRN grant covered the analytical cost.

References

- Anderson A. T. (1974) Chlorine, sulfur, and water in magmas and oceans. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **85**, 1485-1492.
- Andres R. J. and Kasgnoc A. D. (1998) A time-average inventory of subaerial volcanic sulfur emissions. *J. Geophys. Res.* **103**, 25,251-25,2961.
- Baldrige W. S., McGetchin T. R., and Frey F. A. (1973) Magmatic evolution of Hekla, Iceland. *Contrib. Mineral. Petrol.* **42**, 245-258.
- Bureau H. (1996) Les éléments volatils associés aux magmas du Piton de la Fournaise : une approche par l'étude des inclusions fluides et vitreuses. PhD. thesis, Paris 7 Univ.
- Cadle R. D. (1980) A comparison of volcanic with other fluxes at atmospheric trace gas constituents. *Rev. Geophys. Space Phys.* **18**, 746-752.
- Carroll M. R. and Webster J. D. (1994) Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. In *Volatiles in magmas*, Vol. 30 (ed. M. R. Carroll and J. R. Holloway), pp. 231-271. Mineralogical Society of America.
- Cottrell E., Spiegelmann M., and Langmuir C. H. (2002) Consequences of diffusive reequilibration for the interpretation of melt inclusions. *Geochem. Geophys. Geosyst.*

3, 10.1029/2001GC000205.

- Deloule E., Paillat O., Pichavant M., and Scaillet B. (1995) Ion microprobe determination of water in silicate glasses: methods and applications. *Chem. Geol.* **125**, 19-28.
- Devine J. D., Sigurdsson H., Davis A. N., and Self S. (1984) Estimates of sulfur and chlorine yield to the atmosphere from volcanic eruptions and potential climatic effects. *J. Geophys. Res.* **89**(B7), 6309-6325.
- Dixon J. E. and Clague D. A. (2001) Volatiles in basaltic glasses from Loihi Seamount, Hawaii : evidence for a relatively dry plume component. *J. Petrol.* **42**, 627-654.
- Frogner P., Gislason S. R., and Oskarsson N. (2001) Fertilizing potential of volcanic ash in ocean surface water. *Geology* **29**(6), 473-568.
- Gauthier P. J. and Le Cloarec M. F. (1998) Variability of alkali and heavy metal fluxes released by Mt. Etna volcano, Sicily, between 1991 and 1995. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **81**, 311-326.
- Gerlach T. V., Westrich H. R., Casadevall T. J., and Finnegan D. L. (1994) Vapor saturation and accumulation in magmas of the 1989-1990 eruption of Redoubt volcano, Alaska. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **62**, 317-337.
- Gudmundsson A., Oskarsson N., Gronvold K., Saemundsson K., Sigurdsson O., Stefansson R., Gislason S. R., Einarsson P., Brandsdottir B., Larsen G., Johannesson H., and Thordarson T. (1992) The 1991 eruption of Hekla, Iceland. *Bull. Volcanol.* **54**, 238-246.
- Halmer M. M., H-U. S., and Graf H. F. (2002) The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: a global data set for the past 100 years. *J. Geophys. Res.* **115**, 511-528.
- Haughton D. R., Roeder P. L., and Skinner B. J. (1974) Solubility of sulfur in mafic magmas. *Econ. Geol.* **69**, 451-467.
- Hinkley T. K., P.J. L., Wilson S. A., Finnegan D. L., and Gerlach T. M. (1999) Metal emissions from Kilauea, and a suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes. *Earth and Planetary Sciences Letters* **170**, 315-325.
- Hunt J. B. and Hill P. G. (2001) Tephrological implications of beam size-sample-size effects in electron microprobe analysis of glass shards. *J. Quarter. Sci.* **16**, 105-117.
- Jakobsson S. P. (1979) Petrology of recent basalts from the eastern volcanic zone, Iceland. *Acta Nat. Isl.* **26**, 1-103.
- Jambon A., Déruelle B., Dreibus G., and Pineau F. (1995) Chlorine and bromine abundance

- in MORB: the contrasting behaviour of the Mid-Atlantic Ridge and East Pacific Rise and implications for chlorine geodynamic cycle. *Chem. Geol.* **126**, 101-117.
- Jarosewich E., Nelen J. A., and Norberg J. A. (1979) Electron microprobe reference samples for mineral analysis. *Smithson. Contrib. Earth Sci.* **22**(68-72).
- Jonsson S., Segall P., and Agustsson K. (2004) Re-analysis of Borehole Strain Data from the 1991 Hekla Eruption. *EGU*.
- Kilinc A., Carmichael I. S. E., Rivers M. L., and Sack R. O. (1983) The Ferric-Ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contrib. Mineral. Petrol.* **83**, 136-140.
- Kjartansson E. and Gronvold K. (1983) Location of a magma reservoir beneath Hekla Volcano, Iceland. *Nature* **301**, 139-141.
- Lacasse C., Karlsdottir S., Larsen G., Soosalu H., Rose W. I., and Ernst G. G. J. (2004) Weather radar observations of the Hekla 2000 eruption cloud, Iceland. *Bull. Volcanol.* **66**, 457-473.
- Lassiter J. C., Hauri E., Nikogosian I. K., and Barsczus H. G. (2002) Chlorine-potassium variations in melt inclusions from Raivavae and Rapa, Austral Islands: constraints on chlorine recycling in the mantle and evidence for brine-induced melting of oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **202**, 525-540.
- Lowenstern J. B. (1995) Applications of silicate-melt inclusions to the study of magmatic volatiles. In *Magmas, Fluid and Ore deposits*, Vol. 23 (ed. J. H. F. E. Thompson), pp. 71-99. Mineralogist Association of Canada short course.
- Massare D., Métrich N., and Clocchiatti R. (2002) High-temperature experiments on silicate melt inclusions in olivine at 1 atm: inference on temperatures of homogenization and H₂O concentrations. *Chem. Geol.* **183**, 87-98.
- Mather T. A., Pyle D. M., and Oppenheimer C. (2003) Tropospheric volcanic aerosol. In *Volcanism and the Earth's Atmosphere*, Vol. 139 (ed. A. Robock and C. Oppenheimer). Geophysical Monograph.
- Mathez E. A. (1976) Sulfur solubility and magmatic sulfides in submarine glass. *J. Geophys. Res.* **81**(23), 4269-4276.
- Métrich N. and Rutherford M. J. (1991) Experimental study of chlorine behaviour in hydrous silicic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 606-616.
- Métrich N. and Clocchiatti R. (1996) Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts. *Geochemica et Cosmochimica Acta* **60**, 4151-4160.
- Métrich N., Allard P., Spilliaert N., Andronico D., and Burton M. (2004) 2001 flank eruption of the alkali- and volatile-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution

- in the last three decades. *Earth Planet. Sci. Lett.* **228**, 1-17.
- Moune S., Gauthier P. J., Gislason S. R., and Sigmarsson O. (2005, in press) Trace element degassing and enrichment in the eruptive plume of the 2000 eruption of Hekla volcano, Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Newman S. and Lowenstern J. B. (2002) VOLATILECALC: a silicate melt-H₂O-CO₂ solution model written in Visual Basic for excel. *Comput. Geosci.* **28**, 597-604.
- Nichols A. R. L., Carroll M. R., and Hoskuldsson A. (2002) Is the Iceland hot spot also wet? Evidence from the water contents of undegassed submarine and subglacial pillow basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **202**, 77-87.
- Nriagu J. O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* **338**, 47-49.
- Oskarsson N. (1980) The interaction between volcanic gases and tephra: fluorine adhering to tephra of the 1970 Hekla eruption. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **8**, 251-266.
- Oskarsson N. (1981) The chemistry of Icelandic lava incrustations and the latest stages of degassing. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **10**, 93-111.
- Palais J. M. and Sigurdsson H. (1989) Petrologic evidence of volatile emissions from major historic and pre-historic volcanic eruptions. In *Understanding Climate change* (ed. M. W. Kidson), pp. 31-53. American Geophysical Union, Geophys. Monograph.
- Philpotts J. A. and Schnetzler C. C. (1970) Phenocryst-matrix partition coefficients for K, Rb, Sr and Ba, with applications to anorthosite and basalt genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 307-322.
- Pyle D. M., Mather T. A., Tsanev V. I., Allen A. G., McGonigle A. J. S., Oppenheimer C., Martin R., and Sawyer G. (2005) The contribution of volcanic gas and particle fluxes to the troposphere. *EGU*.
- Rampino M. R. and Self S. (1992) Volcanic winter and accelerated glaciation following the Toba super-eruption. *Nature* **359**, 50-52.
- Robock A. (2003) Introduction: Mount Pinatubo as a test of climate feedback mechanisms. In *Volcanism and the Earth's Atmosphere*, Vol. 139 (ed. A. Robock and C. Oppenheimer). Geophysical Monograph.
- Roedder E. and Emslie R. F. (1970) Olivine-liquid equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.* **29**, 275-289.
- Rose W. I., Gu Y., Watson I. M., Yu T., Bluth G. J. S., Prata A. J., Krueger A. J., Krotkov N., Carn S., Fromm M. D., Hunton D. E., Ernst G. G. J., Viggiano A. A., Miller J. M., Ballenthin J. O., Reeves J. M., Wilson J. C., Anderson B. E., and Flittner D. E. (2003)

- The February-March 2000 eruption of Hekla, Iceland from a satellite perspective. In *Geophys. Monograph*, Vol. 139 (ed. A. Robock and C. Oppenheimer), pp. 107-132. Amer. Geophys. Union.
- Scaillet B., Luhr J. F., and Carroll M. R. (2003) Petrological and Volcanological Constraints on Volcanic Sulfur Emissions to the Atmosphere. In *Volcanism and the Earth's Atmosphere*, Vol. 139 (ed. A. Robock and C. Oppenheimer). Geophysical Monograph.
- Schilling B. G. (1973) Iceland Mantle Plume: Geochemical Study of Reykjanes Ridge. *Nature* **242**, 565-571.
- Schilling B. G., Bergeron M. B., and Evans R. (1980) Halogens in the mantle beneath the North Atlantic. *Phil. Trans. R. Soc. Lond A* **297**, 147-178.
- Sharma K., Blake S., and Self S. (2004) SO₂ emissions from basaltic eruptions, and the excess sulfur issue. *Geophys. Res. Lett.* **31**, doi: 10.1029/2004GL019688.
- Sigmarsson O., Condomines M., and Fourcade S. (1992) A detailed Th, Sr and O isotope study of Hekla: differentiation processes in an Icelandic volcano. *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**, 20-34.
- Sigmarsson O., Condomines M., and Larsen G. (2004) Magma dynamics at Hekla (Iceland) volcano constrained by U-series disequilibria. *EGU*.
- Sigmarsson O. and Steinthorsson S. (2005) Origin of Icelandic basalts: a review of their petrology and geochemistry. *Submitted to J. Geodynamics*.
- Sigvaldason G. E. (1974) The petrology of Hekla and origin of silicic rocks in Iceland, eruption of Hekla 1947-48. *Soc Sci Isl.* **5**, 1-44.
- Sigvaldason G. E. and Oskarsson N. (1976) Chlorine in basalts from Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 777-789.
- Sigvaldason G. E. and Oskarsson N. (1986) Fluorine in basalts from Iceland. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **94**, 236-271.
- Stoiber R. E., Williams S. N., and Huebert B. (1987) Annual contribution of sulfur dioxide to the atmosphere by volcanoes. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **33**, 1-8.
- Textor C., Graf H. F., and Herzog M. (2003) Injection of gases into the stratosphere by explosive volcanic eruptions. *J. Geophys. Res.* **108-D19**, ACH 5 1-17, doi: 10.1029/2002JD002987.
- Textor C., Graf H. F., Timmreck C., and Robock A. (2004) Emissions from volcanoes. In *Emissions of Atmospheric Trace compounds*, Vol. 7 (ed. C. Garnier, Reeves, C. and Artaxo, P.), pp. 269-303.
- Thorarinsson S. (1967) The eruption of Hekla 1947-48. 1-The eruptions of Hekla in historical

- times, a tephrochronological study. *Soc.Sci.Isl*, 1-170.
- Thordarson T. (1995) Volatile release and atmospheric effects of basaltic fissure eruptions, University of Hawaii, unpublished PhD thesis.
- Thordarson T., Self S., Oskarsson N., and Hulsebosh T. (1996) Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783-1784 AD Laki (Skaftar Fires) eruption in Iceland. *Bull. Volcanol.* **58**, 205-225.
- Thordarson T. and Self S. (1996) Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the Roza eruption, Columbia River Basalt Group, Washington, USA. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **74**, 49-73.
- Thordarson T., Miller D. J., Larsen G., Self S., and Sigurdsson H. (2001) New estimates of sulfur degassing and atmospheric mass-loading by the 934 AD Eldjå eruption, Iceland. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **108**, 33-54.
- Thordarson T., Self S., Miller J. M., Larsen G., and Vilmundardottir E. G. (2003) Sulphur release from flood lava eruptions in the Vedivötn, Grimsvötn and Katla volcanic systems, Iceland. In *Volcanic degassing*, Vol. 213 (ed. C. Oppenheimer, D. M. Pyle, and J. Barclay), pp. 103-121. Geological Society.
- Toplis M. J. (2005) The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* **149**, 22-39.
- Wallace P. J. and Carmichael I. S. E. (1992) Sulfur in basaltic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1863-1874.
- Wallace G. T. and Carmichael I. S. E. (1994) S speciation in submarine basaltic glasses as determined by measurements of SK α X-ray wavelength shifts. *Amer. Mineral.* **79**, 161-167.
- Wallace P. J. (2003) From mantle to atmosphere: magma degassing, explosive eruptions, and volcanic volatile budgets. In *Melt inclusions in volcanic systems. Methods, Applications and Problems* (ed. B. De Vivo and R. J. Bodnar), pp. 105-127. Elsevier Sciences B.V.
- Wallace P. J. (2005) Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*.
- Webster J. D., Kinzler R. J., and Mathez E. A. (1999) Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(5), 729-738.

- Wendlandt R. F. (1982) Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperatures. *Amer. Mineral.* **67**, 877-885.
- Witter J. B. and Kuehner S. M. (2004) A simple empirical method for high-quality electron microprobe analysis of fluorine at trace levels in Fe-bearing minerals and glasses. *Amer. Mineral.* **89**, 57-63.
- York D. (1969) Least squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 320-324.

III.2.2. Les inclusions magmatiques du système volcanique du Masaya

Le volcan Masaya est l'un des plus actifs du Nicaragua, et ses différentes crises éruptives, ainsi que la géochimie et la pétrologie des produits émis (phase gazeuse, cendres, laves) ont fait l'objet de nombreuses études (p.e. Williams, 1983 ; Stoiber et al., 1986 ; Walker et al., 1993 ; Métaxian, 1994 ; Rymer et al., 1998 ; Horrocks et al., 1999 ; Burton et al., 2000 ; 2001, Allen et al., 2002 ; Duffell et al., 2003 ; Mather et al., 2003), qui ont été rappelées dans le chapitre I de ce manuscrit.

III.2.2.a. Modèle de pétrogenèse des laves du Masaya

En parallèle des caractéristiques particulières de la subduction au Nicaragua par rapport aux autres pays d'Amérique Centrale (voir chapitre I.2), Masaya est également un volcan singulier du Nicaragua. D'un point de vue pétrologique et géochimique, les laves du Masaya présentent, de façon surprenante, des compositions majeurs très distinctes des autres volcans d'Amérique Centrale. En effet, elles sont caractérisées par de fortes teneurs en fer total (FeO*), potassium et baryum et par un appauvrissement en Al_2O_3 , par rapport aux autres basaltes de zones de subduction, y compris en Amérique Centrale et notamment au Nicaragua (Walker et al., 1993). Les laves du Masaya ne se situent donc pas dans le champ habituel des séries calco-alcalines, mais définissent clairement une lignée de différenciation tholéiitique (Walker, 1989). Les compositions des produits du Masaya se disposent toujours, quelle que soit la projection, sur des cotectiques basse pression à 1 atmosphère alors que les autres laves d'Amérique Centrale et du Nicaragua se trouvent sur des cotectiques de plus haute pression (Walker et al., 1993). Les basaltes du Masaya sont également caractérisés par des rapports Ba/Nb , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ et $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ les plus élevés des basaltes d'Amérique Centrale (Morris et al., 1990 ; Condomines et Sigmarsson, 1993) suggérant une très forte contribution de la plaque plongeante. Cette contribution de la plaque plongeante pourrait être la signature de fluides issus de la déshydratation de la plaque océanique (p.e. Tatsumi et al., 1986) induisant de forts degrés de fusion du coin de manteau (Walker, 1989 ; Morris et al., 1990). Cependant, au vu du caractère tholéiitique des laves du Masaya, ce fort métasomatisme du coin de manteau serait plus probablement induit par un liquide silicaté ou carbonaté (et non un fluide hydraté) formé par fusion partielle des sédiments subduits (McDermott et Hawkesworth, 1991 ; Sigmarsson, 1999 ; Manning, 2004). Les forts degrés de fusion du coin de manteau sont également cohérents avec la faible épaisseur de la croûte (Plank et Langmiur,

1988) au niveau du volcan Masaya (32 km ; Stoiber and Carr, 1973). L'évolution géochimique des laves du Masaya est contrôlée par la cristallisation d'un assemblage minéralogique à plagioclase majoritaire, olivine et clinopyroxène (Walker et al., 1993). La magnétite est rarement présente sous forme de phénocristaux mais plutôt en tant que microlites dans la matrice des laves. La texture des laves est porphyrique à aphyrique et les relations texturales suggèrent l'ordre de cristallisation suivant : olivine, plagioclase, clinopyroxène et enfin magnétite.

Ainsi, selon l'ensemble des études pétro-géochimiques (p.e. Walker, 1989 ; Morris et al., 1990 ; Condomines et Sigmarsson, 1993 ; Walker et al., 1993), il semble qu'au Masaya la différenciation des magmas tholéitiques se produise à basse pression, c'est à dire à faible profondeur, par cristallisation abondante de plagioclases à partir d'un magma peu riche en volatils. Cependant, même si quelques analyses ont d'ores et déjà été effectuées sur des inclusions vitreuses (Stoiber et al., 1986 ; Delmelle et al., 1999 ; Horrocks, 2001), les teneurs en volatils du système magmatique du volcan Masaya demeurent assez mal contraintes. Par conséquent, afin de tester l'hypothèse d'un magma peu profond et peu riche en volatils et afin d'appréhender également l'évolution des volatils au cours du temps dans ce système magmatique, nous avons entrepris l'analyse des éléments majeurs et volatils (S, Cl, F et H₂O) dans des inclusions vitreuses préservées dans divers phénocristaux de quatre échantillons.

III.2.2.b Apport des MIs dans l'étude pétro-géochimique des laves du Masaya

Description des échantillons

Lors de la mission de terrain sur le volcan Masaya en novembre 2003, différents produits volcaniques ont été échantillonnés, le lieu d'échantillonnage étant indiqué sur la carte III.3. Nous allons décrire ci-dessous les différents échantillons suivant l'ordre chronologique, du plus ancien au plus récent, leur nomenclature étant celle définie par Williams (1983) et Walker et al. (1993) (voir figure I.2.4) :

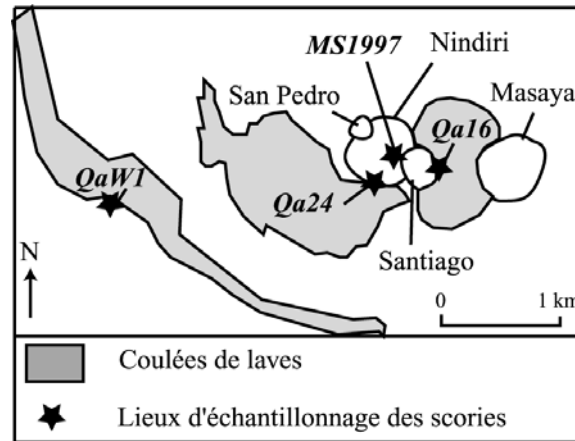


Figure III.3 : Localisation des différents sites de prélèvement des scories, en précisant l'étendue des dépôts dont sont issus les échantillons. Sont aussi représentés les divers cratères de la caldeira et l'évent actif du volcan Masaya sensu stricto. (Carte modifiée d'après Williams, 1983)

- La formation San Judas QaW1, échantillonnée près du village de Barillo Panama, juste à l'extérieur de la caldeira du Masaya, représente les dépôts de retombées de cendres et de scories avant l'effondrement de la caldeira. Bice (1985) suggère que cette éruption serait de nature Plinienne.

- L'échantillon Qa16 a été récolté au niveau du mirador au dessus du cratère de Santiago. Après l'effondrement de la caldeira, une éruption provenant du cratère Masaya a déposé des scories et des cendres sur une épaisseur d'environ 1-2m au dessus du cratère de Santiago. Ces dépôts de scories correspondent à une retombée pyroclastique (Williams, 1983).

- Entre les effondrements des cratères Masaya et Nindiri, il y a eu une éruption au niveau du cratère Nindiri et nous avons échantillonné ces retombées de scories sur les parois de ce cratère. Ces scories représentent l'échantillon Qa24.

- Puis, l'échantillon MS1997, représentatif des magmas impliqués dans la crise éruptive actuelle, a été prélevé sur le plateau de Nindiri. En effet entre le 17 novembre 1997 et le 14 septembre 1998, de petites explosions à partir du cratère de Santiago ont éjecté des bombes volcaniques de plus de 50cm de diamètre sur le plateau de Nindiri.

Ces quatre échantillons sont assez pauvres en phénocristaux, rendant le tri des minéraux difficile. Les inclusions du volcan Masaya se rencontrent essentiellement dans les phénocristaux de plagioclase et d'olivine. Les inclusions magmatiques dans les divers cristaux présentent les caractéristiques des inclusions primaires (inclusions disposées de manière aléatoire dans les cristaux). Les différentes caractéristiques des minéraux contenant les

inclusions étudiées ainsi que celles des inclusions elles-mêmes sont résumées dans la table III.1. L'absence de minéraux fils et la rareté des bulles de rétraction thermique dans les inclusions témoignent d'un refroidissement rapide, par trempe, des échantillons.

	Propriétés	QaW1	Qa16	Qa24	Ms1997
Olivine		100-250 μm	250-600 μm	250-600 μm	250-600 μm
MIIs dans olivines	Taille	20-50 μm	20-125 μm	40-140 μm	10-160 μm
	Bulle	non	Rare ($\sim 5\%\text{vol}$)	non	non
	Minéraux Fils	non	non	non	non
	Fractures	non	non	non	non
Plagioclase		100-250 μm Pas de zonation, pas de macle	250-600 μm Pas de zonation, pas de macle	250-600 μm Pas de zonation, pas de macle	250-600 μm Pas de zonation, pas de macle
MIIs dans plagioclases	Taille	5-20 μm de large	15-30 μm de large	10-35 μm de large	10-40 μm de large
	Bulle	Rare ($\sim 2\%\text{vol}$)	Rare ($\sim 5\%\text{vol}$)	Fréquent ($\sim 5\%\text{vol}$)	Fréquent ($\sim 5\%\text{vol}$)
	Minéraux Fils	non	non	non	non
	Fractures	non	non	non	non

Table III.1 : Caractéristiques générales des inclusions analysées et de leur minéral hôte.

Afin d'obtenir une cartographie de l'exsolution des volatils tout au long de l'évolution magmatique, il est nécessaire d'étudier également les verres matriciels de ces quatre échantillons. Cependant ces derniers sont très cristallisés (Figure III.4), au point que les plages de verre « pur » n'excèdent pas 2 μm . Par conséquent, l'analyse à la microsonde électronique est impossible et nous ne pouvons donc pas d'appréhender la composition du magma totalement dégazé par le biais de ces verres.

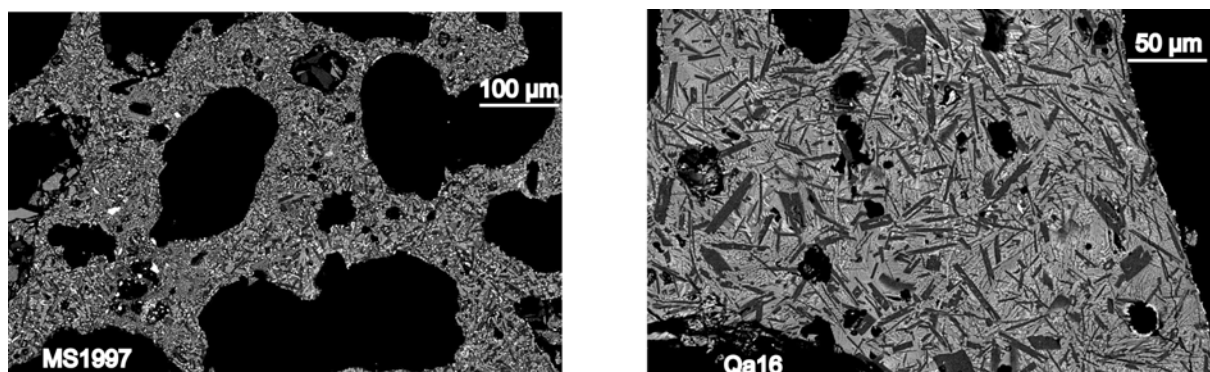


Figure III.4 : Exemple de verres matriciels de deux des échantillons récoltés, MS1997 et Qa16, montrant la très forte cristallinité de ces verres.

Pour remédier à ce problème, des cheveux et des larmes de Pelé ont été prélevés en 2003 par Ken Sims (WHOI, Woods Hole, USA) au fond du cratère de Masaya, peu après leur émission. Les cheveux de Pelé correspondent à de petites particules de laves sous forme de

fibres fines liées à l'étirement de gouttelettes de lave très fluide lors de l'explosion (Fig.III.5.A). Souvent, on retrouve à l'une des extrémités des cheveux un reste de la goutte de lave initiale, de forme sphérique appelée larme de Pelé. Les larmes peuvent également se former indépendamment (Fig.III.5.B), par un refroidissement très rapide permettant une solidification du verre sous forme sphérique (les détails de la formation de ces objets pyroclastiques sont donnés dans la partie IV.3.2.b.). Ce refroidissement très rapide a donc permis à ces larmes de Pelé (MS2003) de présenter un verre totalement dépourvu de cristaux. Ainsi, pour cette étude, ce verre représente le magma totalement dégazé du système magmatique du volcan Masaya.

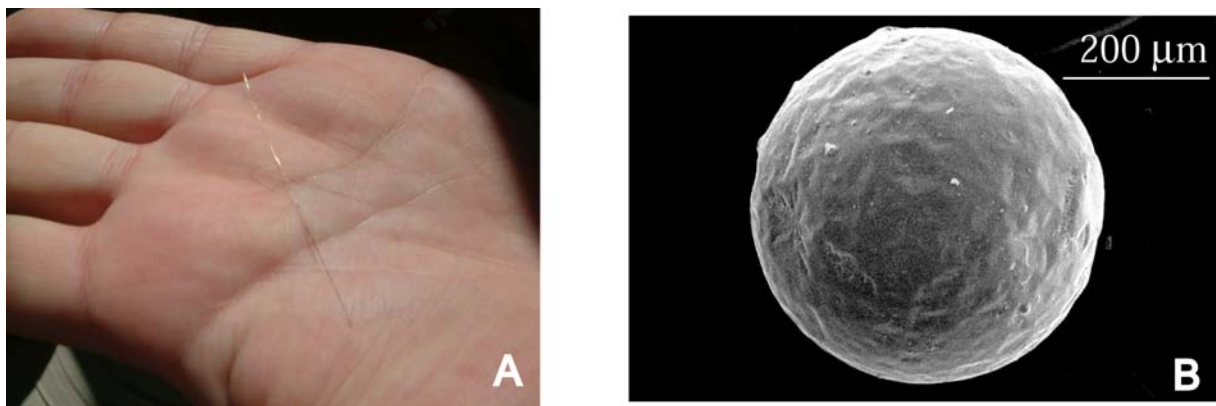


Figure III.5 : Cheveux et larmes de Pelé du Masaya. A : Photographie d'un cheveu de Pelé fraîchement émis. B : Photographie d'une larme de Pelé par microscopie électronique à balayage (MEB).

Correction de l'effet de la cristallisation des minéraux hôtes sur la composition des inclusions

Lors du refroidissement des échantillons, bien que rapide, une cristallisation du minéral hôte a pu modifier la composition du liquide piégé dans les inclusions.

Comme nous l'avons vu précédemment, pour corriger l'effet de la cristallisation de l'olivine hôte aux parois de l'inclusion, il est nécessaire de déterminer la teneur en Fe^{II} (FeO) de l'inclusion vitreuse afin de calculer le K_D du système olivine-liquide. Puisque l'état d'oxydation du système magmatique est inconnu au Masaya, nous avons déterminé la spéciation du soufre des inclusions des différents échantillons afin d'estimer la fugacité d'oxygène (p.e. Wallace et Carmichael, 1994). La spéciation du soufre a été déterminée par microsonde électronique (voir II.1.3.a) pour tous les échantillons, excepté MS1997 dont les très faibles teneurs en soufre contenues dans ses inclusions n'ont pas permis de déterminer un pic du soufre significatif. Malgré la diversité des inclusions et échantillons étudiés, le rapport

S^{6+}/S_{tot} est relativement constant avec une moyenne égale à 0.52 (± 0.13). La spéciation du soufre étant proche pour les échantillons QaW1, Qa16 et Qa24, nous pouvons faire l'approximation que les inclusions de MS1997 présentent le même état d'oxydation. La température du système magmatique du Masaya est également inconnue. La température moyenne des systèmes basaltiques est d'environ 1200°C (Métrich et Clocchiatti, 1996). Cependant nos inclusions sont contenues dans des olivines assez évoluées (Fo71-77 ; voir tables III.2, 3, 4, 5), et la température de piégeage des inclusions dans de telles olivines est donc sûrement plus faible. D'après les mesures de températures acquises par Métrich et Clocchiatti (1996), lors d'expériences d'homogénéisation sur des inclusions contenues dans des olivines Fo78, nous estimons la température de piégeage des inclusions étudiées au Masaya à 1100°C. On obtient alors, selon la relation empirique [2] définie par Jugo et al. (2005), une fugacité d'oxygène moyenne telle que $\log(fO_2) = -7.98 (\pm 0.28)$. Cette valeur de fugacité d'oxygène est cohérente avec celle d'autres systèmes basaltiques (p.e., Etna (zone de subduction), Ardoukoba (série tholéiitique) ; Métrich et Clocchiatti, 1996). La fugacité d'oxygène ainsi connue, les rapports Fe_2O_3/FeO_{tot} des différents liquides étudiés sont calculés, par la relation [1] de Kilinc et al. (1983), à 0.3.

Les valeurs d'équilibre du K_D olivine-liquide, définis à partir du modèle par Toplis (2005), sont de 0.30 pour les inclusions contenues dans les olivines des échantillons Qa24 et Qa16 et de 0.31 pour celles de QaW1 et MS1997. Les K_D brut olivine-inclusion varient de 0.27 à 0.34 pour l'échantillon QaW1, de 0.30 à 0.33 pour Qa16, de 0.22 à 0.34 pour Qa24 et de 0.29 à 0.33 pour l'échantillon MS1997. Attestant d'une trempe très rapide des échantillons, seulement deux inclusions, sur 31 analysées, ne sont pas à l'équilibre avec leur minéral hôte (ces deux MIs étant contenues dans l'échantillon Qa24). Pour ces dernières, le pourcentage de cristallisation d'olivine après piégeage a été estimé, en suivant la méthode décrite dans la section III.1.3.a, et varie de 5 à 8% (les données corrigées sont présentées dans la table III.4., alors que les analyses brutes sont proposées en annexe-1). En revanche, la correction de cristallisation d'olivine n'est pas nécessaire pour les inclusions des autres échantillons puisque ces dernières sont toutes à l'équilibre avec leur olivine hôte.

Aux vues des nombreuses difficultés rencontrées pour appréhender la composition initiale du liquide silicaté piégé dans les inclusions contenues dans les plagioclases (voir III.1.3.b), tous les plagioclases contenant des inclusions ont été étudiés auparavant au microscope électronique à balayage. Ces phénocristaux ne présentent ni zonation ni macle et contiennent de nombreuses inclusions magmatiques primaires disposées de façon aléatoire (Fig.III.6). L'absence de macle ou zonation chimique indique une composition identique du

minéral que ce soit aux bordures ou au cœur de dernier, ou aux parois des inclusions. L'absence de relation entre la concentration en TiO_2 et la taille des inclusions dans les plagioclases (Michael et al., 2002 ; III.1.3.b) réfute quant à elle l'occurrence de processus de diffusion. Cependant, de récentes études ont montré que le temps de résidence du magma au Masaya est important (de 3 à 150 ans, Moune, 2002 ; Gauthier et al., 2004), permettant ainsi de ré-équilibrer totalement le système inclusion-minéral. Par conséquent, ce manque de relation, dans le cas présent, ne peut éliminer totalement l'hypothèse d'une modification du liquide piégé dans les inclusions par des processus de diffusion (III.1.3.b). Afin de déterminer si les inclusions étudiées sont à l'équilibre avec leur minéral hôte, les valeurs d'équilibres $K_{D, \text{plag.}} = (\text{FeO}^*/\text{MgO})_{\text{plagioclase}}/(\text{FeO}^*/\text{MgO})_{\text{liquide}}$ ont été considérées (Sugawara, 2001). Comme nous l'avons vu précédemment, la fugacité d'oxygène au Masaya a été estimée à $\log(f\text{O}_2) = -7.98 (\pm 0.28 ; \Delta\text{FMQ} \approx 1.5)$ et la valeur d'équilibre associée varie de 1.5 et 4.5 (moyenne de 2.6 ; Sugawara, 2001). Les K_D bruts Fe-Mg plagioclase-inclusion des divers échantillons varient de 2.3 à 3.4 suggérant que, dans le cas présent, les inclusions dans les plagioclases sont en équilibres avec leur minéral hôte. Par conséquent, les données de ces inclusions seront présentées sans correction, malgré l'importante variation sur la valeur d'équilibre. Il est également important de mentionner qu'aucune certitude ne peut être émise quant à l'occurrence de processus de diffusion ayant modifié la composition du liquide silicaté.

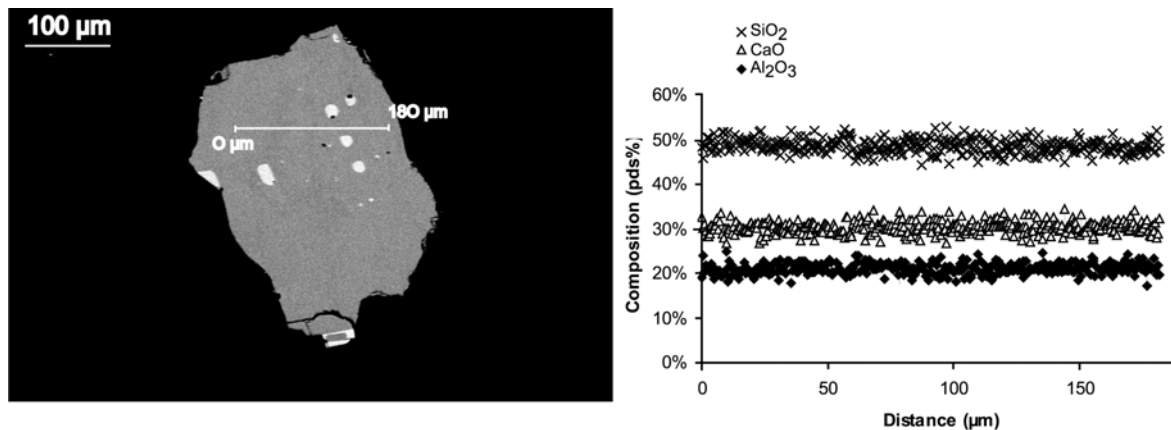


Figure III.6 : Exemple d'une photographie par microscopie électronique à balayage (en BSEI) d'un plagioclase de l'échantillon QaW1 associée à un profil chimique (données normalisées à 100%) ne montrant aucune zonation chimique ni clivage/macle.

Représentativité des échantillons

Les études précédentes basées sur les inclusions vitreuses des produits actuels du volcan Masaya (scories émises en octobre 1998 ; Delmelle et al., 1999 et Horrocks, 2001)

suggèrent, par comparaison avec d'autres volcans en contexte de subduction, que les concentrations en volatils mesurées ne reflètent pas les conditions du magma profond non dégazé. Ces auteurs ont mesuré 100 et 460 ppm en soufre et chlore respectivement dans des inclusions contenues dans des plagioclases, et les analyses de ces inclusions "bouclent" généralement à 99% ou plus, ce qui suggère une teneur en eau très faible. Ces valeurs sont comparables avec celles mesurées dans le cadre de cette étude. Par conséquent, afin d'identifier la nature du magma piégé, nous avons étudié l'évolution magmatique du système volcanique du Masaya en éléments majeurs et volatils en fonction du temps et en fonction de la différenciation (grâce aux divers échantillons étudiés) et effectué un bilan de dégazage des éléments volatils entre les inclusions et le verre dégazé (MS2003).

Variabilité des compositions

La chimie des éléments majeurs des roches totales, des inclusions vitreuses, et du verre trempé (MS2003) étudiés au cours de ce travail est caractérisée par un enrichissement en FeO^* et un appauvrissement en Al_2O_3 . Reportées dans le diagramme AFM (Fig.III.7), ces données soulignent le caractère tholéiitique des magmas du Masaya, déjà suggéré par Walker (1989) par exemple (III.2.2.a).

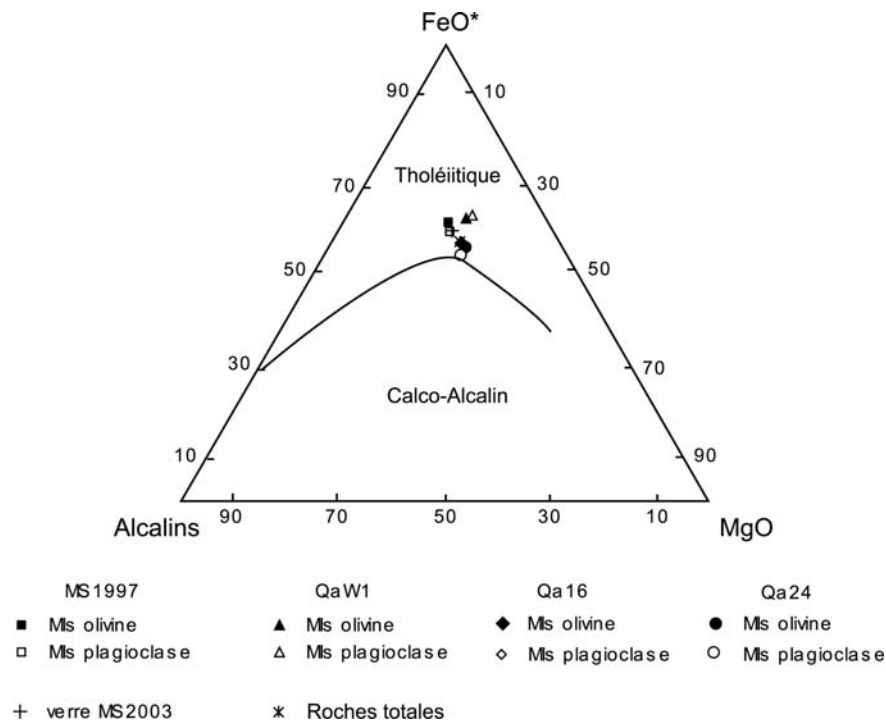


Figure III.7 : Diagramme AFM montrant la composition tholéiitique des produits du Masaya

Composition des roches totales et des phénocristaux

La composition des roches totales en éléments majeurs, obtenues par ICP-AES, est présentée dans les tables III.2, 3, 4 et 5. En prenant en compte les erreurs analytiques (5-10% en 2σ) les concentrations en Al_2O_3 et FeO^* varient suivant les échantillons. En effet, les teneurs en fer et le rapport $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont plus élevés dans l'échantillon le plus ancien (QaW1) par rapport aux échantillons les plus récents (Qa16, Qa24 et MS1997). Ces variations sont cohérentes avec les cycles compositionnels stratigraphiques observés par Walker et al. (1993) reflétant la différenciation en système ouvert (combinaison de cristallisation fractionnée et de mélange magmatique) dans une large chambre superficielle. De plus, l'effondrement de la caldeira a conduit à un changement, plus marqué, des compositions des laves (Walker et al., 1993). Ce phénomène est traduit par les différences entre QaW1 (représentant le stade pré-caldeira) et les trois autres échantillons (scories post-caldeira). Cependant, bien que la cristallisation fractionnée soit un phénomène important sous le Masaya, il n'en résulte pas d'importantes variations étant donné la relative homogénéité compositionnelle des produits émis en fonction du temps (Walker et al., 1993 ; Mather et al., in press). L'étude des inclusions vitreuses dans divers échantillons va nous permettre de tester si cette homogénéité observée sur les produits émis en surface résulte bien d'une composition du magma en profondeur constante dans le temps.

Pour chaque échantillon, les compositions des phénocristaux sont relativement constantes. Les olivines dans le basalte QaW1 sont de composition Fo72-73 ($n=6$; Table III.2), celles de l'échantillon Qa16 sont Fo76 ($n=9$; Table III.3). Quant aux olivines des basaltes Qa24 et MS1997, les olivines sont de composition Fo76-77 ($n=6$; Table III.4) et Fo71-72 ($n=4$; Table III.5) respectivement. Les compositions des plagioclases contenus dans le basalte QaW1 varient de An78 à An81 ($n=5$; Table III.2) et de An82-87 ($n=3$; Table III.3) pour l'échantillon Qa16. Pour les échantillons Qa24 et MS1997, les plagioclases sont de composition An85-87 ($n=4$; Table III.4), et An65-78 ($n=3$; Table III.5) respectivement.

Comme nous l'avons vu précédemment à l'aide des compositions des roches totales (Tables III.2, 3, 4, 5), le degré de différenciation apparaît relativement identique pour les différents échantillons. En revanche, on peut constater que les inclusions sont piégées dans des olivines de teneurs en forstérite différentes, induisant des degrés de différenciation différents des liquides piégés (la même observation est également valable pour les teneurs en anorthite des plagioclases hôtes). Ainsi, pour la suite de l'étude, les variations de composition des inclusions vitreuses vont être discutées en fonction de la composition de leur minéral hôte. Il est important de noter que les liquides silicatés piégés dans les inclusions sont, par

ordre de différenciation croissant, contenus dans les basaltes Qa24 $\approx$ Qa16 puis QaW1 et enfin MS1997.

Compositions en éléments majeurs des inclusions vitreuses

Les compositions en éléments majeurs des inclusions vitreuses contenues dans les phénocristaux des différents échantillons sont données dans les tables III.2, 3, 4 et 5 pour les basaltes QaW1, Qa16, Qa24 et MS1997 respectivement. L'erreur 2σ pour les éléments majeurs est meilleure que 5% excepté pour TiO_2 , MnO , Na_2O et P_2O_5 ($< 10\%$).

- Les inclusions dans les phénocristaux d'olivines

Les compositions en éléments majeurs des inclusions contenues dans les olivines des différents échantillons sont représentées en fonction de la teneur en forstérite de leur olivine hôte (Fig. III.8). Les inclusions dans les olivines montrent des variations significatives de compositions avec, par exemple, des teneurs en K_2O variant de 0.95 à 1.48 pds%. Ces variations corréleraient avec la composition des olivines hôtes où les olivines les plus magnésiennes renferment les inclusions avec les plus faibles teneurs en K_2O . De plus, deux ou trois inclusions dans une même olivine ont des compositions similaires (par exemple WAL et 2WAL pour l'échantillon QaW1, a-AL, 2a-AL et 3a-AL pour Qa16). Les inclusions ont donc été piégées lors de la cristallisation des phénocristaux d'olivine au cours de la différenciation du magma, nous permettant de suivre l'évolution du système magmatique du Masaya. On remarque que les inclusions WBL, WB, WC et 2WD de l'échantillon QaW1 présentent de faibles teneurs en sodium (Fig.III.8.e ; Table III.2). Cette perte en sodium est sûrement liée à la petite taille de ces inclusions qui nous a obligé à diminuer la taille du faisceau à 2 μm au lieu des 5 μm généralement utilisés lors des analyses (voir II.1.2).

Ces variations de compositions montrent clairement des tendances de cristallisation fractionnée (Fig.III.8). La diminution des teneurs en calcium et aluminium des inclusions au cours de la différenciation (Fig.III.8.b,c) soulignent la cristallisation majoritaire de plagioclase au Masaya. L'évolution des compositions des inclusions dans les olivines au cours de la différenciation magmatique (Fig.III.8) semble donc être expliquée par un processus de cristallisation fractionnée à partir d'un magma de composition constante dans le temps.

Table III.2 : Compositions des inclusions vitreuses et de la roche totale en élément majeurs et volatils (en pds%) dans le basalte QaW1.

	Roche totale	MIs dans olivines de QaW1										MIs dans plagioclases de QaW1							
Echantillon	QaW1	WAL	2WAL	WBL	WA	2WA	WB	WC	2WC	WD	2 WD	Moyenne (±SD)	W1	W2	3W2	W3	W4	W5	Moyenne (±SD)
SiO ₂	50.3	49.5	49.4	50.8	49.5	49.1	50.4	50.8	50.2	50.1	50.7	50.1 (0.6)	51.0	50.4	50.6	51.7	51.3	51.3	51.1 (0.5)
TiO ₂	1.26	1.20	1.26	1.19	1.24	1.16	1.22	1.23	1.20	1.21	1.29	1.22 (0.04)	1.26	1.40	1.37	1.33	1.27	1.13	1.29 (0.10)
Al ₂ O ₃	13.3	14.1	13.9	14.1	14.2	13.8	14.4	14.7	14.1	14.4	14.8	14.3 (0.3)	14.1	14.1	14.5	14.6	14.0	14.6	14.3 (0.3)
FeO* ^a	14.9	13.2	13.3	13.4	13.3	12.7	14.4	13.5	13.2	13.3	14.3	13.5 (0.5)	12.3	13.1	13.5	13.1	12.4	13.0	12.9 (0.45)
MnO	0.25	0.26	0.26	0.24	0.26	0.24	0.25	0.25	0.25	0.25	0.28	0.25 (0.01)	0.24	0.24	0.25	0.25	0.23	0.23	0.24 (0.01)
MgO	5.22	5.02	4.87	5.17	4.70	4.85	5.95	4.49	4.84	5.22	4.76	4.99 (0.40)	4.79	5.03	5.09	5.12	4.47	4.85	4.89 (0.25)
CaO	9.86	9.41	9.44	9.40	9.65	9.42	9.80	10.2	9.57	9.44	10.1	9.64 (0.29)	8.92	9.23	9.43	9.64	9.19	9.47	9.31 (0.26)
Na ₂ O	2.75	2.66	2.62	1.93	2.70	2.70	1.18	1.45	2.80	2.82	0.59	2.15 (0.81)	2.80	0.64	0.85	0.79	3.1	0.88	1.51 (1.12)
P ₂ O ₅	0.30	0.28	0.32	0.28	0.29	0.28	0.27	0.32	0.28	0.29	0.30	0.28 (0.02)	0.32	0.36	0.35	0.28	0.28	0.30	0.32 (0.03)
K ₂ O	1.16	1.17	1.16	1.16	1.16	1.13	1.03	1.19	1.18	1.17	1.15	1.15 (0.05)	1.30	1.45	1.49	1.14	1.30	1.22	1.32 (0.13)
Cl	-	-	-	-	0.055	0.053	0.057	0.056	0.055	0.054	0.057	0.055 (0.001)	0.045	0.050	0.049	0.051	0.052	-	0.049(0.002)
S	-	-	-	-	0.030	0.038	0.040	0.040	0.040	0.040	0.043	0.039 (0.004)	0.023	0.031	0.030	0.031	0.032	-	0.029(0.005)
F	-	-	-	-	0.028	0.028	0.038	0.055	0.043	0.021	0.030	0.035 (0.011)	0.043	0.069	0.059	0.055	0.046	-	0.054(0.010)
H ₂ O	0.05 ^d	-	-	-	-	-	-	0.790	-	0.550	-	0.670 (0.170)	-	-	-	-	-	-	-
Total	99.1	96.9	96.5	97.7	97.1	95.5	99.1	99.0	97.8	98.9	98.4	98.3	97.3	96.2	97.6	98.0	97.6	97.0	97.1
Fo ^b		72	72	73	73	73	73	73	73	73	73	73							
An ^b																			
Mg # ^c	41.5	40.4	39.5	40.8	38.7	40.5	42.3	37.2	39.5	41.1	37.2	39.7	40.9	40.6	40.1	41.1	39.0	40.0	40.3
Bulle		non	non	non	non	non	non	non	non	non	non		non	oui	non	non	non	non	
Taille de la bulle ^e														≈ 2%					

^a Fer total exprimé sous forme FeO

^b Fo et An (mol%) représente la composition du minéral hôte.

^c Mg # est le rapport moléculaire: [Mg/(Mg+Fe²⁺)]*100 du verre

^d Perte en feu (LOI) en pds%

^e Approximation de la taille de la bulle dans l'inclusions (en vol%), en supposant une forme sphérique de l'inclusion et de sa bulle, déterminée à partir de photographies.
- : non déterminé.

Table III.3 : Compositions des inclusions vitreuses et de la roche totale en élément majeurs et volatils (en pds%) dans le basalte Qa16.

Echantillon	Roche totale	Mls dans olivines de Qa16												Mls dans plagioclases de Qa16					
		a-AL	2a-AL	3a-AL	a-1	a-2	a-5	a-8	a-9	a-10	a-11	a-12	Moyenne (±SD)	a-PA	a-PB	a-PE	a-PD	Moyenne (±SD)	
SiO ₂	51.1	49.0	49.5	47.8	50.5	49.5	50.3	51.0	50.1	50.3	51.0	50.2	50.0 (0.94)	52.7	53.1	51.3	53.4	52.6 (0.95)	
TiO ₂	1.03	1.06	1.04	1.17	1.07	1.13	1.09	1.04	1.05	1.09	1.09	1.06	1.08 (0.04)	1.07	1.01	1.10	1.07	1.06 (0.04)	
Al ₂ O ₃	15.73	14.1	14.0	13.9	14.6	14.4	14.7	14.7	14.6	14.7	14.8	14.7	14.5 (0.32)	14.7	14.9	15.1	15.2	15.0 (0.21)	
FeO* ^a	11.26	11.6	11.8	12.3	11.7	12.1	12.0	11.8	11.8	11.6	11.6	12.0	11.9 (0.23)	11.9	11.4	11.3	11.6	11.5 (0.27)	
MnO	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22	0.23	0.23	0.22	0.24	0.23	0.24	0.23	0.23 (0.01)	0.22	0.22	0.21	0.22	0.22 (0.01)	
MgO	5.23	5.08	5.17	5.07	5.07	5.14	5.23	5.19	4.83	4.87	5.09	5.23	5.09 (0.13)	5.43	5.56	5.40	5.34	5.43 (0.09)	
CaO	10.35	9.76	9.90	9.81	10.0	9.70	9.82	9.69	10.2	9.95	9.59	9.77	9.83 (0.17)	9.95	9.69	9.64	9.91	9.80 (0.15)	
Na ₂ O	2.77	2.81	2.70	2.55	2.69	2.82	2.80	2.92	3.03	2.79	2.87	2.78	2.80 (0.13)	3.03	3.09	3.22	3.00	3.08 (0.10)	
P ₂ O ₅	0.25	0.26	0.28	0.30	0.30	0.29	0.28	0.26	0.26	0.28	0.26	0.26	0.27 (0.02)	0.24	0.25	0.29	0.26	0.26 (0.02)	
K ₂ O	1.07	1.14	1.11	1.13	1.08	1.15	1.13	1.15	1.15	1.14	1.13	1.13	1.13 (0.02)	1.15	1.28	1.34	1.31	1.27 (0.08)	
Cl	-	-	-	-	0.053	0.050	0.049	0.048	0.049	0.046	0.043	0.038	0.047 (0.005)	0.049	0.048	0.046	0.046	0.047 (0.001)	
S	-	-	-	-	0.030	0.043	0.036	0.035	0.036	0.042	0.054	0.037	0.039 (0.007)	0.041	0.043	0.038	0.041	0.041 (0.002)	
F	-	-	-	-	0.035	0.035	0.040	0.038	0.045	0.046	0.049	0.024	0.039 (0.008)	0.048	0.062	0.040	0.053	0.051 (0.009)	
H ₂ O	0.11 ^d	-	-	-	-	-	1.30	-	-	1.26	1.41	1.33	1.32 (0.06)		-	-	-	-	
Total	99.2	95.1	95.8	94.3	97.4	96.7	99.0	98.1	97.5	98.4	99.2	98.7	98.2	100.7	100.7	99.0	101.5	100.5	
Fo ^b		76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76						
An ^b														85	-	82	87	85	
Mg # ^c	45.3	43.8	43.8	42.3	43.5	43.0	43.7	43.9	42.1	42.7	44.0	43.7	43.3	44.8	46.3	46.0	45.1	45.6	
Bulle		non	oui	non	non	non	non	non	oui	non	non	non		non	oui	non	non		
Bubble size ^e			≈ 4 %						≈ 5 %						≈ 5 %				

^a Fer total exprimé sous forme FeO

^b Fo et An (mol%) représente la composition du minéral hôte.

^c Mg # est le rapport moléculaire: [Mg/(Mg+Fe²⁺)]*100 du verre

^d Perte en feu (LOI) en pds%

^e Approximation de la taille de la bulle dans l'inclusions (en vol%), en supposant une forme sphérique de l'inclusion et de sa bulle, déterminée à partir de photographies.
- non déterminé

Table III.4 : Compositions des inclusions vitreuses et de la roche totale en élément majeurs et volatils (en pds%) dans le basalte Qa24.

Echantillon	Roche totale		Mls dans olivines de Qa24								Mls dans plagioclases de Qa24							
	Qa24	Q-BL	Q-AL	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Moyenne (±SD)	Q-PA	2Q-PA	Q-PB	2Q-PB	Q-PC	Q-PD	Moyenne (±SD)			
SiO ₂	49.8	51.1	50.0	50.5	49.3	49.9	50.2	50.2 (0.6)	52.8	52.2	52.3	52.8	54.2	52.2	52.8 (0.8)			
TiO ₂	1.08	1.12	1.03	1.07	1.04	1.05	1.07	1.06 (0.03)	1.05	0.99	1.10	1.16	0.93	1.12	1.06 (0.08)			
Al ₂ O ₃	15.78	15.2	14.0	14.5	14.3	14.6	14.6	14.5 (0.37)	15.2	15.3	15.2	15.4	15.3	12.3	14.8 (1.23)			
FeO* ^a	11.82	11.7	13.0	11.7	12.0	11.3	11.6	11.9 (0.59)	11.2	11.2	11.6	11.7	11.1	11.9	11.5 (0.30)			
MnO	0.23	0.22	0.25	0.22	0.22	0.22	0.21	0.22 (0.01)	0.21	0.22	0.24	0.22	0.24	0.23	0.25 (0.01)			
MgO	5.41	5.29	6.29	5.28	5.43	5.51	5.38	5.53 (0.38)	5.40	5.41	5.45	5.37	5.40	5.96	5.50 (0.22)			
CaO	10.21	9.70	9.91	9.75	9.69	9.89	9.71	9.77 (0.10)	9.88	9.47	9.02	9.21	9.48	8.55	9.27 (0.46)			
Na ₂ O	2.85	3.02	2.50	2.98	2.76	2.83	2.79	2.81 (0.19)	2.96	2.83	2.89	2.84	3.18	2.50	2.86 (0.22)			
P ₂ O ₅	0.27	0.25	0.24	0.27	0.28	0.26	0.26	0.26 (0.01)	0.26	0.26	0.25	0.27	0.24	0.24	0.23 (0.01)			
K ₂ O	1.14	1.13	0.95	1.14	1.12	1.13	1.13	1.10 (0.07)	1.19	1.46	1.65	1.50	1.33	1.59	1.45 (0.17)			
Cl	-	-	-	0.049	0.047	0.048	0.050	0.049 (0.001)	0.047	0.049	0.045	0.046	0.047	0.053	0.048 (0.003)			
S	-	-	-	0.036	0.038	0.031	0.040	0.036 (0.004)	0.044	0.044	0.043	0.034	0.037	0.033	0.039 (0.005)			
F	-	-	-	0.031	0.037	0.024	0.035	0.032 (0.006)	0.030	0.023	0.040	0.045	0.034	0.053	0.037 (0.01)			
H ₂ O	0.15 ^e	-	-	1.30	1.30	-	1.19	1.26 (0.06)	-	-	-	-	-	-	-			
Total	98.9	98.8	98.2	98.8	97.6	96.7	98.3	98.7	100.4	99.5	99.8	100.7	101.5	96.7	99.8			
Fo ^b		76	77	76	76	77	76	76										
An ^b									85	85	85	85	87	85	85			
Mg # ^c	45.4	44.6	46.3	44.6	44.6	46.6	45.2	45.3	46.2	46.2	45.6	45.0	46.3	47.2	46.1			
X % ^d			8			5												
Bulle		non	non	non	non	non	non		non	oui	oui	oui	oui	oui				
Taille de la bulle ^f										≈ 5%	≈ 5%	≈ 5%	≈ 5%	≈ 5%				

^a Fer total exprimé sous forme FeO

^b Fo et An (mol%) représente la composition du minéral hôte.

^c Mg # est le rapport moléculaire: $[Mg/(Mg+Fe^{2+})]*100$ du verre

^d X est le pourcentage de cristallisation de l'olivine hôte aux parois de l'inclusion après piégeage de cette dernière.

^e Perte en feu (LOI) en pds%

^f Approximation de la taille de la bulle dans l'inclusions (en vol%), en supposant une forme sphérique de l'inclusion et de sa bulle, déterminée à partir de photographies.

- : non déterminé

Table III.5 : Compositions en élément majeurs et volatils (en pds%) des inclusions vitreuses et de la roche totale dans le basalte MS1997, et du verre des larmes de Pelé (MS2003) .

	Roche totale	Mls dans olivines de MS1997					Mls dans plagioclases de MS1997					Verre des larmes de Pelé (MS2003)	
Echantillon	MS1997	M-2L	M-D	M-E	M-F	Moyenne (±SD)	M-P2	M-P3	2M-P3	M-P4	2M-P4	Moyenne (±SD)	Moyenne (±SD) N = 9 pour majeurs, 7 pour volatils
SiO ₂	49.7	52.3	51.0	50.8	51.9	51.5 (0.70)	52.7	51.0	51.7	52.0	53.0	52.1 (0.8)	50.9 (0.35)
TiO ₂	1.16	1.40	1.41	1.47	1.43	1.43 (0.03)	1.69	1.66	1.17	1.57	1.45	1.51 (0.21)	1.45 (0.04)
Al ₂ O ₃	17.01	14.1	13.6	13.4	13.6	13.6 (0.29)	13.9	12.9	13.6	13.7	13.8	13.6 (0.41)	13.5 (0.1)
FeO* ^a	11.65	14.2	14.0	14.1	13.8	14.0 (0.15)	14.1	14.0	12.8	14.1	13.9	13.8 (0.54)	13.8 (0.1)
MnO	0.22	0.28	0.26	0.25	0.27	0.26 (0.01)	0.26	0.28	0.26	0.25	0.28	0.27 (0.01)	0.26 (0.01)
MgO	4.42	4.30	4.33	4.83	4.91	4.59 (0.32)	5.09	5.20	4.79	5.09	4.92	5.02 (0.16)	5.01 (0.03)
CaO	10.27	9.59	9.30	8.70	8.70	9.07 (0.44)	9.19	8.38	8.56	8.50	7.26	8.38 (0.70)	8.84 (0.06)
Na ₂ O	2.97	2.88	2.76	2.93	2.94	2.88 (0.08)	2.76	2.99	2.97	2.81	2.85	2.87 (0.10)	3.04 (0.10)
P ₂ O ₅	0.29	0.36	0.35	0.35	0.35	0.35 (0.005)	0.41	0.43	0.27	0.40	0.36	0.37 (0.06)	0.36 (0.02)
K ₂ O	1.20	1.35	1.40	1.47	1.48	1.43 (0.06)	1.50	1.73	1.71	1.60	2.11	1.73 (0.23)	1.47 (0.02)
Cl	-	-	0.043	0.045	0.044	0.044 (0.001)	0.043	0.042	0.038	-	-	0.041 (0.003)	0.034 (0.0006)
S	-	-	0.012	0.015	0.015	0.014 (0.001)	0.009	0.008	0.007	-	-	0.008 (0.001)	0.004 (0.0007)
F	-	-	0.050	0.055	0.052	0.052 (0.003)	0.057	0.058	0.050	-	-	0.055 (0.004)	0.044 (0.004)
H ₂ O	0.07 ^d	-	0.160	0.120	0.240	0.173 (0.061)	-	-	-	-	-	-	
Total	98.9	100.7	98.7	98.6	99.7	99.5	101.7	98.7	98.0	100.1	99.9	99.7	98.7
Fo ^b		71	71	71	72	71							
An ^b						-	75	65	65	65	65	67	
Mg # ^c	40.3	35.1	35.5	37.9	38.7	36.8	39.2	39.8	39.9	39.1	38.7	39.3	
Bulle		non	non	non	non		non	oui	oui	oui	oui		
Taille de la bulle ^e								≈ 5%	≈ 5%	≈ 5%	≈ 5%		

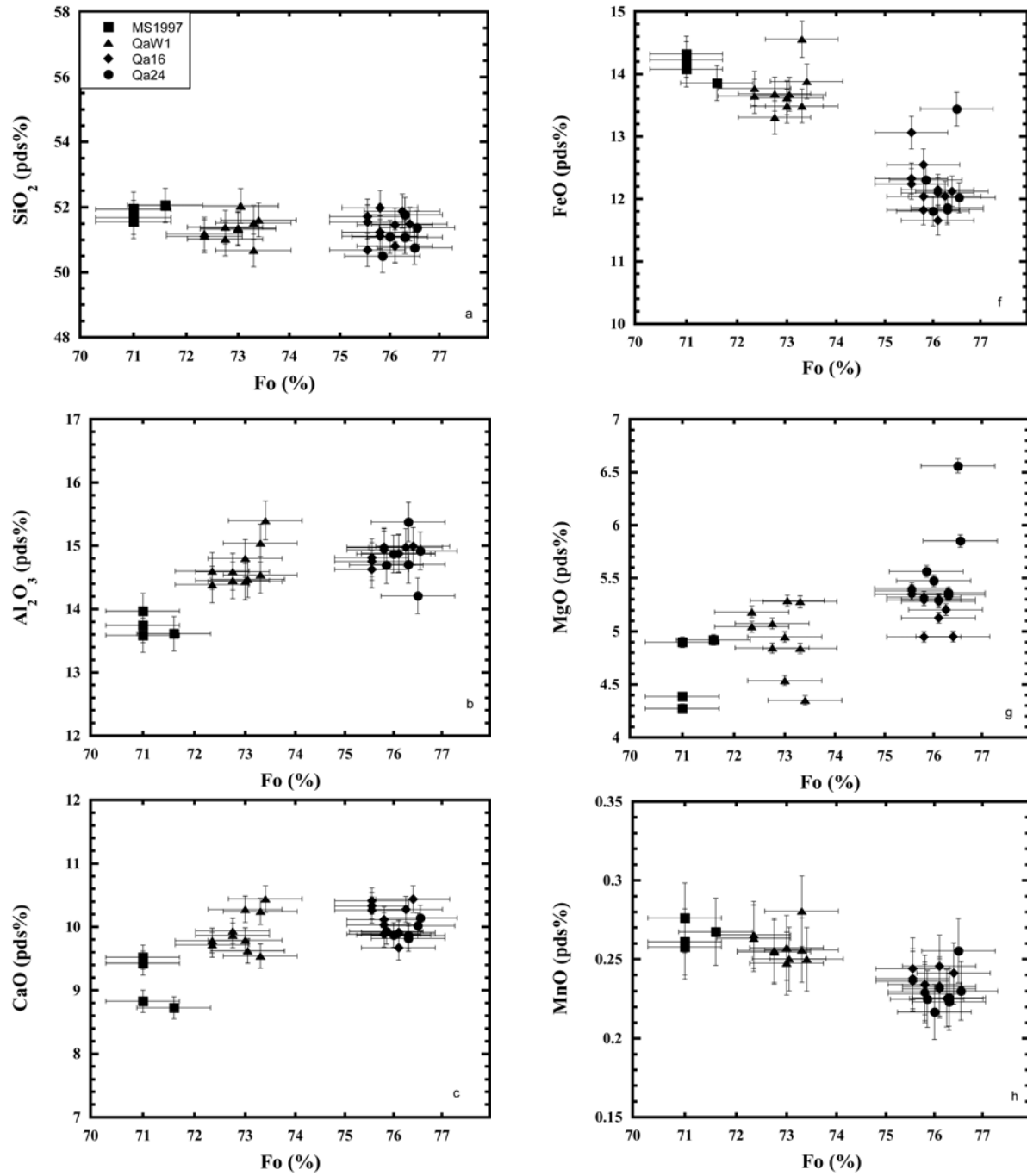
^a Fer total exprimé sous forme FeO

^b Fo et An (mol%) représente la composition du minéral hôte.

^c Mg # est le rapport moléculaire: [Mg/(Mg+Fe²⁺)]*100 du verre

^d Perte en feu (LOI) en pds%

^e Approximation de la taille de la bulle dans l'inclusions (en vol%), en supposant une forme sphérique de l'inclusion et de sa bulle, déterminée à partir de photographies.
- non déterminé



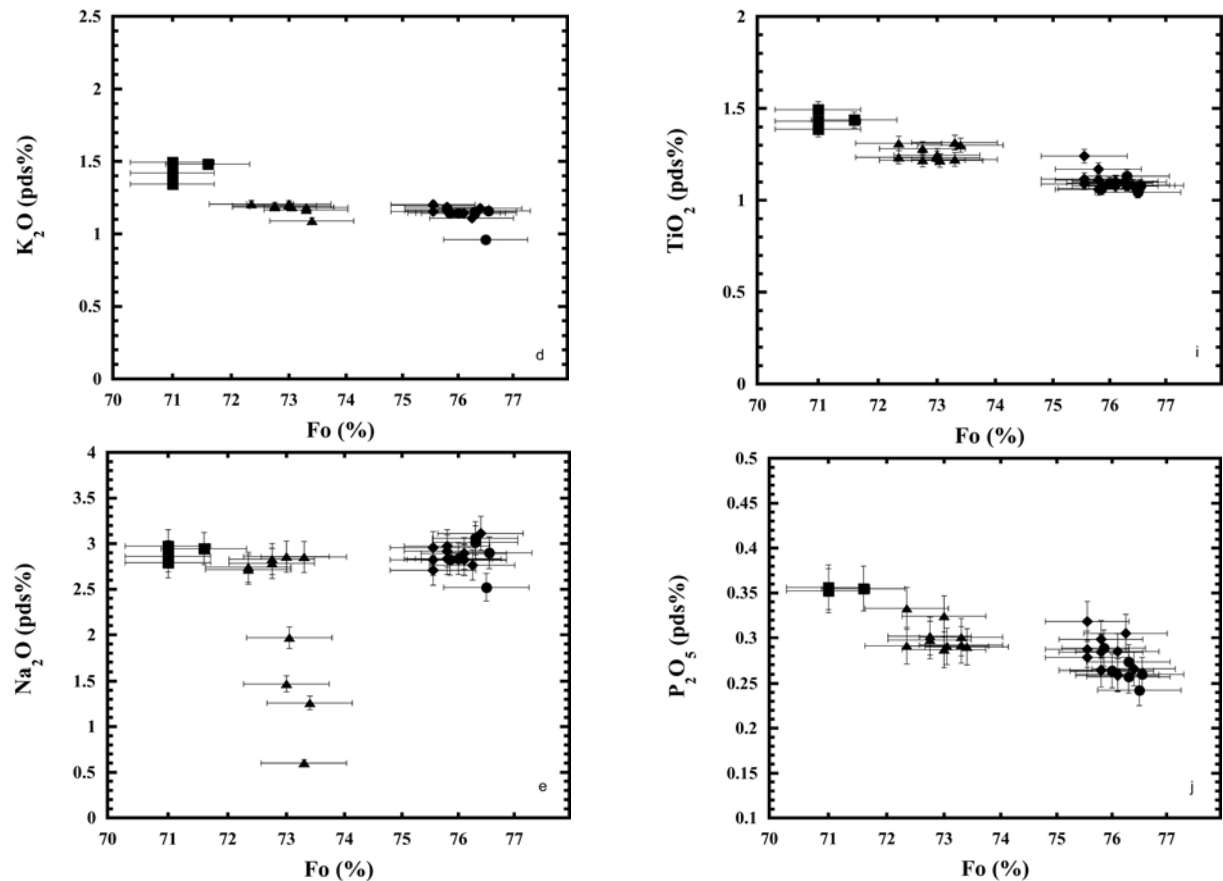


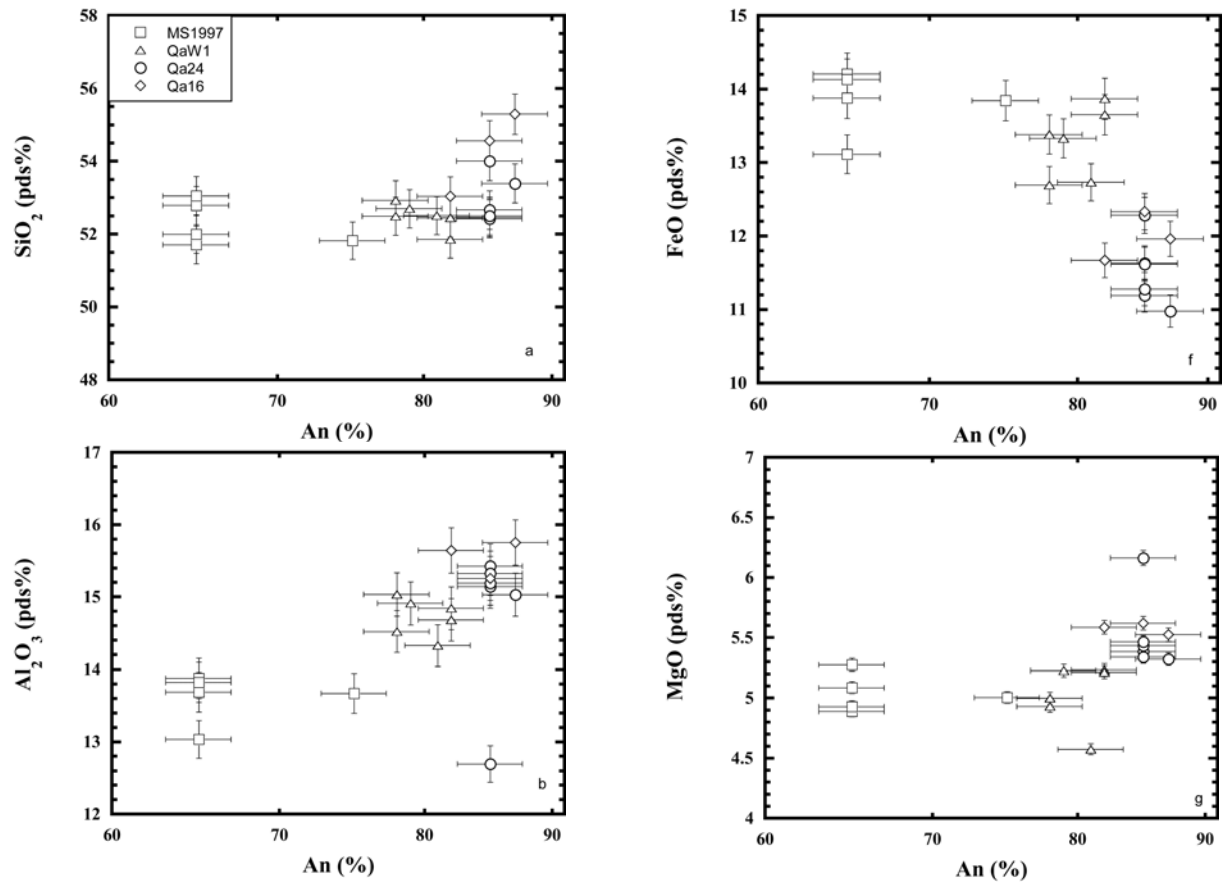
Fig. III.8 : Concentrations en éléments majeurs des inclusions contenues dans les olivines en fonction de la teneur en forstérite de leur minéral hôte pour les échantillons QaW1, Qa16, Qa24 et MS1997. Ces figures montrent l'évolution des éléments majeurs au sein du système magmatique du Masaya au cours du temps et au cours de la différenciation. Les concentrations en sodium des inclusions de l'échantillon QaW1 ont été sous-estimées pendant l'analyse à la microsonde électronique (voir texte pour plus de discussions). Les analyses représentées sont normalisées à 100% et les erreurs sont données à 2σ .

- Les inclusions dans les phénocristaux de plagioclases

Les compositions en éléments majeurs des inclusions contenues dans les plagioclases des différents échantillons sont représentées en fonction de la teneur en anorthite de leur plagioclase hôte (Fig. III.9). Les inclusions dans les plagioclases montrent également des variations significatives de compositions (p.e, les teneurs en K₂O varient de 1.16 à 2.11 pds%). Ces variations suivent l'évolution de composition des minéraux hôtes, les plagioclases les plus calciques renfermant les inclusions avec les plus faibles teneurs en K₂O. On remarque que la perte en sodium, précédemment mentionnée et expliquée pour les inclusions dans les olivines de l'échantillon QaW1, est également visible dans les inclusions contenues dans les plagioclases de ce même échantillon (W2, 3W2, W3, W5 ; Fig.III.9.e ; Table III.2). Deux

inclusions dans un même plagioclase ont des compositions comparables, malgré quelques différences en K_2O , P_2O_5 , et TiO_2 (par exemple M-P3 et 2M-P3 pour l'échantillon MS1997, Q-PA et 2Q-PA pour Qa24).

Malgré la dispersion des données, les variations de compositions montrent des tendances de cristallisation fractionnée (Fig.III.9). Même si ces tendances sont moins bien contraintes que celles définies par les inclusions dans les olivines, la diminution des teneurs en calcium et aluminium des inclusions au cours de la différenciation (Fig.III.9.b,c) souligne également la cristallisation majoritaire de plagioclase au Masaya. Cependant, cette dispersion et les différences constatées dans deux inclusions contenues dans un même minéral non zoné nous amènent à émettre des doutes sur la représentativité des teneurs des inclusions dans les plagioclases (incertitude sur l'équilibre cristal-liquide, et sur l'occurrence de processus de diffusion). Par conséquent, et afin de mieux contraindre les variabilités compositionnelles observées, nous allons étudier l'évolution magmatique du Masaya en couplant les inclusions contenues dans les olivines et dans les plagioclases



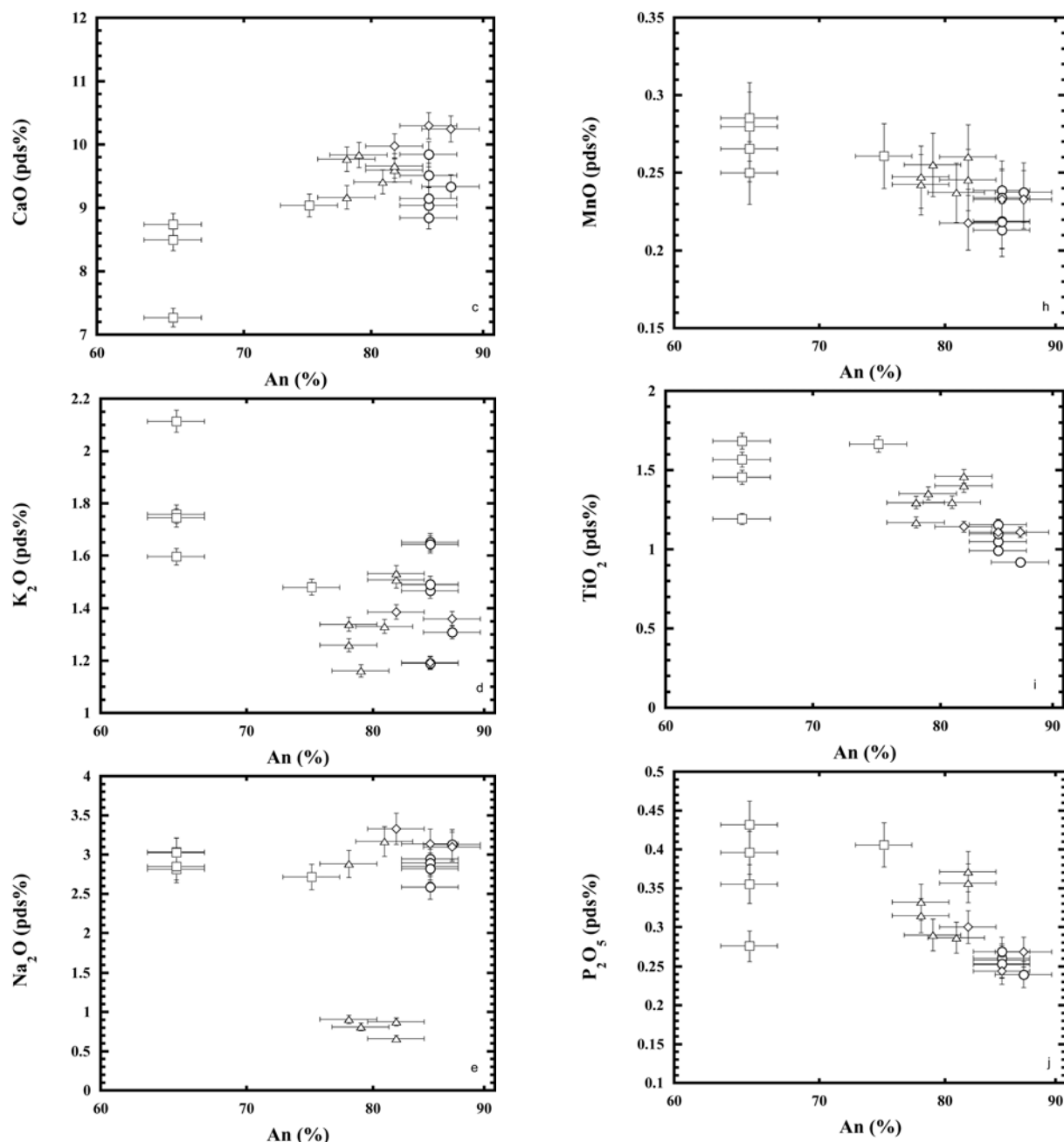


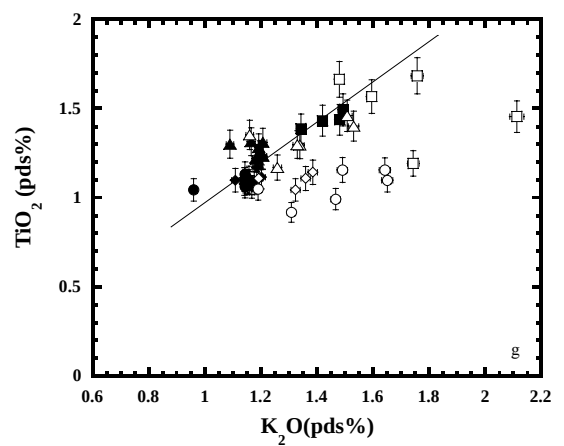
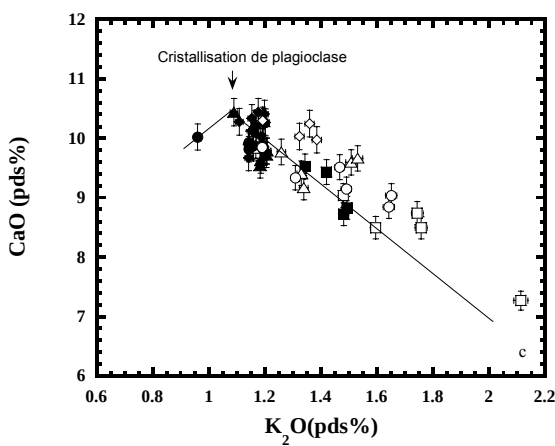
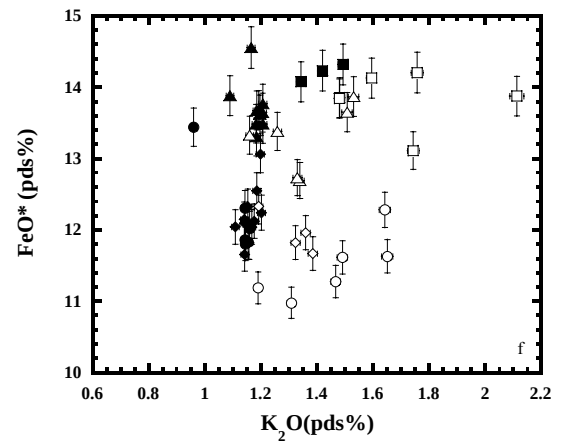
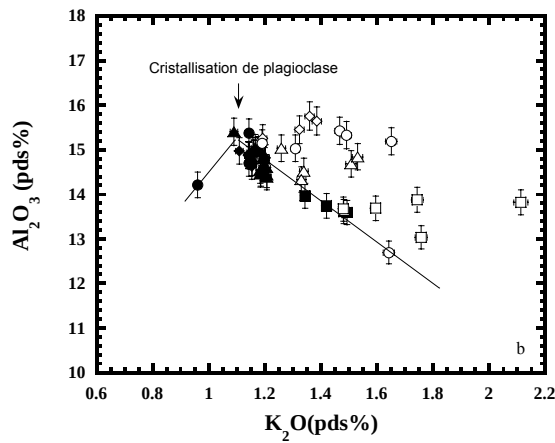
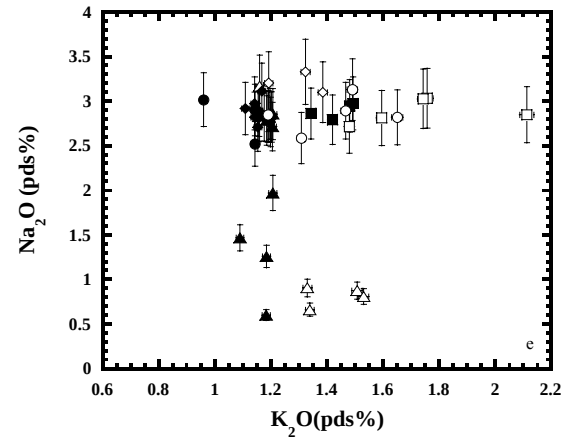
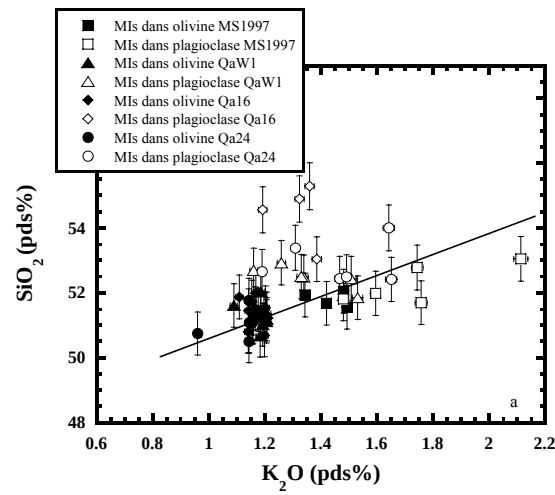
Fig. III.9 : Concentrations en éléments majeurs des inclusions contenues dans les plagioclases en fonction de la teneur en anorthite de leur minéral hôte pour les échantillons QaW1, Qa16, Qa24 et MS1997. Ces figures montrent l'évolution des éléments majeurs au sein du système magmatique du Masaya au cours du temps et au cours de la différenciation. Les concentrations en sodium des inclusions de l'échantillon QaW1 ont été sous-estimées pendant l'analyse à la microsonde électronique (voir texte pour plus de discussions). Les analyses représentées sont normalisées à 100% et les erreurs sont données à 2σ .

- Evolution magmatique au Masaya par les inclusions primaires

L'évolution des compositions des inclusions au Masaya en éléments majeurs est montrée en fonction de K_2O (Fig.III.10), puisque le potassium est généralement considéré comme un élément incompatible lors des processus de différenciation magmatique.

Malgré la dispersion des données des inclusions dans les plagioclases, des tendances significatives de cristallisation fractionnée, majoritairement contrôlée par le plagioclase, sont de nouveau constatées. Ces tendances sont visibles principalement pour SiO_2 , Al_2O_3 , CaO (éléments riches dans les plagioclases Fig.III.10.a, b, c) et pour TiO_2 et P_2O_5 (éléments fortement incompatibles, Fig.III.10.g, h). Cependant, les dispersions observées confirment nos doutes quant à la représentativité des concentrations des inclusions dans les plagioclases. En effet, la majorité des inclusions dans les plagioclases (Fig.III.10.a, b, c) montre des teneurs en Al_2O_3 , CaO et SiO_2 plus élevées par rapport à celles contenues dans les olivines, alors que les teneurs en TiO_2 et P_2O_5 sont plus faibles (Fig.III.10.g, h). Un phénomène de diffusion, décrit précédemment, peut être invoqué pour expliquer ces variations. En effet, Al_2O_3 , CaO et SiO_2 , étant les éléments les plus riches dans le plagioclase, ils peuvent diffuser du cristal vers l'inclusion tandis que le titane et phosphore, étant des éléments incompatibles, peuvent diffuser de l'inclusion vers le plagioclase (p.e. Michael et al., 2002). Les importantes variations en éléments majeurs observées pour ces inclusions, que ce soit au sein d'un même minéral, au sein d'un même échantillon et/ou par rapport à celles contenues dans les olivines, sont donc expliquées par une modification de la composition des liquides, après piégeage, par des processus de diffusion. Par souci de rigueur, les compositions des inclusions dans les plagioclases ne seront donc pas prises en compte dans l'interprétation des résultats. Ces observations mettent en évidence la difficulté d'appréhender la composition réelle des inclusions magmatiques et soulignent la nécessité de travailler sur un grand nombre d'échantillons et d'inclusions.

Malgré tout, l'étude des éléments majeurs des inclusions vitreuses dans les olivines permet d'expliquer clairement l'évolution du liquide silicaté sous Masaya par un processus de cristallisation fractionnée, majoritairement contrôlée par le plagioclase, à partir d'un magma profond de composition constante dans le temps. Ce phénomène, déjà proposé par Walker et al. (1993) à partir de l'étude des laves, permet d'expliquer l'homogénéité des produits émis en surface (laves, cendres, gaz ; Walker et al., 1993, Mather et al., in press ; cette étude).



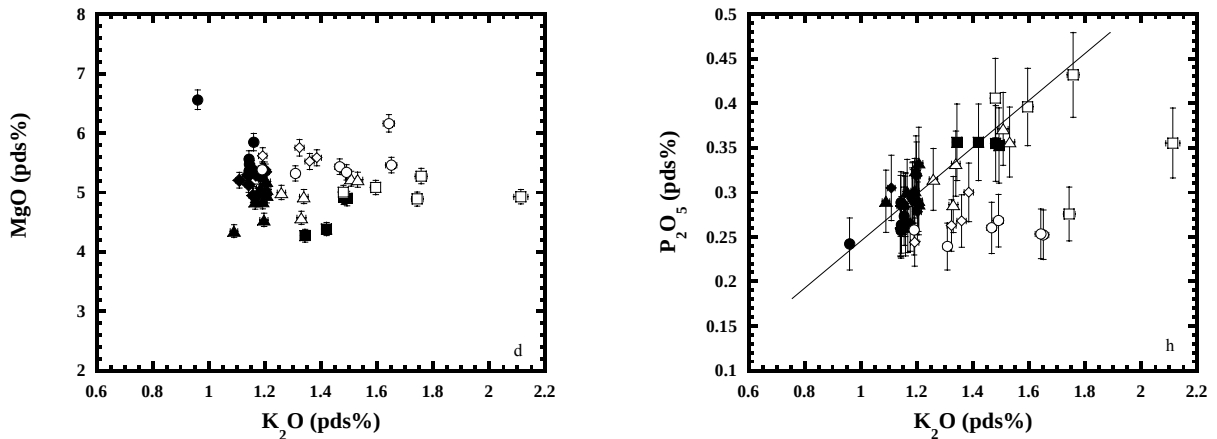


Fig.III.10 : Concentrations (en pds%) en éléments majeurs en fonction de K_2O des inclusions vitreuses des échantillons QaW1, Qa16, Qa24 et MS1997 montrant que l'évolution du magma sous le Masaya est contrôlée par cristallisation fractionnée à partir d'un magma profond de composition constante. Les données présentées sont normalisées à 100% et les erreurs sont représentées à 2σ .

Les concentrations en sodium des inclusions de l'échantillon QaW1 ont été sous-estimées pendant l'analyse à la microsonde électronique (voir texte pour plus de discussions). La dispersion des données que l'on peut observer pour les inclusions de plagioclases est probablement due aux problèmes de détermination de l'équilibre plagioclase-liquide ainsi qu'aux problèmes de diffusion (voir texte pour plus de discussion).

Composition en éléments volatils des inclusions vitreuses et du verre MS2003

Les compositions en éléments volatils du verre dégazé (MS2003) et des inclusions vitreuses contenues dans les phénocristaux des différents échantillons sont données dans les tables III.2, 3, 4 et 5 pour les basaltes QaW1, Qa16, Qa24 et MS1997 respectivement. La précision des mesures de Cl, S, F dépend de la concentration. Ainsi, pour les inclusions vitreuses, l'erreur est de respectivement 3%, 5-10% et 10-32% (avec une moyenne de 15% pour les MIs de l'échantillon MS1997 et de 18% pour celles des autres échantillons) à 2σ . Pour H_2O dans les MIs l'erreur en 2σ est de 15%. Pour le verre des larmes de Pelé (MS2003), aucune analyse d'eau n'a été réalisée, et la précision en 2σ pour Cl, S, et F est de 4%, 42% et 15% respectivement.

L'analyse des éléments volatils (Table III.5) dans le verre des larmes de Pelé et dans celui des inclusions des divers phénocristaux montre un appauvrissement du verre de l'échantillon MS2003 en S et Cl par rapport au magma piégé dans les inclusions. Les erreurs analytiques importantes sur le fluor et le degré de différenciation élevé des larmes de Pelé expliquent pourquoi le fluor dans le verre de l'échantillon MS2003 est appauvri uniquement

par rapport aux inclusions les plus évoluées (échantillon MS1997). Ces appauvrissements sont compatibles avec un processus de dégazage avant éruption et cohérents avec l'utilisation du verre des larmes de Pelé comme analogue des verres matriciels.

Nous avons analysé des inclusions monophasées (verre uniquement) et d'autres biphasées (verre + bulle de retrait) afin d'estimer si les bulles présentes pouvaient avoir piégé des volatils au détriment du verre. Les analyses présentées montrent que dans les deux cas, les verres ont des compositions identiques en Cl, S et F, et que les bulles de retrait n'ont donc pas piégé ces éléments volatils. Cette même constatation n'a pu être effectuée pour l'eau puisque tous les analyses d'eau ont été réalisés sur des inclusions ne contenant pas de bulle de retrait.

L'évolution des concentrations des éléments volatils durant la cristallisation fractionnée (des inclusions vitreuses au verre dégazé, MS2003) est reportée en fonction de K_2O dans les figures III.11. Les concentrations en éléments volatils montrent une grande variabilité au sein d'un échantillon pour une même teneur en K_2O (Fig.III.11). Cette variabilité pourrait s'expliquer par l'influence d'un mélange convectif de magma dégazé et non dégazé (phénomène décrit p. 129) sur les teneurs en volatils dissous piégés par les MIs. Cependant, malgré cette dispersion, des tendances d'évolution sont nettement visibles. En effet, la teneur en eau est similaire pour les MIs contenues dans les olivines les moins évoluées (échantillons Qa24, Qa16 ; Fig.III.11.a), alors que les MIs de QaW1 montrent une perte en eau, constatation encore plus marquée pour les MIs de MS1997. Cette perte en eau coïncide avec la composition de plus en plus évoluée des olivines contenant les MIs. Cette observation est explicable par un processus de dégazage ayant eu lieu entre la cristallisation des olivines Fo76 (échantillons Qa24, Qa16) et celles de composition Fo73 (QaW1) puis Fo71 (MS1997). En ce qui concerne le soufre (Fig.III.11.b) et le chlore (Fig.III.11.c), leurs teneurs sont relativement stables pour les MIs des échantillons Qa24, Qa16 et QaW1 alors qu'une perte en ces deux éléments est significativement visible pour les inclusions de l'échantillon MS1997. Le soufre et le chlore ont donc commencé à dégazer après l'eau, entre la cristallisation d'olivines Fo73 et Fo71. On peut noter, de façon surprenante, que trois MIs dans des olivines de l'échantillon Qa16 sont également appauvries en Cl. En revanche, malgré les importantes erreurs sur les analyses, les MIs des échantillons MS1997 ne semblent pas avoir perdu de fluor (Fig.III.11.d). Le fluor a une forte solubilité dans les liquides silicatés par rapport aux autres éléments volatils, affinité permettant d'expliquer que le fluor ne semble pas avoir dégazé avant le piégeage des inclusions. Les différents degrés de dégazage, observés essentiellement dans les inclusions de l'échantillon MS1997, nous permettent de définir un ordre d'exsolution

des volatils au Masaya : l'eau dégazerait en premier, puis le soufre, le chlore et enfin le fluor. Cet ordre de volatilisation est tout à fait compatible avec la solubilité et l'abondance comparée de ces éléments dans les magmas (p.e. Carroll et Webster, 1994).

Afin d'effectuer un bilan de dégazage de la crise éruptive actuelle, ce sont les inclusions dans l'échantillon MS1997 qui nous intéressent particulièrement puisque le liquide silicaté piégé dans ces inclusions représente le magma actuel. Or, comme nous l'avons vu, ces inclusions ont piégé un magma partiellement dégazé.

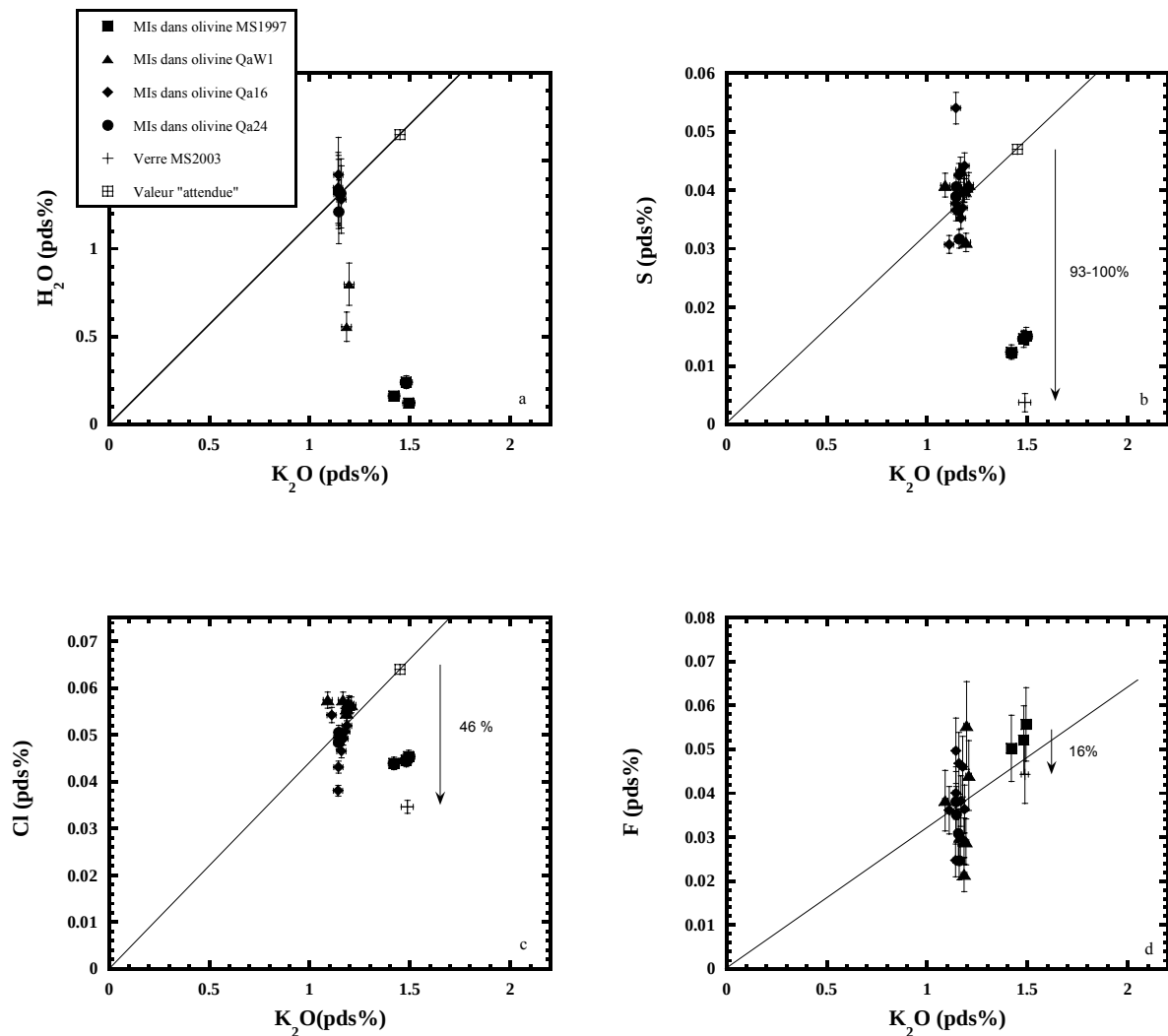


Figure III.11. : Evolution des concentrations en éléments volatils en fonction de K₂O dans le système magmatique du Masaya. Les teneurs du verre dégazé (MS2003) sont également reportées. La valeur attendue du magma différencié actuel non dégazé est estimée en extrapolant la droite qui passe par l'origine et par la valeur moyenne des inclusions qui représentent le magma non dégazé ou très peu dégazé (pour plus de détails voir texte). En tenant compte des erreurs analytiques, les teneurs en fluor dans les inclusions de MS1997 sont en bon accord avec la valeur "attendue". Ainsi, les teneurs "attendues" sont 1.65 pds% d'eau, 470 ppm de soufre, 640 ppm de chlore et 520 ppm de fluor. Les degrés de dégazage déterminés entre les teneurs "attendues" pour le magma non dégazé et celles du verre des larmes de Pelé (MS2003) sont également reportées (pour plus de détails voir texte). Les analyses représentées sont normalisées à 100% et les erreurs sont données à 2σ.

Estimation des teneurs en éléments volatil du magma différencié actuel avant dégazage

Notre étude sur les inclusions magmatiques du volcan Hekla (III.2.1 et Moune et al., 2005b) a mis en évidence une nouvelle approche afin de ne pas sous-estimer les teneurs en volatils dissous dans le magma. Cette approche est réaliste et applicable lorsque l'évolution du système magmatique étudié est gouvernée par cristallisation fractionnée d'un magma de composition homogène. Ayant démontré que les variations de compositions chimiques des inclusions magmatiques au Masaya sont expliquées par un tel processus, nous avons donc pu estimer les teneurs en éléments volatils "attendues" du magma différencié actuel avant dégazage. Cette approche est basée sur l'incompatibilité des éléments volatils et donc sur le comportement similaire de ces éléments par rapport au potassium lors de la cristallisation fractionnée. Les inclusions dans l'échantillon MS1997 sont les plus différenciées. Ainsi, la valeur attendue du magma non dégazé actuel peut être estimée en extrapolant la droite qui passe par l'origine et par la valeur moyenne des inclusions n'ayant pas subi de dégazage, à la valeur de K_2O des inclusions de MS1997 (Fig.III.11). Comme ce fut le cas pour Hekla, ces droites sont définies uniquement par les inclusions dans les olivines. Les inclusions les moins différenciées, celles des échantillons Qa16 et Qa24, ont piégé des liquides n'ayant pas subi de dégazage, ou ayant subi le moins de dégazage. Ainsi, pour l'eau, le soufre et le fluor, la droite passe par la moyenne des inclusions des échantillons Qa16 et Qa24. Comme nous l'avons vu précédemment, quelques inclusions de l'échantillon Qa16 sont appauvries en chlore, donc la droite pour estimer la teneur en chlore du magma avant dégazage passe par la moyenne des inclusions de l'échantillon Qa24 uniquement. En procédant ainsi, les teneurs attendues en éléments volatils du magma actuel avant dégazage sont estimées à 1.65 pds% en H_2O (Fig.III.11.a), 470 ppm en S (Fig.III.11.b), 640 ppm en Cl (Fig.III.11.c) et 520 ppm en F (Fig.III.11.d), alors que les teneurs du verre dégazé (MS2003) sont mesurées à 342 ppm Cl, 37 ppm S et 438 ppm F.

Comparaison du dégazage magmatique estimé par les MIs et le verre dégazé, avec la composition de la phase gazeuse mesurée

La question principale lorsqu'on étudie les éléments volatils dans des inclusions magmatiques, est de savoir si les teneurs mesurées représentent bien le magma non dégazé. Malgré l'approche utilisée, le fait que les olivines étudiées soient évoluées (Fo77 pour les plus magnésiennes ; Table III.2, 3, 4, 5) et que les teneurs "attendues" en éléments volatils soient

faibles comparées à celles d'autres volcans tholéitiques et/ou calco-alcalins nous pousse à nous demander si le magma piégé dans les inclusions les moins évoluées (échantillons Qa24 et Qa16) n'était pas déjà partiellement dégazé. En effet, les teneurs en eau, soufre et chlore pour les inclusions vitreuses contenues dans des basaltes en contexte d'arc sont en général comprises entre 0.5-8pds%, 900-2500 ppm et 500-2000 ppm respectivement (Wallace, 2005). A titre de comparaison, Roggensack et al. (1997) indiquent des teneurs de 3-6pds% d'eau, 300-1300 ppm de soufre et 700-1500 ppm de chlore dans le magma basaltique du Cerro Negro (Nicaragua). A l'Etna, les teneurs en H₂O, S, Cl, et F sont respectivement de 3.4pds%, 3200 ppm, 1600 ppm et 940 ppm (Métrich et al., 2004). Ainsi, afin de déterminer si les teneurs "attendues" préalablement définies correspondent bien au magma profond non dégazé, nous allons effectuer un bilan de dégazage. Les différences de compositions entre les teneurs attendues du magma profond précédemment estimées (indice i) et le verre dégazé (indice v) montrent que le dégazage libère une phase gazeuse avec un rapport (HCl/SO₂)_G :

$$(HCl/SO_2)_G = [(Cl_i - Cl_v)/(Si - S_v)] * \epsilon = 0.35 \quad [5]$$

où ϵ est le facteur de conversion d'un élément pur en éléments composés. Cette valeur est en bon accord avec le rapport (HCl/SO₂)_G mesuré dans la phase gazeuse, relativement constant entre 1998 et 2001 ((HCl/SO₂)_G = 0.29-0.36 ; voir Chapitre IV, Table IV.6). Une telle approche n'est pas valide pour le rapport HF/SO₂ de par les importantes erreurs sur les analyses du fluor effectuées par microsonde électronique. Cette approche n'est pas non plus valide pour le rapport H₂O/SO₂ puisque aucune donnée en eau n'a été faite sur le verre dégazé des larmes de Pelé. Cependant, par analogie avec le raisonnement qui précède, il est possible d'estimer le contenu initial en eau et en carbone du magma profond non dégazé, à partir des teneurs en soufre estimées pour le magma profond et de la composition chimique de la phase gazeuse éruptive (Table IV.6 ; Chapitre IV). En supposant que les laves émises ont totalement perdu les volatils les moins solubles dans les liquides silicatés (CO₂, H₂O, S), ce qui est généralement le cas pour les basaltes (Allard et al., 1994), nous calculons au maximum H₂O = 1.8 pds% et CO₂ = 0.15 pds%. Il est à noter que la teneur en eau peut être surestimée si son exsolution commence avant celle du SO₂ (par exemple, Bureau, 1996). Celle en CO₂ l'est très certainement compte tenu de la faible solubilité de ce composé qui dégaze à grande profondeur (Papale, 1997). Quoi qu'il en soit, le résultat pour la concentration en eau est cohérent avec la teneur attendue pour le magma non dégazé sous Masaya estimée à partir de l'étude des inclusions vitreuses à 1.65 pds%. Puisque le bilan de dégazage du S, Cl, H₂O à

partir des teneurs "attendues" précédemment estimées et de celles du verre dégazé permet d'expliquer les rapports des éléments de la phase gazeuse, on peut donc supposer que notre approche basée sur l'évolution des éléments volatils a bien permis de déterminer la composition du magma non dégazé, ou très peu dégazé. L'erreur n'ayant pas pu être déterminée pour les valeurs "attendues", ce seront uniquement ces teneurs précédemment définies, caractérisant le magma non dégazé, que nous discuterons, dans la suite de ce travail.

Relation entre la teneur en volatils dissous dans le magma non dégazé, le contexte géodynamique et la pétrogenèse des laves du Masaya

Notre étude suggère que le magma du Masaya contient environ 2% de volatils au total avant dégazage. Ce magma est donc pauvre en volatils, ce qui n'est généralement pas le cas des basaltes des zones de subduction (Sisson et Layne, 1993; Sobolev et Chaussidon, 1996 ; Wallace, 2005). Néanmoins, un tel résultat est cohérent avec l'hypothèse de Walker (1989) selon laquelle la différenciation tholéiitique des magmas du Masaya se produit à partir d'un magma pauvre en eau. Les magmas d'arc pauvres en eau suggèrent une faible participation de la plaque subduite. Or, les études précédentes ont montré la forte signature géochimique de la plaque plongeante (p.e. Morris et al., 1990 ; Condomines et Sigmarsson, 1993 ; voir III.2.2.a). Ainsi comme nous l'avons déjà proposé dans la section III.2.2.a, cette signature pourrait être le reflet de l'apport de fluide non hydraté issu de la plaque subduite dans le coin de manteau. L'hypothèse d'un fluide non hydraté a été également proposée pour expliquer les teneurs anormalement faibles en eau (0.3-0.4pds%) du magma de Galunggung (Indonesie, Sisson et Bronto, 1998). De plus, Wallace (2005) suggère que les variations observées pour les teneurs en éléments volatils dans les magmas de zone de subduction semblent liées aux différentes géométries des arcs. Ainsi ces résultats pourraient peut-être être expliqués par le pendage anormalement élevé de la zone de subduction sous le Nicaragua (Métaxian, 1994) provoquant une déshydratation précoce de la plaque subduite et par conséquent un appauvrissement en volatils du magma sous le Masaya.

Caractéristiques de la chambre magmatique sous le volcan Masaya

En supposant donc que nos résultats représentent la composition du magma non dégazé, il est possible de calculer la quantité de magma M qui dégaze, nécessaire à expliquer les flux de gaz observés au Masaya. Williams-Jones (2001), Williams-Jones et al. (2003) et

Duffell et al. (2003) ont compilé les flux de SO_2 (ϕ_{SO_2}), mesurés par COSPEC, émis par le volcan depuis le début de sa crise éruptive actuelle (1993) jusqu'à 2001 (date de nos derniers échantillons de la phase gazeuse, ces données sont détaillées dans le chapitre IV). Sur la base de ces données, la masse totale de SO_2 émis est de 2.9×10^{12} g. Puisque, comme nous l'avons vu précédemment, la teneur en soufre dans le verre des larmes de Pelé (représentant le magma après dégazage) est très faible, on peut faire l'approximation que le soufre a totalement dégazé. Ainsi la masse totale de magma M ayant dégazé de 1993 à 2001 peut est alors estimée par l'équation suivante :

$$M = \frac{\phi_{\text{SO}_2}}{[\text{SO}_2]_0} = 3.1 \times 10^{15} \text{ g} \quad [6]$$

où $[\text{SO}_2]_0 = 940$ ppm. Cette masse correspond à un volume total de magma dégazé au cours de ce cycle éruptif d'environ 1.15 km^3 (pour une masse volumique du magma basaltique d'environ 2700 kg/m^3). Le volume de magma dégazé est considérable par rapport à la faible quantité de lave émise en surface. Le magma dégazé doit donc probablement être stocké dans un réservoir magmatique de 1.15 km^3 au minimum. En outre, en admettant que la teneur en eau du magma profond est de 1.65 pds%, nous obtenons approximativement une pression d'exsolution pour l'eau de 0.03 GPa (Papale, 1997 ; Newman et Lowenstern, 2002), ce qui correspond à une profondeur légèrement supérieure à 1 km. Des mesures géophysiques (gravimétriques) (Métaxian, 1994) ont permis d'identifier la présence d'un corps dense situé à 2-3 km de profondeur, alors que les hypocentres des tremblements de terres volcano-tectoniques sont généralement définis à des profondeurs d'environ 1 km sous le niveau de la mer (Métaxian, 1994 ; Métaxian et al., 1997). Ainsi la structure du système magmatique sous le Masaya pourrait correspondre soit à un conduit relié en profondeur à un réservoir magmatique de grand volume (le dégazage se produisant dans le conduit à 1 km de profondeur), soit uniquement à un réservoir magmatique de grand volume (le dégazage se produisant au niveau de la partie superficielle de la chambre à 1 km). Néanmoins, dans les deux cas, comme le Masaya dégaze en permanence, il faut invoquer un mécanisme de convection permettant l'apport de magma non dégazé en surface, avant son recyclage en profondeur. Un modèle de dégazage, testé par des expériences en laboratoire, a été développé par Jaupart et Vergnolle (1989) et Vergnolle et Jaupart (1990). Ce modèle indique que dans le cas d'une chambre magmatique reliée à un conduit étroit, seule l'exsolution du CO_2 a lieu

en profondeur puisque de petites bulles de CO_2 existent à l'intérieur de la chambre. Ces bulles vont conduire à former un niveau d'accumulation de bulles au niveau du toit de la chambre (appelé « foam layer ») ainsi qu'un flux de gaz dans le conduit. L'exsolution de H_2O , SO_2 , HCl , voire HF etc. à plus faible profondeur résulte de l'ascension du magma par l'action de ce flux de gaz et est à l'origine de la convection dans le conduit. En effet, des expériences en laboratoire ont démontré que la différence de densité entre le magma dégazé et le magma non dégazé pourrait être à l'origine de cette convection (Kazahaya et al., 1994; Stevenson et Blake, 1998). Une convection continue et vigoureuse du magma impliquant tout le système magmatique permet de maintenir un dégazage continu à conduit ouvert à faible profondeur et de contrôler l'état stationnaire des émissions gazeuses et des produits solides émis (p.e. Giggenbach, 1996). Pour le volcan Masaya, ce modèle de convection a été déjà proposé par de nombreux auteurs (p.e. Walker et al., 1993 ; Rymer et al., 1998 ; Delmelle et al., 1999 ; Horrocks et al., 1999 ; Horrocks, 2001 ; Williams-Jones et al., 2003) et permet d'expliquer l'homogénéité compositionnelle des produits émis en surface (gaz et laves) mais aussi la variabilité des teneurs en volatils dissous des MIs pour une même teneur en K_2O .

Estimation de la masse de volatils émise au Masaya durant la crise éruptive actuelle

Les différences des concentrations en éléments volatils entre les valeurs "attendues" pour le magma non dégazé et le verre des larmes de Pelé indique un degré de dégazage d'environ 93 à 100% pour le soufre, 46% pour le chlore et 16% pour le fluor (Table III.6 ; Fig.III.11). Ces degrés de dégazage sont cohérents avec ceux estimés pour les éruptions du Laki (Thordarson et al., 1996), de Roza (Columbia River basalts ; Thordarson and Self, 1996) et d'Hekla (95% S, 44% Cl et 31% F ; Moune et al., 2005b). Seul le fluor présente un degré de dégazage faible par rapport aux autres éruptions étudiées. Cette différence peut être due aux erreurs analytiques mais elle peut également être expliquée par un faible dégazage du fluor au Masaya. Le degré de dégazage de l'eau ne peut pas être estimé par manque de données en eau dans les larmes de Pelé.

La masse de volatils émis au Masaya au cours de la crise éruptive, de 1993 à 2001, peut être estimée par la méthode dite "pétrologique" pour chaque espèce volatile (Table III.6). En prenant en compte un volume total de magma dégazé préalablement défini à environ 1.15 km^3 (pour une masse volumique du magma basaltique supposée de 2700 kg/m^3), la masse de volatils émise est de 2.7 à 2.9 Mt pour SO_2 , 0.9 Mt pour HCl et 0.3 Mt pour HF .

	SO ₂	HCl	HF
Masse de volatils dans le magma avant dégazage (mr)	2.9	2.05	1.70
Masse de volatils émis au cours du cycle éruptif actuel (mb)	2.7 - 2.9	0.95	0.27
Degré (%) de dégazage	93 - 100	46	16

Table III.6 : Estimation de la masse de volatils dissous dans le magma profond non dégazé et celle émise durant le cycle éruptif actuel (1993-2001) (en mégatonnes) et des degrés de dégazage (en %).

$mr = V_r \rho \epsilon v_{x,i}$ où V_r est le volume total de magma dégazé, ρ est la densité du liquide basaltique : 2700 kg.m^{-3} , ϵ est le facteur pour convertir un élément pur en un élément composé, et $v_{x,i}$ est la teneur d'un élément x définie, à partir de l'étude des inclusions, comme représentant le magma non dégazé (470 ppm pour S, 640 ppm pour Cl, 520 ppm pour F).

$mb = V_r \rho \epsilon (v_{x,i} - v_{x,gc})$ où $v_{x,gc}$ est la composition d'un élément x dans le verre dégazé des larmes de Pelé. Notez que la teneur en S dans l'échantillon MS2003 est de 34 ppm, mais puisqu'elle est très faible, on peut faire l'approximation que le soufre est totalement dégazé tel que, pour S, $v_{x,gc} = 0$.

Ces flux de matière ont également été estimés dans le chapitre IV (IV.3.6.b) à partir des flux de SO₂, mesurés par COSPEC, et des concentrations en SO₂, HCl et HF de la phase gazeuse. La masse de magma dégazé, au cours de ce cycle éruptif, utilisée dans les calculs de cette présente étude (voir Table III.6), ayant été déterminée à partir du flux de SO₂, il est possible de comparer uniquement les flux de HCl et HF estimés par ces deux différentes approches. On peut noter la similitude des résultats pour le flux de HCl et dans une moindre mesure pour le flux de HF, puisque la méthode "pétrologique" estime les flux de HCl et HF à 0.9 Mt et 0.3 Mt respectivement alors que l'approche par la composition de la phase gazeuse les estime à 0.9 Mt et 0.2 Mt respectivement (Table IV.7, Chapitre IV). Ces similitudes démontrent la validité d'utilisation de la méthode "pétrologique" pour estimer les émissions volatiles. La différence de moins d'un ordre de grandeur observée pour les flux de HF est certainement due aux erreurs analytiques sur le fluor, mais quoi qu'il en soit ces deux approches nous indiquent que très peu de fluor est dégazé au Masaya.

III.2.2.c Conclusion

L'analyse des éléments majeurs et des éléments volatils dans des inclusions vitreuses de divers échantillons a permis de suivre l'évolution du système volcanique du Masaya en fonction du temps et de la différenciation magmatique. Cette approche a conduit à l'estimation, pour la première fois, des teneurs en éléments volatils du magma profond non

dégazé (640 ppm de Cl, 470 ppm de S, 520 ppm de F, 1.65 pds% de H₂O et 1500 ppm maximum de CO₂) de ce volcan. De plus, cette étude montre que la différenciation des magmas tholéitiques du Masaya se produit à basse pression à partir d'un magma relativement "sec" (2 pds% de volatils au maximum) de composition homogène et constante dans le temps. Les flux de gaz observés au Masaya de 1993 - date du début du dernier cycle éruptif- à 2001 (2.9 Mt pour SO₂, 0.9 Mt pour HCl et environ 0.3 Mt pour HF) sont expliqués par le dégazage superficiel (à environ 1 km de profondeur) d'environ 1.15 km³ de magma essentiellement recyclé en profondeur. Il existe donc vraisemblablement sous le Masaya une chambre magmatique de grand volume où serait stocké tout ce magma non émis à la surface. Toutes les informations acquises par cette étude sont résumées dans la figure III.9.

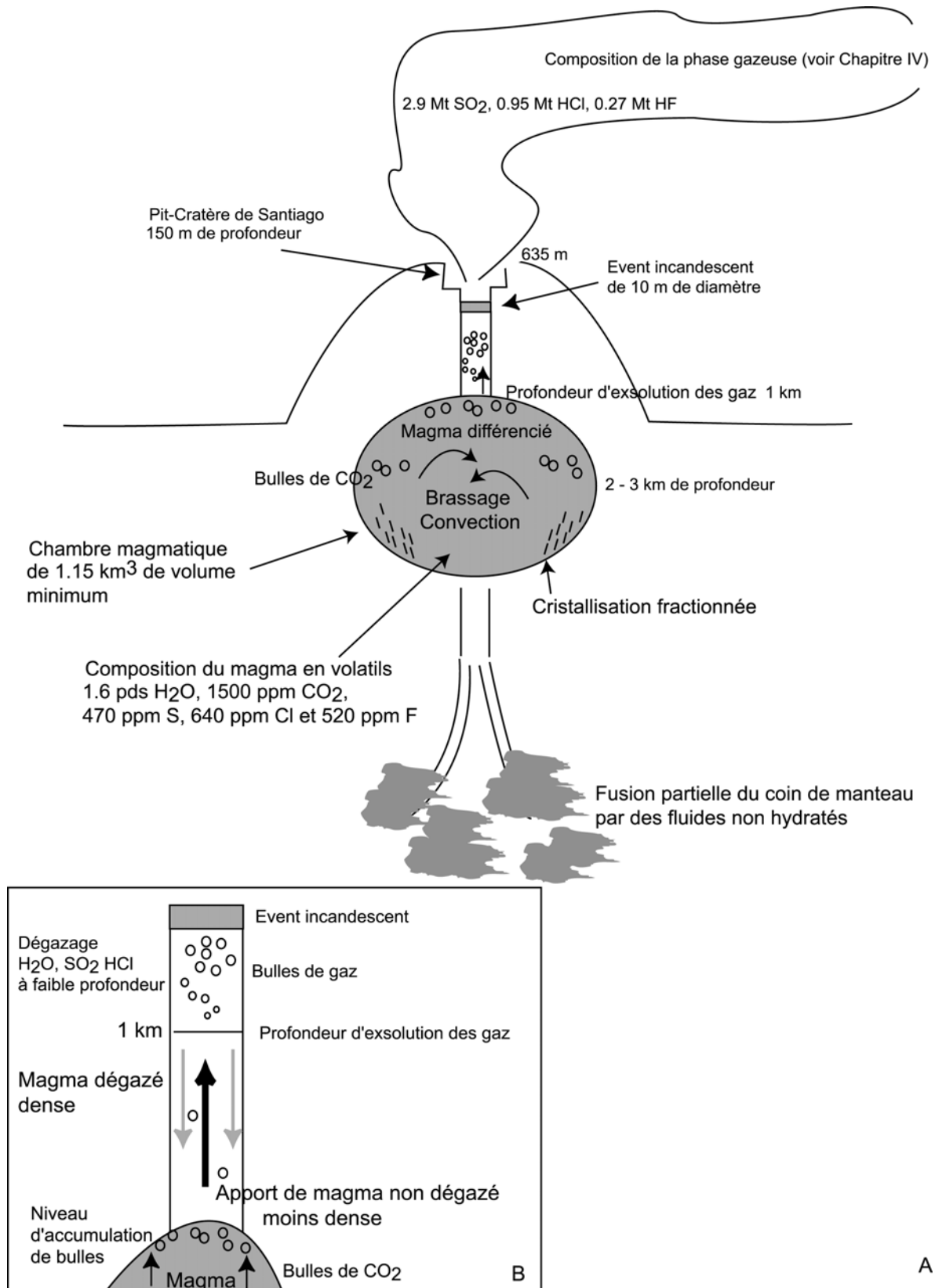


Figure III.9 : Diagramme schématisant les principales conclusions de l'étude des inclusions magmatiques du volcan Masaya. Sont présentées les deux hypothèses concernant la structure du système magmatique sous le Masaya : A : Un réservoir magmatique de grand volume, le dégazage se produisant au niveau du toit de la chambre ; B : un conduit relié en profondeur à un réservoir magmatique de grand volume, le dégazage se produisant dans le conduit.

CHAPITRE IV

Rôle des volatils dans la mobilité et le transport des éléments traces

IV.1. Introduction

IV.1.1. Les émissions volcaniques

Les panaches volcaniques sont des mélanges physiques complexes de solutions gazeuses (eau, gaz) et de particules (cendres, aérosols) qui se refroidissent et se diluent dans l'atmosphère. La phase gazeuse est constituée majoritairement par H_2O , puis par ordre d'importance, CO_2 , les composés gazeux du soufre (SO_2 , H_2S) et les gaz acides (principalement HCl et HF). Les gaz volcaniques contiennent également d'autres constituants mineurs comme par exemple l'azote (N_2), les gaz rares, CO , CH_4 , H_2 . Certains composés gazeux se condensent, par refroidissement du panache, dans l'atmosphère, en noyaux de diamètre inférieure à $0.1\ \mu\text{m}$ qui s'agglomèrent rapidement en gouttelettes de dimensions submicroniques jusqu'à plus de $10\ \mu\text{m}$. Ces gouttelettes, provenant de la conversion gaz-particules (Whitby, 1978), sont des particules solides ou liquides en suspension dans le gaz, appelées aérosols volcaniques. Ces derniers sont générés par la volatilisation d'éléments traces complexés principalement sous forme d'halogénures, sulfures, sulfates et/ou espèces métalliques. Depuis les travaux précurseurs de Zoller et al. (1974) concernant la contribution des émanations gazeuses du volcan Erebus à la chimie de l'atmosphère du pôle sud, il est en effet reconnu que la quasi totalité des éléments chimiques sont présents à l'état de traces dans les émissions volcaniques sous forme d'aérosols. Depuis, de nombreuses analyses de sublimés et de condensats provenant de différents volcans actifs, ainsi que des modélisations thermodynamiques des gaz volcaniques, ont été réalisées (Gemmell, 1987 ; Le Guern, 1988 ; Symonds et al., 1994). Ces études ont montré que les éléments traces dans les émanations gazeuses des volcans sont rarement émis sous forme élémentaire mais sont complexés de façon prépondérante dans des composés, principalement soufrés et halogénés, si la température des magmas est suffisamment élevée pour permettre la volatilisation de ces composés (Le Guern, 1988 ; Symonds et al., 1994 ; Delmelle et Stix, 2000). Ces résultats sont confirmés par l'analyse des aérosols présents dans les panaches éruptifs condensés dans l'atmosphère, comme par exemple celui de l'Etna (Andres et al., 1993 ; Toutain et al., 1995 ; Gauthier et LeCloarec, 1998 ; Aiuppa et al., 2003).

De nombreux processus peuvent favoriser l'interaction entre les différents composés de la phase gazeuse, par exemple : interaction paroi rocheuse du conduit-gaz (Symonds et al., 1992), interaction gaz/aérosol-cendres (p.e. Oskarsson, 1980 ; Delmelle et al., 2005 ; cette étude), interaction gouttelettes acides sulfurique-aérosol (p.e. Toutain et al., 1995 ; Mather et

al., 2003a), interaction panache volcanique-atmosphère (p.e. refroidissement, dilution et oxydation des gaz volcaniques (Symonds et al., 1992), piégeage des cendres et volatils par l'eau magmatique et/ou par l'eau météorique ; Textor et al., 2003 ; cette étude). Ces différents phénomènes peuvent modifier la composition chimique du panache volcanique. En effet, les aérosols et gaz volcaniques s'adsorbent facilement et rapidement sur les particules silicatées (p.e. Spadaro et al., 2002) et engendrent ainsi un processus de dissolution de ces dernières, enrichissant le panache en éléments non volatils (p.e. Witham et al., 2005). De plus, l'eau (ou la neige) pouvant piéger les gaz (HCl, HF principalement et SO₂ à un moindre niveau) et les aérosols, certaines mesures (comme celles acquises par satellites par exemple) peuvent être sous-estimées (Rose et al., 1995). Par conséquent, ces différents processus sont à prendre en compte pour évaluer au mieux l'activité volcanique à travers l'étude géochimique des émissions volatiles des volcans actifs.

IV.1.2. Intérêts d'une étude géochimique sur les émissions volcaniques

Initialement dissous dans le magma, les gaz volcaniques se transforment par refroidissement et par réactions avec les milieux traversés. De par leur mobilité importante, ils nous apportent des informations essentielles sur les conditions physico-chimiques du système magmatique en profondeur et sur les processus magmatiques superficiels au cours du temps. Tout changement de l'activité éruptive d'un volcan peut donc être appréhendé, de façon quasi-unique, par la phase gazeuse (p.e. Symonds et al., 1994 ; Allard et al., 2005). Par conséquent c'est, entre autres, par l'étude des gaz volcaniques que l'on peut espérer identifier des signaux géochimiques précurseurs d'éruptions et améliorer ainsi la surveillance volcanologique.

L'étude des aérosols volcaniques fournit de nombreuses informations sur le transport des éléments traces dans un panache éruptif ainsi que sur la pollution atmosphérique engendrée par de telles émissions. Bien que la chimie de l'atmosphère et le bilan de radiation de la Terre puissent être modifiés en majorité par les gaz à effets de serre (p.e. CO₂, CH₄), les aérosols volcaniques peuvent aussi avoir d'importantes conséquences sur le climat, l'écosystème et la santé des hommes. En effet, les aérosols, principalement les espèces soufrés (Rampino et Self, 1992 ; Thordarson et al., 2001) et les poussières, provoquent non seulement une pollution de l'air (pluies acides) mais absorbent et réfléchissent vers l'espace le rayonnement solaire, et s'opposent donc partiellement au réchauffement induit par l'effet de serre. Ainsi la température de la troposphère a tendance à baisser. En effet, de façon générale,

de nombreuses éruptions ont été suivies par un refroidissement de la surface de la Terre de 0.1°C à 0.5°C, qui a duré plusieurs années (parfois jusqu'à 2 à 3 ans après l'éruption ; Rampino et Self, 1984 ; Self et al., 1996). De plus, les aérosols volcaniques, étant majoritairement des halogénures, sont également une des causes principales de la destruction de la couche d'ozone (Robock, 2003), puisque la diminution de cette dernière est principalement due aux rejets gazeux de chlorofluorocarbones (CFC).

En cas d'éruptions paroxysmiques, la phase gazeuse (aérosols, gaz, cendres) participe donc à la pollution atmosphérique et peut avoir un impact significatif sur le climat. En revanche, en dehors d'une telle activité, l'impact des gaz volcaniques sur la composition atmosphérique est négligeable devant la pollution anthropogénique (Nriagu, 1989). Néanmoins pour certains éléments traces, cet impact peut être significatif au niveau local ou régional en ce qui concerne la pollution –p.e. les métaux de transition (Cu, Zn, Cd) et les métaux lourds (Hg, Tl, Pb, Bi)- ou la fertilisation (p.e. alcalins, alcalino-terreux). Il est donc nécessaire de quantifier la volatilité des éléments traces, de déterminer sous quelle(s) forme(s) ils sont dégazés, et de mesurer les flux d'aérosols volcaniques injectés dans l'atmosphère par le dégazage magmatique afin de mieux contraindre les cycles globaux de ces éléments.

IV.1.3. Différentes méthodes de prélèvements

Afin de comprendre les processus physico-chimiques liés au phénomène de dégazage, de nombreuses investigations sur les méthodes de prélèvement de la phase gazeuse ont été mises en oeuvre afin d'améliorer la qualité des échantillons et donc leur représentativité. De nos jours de nombreuses techniques d'échantillonnage de la phase gazeuse existent (p.e. Symonds et al., 1994 ; McMurtry, 2000) dont certaines, dédiées à l'étude de la composition chimique des gaz et des aérosols volcaniques, sont énumérées dans la table ci-dessous (Table IV-1). De par le mode de formation des aérosols, les techniques d'échantillonnage des aérosols diffèrent de celles utilisées pour les gaz.

	Méthode d'échantillonnage	Lieux d'échantillonnage	Remarques	Références
Gaz	- Prélèvement en ampoule par transfert des gaz dans un tube en acier inoxydable (Ti ou Si) à double parois. L'ampoule est sous vide et est remplie partiellement d'une solution caustique (p.e NaOH).	- Ceci est un échantillonnage direct des gaz magmatiques. Il s'effectue au niveau des fumerolles.	- La vapeur d'eau se condense dans la bouteille sous forme liquide. Les gaz acides (CO₂, HCl, HF, les espèces du soufre) réagissent avec la solution de soude. Les gaz réactifs et non condensables (H₂, N₂, CO, CH₄) occupent l'espace libre. Cette méthode permet de caractériser la composition complète de la phase gazeuse, mais le prélèvement est long et parfois dangereux.	- Giggenbach (1975)
	- Prélèvement des gaz par condensation. Transfert des gaz par un tube relié à une fumerolle et condensation dans une fiole par un liquide cryogène (chloroforme, eau, neige..).	- Le prélèvement s'effectue au niveau des fumerolles.	- Les gaz non condensables sont perdus, mais les anions (SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻ et F⁻) ainsi que les éléments traces peuvent être analysés. De telles données couplées à celles des gaz magmatiques ont permis de mieux comprendre l'origine de l'enrichissement des éléments traces dans les panaches volcaniques.	- Gemmell (1987) ; Symonds et al. (1990)
	- Système à effet Venturi (VES) basé sur l'interaction continue entre la phase gazeuse injectée dans le système et un nuage de micro gouttelettes de NH₄OH produit par un effet Venturi.	- Cette technique permet d'échantillonner directement au niveau des fumerolles mais également à distance dans le panache.	- Les espèces acides (gaz) ainsi que les éléments traces (aérosols) peuvent être dosés en même temps.	- Toutain et al. (2003)
	- Filtres Imprégnés / Pièges alcalins.	- L'échantillonnage à distance s'effectue par filtration du panache volcanique dilué, en se plaçant dans la direction du vent (filtres imprégnés) ou par interaction passive du gaz avec la solution caustique (pièges alcalins).	- Seuls les gaz acides (SO₂, HCl et HF) sont prélevés par ces méthodes. SO₂ est généralement retenu sur des filtres imprégnés avec une solution d'acétate de zinc et de glycérol, tandis les filtres pour HCl et HF sont imprégnés par une solution de soude. Ces gaz peuvent être également retenus sur des filtres imprégnés par une solution LiOH. Les pièges alcalins sont constitués d'un réservoir ouvert contenant une solution caustique (généralement NaOH) exposée au panache volcanique. Les pièges sont généralement disposés sur la lèvre du cratère sous le vent dominant pour favoriser les interactions entre le gaz et la soude.	- Faivre-Perret (1983) ; Kyle et al., (1990)

	Méthode d'échantillonnage	Lieux d'échantillonnage	Remarques	Références
Gaz	- Techniques de télédétection basées sur la spectrométrie infrarouge ou ultraviolette (p.e. COSPEC-correlation spectrometer-, DOAS- Differential Optical Absorption Spectroscopy-, LI-COR – infrared analyzer-, FTIR-Fourier transform infrared spectrometer-). - Techniques de télédétection par satellite basées sur l'adsorption d'énergies (p.e. TOMS - total ozone mapping spectrometer-, MODIS – Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer-, ASTER - Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer).	- Ce sont des mesures à distance. Le panache volcanique peut être ainsi appréhendé à bord d'un avion, à bord d'un véhicule, ou au niveau d'une station posée au sol près du panache éruptif ou de l'événement actif - Ces systèmes ont la capacité de surveiller les volcans à partir de l'espace.	- Les techniques COSPEC, DOAS et LI-COR mesurent la concentration et le flux de SO₂ et CO₂ respectivement. FTIR est capable de mesurer des teneurs de plusieurs gaz en même temps (HF, HCl, SO₂, CO₂, H₂O). Ces méthodes sont les seules permettant de mesurer les flux d'espèces gazeuses, mais elles sont très coûteuses. Elles peuvent être utilisées, sans danger, même lors d'importantes éruptions. - Ces techniques déterminent uniquement la distribution et le taux de SO₂ émis lors d'éruptions. L'utilisation de ces techniques est extrêmement coûteuse mais elles permettent de surveiller les volcans, quelle que soit leur activité et sur presque toute la surface du globe.	- Stoiber et al. (1983) ; Galle et al. (2002) ; Gerlach et al. (1997) ; Oppenheimer et al. (1998) ; Allard et al., (2005) - Rose et al. (2000)
Aérosol	- Système à effet Venturi (VES). - Filtres (en Teflon, en cellulose, en polycarbonate par exemple). - Impacteur à cascade / Filtres en série. Ces systèmes correspondent à une suite de filtres ayant des pores de diamètres de plus en plus fins.	- Voir tableau concernant l'échantillonnage des gaz. - L'échantillonnage s'effectue à distance par filtration du panache volcanique dilué, en se plaçant dans la direction du vent. - Comme pour les filtres uniques.	- Cette méthode permet d'échantillonner certains éléments traces étant gazeux à température ambiante (Sb, As, In, Se). Voir tableau concernant l'échantillonnage des gaz. - Ces filtres prélèvent les aérosols et permettent donc de doser tous les éléments traces présents dans le panache. Dans ce cas, le prélèvement s'effectue avec un filtre unique. - Comme pour les filtres uniques, mais ces dispositifs permettent de séparer les particules suivant leur taille afin d'étudier par exemple l'effet de la taille des aérosols sur leur composition chimique.	- Toutain et al. (2003) - Polian et Lambert (1979) ; Pennisi et al. (1988) ; Gauthier et Le Cloarec (1998) - Vié le Sage (1983) ; Allen et al. (2000)

Table IV.1 : Différentes méthodes de prélèvements de la phase gazeuse. Pour les gaz, les diverses méthodes ont été présentées en fonction de la distance à l'événement.

Bien entendu, la meilleure méthode serait d'échantillonner les gaz magmatiques (gaz et aérosols au niveau des fumerolles), mais la plupart du temps cette source originelle n'est pas accessible à cause d'une activité trop forte, ou d'une topographie instable. Pour des raisons de sécurité évidentes, étudier le panache volcanique dilué est souvent la seule façon d'acquérir des informations sur la composition chimique de la phase gazeuse éruptive (H_2O , CO_2 , SO_2 , HCl , HF , et éléments traces), le panache volcanique étant généralement toujours accessible du sol (lèvre de cratère) ou, lorsque ce n'est pas le cas, par des techniques aéroportées (avion ou hélicoptère).

La composition des échantillons provenant du panache éruptif dépend bien évidemment de sa chimie au moment du prélèvement, mais également des conditions dans lesquelles s'opère le prélèvement lui-même. En effet, la dilution du panache dans l'air ambiant, qui varie selon la distance du point de prélèvement à la source, influe sur les concentrations des espèces gazeuses et des éléments traces mesurées. Ainsi la comparaison de différents échantillons, prélevés dans le panache volcanique avec une méthode identique ou non, au sein d'une même campagne ou non, nécessite de s'affranchir de ce problème de dilution en raisonnant en terme de rapports de concentrations.

Afin de comparer la cohérence des rapports de concentrations mesurés à partir de différentes méthodes de prélèvement, Aiuppa et al. (2004) ont étudié la fumerolle F0 (Cratère de la Fossa, Vulcano, Italie) prélevée in situ par ampoule ainsi que le panache volcanique dilué issue de cette dernière (analysé par FTIR et prélevé par filtration). Cette étude montre une cohérence générale entre les différents rapports d'éléments volatils mesurés par FTIR et par filtration, démontrant la validité de ces deux approches. De plus, cette étude démontre un bon accord entre les rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ et HCl/HF mesurés par ampoule et ceux mesurés par filtres et FTIR, soulignant ainsi la validité des études menées sur les panaches dilués pour les espèces gazeuses, étude ne présentant aucun danger lors de l'acquisition des données. Pour les rapports SO_2/HCl et SO_2/HF , il faut cependant faire attention à la spéciation du soufre. En effet, par FTIR seul SO_2 est mesuré, les filtres mesurent SO_2 et les aérosols, qui sont sous forme H_2SO_4 , alors que les ampoules mesurent toutes les espèces soufrées (SO_2 , H_2S , H_2SO_4 et la proportion de S qui sublime au niveau de la fumerolle elle-même). Ainsi, en estimant la proportion de sublimés, d'aérosols et de H_2S , les auteurs ont trouvé des rapports SO_2/HCl et SO_2/HF proches d'une méthode à l'autre. Pour les éléments traces, des prélèvements d'aérosols volcaniques, effectués par filtration du panache à distance et aux bords des cratères du volcan Stromboli (Italie ; Gauthier et al., 2000) ne montrent aucune différence significative sur la composition chimique des aérosols déposés sur les différents filtres.

Ces approches valident la possibilité de travailler à distance, que ce soit pour les systèmes hydrothermaux de haute température (fumerolles) ou, de façon encore plus probante, pour les processus de dégazage à conduit ouvert puisque le refroidissement brutal du panache lors de son entrée dans l'atmosphère ne permet pas aux espèces gazeuses de réagir.

IV.2. Etude des gaz magmatiques émis lors d'une phase sub-Plinienne fortement explosive (Hekla, Islande)

Cette étude est basée sur une technique de prélèvement de la phase gazeuse tout à fait originale. En effet, pendant sa dernière éruption en février 2000, le volcan Hekla a émis un panache sub-Plinien qui a été condensé et ramené au sol par de fortes averses neigeuses, offrant ainsi une opportunité unique d'étudier la chimie d'une phase gazeuse relâchée lors de fortes éruptions explosives. Des échantillons de neiges, récoltés peu de temps après le début de l'éruption, ont été analysés en éléments traces et en éléments volatils (SO_4^{2-} , Cl^- et F^-). Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'une publication (sous presse) dans le journal *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Moune et al., 2005a). Dans la partie suivante, nous avons souligné l'originalité et la complexité d'étudier des échantillons de neige, comme représentants de la phase gazeuse, et nous avons résumé les principaux résultats concernant l'enrichissement des échantillons de neige en éléments traces.

IV.2.1. Représentativité des échantillons

Les échantillons de neige récoltés près du volcan Hekla sont enrichis, par rapport à la composition moyenne des précipitations de neiges du sud ouest de l'Islande, en éléments connus comme étant volatils (p.e. les métaux de transitions, les métaux lourds et les métalloïdes) mais aussi de façon plus surprenante, en éléments réfractaires (REE, Th, Ba et Y ; Table 2 de Moune et al., 2005a). Cela suggère que la neige a été enrichie en tombant à travers le panache volcanique d'Hekla. Dans le cas d'un panache éruptif sub-Plinien à Plinien la diminution de température à l'intérieur de ce dernier s'effectue plus lentement comparé à un panache de dégazage passif, permettant ainsi aux aérosols volcaniques et aux gaz d'évoluer chimiquement et physiquement (p.e., processus d'aggrégation/collision des aérosols, condensation des gaz acides et de l'eau magmatique, adsorption des volatils sur la surface des cendres ; voir par exemple Witham et al., 2005 et références liées). Dans un tel régime, les gaz et aérosols volcaniques, surtout les espèces halogénées qui ont une solubilité plus forte

que celle des espèces soufrées, peuvent être piégés efficacement par des gouttes d'eau magmatique (Textor et al., 2003). Même dans le cas de l'éruption du volcan Hekla en 2000 durant laquelle, en parallèle des averses neigeuses, l'eau magmatique s'est solidifiée en glace dans le panache volcanique (Rose et al., 2003), le processus de piégeage des espèces halogénées semble toujours être efficace (Textor et al., 2003). Il semble donc très probable que les aérosols ainsi que les espèces gazeuses les plus réactives ont été piégés dans les cristaux de glace dans le panache éruptif, ces derniers ayant été piégés et ramenés au sol par les averses neigeuses traversant le panache. En revanche, Textor et al. (2003) indiquent que seule une très faible proportion des espèces soufrées est efficacement piégée dans de telles conditions, ce qui peut expliquer les faibles concentrations en S de nos échantillons de neige. Ainsi la composition chimique des échantillons de neige est incontestablement liée aux diverses interactions entre les différents composants de la phase gazeuse ainsi qu'aux processus majeurs ayant pris place dans le panache éruptif du volcan Hekla. Ces différents processus et interactions sont résumés dans la figure IV.1.

IV.2.2. Enrichissement des éléments traces dans le panache volcanique d'Hekla

La volatilité des éléments traces du volcan Hekla a été quantifiée par la détermination de facteurs d'enrichissements (EF) :

$$EF = \frac{\left(\frac{X_G}{Y_G} \right)}{\left(\frac{X_L}{Y_L} \right)} \quad [1]$$

où X est l'élément étudié, Y l'élément de référence choisi pour la normalisation, et les indices G et L se réfèrent aux gaz et lave respectivement.

Des éléments comme l'aluminium, le scandium ou le magnésium sont souvent utilisés pour estimer les EFs (p.e. Toutain et al., 2003). Ces éléments présentent le désavantage notable d'être des constituants majeurs dans les magmas. Par conséquent, leur utilisation met en exergue la contribution des cendres par rapport à la phase gazeuse au lieu de rendre compte de la volatilité des éléments traces elle-même. En accord avec la suggestion de Crowe et al. (1987), il est donc préférable d'utiliser des éléments volatils faiblement concentrés dans les magmas dans le but de minimiser cet effet, et le brome est souvent choisi comme élément de référence. Il faut néanmoins noter que le Br étant un volatil mineur, il est très enrichi, au

même titre que les autres halogènes, dans les gaz magmatiques. De par la définition des facteurs d'enrichissement (équation [1]), l'usage du Br comme élément de référence donne des EFs très petits qui sont souvent multipliés par 10^5 pour se rapprocher de 1 dans le cas des éléments traces modérément volatils (Crowe et al., 1987). Cependant, n'importe quel élément remplissant ces deux conditions (assez volatil pour être significativement enrichi dans la phase gazeuse et en faibles concentrations dans les magmas) est un élément de référence convenable pour caractériser les EFs, gardant en mémoire que les EFs ne représentent pas la volatilité absolue. En l'absence de données sur le Br, nous avons utilisé le Be comme élément de référence dû à sa faible concentration dans les laves d'Hekla (Table 2 de l'article Moune et al., 2005a) et parce que son abondance dans la phase gazeuse est généralement liée à un processus de dégazage (Moune et al., 2005a). De plus, l'avantage d'utiliser un élément modérément volatil, comme le Be, est qu'il n'est pas nécessaire, d'ajuster les EFs calculés en les multipliant par un facteur correctif comme dans le cas du Br (10^5).

Cette quantification a permis de déterminer quatre classes de volatilité : les éléments très volatils (Pb, Cu, Bi, Tl, Te, et Cd), modérément volatils (Hf, Zr, Sb, Be, Zn, et U), peu volatils (HREE, Y, Sr, Ba, Co et Rb) et les éléments réfractaires (Th et LREE ; Table 3, Fig.3 Moune et al., 2005a).

Les éléments les plus volatils dans le panache d'Hekla sont également les plus volatils dans les gaz des volcans basaltiques, mais leur volatilité est plus faible dans le cas présent (Fig.3 de Moune et al., 2005a). Ceci semble lié à la plus faible température magmatique et à la plus forte viscosité du magma d'Hekla par rapport aux magmas basaltiques. Afin d'étudier le transport des éléments traces dans le panache éruptif du volcan Hekla, nous avons tenté de déterminer des relations entre ces éléments et les différents anions étudiés (SO_4^{2-} , Cl^- et F^-) susceptibles de transporter les éléments traces au cours des processus de dégazage. Compte tenu du taux de dilution variable des échantillons de neige (différents rapports gaz/atmosphère, différents rapports neige/panache), on devrait s'attendre à obtenir des corrélations linéaires entre les cations étudiés et les anions si l'enrichissement de ces éléments dans le panache d'Hekla est bien lié à un processus de dégazage magmatique. Les éléments les plus volatils présentent tous des corrélations linéaires avec les anions étudiés (Fig.4a, b, c de Moune et al., 2005a). En outre, les températures d'ébullition de ces complexes, principalement des chlorures mais aussi des fluorures (Te) et des sulfates (Cu), sont significativement inférieures à la température magmatique d'Hekla, à l'exception du Rb, Co et Sr (Table 4 de l'article Moune et al., 2005a). Cette étude montre donc que l'abondance des

éléments traces connus comme étant volatils est bien gouvernée à Hekla par un processus de dégazage magmatique primaire des composés soufrés et/ou halogénés qui sont gazeux à la température du magma.

En dépit de très bonnes corrélations ($R \geq 0.9$) entre les cations et anions Rb-F^- , Co-Cl^- et Sr-Cl^- , la température d'ébullition de ces composés est en revanche supérieure à la température magmatique, ce qui pourrait remettre en cause la présence de ces composés dans la phase gazeuse.

Pour le Co, la température d'ébullition du complexe CoCl_2 (1049°C) n'est pas significativement inférieure mais égale à celle du magma d'Hekla (1050°C), il semble donc fort probable que son enrichissement soit tout de même lié à un processus de dégazage primaire.

Malgré de très fortes températures d'ébullition (Lide, 1997), Le Guern (1988) a proposé que les alcalins Na et K pouvaient être présents sous formes de fluorures dans les gaz du volcan Etna. En prenant en compte le comportement similaire des éléments alcalins lors des processus de dégazage (Hinkley et al., 1994), on peut donc émettre l'hypothèse que Rb est majoritairement dégazé sous forme RbF à Hekla. Alternativement, une partie de l'enrichissement du Rb peut être aussi expliquée par un dégazage sous forme métal, l'espèce métallique ayant une faible température d'ébullition. Il est important de noter que la présence d'une espèce sous forme métal nécessite des conditions réductrices dans le magma. Des modélisations thermodynamiques sur les processus de dégazage à l'Etna (Le Guern, 1988) suggèrent que les alcalins peuvent être également volatils sous forme métallique lorsque la fugacité d'oxygène est proche du tampon NiNiO (Métrich et Chlocchiatti, 1996). Puisque la fugacité d'oxygène à Hekla est proche du tampon FMQ (Baldrige et al., 1973), ce qui est plus réducteur qu'à l'Etna, l'hypothèse d'un dégazage du Rb sous forme métal est donc envisageable.

En ce qui concerne le Sr, le composé le plus volatil et donc ayant la plus faible d'ébullition est le SrCl_2 (1250°C). Bien que supérieure à la température magmatique (1050°C), la différence est faible laissant supposer que, même sans être totalement gazeux, SrCl_2 a une pression de vapeur adéquate pour être partiellement extrait du magma dans la phase gazeuse. En effet, si la pression de vapeur d'un corps liquide est inférieure à la pression de vapeur saturante (système à l'équilibre)-lorsque la pression diminue lors de la remontée du magma par exemple-, une portion du liquide peut être vaporisée et passer sous forme gazeuse. Les températures d'ébullition de ces composés peuvent donc expliquer pourquoi en dépit de très bonnes corrélations anion-cation, ces trois éléments se classent dans les éléments peu

volatils. Enfin, alternativement au processus de dégazage magmatique, une partie de l'enrichissement en Co, Rb, Sr dans le panache de Hekla pourrait être relié à un autre processus, en l'occurrence l'interaction cendres-gaz, processus qui sera discuté plus loin.

Contrairement aux éléments volatils qui sont moins volatils dans le cas d'Hekla, la volatilité des éléments réfractaires est plus élevée de deux ordres de grandeur comparé à celle des systèmes basaltiques. Cependant, même si les concentrations en éléments traces augmentent avec la concentration en F^- , il n'existe aucune corrélation linéaire entre les REE et les anions étudiés (Fig.4d de Moune et al., 2005a). Par ailleurs, les spectres de REE normalisés à la composition de la lave émise lors de l'éruption de 2000 montre un enrichissement significatif des terres rares lourdes (HREE) par rapport aux légères (LREE) démontrant le très fort fractionnement des REE dans le panache de l'Hekla (Fig.5 de Moune et al., 2005a). La présence de REE (et de Th) dans des échantillons de gaz est souvent associée à la présence de cendres (Gauthier et LeCloarec, 1998 ; Aiuppa et al., 2003). Bien que le panache sub-Plinien du volcan Hekla soit très riche en cendres, cette explication ne peut pas être prise en compte puisque nos échantillons de neige ont été fondus et filtrés à $0.2\ \mu m$ afin d'éliminer toutes les particules solides. En outre, même si quelques particules étaient passés à travers les filtres lors de la préparation des solutions de neige, ces particules auraient été totalement dissoutes lors du traitement chimique. Le fractionnement des REE observé à Hekla, contrairement à ce qui a été observé à l'Etna (Aiuppa et al., 2003), élimine donc cette hypothèse.

Le manque de données sur le comportement des terres rares dans les gaz magmatiques, nous a amené à discuter les spectres de REE en se basant sur des études thermodynamiques effectuées dans des systèmes hydrothermaux de haute température. En effet, divers travaux ont montré que les REE étaient mobiles dans les systèmes hydrothermaux naturels (Michard and Albarède, 1986; Michard, 1989; Lewis et al., 1997). Une compilation de constantes de réactions, pour les complexes de REE, déterminées expérimentalement à $25^\circ C$ et 1 bar (p.e., Wood, 1990a; Millero, 1992) montre que les anions capables de complexer les REE dans les systèmes naturels sont, selon le pH de la solution, Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- ou CO_3^{2-} . Généralement, dans des solutions acides, les quatre premières espèces dominent et l'anion le plus concentré agit comme étant le ligand le plus stable. Dans des fluides hydrothermaux, Cl^- et F^- sont la plupart du temps les espèces dominantes et les REE semblent donc transportées, dans de tels fluides, sous formes de chlorures ou de fluorures (Haas et al., 1995). Ces études montrent également que, dans des milieux acides, la stabilité des complexes REE- Cl^- augmente par rapport à celle des complexes REE- F^- lorsque le rapport F/Cl est faible, alors

que les complexes REE-F⁻ sont dominants par rapport aux REE-Cl⁻ lorsque le rapport F/Cl est fort. De plus, les terres rares lourdes sont plus complexées sous formes de fluorures que les terres rares légères, alors que les lourdes sont moins complexées que les légères sous formes de chlorures. Ces résultats théoriques suggèrent donc que les spectres de REE des échantillons de neige résultent d'une complexation et d'un transport des REE sous forme de fluorures en milieu acide.

Le manque de corrélation linéaire avec les anions étudiés et le fait que les complexes fluorés de terres rares ne soient pas gazeux à température magmatique (Table 4 de l'article Moune et al., 2005a), nous amènent à conclure que les enrichissements ainsi que le fractionnement des REE observés dans les échantillons de neige ne peuvent pas être expliqués par un processus de dégazage magmatique. Une modélisation de la dissolution de verre silicaté dans un environnement aqueux riche en fluor suggère que les enrichissements et le fractionnement des REE à Hekla sont liés à un processus de dissolution du magma, ou des téphra, par les gaz. Des expériences de lessivage de téphra du volcan Hekla ont été effectuées en faisant varier les nombreux paramètres pouvant jouer un rôle dans ce processus : la taille des grains de téphra, le rapport solution aqueuse/cendres, la durée du processus de dissolution, et le rapport F/Cl de la solution (Table 6, Fig.6 de Moune et al., 2005a). Les résultats de ces expériences ont confirmé l'hypothèse d'un processus de dissolution de verre silicaté comme étant à l'origine de l'enrichissement et du fractionnement des REE.

La présence des fluorures de REE dans le panache volcanique d'Hekla pourrait donc être expliquée par la vaporisation d'un système hydrothermal (ou d'un aquifère) riche en fluor, et enrichi en HREE par attaque acide des verres volcaniques encaissants, au moment de l'explosion sub-Plinienne. Cependant, cette hypothèse ne semble pas valide puisqu'il n'y a aucune preuve, en surface, de l'existence de tels systèmes superficiels à Hekla (Sigmarsson et al., 1992).

Ainsi, en prenant tous les paramètres en considération et en comparant les spectres de REE obtenus expérimentalement et ceux des échantillons naturels, nous avons pu conclure que l'enrichissement et le fractionnement des REE observés dans les neiges d'Hekla sont expliqués par la dissolution incongruente, à basse température, de téphra par les gaz et aérosols volcaniques riches en fluor au sein du panache éruptif.

Le processus de dissolution des téphra peut aussi expliquer les enrichissements des autres éléments réfractaires observés dans les échantillons de neige d'Hekla (p.e., Th, Y et Ba). Il peut également contribuer au bilan de masse de dégazage des éléments volatils qui sont mobiles dans les fluides riches en fluor. Il apparaît donc que les processus de dégazage

magmatique primaire ainsi que des processus secondaires de dissolution de téphra gouvernent la chimie des panaches éruptifs émis lors d'éruptions explosives. Par conséquence, les processus d'interaction gaz-cendres sont à prendre en compte dans l'estimation des flux d'éléments traces lors des processus de dégazage afin de mieux contraindre l'impact de l'activité volcanique sur l'environnement (pollution ou fertilisation).

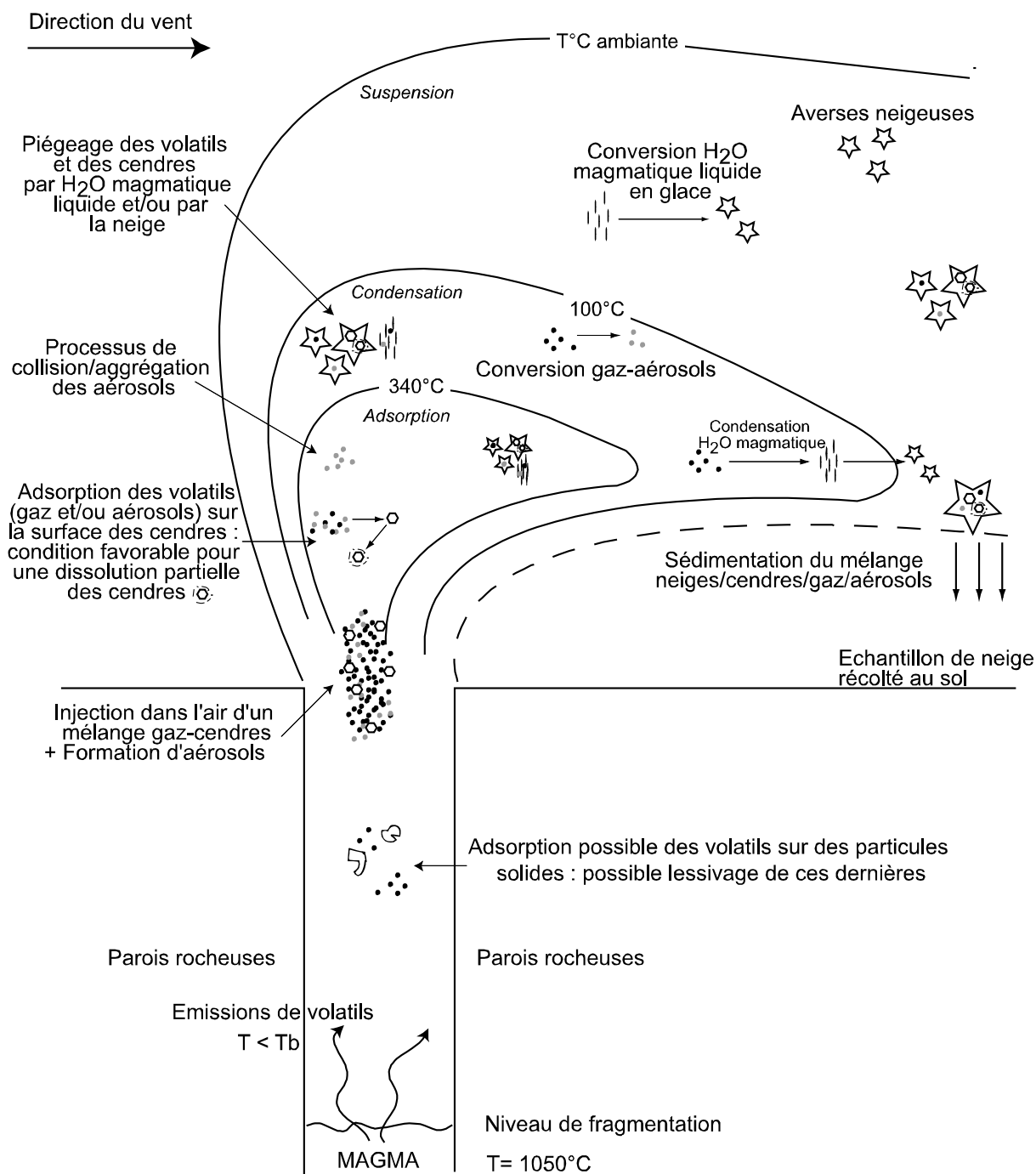


Figure IV.1 : Schéma illustrant les principaux processus physico-chimiques ayant eu lieu dans la phase sub-Plinienne du volcan Hekla pour conduire aux concentrations en éléments traces mesurées dans les échantillons de neige.

Les trois zones dépendantes de la température (Adsorption, Condensation, Suspension) sont caractéristiques d'une colonne éruptive Plinienne (d'après Oskarsson, 1980)

T_b étant la température d'ébullition des composés volatils.

Trace element degassing and enrichment in the eruptive plume of the 2000 eruption of Hekla volcano, Iceland

Séverine MOUNE, Pierre-J. GAUTHIER, Sigurdur R. GISLASON and Olgeir SIGMARSSON

ABSTRACT

During its last eruption in February 2000, Hekla volcano (Iceland) emitted a sub-Plinian plume that was condensed and scavenged down to the ground by heavy snowstorms, offering the unique opportunity to study the chemistry of the gaseous plume released during highly explosive eruptions. In this paper, we present results on trace element and minor volatile species (sulfates, chlorides and fluorides) concentrations in snow samples collected shortly after the beginning of the eruption. The goal of this study is to better constrain the degassing and mobility of trace elements in gaseous emissions. Trace element volatility at Hekla is quantified by means of enrichment factors (EF) relative to Be. Well-known volatile trace elements (e.g., transition metals, heavy metals, and metalloids) are considerably enriched in the volcanic plume of Hekla. Their abundances are governed by the primary magmatic degassing of sulfate and/or halide compounds, which are gaseous at magmatic temperature. Their volatility is, however, slightly lower than in basaltic systems, most likely because of the lower magma temperature and higher magma viscosity at Hekla. More surprisingly, refractory elements (e.g., REE, Th, Ba, Y) are also significantly enriched in the eruptive plume of Hekla where their apparent volatility is two orders of magnitude higher than in mafic systems. In addition, REE patterns normalized to the Hekla 2000 lava composition show a significant enrichment of HREE over LREE, suggesting the presence of REE fluorides in the volcanic plume. Such enrichments in the most refractory elements and REE fractionation are difficult to reconcile with primary degassing processes, since REE fluorides are not gaseous at magma temperature. REE enrichments at Hekla could be attributed to incongruent dissolution of tephra grains at low temperature by F-rich volcanic gases and aerosols within the eruptive plume. This view is supported by both leaching experiments performed on Hekla tephra and thermodynamic considerations on REE mobility in hydrothermal fluids and modeling of glass dissolution in F-rich aqueous solutions. Tephra

dissolution may also explain the observed enrichments in other refractory elements (e.g., Th, Y and Ba) and could contribute to the degassing mass balance of some volatile trace elements, provided they are mobile in F-rich fluids. It thus appears that both primary magmatic degassing and secondary tephra dissolution processes govern the chemistry of eruptive plumes released during explosive eruptions.

Key-words: sub-Plinian eruptions; volcanic gases; magmatic degassing; metal volatility; silicate dissolution; rare earth elements.

1. INTRODUCTION

The magmatic gas phase plays a major role at active volcanoes and the interest in studying volcanic gases has been continuously increasing in modern volcanology. Firstly, the dynamics of eruptive processes (explosivity, eruptive style and intensity) are known to be linked to both gas concentration in magmas and the physics of the degassing process itself (e.g., Jaupart, 1996; 1998). Secondly, degassing is one of the main and most common manifestations of volcanic activity. Many active volcanoes display a persistent degassing activity, even during quiet periods. Gases, therefore, represent a unique interface between the Earth's surface and magma at depth. Accordingly, numerous studies have recently focused on time-series analyses of gas chemistry at active volcanoes in order to understand changes in physical and chemical conditions within magma reservoirs. Such information could then be used to both monitor geochemical precursors before an eruption and better constrain the evolution of active magmatic systems (e.g., Symonds et al., 1994; Goff et al., 1998; Allard et al., 2005 and references therein).

In addition, volcanic emissions contribute to the natural atmospheric cycles of many gas species and trace elements (e.g., Aiuppa et al., 2003). Beside major (H_2O , CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , HF ...) and minor (N_2 , rare gases, CO , CH_4 , H_2 ...) components, it is indeed well known since the early work by Zoller et al. (1974) that volcanic gases and aerosols are considerably enriched in many trace elements including alkali, alkali earth, transition and heavy metals. Such trace element enrichments are always observed in gaseous emanations from volcanoes worldwide provided that magma temperature is high enough to ensure their volatilization (e.g., Le Guern, 1988; Symonds et al., 1994; Delmelle and Stix, 2000 and references therein). Volcanic gas emissions may modify the chemical composition of the atmosphere at the local

scale and, for larger eruptions, may affect global climate and alter the Earth's radiation budget, notably for greenhouse gases (CO₂) and sulfur species (e.g., Rampino and Self, 1992; Thordarson et al., 2001). However, apart from cataclysmal eruptions, volcanic gases and aerosols released during moderate eruptions and/or quiescent degassing usually appear to be negligible compared to anthropogenic pollution (Nriagu, 1989). Nonetheless, for some trace elements, this volcanic input may have a significant impact on the local environment by either polluting (e.g., toxic heavy metals) or fertilizing (e.g., alkali and alkali earth metals) terrestrial and aquatic ecosystems (Frogner et al., 2001). It is thus of primary importance to assess trace element fluxes released into the atmosphere by volcanic activity.

While most of previous studies dealt with trace element fluxes released during quiescent degassing or moderate eruptive activity, we present here data on the volatility of trace elements released during a sub-Plinian eruption at Hekla volcano, Iceland. This paper focuses on the chemical composition of the early sub-Plinian phase of the 2000 eruption that was trapped and scavenged down to the ground by heavy snowstorms soon after its emission. These snow samples yield a unique opportunity to study the chemistry of gases and volcanic aerosols emitted during such explosive eruptions, which is otherwise inaccessible for obvious safety reasons.

The aim of this study is to better constrain the degassing and mobility of trace elements in tephra-gaseous plumes released during explosive eruptions, taking into account the influence of both magma temperature and composition, as well as that of the major gases. We will show in this paper that well-known volatile trace elements (e.g., alkalis, heavy metals, and transition metals) are degassed in the plume of Hekla, as previously observed at mafic volcanoes. More surprisingly, refractory elements including Rare Earth Elements (REE) are also significantly enriched in the plume of Hekla. Theoretical considerations as well as laboratory experiments on tephra dissolution in a F-rich fluid are presented in order to explain the occurrence of these refractory elements in snow samples.

2. SAMPLING AND ANALYTICAL PROCEDURES

2.1. Sampling Sites, Sampling Procedures and Sample Preparation

Hekla volcano (63.98°N, 19.70°W; 1491m a.s.l.) is located in the southern part of Iceland at the intersection of the South Iceland Fracture Zone with the South Iceland Volcanic Zone and is built up on a WSW-ENE trending fissure (Fig.1). The last eruption of Hekla started on

February 26, 2000 at 6:19 pm GMT. Initially, a 5-km-long eruptive fissure opened on the crest and along the southeastern flank of the Hekla ridge. A sub-Plinian eruptive column rose up from the summit crater on the fissure and reached a height of about 11 km a few minutes later, before being carried northwards by light winds following a main azimuth at N25°E (Fig. 1). From 9.00 pm, wind direction slightly shifted westwards reaching a main azimuth at about N5°W at 1.00 am on February 27. These azimuths are those of the volcanic plume at heights above 7-8 km, and may differ from the azimuth of tephra deposition (which was N15°E during the first hours of the eruption) suggesting that low-level winds into which falling particles were advected on their way to the ground had a slightly different direction (Lacasse et al., 2004). Further details on both the eruptive sequence and local weather conditions may be found in Lacasse et al. (2004 and references therein).

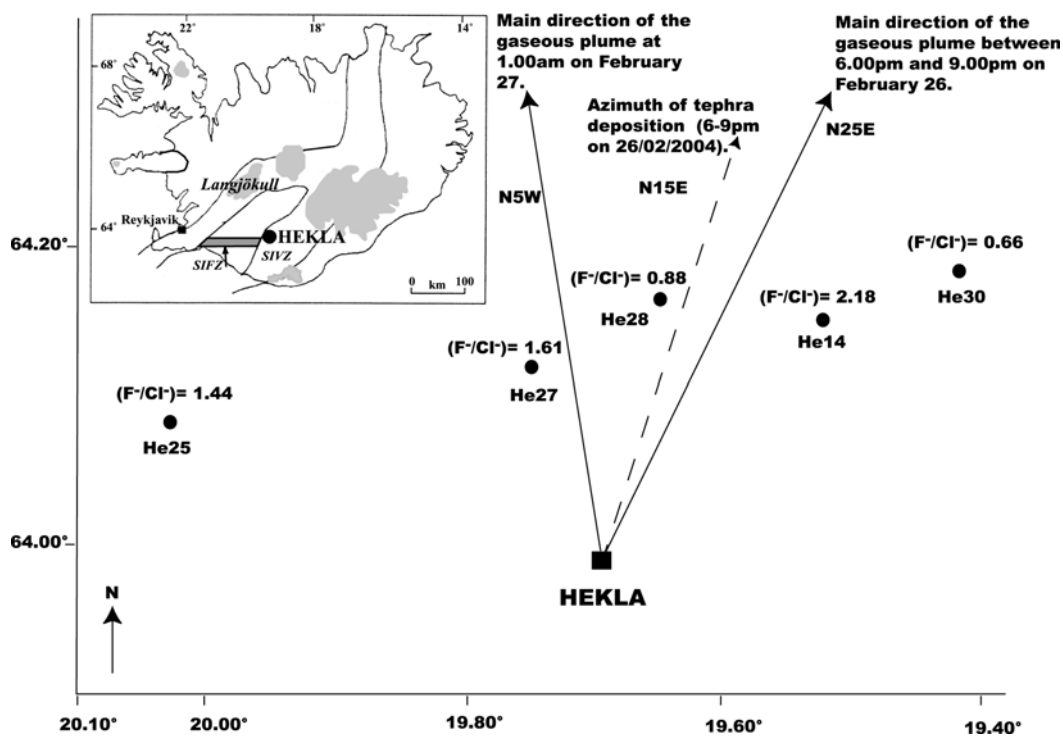


Fig. 1: Localization of the sampling sites in the vicinity of Hekla volcano, Iceland. Coordinates determined with a GPS are: He14 (64.15°N-19.52°W), He25 (64.08°N- 20.02°W), He27 (64.12°N-19.75°W), He28 (64.16°N-19.65°W), and He30 (64.18°N-19.42°W). Also shown are the main azimuths of both plume propagation and tephra deposition during the two first days of the February 2000 eruption (Lacasse et al., 2004).

Insert: Simplified sketch map of Iceland showing Hekla volcano at the intersection of the South Iceland Fracture Zone (in gray; SIFZ) with the South Iceland Volcanic Zone (SIVZ). Also reported are the main glaciers of Iceland including Langjökull, a glacier northwest of Hekla where sample L2 (atmospheric background) was collected.

Continuous heavy snow showers were recorded on February 26 and 27 and fell through the volcanic plume, condensing and scavenging it down to the ground. Fresh snow samples were collected on the ground 18 – 23 hours after the beginning of the eruption at sampling sites located 10-20 km north of Hekla (Fig. 1). The presence of tephra in snow layers constrained whether the snow-layers fell during, before, or after the early hours of the eruption (Fig. 2). The mixture of tephra and snow was sampled into heavy walled 30-liter plastic bags, which had been washed with 0.1M hydrochloric acid for more than an hour, and then carefully rinsed several times with DI-water. At each sampling site about one square meter was cleared of the first few centimeters of snow that fell after the deposition of the sub-Plinian unit. This was done gently with a glove-covered hand using a new set of disposable powder free Latex surgical gloves at each site. The few-centimeter thick layer of tephra and snow corresponding to the sub-Plinian phase of the eruption was then sampled (Fig. 2). Sampling bags were finally carefully closed in order to avoid any contamination and packed into insulation boxes, which were half filled with snow to ensure no melting of the snow samples during their transport to the laboratory.



Fig.2 : Photograph of a tephra-snow layer collected during the course of this study. The thickness of the tephra layer corresponding to the sub-Plinian phase is approximately 2.5 cm.

Samples were kept in a freezer at -18°C until they were melted by immersing the plastic bags into hot water ($60-95^{\circ}\text{C}$) in the laboratory sink for 30 minutes. Once all snow was melted, conductivity and pH of the solutions were measured in a small sampling bottle at room temperature. In order to eliminate tephra and solid particles, solutions were immediately filtered through $0.2\text{ }\mu\text{m}$ cellulose acetate filters (142-mm diameter) held in a Teflon filter-holder (Sartorius) washed in 0.1M analytical grade HCl and thoroughly rinsed with DI-water.

The first liter of each solution was used to "pre-contaminate" the filter – filter-holder – tubing and was subsequently discarded. Filtrated solutions were then pumped by a peristaltic pump into polyethylene bottles. Bottles for metal and nutrient analysis were acid washed by 0.1 M HCl and thoroughly cleaned with DI water. All sample bottles were also "pre-contaminated" with the filtrated samples. One ml of suprapure HNO₃ was finally added to the 100 ml samples intended for metal analysis.

This study is based on five samples of snow (He14, He25, He27A and B, He28, He30), that fell through the diluted plume of Hekla and scavenged it down to the ground. Samples He27A and He27B correspond to a single sampling site but stored in two different bottles. Another snow sample (L2) was collected in March 2000 on the Langjökull glacier (Fig. 1; 64.59°-20.34°) using acid and DI-water washed polycarbonate snow corer. Melting and sample preparation was similar to that used for Hekla snow samples. This sample represents the mass average of the October 1999 - March 2000 winter precipitation in the highlands of SW-Iceland out of the influence zone of the eruptive plume. Accordingly, this sample is taken as a reference sample representative of the average chemical composition of atmospheric precipitations in SW Iceland for this period.

A sample of the March 2 lava flow (HK2000L) from the Hekla 2000 eruption, as well as tephra erupted during the sub-Plinian phase (HK2000T) collected shortly after their eruption allow the comparison of their chemical compositions with those of the snow samples. The lava flow sample was grounded below 100 µm in a tungsten-carbide grinding mill in order to obtain a homogeneous powder, representative of the whole rock chemical composition. The tephra sample was crushed below 1 mm in a hardened-steel jaw crusher and the 100-250 µm granulometric fraction was sieved in order to conduct leaching experiments. This fraction was firstly cleaned in DI-water and dried at 50 °C in a drying oven. Rare mineral phases (mostly plagioclase and olivine crystals) were subsequently eliminated using a Frantz magnetic separator in order to obtain a pure fraction of pristine glass.

2.2. Chemical Treatments, Instrumentation and Data Acquisition

All chemical treatments of snow solutions samples and rock powder were carried out using purified (double-Quartex distillation followed by sub-boiling of commercial acids) ultra-pure acids and milli-Q water in a class A clean room.

Rock powder aliquots of about 100 mg were digested in a mixture of concentrated HF-HNO₃-HClO₄. After complete digestion, solutions were gently evaporated (~60 °C) until

HClO₄ began to fume, then evaporated to dryness at higher temperature (120 °C). Solid residues were taken up twice in 7N HNO₃ in order to obtain a perfectly clear solution and were subsequently evaporated to dryness. Samples were then finally dissolved in a diluted nitric solution (~0.7N) containing 10 ng/g of Sc, Ga, Mo, In, and Re used as internal standards for ICP-MS measurements.

Snow solutions (2-14 ml aliquots) were gently evaporated to dryness and then taken up twice in 7N HNO₃ and subsequently evaporated. Solid residues were then taken up in the same ~0.7N HNO₃ analysis solution containing internal standards.

Aliquots (0.5-1 g) of glassy material separated from the Hekla tephra (HK2000T), were leached at room temperature in 10 ml of either pure diluted HF solutions or diluted HF-HCl solutions with various F/Cl ratios (from 0.7 to 4.1). Experiments were conducted in Teflon containers at pH values between 2.4 and 3.1 for durations ranging between 10 minutes and 6 days. During soaking, the mixtures were regularly sonicated to enhance the interaction between the acid solution and the glassy material. At the end of the experiment, leaching samples were centrifuged, and the supernatant solution was carefully pipetted. The glass fraction was rinsed twice with deionized water, centrifuged, and the supernatant solutions were added to the first one. These solutions were finally treated using the procedure described above for snow samples.

All trace elements were analyzed at the Laboratoire Magmas et Volcans in Clermont-Ferrand by ICP-MS (Fisons Plasma Quad II+) using external calibration. Duplicates of sample He27A were made to estimate reproducibility which is better than 5% for 70% of the analyzed elements and always better than 10% except for Zn (reproducibility of 15%) (see Appendix). Accuracy of measurements was also checked by analyzing an international geological reference material provided by the USGS (Hawaiian Basalt BHVO-1). Values measured in Clermont-Ferrand for all trace elements are in close agreement with the ranges of recommended values (see Appendix). Taken together, it suggests that 2σ uncertainties on our measurements usually are in the range 5-10% or better for most of the elements. Major element concentrations were measured by ICP-AES either in Clermont-Ferrand (HK2000L and HK2000T) or in SGAB Lulea (Sweden) (snow samples) with a 2σ uncertainty in the range 5-10%. Finally, volatile elements (SO₄²⁻, Cl⁻, and F⁻) were measured by ionic chromatography at the Science Institute, University of Iceland in Reykjavik. Typical analytical uncertainties are of about 3% (2σ).

3. RESULTS

Major element concentrations (given in wt. %) in samples HK2000L and HK2000T are given in Table 1. The 2000 eruption of Hekla produced a magma of intermediate composition, indistinguishable from those erupted in 1970, 1980 and 1991 (e.g., Baldrige et al., 1973; Gudmundsson et al., 1992; Sigmarsson et al., 1992).

Table 1. Chemical composition of the most recent lavas produced at Hekla volcano

Samples	1970 ¹	1980 ¹	1991 ¹	2000L	2000T
SiO ₂	54.90	55.40	54.70	55.00	54.60
TiO ₂	2.09	1.84	2.00	2.04	2.16
Al ₂ O ₃	14.30	14.33	14.41	14.49	14.40
FeO	11.59	11.23	11.45	11.26	11.61
MnO	0.27	0.26	0.27	0.32	0.37
CaO	7.06	7.23	7.32	6.76	6.61
MgO	2.91	2.92	3.10	2.96	2.50
Na ₂ O	4.18	4.17	4.11	4.43	4.10
K ₂ O	1.22	1.30	1.23	1.23	1.23
P ₂ O ₅	1.34	1.12	1.17	0.96	1.10
Sum	99.86	99.80	99.76	99.45	98.68

¹ from Gudmundsson et al. (1992)

Trace element concentrations in snow (expressed in ng·g⁻¹) and lava (in µg·g⁻¹) samples, along with typical blank values (in ng) obtained during chemical processing of samples are given in Table 2. Both the lava flow and the tephra have similar trace element compositions. The chemistry blanks are largely negligible with only a few elements above detection limit of the ICP-MS instrument, for instance, Rb, Zr, Cd, Ba, La, Ce, Nd and Pb having values ≥ 10 pg. The concentration of these elements appear to be of the same order of magnitude as in the atmospheric background sample collected on Langjökull Glacier (L2). However, it is negligible compared to trace element contents in snow samples collected in the vicinity of Hekla.

Atmospheric precipitations in the highland of southern Iceland, as recorded by sample L2, have very low trace element concentrations. Most of the measured cations are at the picogram level or below the detection limit. Only a few elements, among which are the transition (Zn, Cu) and the alkali earths metals (Sr, Ba), display significant concentrations (Table 2). Sr/Cl ratio and enrichments in Cu, Zn, Ba and Sr observed in sample L2 reflect an actual enrichment of local precipitations due to marine aerosols as previously suggested by Gislason

et al. (1996). Trace element contents in the atmospheric background remain most of the time negligible compared to those measured in snow samples of Hekla (from a factor of 5 up to 6 orders of magnitude higher). All analyzed trace elements, including not only volatile elements but also refractory elements such as REE and Th, are considerably enriched in snow samples collected near Hekla with respect to the atmospheric background. It suggests that the snow has been enriched when falling through the volcanic plume of Hekla. It is indeed well known that trace elements are considerably enriched in volcanic plumes as they form chemical compounds (mostly halides) that are gaseous at magmatic temperatures (e.g., Symonds et al., 1987; 1994). When the gas plume enters into the cold atmosphere, these volatile compounds are quenched to form solid particles (Whitby, 1978) that are subsequently carried downwind in the diluted volcanic plume. In the case of a sub-Plinian to Plinian eruptive plume, the decrease in the plume temperature is slower than for passive degassing, which allows a time window for volcanic aerosols and gases to evolve chemically and physically (e.g., aerosol collision/aggregation processes, condensation of acid gases and magmatic water, adsorption onto volcanic ash; see for instance Witham et al., 2005 and references therein). In such a regime, volcanic gases and aerosols, notably halogen species that have a much higher solubility than sulfur species, are also likely to be efficiently scavenged by magmatic water droplets (Textor et al., 2003). Even in the case of the 2000 Hekla eruption during which, regardless of snowstorms, magmatic water was quickly converted to ice in the volcanic plume (Rose et al., 2003), this scavenging effect of the halogen species is likely to have been efficient (Textor et al., 2003). It is thus likely that volcanic aerosols as well as the most reactive gas species were quantitatively trapped by ice crystals within the eruptive plume and subsequently scavenged down to the ground by the snow that fell through the plume. On the other hand, it may be assumed in agreement with Textor et al. (2003) that only a small amount of the sulfur species (mainly SO₂ and H₂S) has been efficiently scavenged. It could notably explain the low S content in our snow samples (see Table 2). Nonetheless, as far as trace elements are concerned, we may assume that the chemical composition of snow samples collected on the ground after the beginning of the eruption does represent that of the eruptive plume, keeping in mind that these samples represent an integrated path from the time of gas exsolution in the volcanic conduit to the time of sampling. This assumption was previously tested on Mt. Etna, where Le Guern (1988) showed that trace element concentrations and relative abundances in snow samples gathered at the summit during winter months were in excellent agreement with those measured in situ in gaseous emissions.

Table 2. Analytical results of chemistry blanks, Hekla 2000 lava and tephra samples, and snow samples.

Samples	Blank Lava	HK2000L	HK2000T	Blank Snow	L2	He14	He25	He27A	He27B	He28	He30
SiO ₂	<ld	549700	546000	<ld	<64	396000	16000	169000	169000	176000	13500
Al	<ld	76700	76200	<ld	2.82	163000	19700	130000	130000	57100	18900
Be	0.210	3.17	3.11	<ld	<ld	12.8	1.35	11.7	11.6	13.5	1.65
Co	0.290	46.3	59.1	<ld	0.002	43.1	6.36	60.0	60.9	54.7	9.13
Cu	1.045	26.2	21.7	<ld	3.46	147	18.51	161	161	588	44.80
Zn	<ld	211	245	<ld	6.02	719	108	909	885	989	151
Rb	<ld	23.9	23.3	0.015	0.015	57.8	6.01	27.7	26.4	2.6	5.63
Sr	<ld	401	393	<ld	2.32	313	81.4	326	317	196	128
Y	0.010	73.9	72.0	0.002	<ld	191	8.12	18.2	15.6	1.87	1.43
Zr	0.455	465	502	0.016	0.007	1375	217	1252	1217	1362	203
Cd	<ld	0.186	0.634	0.137	<ld	91.4	11.0	98.6	97.8	120	19.9
Sb	0.085	0.144	0.127	0.004	<ld	0.732	0.083	0.617	0.600	0.456	0.026
Te	<ld	0.018	0.037	<ld	<ld	6.31	0.717	5.29	5.20	1.40	0.065
Ba	<ld	344	339	0.031	0.150	672	98.0	160	147	108	68.9
La	<ld	51.7	51.1	0.017	<ld	48.3	2.74	9.97	8.73	1.17	0.776
Ce	<ld	123	121	0.009	<ld	122	7.06	25.2	21.9	2.84	1.99
Pr	<ld	16.2	15.9	0.001	<ld	17.8	0.999	3.68	3.22	0.391	0.288
Nd	<ld	61.9	60.8	0.008	<ld	68.9	3.72	15.3	13.5	1.49	1.01
Sm	<ld	14.9	14.7	<ld	<ld	20.0	1.23	4.06	3.60	0.402	0.343
Eu	<ld	5.29	5.22	<ld	<ld	5.91	0.457	1.38	1.25	0.142	0.133
Gd	<ld	17.0	16.6	<ld	<ld	32.3	1.85	5.80	5.22	0.476	0.472
Tb	<ld	2.48	2.42	<ld	<ld	6.62	0.372	1.08	0.943	0.089	0.078
Dy	<ld	14.5	14.2	<ld	<ld	45.3	2.68	7.66	6.86	0.662	0.496
Ho	<ld	2.74	2.70	<ld	<ld	10.2	0.551	1.60	1.44	0.137	0.097
Er	<ld	7.56	7.47	<ld	<ld	29.8	1.66	4.61	4.20	0.444	0.275
Tm	<ld	1.00	0.985	0.001	<ld	4.18	0.236	0.655	0.597	0.069	0.035
Yb	<ld	6.08	5.99	<ld	<ld	25.4	1.49	4.18	3.76	0.454	0.241
Lu	<ld	0.906	0.895	<ld	<ld	3.93	0.217	0.587	0.530	0.070	0.035
Hf	0.040	11.1	10.9	<ld	<ld	22.7	5.05	30.2	30.1	30.4	3.30
Tl	0.025	0.080	0.141	0.002	<ld	18.3	1.96	11.2	10.6	13.7	1.71
Pb	<ld	3.25	3.30	0.074	<ld	57.2	5.95	21.1	15.7	23.1	0.520
Bi	0.050	0.024	0.038	<ld	<ld	0.820	0.044	0.253	0.139	0.024	<ld
Th	<ld	4.73	4.86	<ld	<ld	2.83	0.631	0.556	0.458	0.130	0.087
U	<ld	1.55	1.56	<ld	<ld	6.51	0.870	7.54	7.46	6.60	0.808
La/Yb	-	8.51	8.53	-	-	1.90	1.84	2.38	2.32	2.58	3.22
SO ₄ ²⁻	-	-	-	<ld	0.520	14.5	8	20	20	84	25
Cl ⁻	-	-	-	<ld	5.34	589	74	515	515	510	130
F ⁻	-	-	-	<ld	0.005	1257	107	832	832	448	85.9
F/Cl	-	-	-	-	<0.001	2.13	1.45	1.61	1.61	0.88	0.66
pH	-	-	-	-	-	2.55	3.5	3.1	3.1	3.51	4.46

Trace element concentrations are corrected from chemistry blanks and are given in ng·g⁻¹ in snow samples, in ng in blanks and in µg·g⁻¹ in both lava and tephra samples. SO₄²⁻, Cl⁻, and F⁻ in snow samples are given in µg·g⁻¹. <ld : below detection limit - : not determined

Note that detection limits for most of the elements range from less than 1 to 15 ppt except Be, Cu and Zn whose detection limits are 20, 60 and 150 ppt respectively.

Trace element concentrations in snow samples of Hekla are not constant from one sample to another. For instance, samples He14, He27, and He28 appear to be the most concentrated while samples He25 and He30 are less enriched. This observation primarily relates to a different dilution of the plume in the atmosphere for each sample. However, data given in Table 2 show that the highest concentration recorded for a given trace element is not always observed in the same sample, suggesting that the chemical composition of snow samples does not depend on a dilution effect only. Major volatile species (SO_4^{2-} , F^- , Cl^-) also present a similar behavior as illustrated by significant variations of their F/Cl ratios in the range 0.7 to 2.1. In order to assess the origin of trace element enrichments in snow samples, their volatility and mechanisms of transport in the volcanic plume of Hekla are characterized in the following section.

4. TRACE ELEMENT DEGASSING AT HEKLA VOLCANO

4.1. Trace Element Volatility

Intrinsic volatility of trace elements is often quantified through emanation coefficients ϵ (Pennisi et al., 1988; Rubin, 1997) or liquid-gas partition coefficients D (Gauthier et al., 2000). However, when it is impossible to determine the actual trace element concentrations in the pure gas phase because of its dilution in the atmosphere, volatility is most of the time determined on a relative scale through the use of an enrichment factor, EF. This parameter allows one to assess the volatility of any trace element compared to a reference element measured in both the gas phase and the solid phase (lava), according to the equation:

$$EF = \frac{\left(\frac{X_G}{Y_G} \right)}{\left(\frac{X_L}{Y_L} \right)} \quad [1]$$

where X is the element of interest, Y the reference element chosen for normalization, and subscripts G and L refer to gas (snow in the present study) and lava, respectively.

Aluminum has often been used as a normalizing element in EF calculations (e.g., Toutain et al., 2003) although Al has the major disadvantage to be a major element in magmas. Accordingly, the use of Al better describes the contribution of solid matter (spattered material, ash, or dust) to the gas phase rather than trace element volatility itself. It is thus recommended

to use a volatile trace element at low concentration levels in magmas in order to minimize this effect and, following Crowe et al. (1987), bromine is often chosen as the reference element for EF calculations. Nevertheless, any trace element fulfilling these two conditions (volatile enough to be significantly enriched in the gas phase, and at low concentrations in magmas to minimize ash contribution) would be suitable as a reference element, keeping in mind that EFs do not represent the absolute volatility of trace elements. In the lack of Br data, we use here Be as reference element due to its low content in Hekla lavas (Table 2) and because its abundance in snow samples primarily relates to the degassing of its chloride compounds (see discussion hereafter in section 4.3).

Enrichment factors relative to Be, given in Table 3, show significant variations from one sample to another. For instance, $EF_{(Th)}$ ranges between 0.01 and 0.31. REE display similar behavior, as well as some other trace elements well known to be volatile at magmatic temperatures (e.g., Bi with EFs in the range between 0.23 and 8.37). This variability confirms that trace element enrichments in these snow samples cannot be merely accounted for by variable dilutions of the volcanic plume. It may instead be related to variations in the chemical composition of the gas phase, notably in terms of F/Cl ratios (Table 2), following changes in the eruption dynamics and/or degassing mechanisms (e.g., Aiuppa, 2004).

Despite these variations, averaged enrichment factors can be calculated to represent the bulk volatility of trace elements at Hekla. They vary from 0.08 for the least volatile element (La) up to 150 for Cd, the most enriched element in snow samples of Hekla. Enrichment factors are plotted on an empirical scale of increasing volatility (Fig. 3). Based on breaks of slope (arbitrarily fixed at >30%) in Figure 3, four classes of trace element volatility at Hekla may be distinguished. Refractory elements (group I) such as Th and LREE (from La to Sm) are characterized by EFs lower than 0.15. A second group of elements, composed of HREE (from Gd to Lu), Y, alkali-earths (Sr and Ba), Co, and Rb, is characterized by slightly increased EFs (between 0.15 and 0.50) although these elements remain poorly volatile. With enrichment factors higher than 0.5, other trace elements may be regarded as moderately (group III: $0.50 < EF < 1.50$: Hf, Zr, Sb, Be, Zn, and U) to highly volatile (group IV: $EF > 1.50$: Pb, Cu, Bi, Tl, Te, and Cd).

Table 3. Metal enrichment factors (EF) in the volcanic plume of Hekla.

Samples	He14	He25	He27A	He27B	He28	He30	Mean ($\pm$SD)
Be	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00 (0.00)
Co	0.23	0.32	0.35	0.36	0.28	0.38	0.32 (0.06)
Cu	1.35	1.35	1.62	1.64	5.23	3.02	2.37 (1.54)
Zn	0.84	1.14	1.16	1.14	1.10	1.32	1.11 (0.16)
Rb	0.60	0.59	0.31	0.30	0.26	0.45	0.42 (0.15)
Sr	0.19	0.46	0.22	0.21	0.11	0.60	0.30 (0.19)
Y	0.64	0.26	0.07	0.06	0.01	0.04	0.18 (0.24)
Zr	0.73	1.09	0.73	0.71	0.69	0.84	0.80 (0.15)
Cd	121	138	143	143	151	204	150 (28.3)
Sb	1.25	1.35	1.16	1.13	0.74	0.35	1.00 (0.38)
Te	86.2	92.3	79.1	78.5	18.2	4.9	59.9 (38.0)
Ba	0.48	0.67	0.13	0.12	0.07	0.38	0.31 (0.24)
La	0.23	0.12	0.05	0.05	0.01	0.03	0.08 (0.08)
Ce	0.25	0.13	0.06	0.05	0.01	0.03	0.09 (0.09)
Pr	0.27	0.14	0.06	0.05	0.01	0.03	0.10 (0.10)
Nd	0.27	0.14	0.07	0.06	0.01	0.03	0.10 (0.10)
Sm	0.33	0.19	0.07	0.07	0.01	0.04	0.12 (0.12)
Eu	0.28	0.20	0.07	0.06	0.01	0.05	0.11 (0.10)
Gd	0.47	0.25	0.09	0.08	0.01	0.05	0.16 (0.17)
Tb	0.66	0.35	0.12	0.10	0.01	0.06	0.22 (0.25)
Dy	0.77	0.43	0.14	0.13	0.01	0.06	0.26 (0.29)
Ho	0.91	0.47	0.16	0.14	0.01	0.07	0.29 (0.34)
Er	0.97	0.51	0.16	0.15	0.01	0.07	0.31 (0.37)
Tm	1.03	0.56	0.18	0.16	0.02	0.07	0.34 (0.39)
Yb	1.03	0.57	0.19	0.17	0.02	0.08	0.34 (0.39)
Lu	1.07	0.56	0.18	0.16	0.02	0.07	0.34 (0.40)
Hf	0.50	1.07	0.74	0.74	0.64	0.57	0.71 (0.20)
Tl	56.9	57.6	37.9	36.2	40.4	41.3	45.0 (9.60)
Pb	4.35	4.29	1.76	1.32	1.67	0.31	2.28 (1.66)
Bi	8.37	4.28	2.82	1.56	0.23	-	3.45 (3.13)
Th	0.15	0.31	0.03	0.03	0.01	0.04	0.09 (0.12)
U	1.04	1.31	1.31	1.31	1.00	1.00	1.16 (0.17)

EFs are calculated from equation 1 after the subtraction of the atmospheric background (sample L2)

4.2. Comparison with Other Volcanoes

Not surprisingly, most of the trace elements from groups III and IV are all known to be volatile at magmatic temperatures and usually are considerably enriched in volcanic gases (e.g., Rubin, 1997; Gauthier and Le Cloarec, 1998). Regarding the first two groups, Th and REE usually are considered to be refractory elements that form non-volatile compounds (Gauthier and Le Cloarec, 1998; Aiuppa et al., 2003) while alkalis, alkali-earths and cobalt

usually are classified among moderately volatile trace elements (Hinkley et al., 1994; Rubin, 1997).

At a first glance it thus seems that trace element volatilities at Hekla is similar to those previously observed on different active volcanoes worldwide. However, a more detailed comparison outlines some significant differences. Mean enrichment factors for trace elements in gases from mafic volcanoes (Rubin, 1997) are compared with those measured at Hekla (Fig. 3). Note that Rubin's (1997) database has been converted into EFs normalized to Sb as no data on Be are available in his study. It allows however, direct comparison of the two datasets as antimony has the same volatility as beryllium at Hekla (Table 3). While the least volatile elements at Hekla (groups I and II) are also the least volatile ones in basaltic systems, they appear to be enriched by about one to two orders of magnitude at Hekla compared to the general trend. On the contrary, the most volatile elements at Hekla (groups III and IV) are also the most volatile ones at mafic volcanoes although most of them (but Hf, Tl, and Te) are less volatile in the present case. The same conclusions can be drawn when comparing data of Hekla with Sb-normalized EFs for high-temperature gases (825-940°C) collected at Kudryavy (Kuril Islands), a dome-forming volcano which produces calc-alkaline basaltic andesites (Taran et al., 1995). EFs of Kudryavy are also reported on Figure 3 and depict a similar trend. However, apart from Bi, volatilities at Kudryavy are of the same order or even lower than at Hekla, notably for Cu and Zn which are considerably depleted in gases of Kudryavy.

Trace element volatility in magmatic systems depends on the magma composition itself, the temperature of gas emission, and the occurrence of different volatile compounds in the gas phase (e.g., halides, sulfates...). It is likely that the above-mentioned differences for the most volatile elements may be accounted for by variations in these parameters, trace element degassing being more efficient for basalts than for more differentiated magmas (e.g., Giggenbach, 1996). The enhanced volatility of REE and other refractory elements at Hekla is however difficult to explain in that way, unless they are preferentially degassed as volatile compounds that do not prevail at other volcanoes. Suitable candidates might be fluorides since gases of Hekla are characterized by high F/Cl ratios (between 0.7 and 2.1) while F/Cl ratios usually are much lower than 1 at most active volcanoes (Symonds et al., 1994). Such enrichments in fluorine have been already observed for previous eruptions of Hekla (e.g., Oskarsson, 1980; 1981; Sigvaldasson and Oskarsson, 1986) as well as for other Icelandic volcanoes (White and Hochella, 1992; Thordarson et al., 1996). High F/Cl ratios have also been observed in gases collected at other hot-spot related volcanoes including Kilauea (Gerlach, 1993) and Mauna Loa (Greenland, 1987) in Hawaii. They are likely related to a

higher F content in deep hot-spot magmas compared to magmas from other geodynamical settings (Giggenbach, 1996 and references therein).

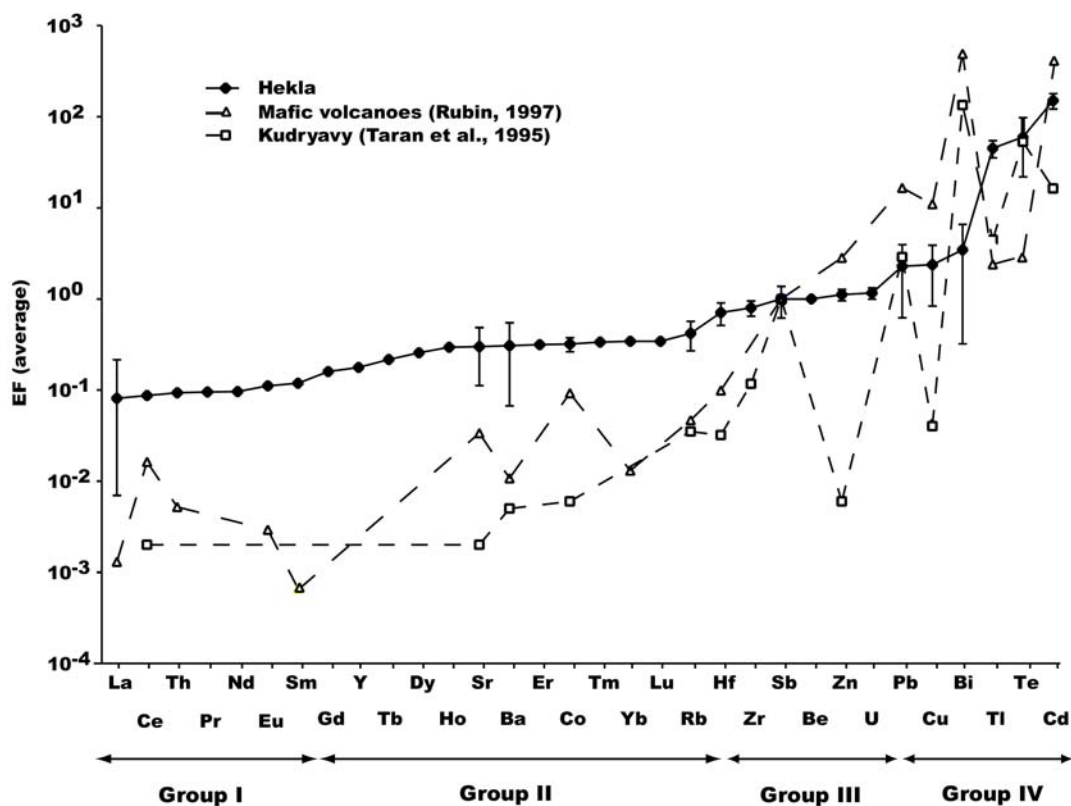


Fig 3: Averaged enrichment factors for Hekla (this work), Kudryavy (Taran et al., 1995) and worldwide emissions from mafic volcanoes (Rubin, 1997) plotted on an empiric scale of increasing volatility. Standard deviations for Hekla data (Table 3) are plotted for all analyzed trace elements but Th and REE, which have similar error as La.

4.3. Trace Element Transportation in the Volcanic Plume of Hekla

Analyses of both volcanic gases and sublimates, as well as thermodynamic modeling (Gemmell, 1987; Le Guern, 1988; Symonds et al., 1987; 1994) suggest that trace elements may be degassed and coexist under various forms in the gas phase. Among the most common compounds responsible for trace element degassing are halides (especially chlorides, but also fluorides and bromides), S-compounds (sulfates and sulfides), or even metallic species. If, as assumed here, no chemical fractionation of volcanic aerosols occurred during the plume scavenging by snow storms, volatile compounds should be preserved in snow samples. Because of the variable dilution of snow samples, one thus should expect linear correlations between the various cations and their bonding anions. This hypothesis has been tested for all

trace elements from the four above-mentioned groups of volatility. Correlation coefficients (r) between either the three analyzed anions (SO_4^{2-} , F^- , Cl^-) or the sum of halogens ($\text{F}^- + \text{Cl}^-$) and trace elements are given in Table 4 and some correlations are illustrated in Figure 4. With the noticeable exception of bismuth and lead, all volatile trace elements (groups III and IV) display significant correlations either with sulfates (Cu; Fig. 4a), fluorides (Te; Fig. 4b), chlorides (Cd, Tl, U, Zn, Be (Fig. 4c), Zr, and Hf), or halogens (Sb). Among the least volatile trace elements (groups I and II), Co and Sr appear to be linked to chlorides while Rb is correlated with F^- in the plume of Hekla. On the other hand, none of the other refractory and poorly volatile elements present a significant linear relationship with any of the studied anions, even if their contents in snow samples increase with F concentrations (Fig. 4d).

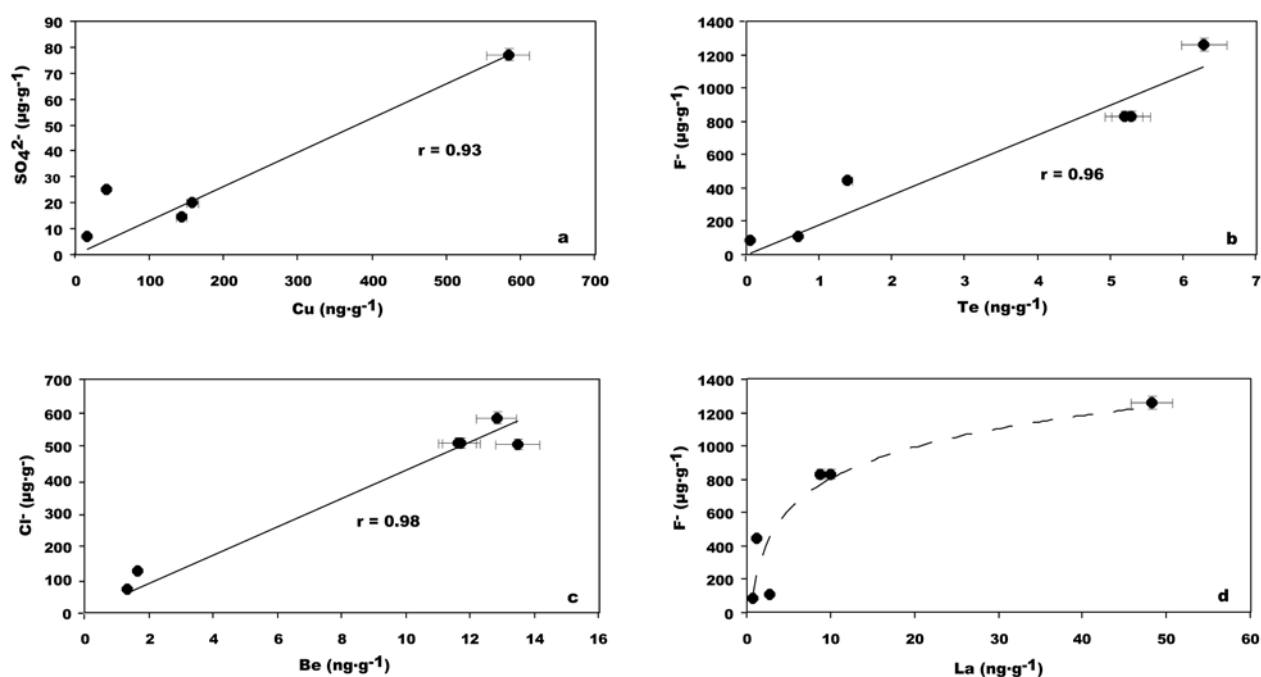


Fig 4: Correlations between the studied volatile trace elements and their bonding anions. Note that refractory elements including Th and REE do not correlate linearly with any of the bonding anions. Error bars at 2σ are shown as well as regression coefficients r .

- 4a : linear correlation between Cu and SO_4^{2-}
- 4b : linear correlation between Be and Cl^-
- 4c : linear correlation between Te and F^-
- 4d : relation between La and F^-

Table 4. Correlation coefficients (r) between concentrations of trace elements and each of the analyzed anions (SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , and $\text{Cl}^- + \text{F}^-$)

	Samples	$r(\text{SO}_4^{2-})$	$r(\text{Cl}^-)$	$r(\text{F}^-)$	$r(\text{Cl}^- + \text{F}^-)$	Chloride	Tb(°C)	Fluoride	Tb(°C)	Other compounds	Tb(°C)
Group IV	Cd	-	0.946	0.698	0.800	CdCl₂	960	CdF ₂	1748		
	Te	-	0.637	0.959	0.908	TeCl ₄	387	TeF₄	195		
	Tl	-	0.927	0.887	0.929	TlCl	720	TlF	826		
	Bi	-	-	-	-	BiCl ₃	447	BiF ₃	900	BiBr₃	453
	Cu	0.928	-	-	-	CuCl ₂	630 ^{dec}	CuF ₂	1676	CuSO₄	560 ^{dec}
Group III	Pb	-	-	0.827	0.747	PbCl ₂	951	PbF ₂	1293	PbBr₂	892
	U	-	0.962	0.818	0.889	UCl₄	791	UF ₄	1417		
	Zn	-	0.929	0.681	0.783	ZnCl₂	732	ZnF ₂	1500		
	Be	-	0.981	0.808	0.888	BeCl₂	482	BeF ₂	1169		
	Sb	-	0.948	0.956	0.985	SbCl₃	220	SbF₃	345		
Group II	Zr	-	0.989	0.833	0.901	ZrCl₄	331 ^{sp}	ZrF ₄	912 ^{sp}		
	Hf	-	0.919	0.697	0.790	HfCl₄	317 ^{sp}	HfF ₄	970 ^{sp}		
	Rb	-	0.766	0.941	0.925	RbCl	1390	RbF	1410	Rb	688
	Lu	-	-	-	-	LuCl ₃	925 Tm	LuF ₃	1182 Tm		
	Yb	-	-	-	-	YbCl ₃	875 Tm	YbF ₃	1157 Tm		
Group I	Tm	-	-	-	-	TmCl ₃	824 Tm	TmF ₃	1158 Tm		
	Co	-	0.917	0.714	0.801	CoCl₂	1049	CoF ₂	1400		
	Er	-	-	-	-	ErCl ₃	776 Tm	ErF ₃	1147 Tm		
	Ba	-	-	0.663	-	BaCl ₂	1560	BaF ₂	2260		
	Sr	-	0.900	0.876	0.912	SrCl₂	1250	SrF ₂	2460		
Group I	Ho	-	-	-	-	HoCl ₃	718 Tm	HoF ₃	1143 Tm		
								HoF ₃	2200		
	Dy	-	-	-	-	DyCl ₃	680 Tm	DyF ₃	1154 Tm		
	Tb	-	-	-	-	TbCl ₃	588 Tm	TbF ₃	nd		
	Y	-	-	-	-	YCl ₃	721 Tm	YF ₃	1150 Tm		
	Gd	-	-	-	-	GdCl ₃	609 Tm	GdF ₃	1231 Tm		
	Sm	-	-	-	-	SmCl ₃	682 Tm	SmF ₃	1306 Tm		
	Eu	-	-	-	-	EuCl ₃	623 Tm	EuF ₃	1276 Tm		
	Nd	-	-	-	-	NdCl ₃	758 Tm	NdF ₃	1377 Tm		
	Pr	-	-	-	-	PrCl ₃	786 Tm	PrF ₃	1395 Tm		
	Th	-	-	-	-	ThCl ₄	921	ThF ₄	1680		
	Ce	-	-	-	-	CeCl ₃	817 Tm	CeF ₃	1430 Tm		
	La	-	-	-	-	LaCl ₃	859 Tm	LaF ₃	1493 Tm		

Boiling temperatures (Tb) and/or melting temperatures (Tm) of the main halide compounds are reported (data from Lide, 1997). Based on the highest correlation coefficients (with $r \geq 0.900$), the most likely volatile compounds responsible for trace element transportation in volcanic gases are emphasized in bold characters. Note that no satisfactory regression is obtained for refractory elements (groups I and II), except for Co, Sr, and Rb.

- : linear regression lower than 0.6; nd : no data available; dec : decomposes; sp : sublimation point.

As explained above, the linear correlations observed for some cations strongly suggest that their enrichment in the gaseous plume of Hekla is directly linked to a primary degassing process of their volatile compounds. Whenever available, boiling temperatures of these compounds (Lide, 1997) are reported in Table 4. It can be seen that for all advocated volatile

compounds but RbF, SrCl₂, and CoCl₂, the boiling temperature is significantly lower than the magma temperature at Hekla, close to 1050°C (Thorarinsson and Sigvaldasson, 1973), which confirms our hypothesis. In spite of the higher boiling temperatures of Rb, Sr, and Co compounds (1410°C, 1250°C, and 1049°C, respectively; Table 4), their presence in the plume might also be related to primary degassing processes if they had a sufficient vapor pressure to be extracted from the molten magma into the gas phase, further explaining why these trace elements are only weakly volatile at Hekla. Alternatively, part of their enrichment might also be related to other processes as discussed later on in this paper.

While degassing of volatile halides (mainly chlorides) or sulfates appears to be the most likely explanation for most of the trace element enrichments in the volcanic plume of Hekla, it is surprising to observe that neither Pb nor Bi, two of the most volatile trace elements, correlate with any of the studied anions. In particular, PbCl₂ and BiCl₃ have low boiling temperatures (Table 4) and are thought to be main carriers of Pb and Bi in volcanic gases (e.g., Le Guern, 1988). Nevertheless, Gemmell (1987) suggested that bromides may also act as efficient transporters of trace elements in volcanic gases. As both PbBr₃ and BiBr₂ have boiling temperatures lower than magma temperature at Hekla, they could be responsible for Pb and Bi enrichments in our samples. Unfortunately, no Br data are available in gases of Hekla and, thus, the validity of this hypothesis cannot be verified.

On the other hand, the observed enrichments in the most refractory elements (Th, Y, Ba and REE) are difficult to reconcile with degassing processes alone as none of these elements correlate with the studied bonding anions. Furthermore, as shown in Table 4, their halide compounds (including bromides and iodides (data not shown); Lide, 1997) have high melting temperatures (boiling temperatures are mostly unknown), which suggests that the magma temperature at Hekla is too low to ensure their volatilization. Accordingly, their abundance in the snow samples collected near Hekla calls for a different process than primary magmatic degassing. In order to understand the observed enrichments in refractory elements, we will focus in the following sections on the specific behavior of REE.

5. RARE-EARTH ENRICHMENTS AT HEKLA

5.1. Rare Earth Elements Patterns in the Volcanic Plume of Hekla

The REE concentrations in snow samples are normalized to the 2000 lava flow composition and reveal strongly fractionated patterns as shown in Fig. 5. This fractionation is

characterized by a significant enrichment of heavy rare earth elements (HREE) over light rare earth elements (LREE), with a $(La/Yb)^*$ ratio (defined as $(La/Yb)_{\text{snow}} / (La/Yb)_{\text{lava}}$) in the range 0.22 - 0.38. For most of the samples, the fractionation is observed for REE heavier than Eu, except for sample He30 where it starts at Sm.

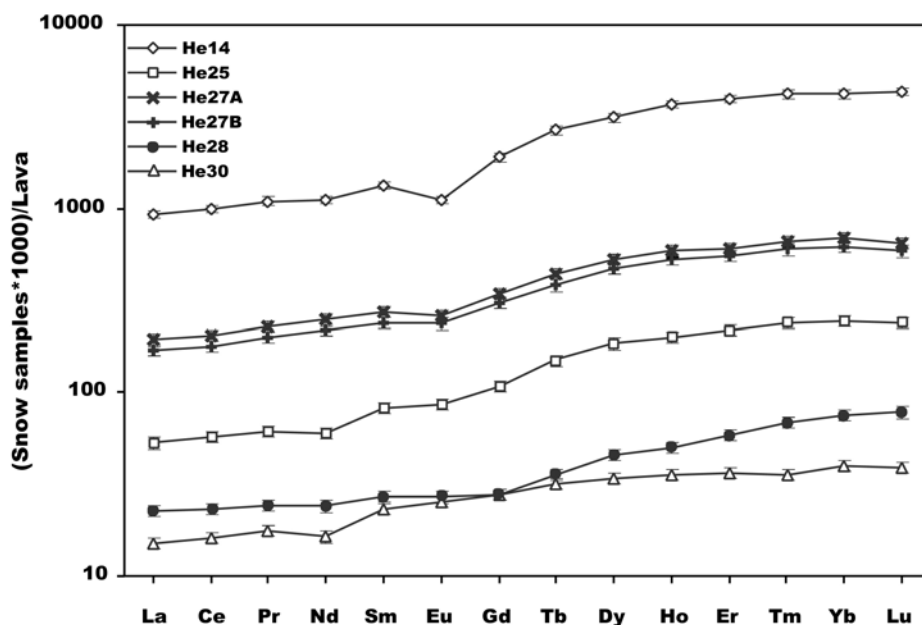


Fig 5: REE patterns in snow samples normalized to the 2000 Hekla lava flow composition illustrating the fractionation of REE and the significant enrichment of HREE over LREE. Error bars are given at the 2 σ confidence level.

To the best of our knowledge, no systematic study on REE mobility and fractionation in hot magmatic gases has been undertaken so far. Nevertheless, scarce data have been published elsewhere (e.g., Rubin, 1997 and references therein) underscoring their extremely low volatility. In fact, the occurrence of REE in gas samples is often considered as a marker of the presence of volcanic ash and dust in addition to the aerosol fraction (Gauthier and Le Cloarec, 1998; Aiuppa et al., 2003). Although the sub-Plinian plume of Hekla is obviously very enriched in tephra, this explanation cannot account for the observed REE enrichments since melted snow samples were filtered at 0.2 μm in order to get rid of all tephra. Although some very fine particles might have passed through the filters and could have been subsequently dissolved during the chemical treatment of samples, the REE fractionation observed at Hekla, contrary to what was observed on Etna (Aiuppa et al., 2003), eliminates this explanation.

Despite the lack of data about REE behavior in hot volcanic gases, these elements are known to be significantly mobile in natural hydrothermal systems (Michard and Albarède, 1986; Michard, 1989; Lewis et al., 1997). Compilations of experimentally determined reaction constants for REE-complexes at 25°C and 1 bar (e.g., Wood, 1990a; Millero, 1992) show that REE complexation with ligands such as Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- or CO_3^{2-} is potentially important in natural systems depending on the pH of the solution. In low-pH acidic solutions, the first four species usually prevail and the most concentrated anion acts as the most stable ligand. In volcanic-derived fluids, both Cl^- and F^- usually are the dominant species so that REE are likely to be transported as chlorides and fluorides in such fluids (Haas et al., 1995). According to these authors, the stability of REE-chloride complexes increases relative to REE-fluoride complexes for low F/Cl ratios under acidic conditions while REE-fluorides prevail over REE-chlorides for high F/Cl ratios. Noteworthy, HREE are more strongly complexed by fluorides than LREE, whereas they are less strongly complexed by chlorides than LREE ($K_r_{\text{F-HREE}} > K_r_{\text{F-LREE}}$ and $K_r_{\text{Cl-HREE}} < K_r_{\text{Cl-LREE}}$ where K_r is the equilibrium constant of the complexation reaction; Hass et al., 1995; Wood, 1990a). This general behavior is enhanced at higher temperatures as REE complexation increases with temperature (Wood, 1990b) and REE-complexes stability, notably that of fluorides (Bilal and Langer, 1987; Luo and Millero, 2004), also increases with rising temperatures (Haas et al., 1995). On the other hand, a decrease in their stability is experimentally observed when pressure increases.

The acidic volcanic plume of Hekla is enriched in F over Cl and is characterized by much higher F/Cl ratios than usually observed at active volcanoes (Symonds et al., 1994). Accordingly, it should be expected that REE are mainly complexed and transported as fluorides in the volcanic plume. The observed fractionation and enrichment in HREE over LREE is also in good agreement with Haas et al.'s (1995) results, further suggesting that fluorides are indeed responsible for REE transportation in the volcanic plume of Hekla.

The question of how and when these fluorides may form must now be addressed. As shown earlier, it is quite unlikely that REE-fluorides are degassed at Hekla, based on both the too low magma temperature at Hekla that prevents the volatilization of such compounds, and the lack of linear correlation (dilution of volatile species in the atmosphere) between REE and F. Alternatively, the presence of REE-fluorides in the volcanic plume of Hekla may be caused by the vaporization of a shallow, F-rich hydrothermal system. It is however unlikely since there is no surface evidence of such a hydrothermal system at Hekla, which is thought to be linked to the young age of the volcano (Sigmarsson et al., 1992). Most likely, the observed REE enrichment and fractionation could be related to the interaction of a F-rich gas (or

aerosol) phase with silicate rocks. This process may occur as soon as degassing initiates, that is within the magma conduit prior to the eruption of the sub-Plinian column. It may also occur within the eruptive plume itself where adsorption of volcanic gases and aerosols onto tephra is very fast and efficient (e.g., Witham et al., 2005), leading to favorable conditions for the dissolution of the silicate glass in contact with fluorine. Obviously the longer the exposure time of tephra in this F-rich environment is, the more efficient the dissolution is (e.g., Spadaro et al., 2002). Even if tephra became rapidly ice-coated during the 2000 Hekla eruption, it cannot be ruled out that dissolution went on (likely at a slower rate) once the eruptive plume was scavenged down to the ground by snowstorms, and even until snow solutions were prepared and filtrated at the laboratory.

In order to better understand how and when the hypothesized dissolution process occurred, we will use in the following section a theoretical approach based on thermodynamic considerations on silicate glass dissolution in a F-rich environment.

5.2. Tephra Dissolution in the Volcanic Plume of Hekla: Theoretical Approach

As shown in Table 2, (La/Yb) ratios in snow samples vary from 1.84 to 3.22 while the same ratio is 8.51 in lavas from Hekla. This fractionation of REE in snow samples is obviously impossible to reconcile with a stoichiometric tephra grain dissolution. However, for a clarity purpose, it will be tentatively assumed that the observed REE enrichment and fractionation in snow samples of Hekla may be explained by the congruent dissolution of tephra grains. The stoichiometric dissolution rates ($\mathcal{D}$) of natural silicate glasses can be calculated taking into account both the compositions of glasses and aqueous solutions (Oelkers and Gislason, 2001; Gislason and Oelkers, 2003; Wolff-Boenisch et al., 2004a,b). Far-from-equilibrium glass dissolution rates ($\mathcal{D}$ in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), normalized to geometric surface area, can be described by the following equation at 25 °C (Wolff-Boenisch et al., 2004a):

$$\log \mathcal{D} = (-0.086 \times [\text{SiO}_2] - 2.23) + (-0.0067 \times [\text{SiO}_2] + 0.683) \times \log (a_{\text{H}^+}^3/a_{\text{Al}^{3+}}) \quad [2]$$

where $[\text{SiO}_2]$ refers to the weight percent of SiO_2 in the tephra sample HK2000T (Table 1), and a_i denotes the activity of the aqueous species (H^+ and Al^{3+}) in snow solutions. This expression suggests that for a given silica glass composition and a constant total dissolved Al

in the aqueous solution, dissolution rates depend on pH and ligands capable of complexing Al^{3+} , since aluminium exists as Al-complexes. At constant total dissolved Al and in the absence of other ligands than OH^- , dissolution rates decrease dramatically with increasing pH at acid conditions, minimize at near neutral conditions, and increase more slowly with increasing pH at basic conditions. Any ligand besides OH^- capable of complexing Al^{3+} will increase the dissolution rate, as it will decrease its activity ($a_{\text{Al}^{3+}}$, eq.2). In the low-pH snow sample solutions the main ligand capable of complexing Al^{3+} is most likely F^- . The aqueous activity of Al^{3+} can be calculated from the chemical composition of the five snow samples (Table 2) using the PHREEQC 2.6 computer code (Parkhurst and Appelo, 1999). With the glass composition, pH, and the $a_{\text{Al}^{3+}}$ given, the far-from-equilibrium dissolution rates, normalized to geometric surface area, are calculated according to eq. 2. The results are reported in Table 5, and vary between 3.98×10^{-8} and $1.58 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. The dissolution rates are the highest at low pH and high F concentration. These dissolution rates are up to four orders of magnitude higher than those reported by Oelkers and Gislason (2001) and Wolff-Boenisch et al. (2004b) for natural silicate glass dissolution in the absence of fluoride. On the other hand, $\mathcal{D}$ values obtained by Wolff-Boenisch et al. (2004a) in high F-content dissolution experiments match those calculated for the least-concentrated snow solutions of Hekla (He25 and He30). The quantity of dissolved glass in the aqueous solution during melting assuming stoichiometric dissolution (Q_v in g) can be calculated by the following equation:

$$Q_v = \mathcal{D} \times A \times t \times M_v \quad [3]$$

where A is the total geometric surface area of the glass in contact with water (in m^2), t is the duration of dissolution process (in s) and M_v is the molar mass of the glass determined from the chemical composition of HK2000T ($66.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). The efficiency of the dissolution process and hence the amount of elemental leaching from the tephra grains increase with both time and the available exposure surface of tephra grains.

The duration of the interaction between the F-rich gas phase of Hekla and the solid material is difficult to constrain precisely. It obviously depends on where and when the dissolution process initiated, that is either within the volcanic conduit, within the eruptive plume, or even in the laboratory during sample preparation. The duration of the dissolution process thus remains mostly unknown except for the latter case (30 minutes of melting at 0-25°C). The potential stoichiometric release of major and trace elements in the laboratory

during sample preparation can thus be calculated according to eq. 3 using the chemical composition of the Hekla 2000 tephra (Table 1). The tephra geometric surface area A was calculated for each sample from its grain size distribution assuming that tephra grains have a spherical shape and a density of $2610 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ for a basaltic andesite (Table 5). This estimate neglects surface heterogeneities, notably open pores that may increase the specific surface area (A_s) available for dissolution by about one order of magnitude in the case of Hekla tephra (Delmelle et al., 2005).

Table 5. Parameters and results of calculations for stoichiometric tephra dissolution.

Samples	He14	He25	He27	He28	He30
d (km)	21	19.5	16	20	26
m_{ice+snow} (g)	2387	2114	2241	1492	1557
m_{tephra} (g)	370	22	367	2197	717
$\phi > 5.6 \text{ mm}$	52.0	0.00	0.00	35.7	40.7
$5.6 > \phi > 2.0 \text{ mm}$	41.7	0.00	1.26	41.4	51.9
$2.0 > \phi > 1.0 \text{ mm}$	5.10	0.00	6.35	14.9	4.11
$1.0 > \phi > 0.71 \text{ mm}$	0.21	0.00	9.39	3.80	0.13
$0.71 > \phi > 0.50 \text{ mm}$	0.05	0.00	17.3	1.47	0.05
$0.50 > \phi > 0.25 \text{ mm}$	0.06	0.00	28.5	0.54	0.13
$\phi < 0.25 \text{ mm}$	0.95	100	37.1	2.06	2.93
A (m²)	0.25	0.34	2.94	2.45	0.71
$\mathcal{D}$ (mol $\cdot$ m⁻² $\cdot$ s⁻¹)	$1.58 \cdot 10^{-6}$	$3.16 \cdot 10^{-7}$	$1.26 \cdot 10^{-6}$	$7.94 \cdot 10^{-7}$	$3.98 \cdot 10^{-8}$
Q_v (mg)	50	10	442	232	3
La theoretical (ng $\cdot$ g⁻¹)	1.01	0.31	10.07	7.93	0.11
La measured (ng $\cdot$ g⁻¹)	48.3	2.74	9.97	1.17	0.78
Leaching contribution (%)	2.1	11.2	108	678	14.1
Yb theoretical (ng $\cdot$ g⁻¹)	0.12	0.04	1.18	0.93	0.01
Yb measured (ng $\cdot$ g⁻¹)	25.4	1.49	4.18	0.45	0.24
Leaching contribution (%)	0.47	2.41	29.7	207	5.36

d is the distance to the vent of each sampling site. $m_{\text{ice+snow}}$ refers to the total mass of aqueous solution while m_{tephra} represents the total mass of dried (water-free) tephra contained in snow samples. ϕ (in %) is the grain size distribution among the different granulometric fractions given in mm. A is the total available tephra exposure surface in collected snow samples. $\mathcal{D}$ are calculated dissolution rates and Q_v represents the quantity of dissolved glass assuming stoichiometric dissolution (see text for explanation).

Knowing both $\mathcal{D}$ and A , the total mass of leached material Q_v is calculated from equation 3 (Table 5). This calculation assumes that all the geometric surface of the glass, A , is in active contact with all the melt water for the whole melting period, 30 min. This condition was obviously not met for sample He28, which contains a large excess of tephra compared to the amount of liquid as reflected by its high glass to snow mass ratio (Table 5). The estimates

obtained for both La and Yb (Table 5) are compared with measured concentrations in snow samples. The calculated contribution of the leaching process during snow melting exceeds by far the measured concentrations in the sample He28 due to the above-mentioned reasons. However, in all other samples, the REE enrichment gained by the congruent dissolution of tephra grains during sample preparation is significantly lower than the actual concentrations measured in the snow solutions, for both Yb and to a lesser extent La. Even if we consider the specific surface area (A_s) available for dissolution instead of a simple geometric surface (A), increasing the amount of leached REE by one order of magnitude would not be enough to account for the observed Yb enrichments in samples He14, He25, and He30. Furthermore, the REE contribution gained during the preparation of snow solutions at the laboratory is likely lower than that given in Table 5. Tephra dissolution in the F-rich water indeed occurred at temperatures slightly above 0°C for most of the melting duration, while dissolution rates $\mathcal{D}$ are calculated for 25°C. Although a part of the REE enrichment observed in our samples was acquired during sample preparation, it is likely that tephra dissolution started as soon as the eruptive plume was emitted at the summit vent of Hekla, or even before its emission, that is within the magma conduit.

5.3. Tephra Dissolution in the Volcanic Plume of Hekla: Experimental Approach

In order to further constrain the contribution of tephra grain dissolution in a F-rich environment to the chemistry of snow samples, leaching experiments were performed in the laboratory on fresh Hekla tephra. Experimental protocols as well as analytical procedures were detailed in section 2.2 and used parameters are given in Table 6 along with analytical results.

REE patterns normalized to the 2000 tephra composition obtained during the leaching experiments are shown in Figures 6a to 6d. As expected for partial dissolution of tephra grains in a F-rich environment, all experiments produced a significant fractionation of REE, marked by an enrichment of HREE over LREE. Nevertheless, the REE fractionation appears to be slightly less pronounced than in natural snow samples (Fig.6a). This is underscored by the $(La/Yb)^*$ ratios of the experiments that range from 0.62 to 0.78 while those of the snow samples span the range 0.22 - 0.38. It can be seen in Figure 6a that LREE (from La to Dy) patterns of the experiments match quite well those of the natural snow samples as they both display a significant increase in normalized REE contents, starting from Sm and/or Eu. On the other hand, experimental patterns show a progressive depletion of REE contents from Dy to

Lu, which is not observed in natural snow samples. HREE experimental patterns appear to be somewhat intermediate between those recorded in snow samples (which are thought to be produced by the non-stoichiometric dissolution of magma or tephra) and flat patterns that would be obtained for a complete congruent dissolution process. Accordingly, experimental patterns may be explained by a near-stoichiometric dissolution process, which means that natural conditions prevailing at Hekla could not be exactly reproduced at the laboratory. Nonetheless, this experimental study of tephra dissolution in F-rich aqueous solutions may be used to estimate the role of some parameters on tephra dissolution processes in a F-rich environment.

Table 6. Experimental conditions for leaching experiments and chemical compositions of resulting aqueous solutions.

Samples	EXP.A	EXP.B	EXP.C	EXP.D	EXP.E	EXP.F	EXP.G	EXP.H	EXP.I
Grain size	0.16-0.25	0.10-0.16	0.10-0.16	0.10-0.16	0.10-0.16	0.10-0.16	0.10-0.16	0.10-0.16	0.10-0.16
[HF]_{solution}	31.6	31.6	27.12	80.4	80.4	80.08	153.1	80.08	80.08
(F/Cl)_{solution}	-	-	0.72	2.14	2.14	2.13	4.08	2.13	2.13
pH	3.11	3.11	2.80	2.60	2.60	2.45	2.35	2.45	2.45
m_{tephra}	0.96	0.98	1.00	1.01	0.50	1.01	0.99	1.00	0.91
Time	1440	1440	50	50	50	10	10	30	8640
F/tephra	0.32	0.31	0.25	0.80	1.60	0.73	1.50	0.76	0.83
La	22.0	23.0	49.7	67.2	81.7	65.4	88.0	63.0	101
Ce	49.2	53.9	117	167	201	172	239	164	254
Pr	6.35	7.09	16.2	23.6	28.2	23.9	33.8	22.8	33.7
Nd	23.6	26.5	57.8	86.1	103	88.3	124	84.0	123
Sm	6.67	7.32	16.1	23.2	28.8	26.0	36.4	24.3	34.5
Eu	2.61	2.81	5.63	8.64	9.81	9.43	13.2	8.70	12.3
Gd	9.60	10.2	21.4	32.8	37.1	32.5	45.0	29.5	43.5
Tb	1.41	1.50	3.21	4.98	5.58	4.81	6.91	4.53	6.37
Dy	8.80	9.33	19.7	30.3	33.7	29.8	43.1	27.68	38.1
Ho	1.61	1.68	3.59	5.44	6.22	5.33	7.66	5.01	6.94
Er	4.41	4.55	9.67	14.8	16.8	14.5	20.6	13.5	19.0
Tm	0.61	0.63	1.25	1.87	2.21	1.83	2.65	1.74	2.50
Yb	3.73	3.83	7.57	11.6	13.3	11.4	16.6	10.9	15.3
Lu	0.54	0.54	1.08	1.60	1.91	1.57	2.26	1.52	2.17
La/Yb	5.89	6.00	6.56	5.78	6.12	5.76	5.30	5.78	6.63
Co	28.1	26.6	26.2	49.3	55.7	59.2	127	64.8	83.5
Rb	20.3	19.0	22.3	29.0	31.8	36.7	59.9	38.8	39.2
Sr	733	755	761	947	907	1132	1583	1131	1342
Y	42.4	39.2	76.6	101	116	93.3	129	92.8	151
Ba	325	282	514	643	696	1230	1167	763	752
Th	2.02	1.98	3.62	4.22	5.64	6.55	8.85	5.87	5.13

Tephra grain size is given in mm. [HF] refers to the HF concentration (in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in the starting solutions. M_{tephra} refers to the weight of tephra (in g) initially contained in 10ml of aqueous solution. The duration of the experiments is expressed in minutes. F/tephra mass ratio is expressed in $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Note that analytical results (given in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) have been recalculated for all experiments but EXP.E to 1g of tephra in order to make easier the comparison between the different leaching experiments.

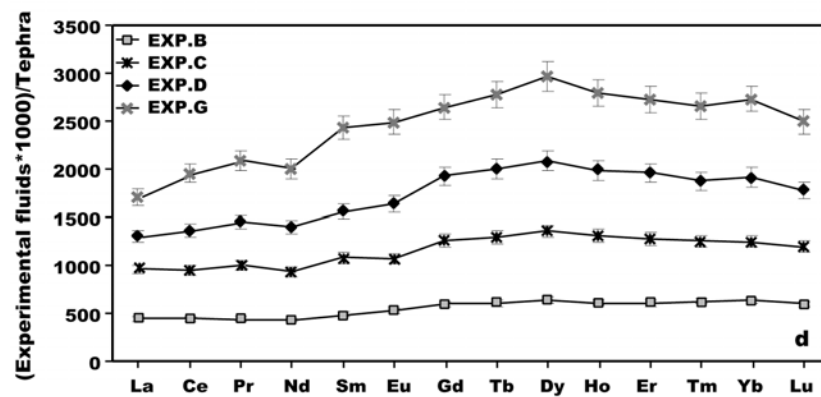
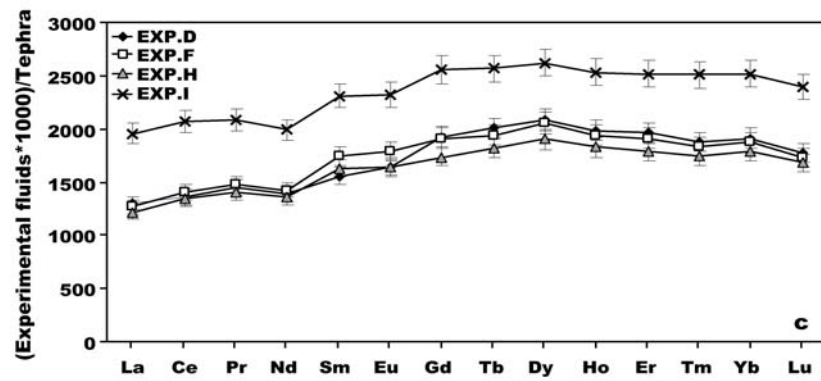
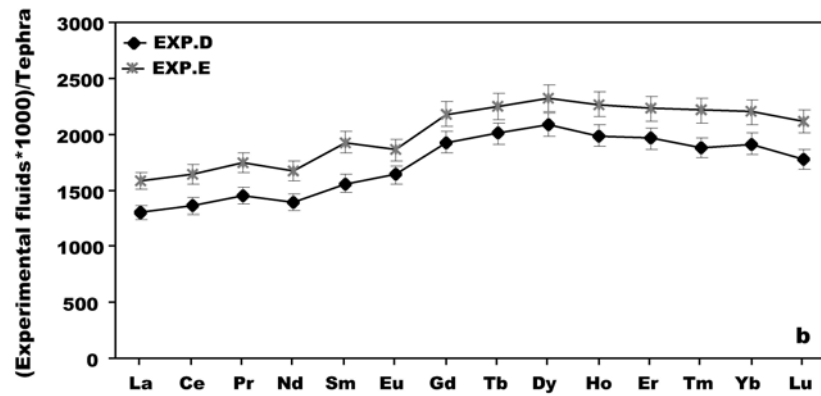
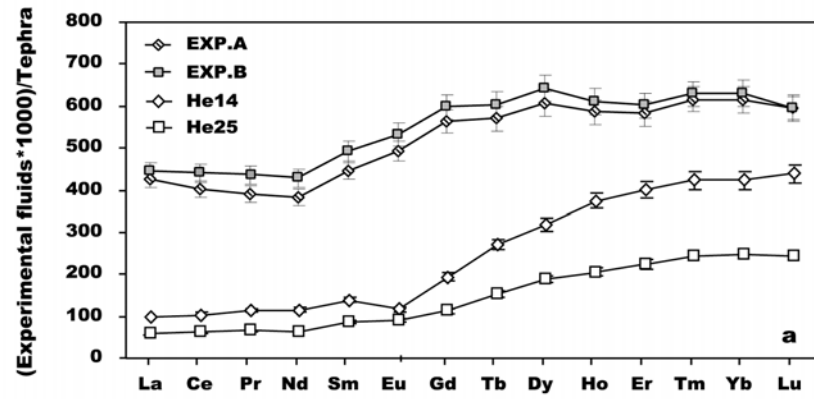


Fig 6: REE patterns obtained during leaching experiments normalized to the 2000 tephra composition. Errors bars are given at the 2σ confidence level. In order to constrain the effects of the different parameters on tephra dissolution processes, REE patterns are shown for different variables:

- 6a : grain sizes of the starting material (in the range of 0.16-0.25 mm for EXP.A and 0.10-0.16 mm for EXP.B). REE patterns of samples He14 (scaled down by a factor of 10 for a clarity purpose) and He25 are also shown for direct comparison between natural and experimental patterns.
- 6b : aqueous solution-to-tephra mass ratios; the amount of starting material soaked in 10 ml of aqueous solution is 1 g in EXP.D and 0.5 g in EXP.E.
- 6c : durations of dissolution experiments; experiments D, F, H, I ran for 50, 10, 30 and 8640 minutes, respectively.
- 6d : F/Cl mass ratios; experiments C, D and G were performed with a F/Cl ratio of 0.7, 2.1 and 4.1, respectively, while experiment B was carried out with a pure hydrofluoric solution

5.3.1. Grain Size Distribution of the Starting Material

Experiments A and B were performed under the same conditions, except for the grain size distribution of the starting material which was in the range 0.16-0.25 mm and 0.10-0.16 mm, respectively. Both experiments produced very close REE patterns displaying a similar REE fractionation characterized by (La/Yb)* ratios of 0.69 and 0.70, respectively (figure 6a). Nevertheless, taking into account the overall analytical uncertainty, it appears that REE are slightly, but significantly, more enriched in EXP.B than in EXP.A. This shows that the finer the material is, the more efficient the dissolution is, which underscores the role played by the total exposure surface of the tephra grains as discussed in section 5.2.

5.3.2. Aqueous Solution-to-Tephra Mass Ratio

Experiments D and E were carried out with the same parameters, only varying the amount of starting materials (1 g and 0.5 g of tephra in EXP.D and EXP.E, respectively). It can be seen in figure 6b that the dissolution is much more efficient for EXP.E that has a higher aqueous solution to tephra mass ratio. On the other hand, the HREE/LREE fractionation is indistinguishable in these two experiments with (La/Yb)* ratios of 0.68 (EXP.D) and 0.72 (EXP.E). This set of experiments suggests that REE release is much more important when, at constant fluoride content in aqueous solution, a small amount of material is dissolved to a greater extent than a large quantity of material is dissolved to a small extent. This behavior could thus explain why the theoretical estimate of the leaching contribution during snow sample He28 melting (see section 5.2) produced such largely overestimated results, most likely due to its tephra to snow ratio being larger than one.

5.3.3. *Duration of the Dissolution Process*

Four experiments were carried out (D, F, H and I; Table 6) with time as the only variable, in order to check the time-dependency of dissolution efficiency. The resulting REE patterns are shown in Figure 6c. Experiments ran for 10, 30, and 50 minutes (F, H, and D, respectively) exhibit very similar REE patterns characterized by a constant $(La/Yb)^*$ ratio of 0.68. It thus appears that on short timescales, the duration of the dissolution process is unable to produce significant differences in the amount of REE released from the tephra grains. On the other hand, the long-lasting experiment I (6 days) leads to a much higher REE release characterized by a higher $(La/Yb)^*$ ratio of 0.78. It suggests that the dissolution process at ambient temperature tends to reach a stoichiometric state after several days, or even hours, in agreement with Oelkers and Gislason (2001).

5.3.4. *F/Cl Mass Ratio*

Finally, another set of experiments was carried out in order to estimate the influence of the F/Cl ratio of the aqueous solution on the dissolution of tephra grains. All experiments having a F/Cl ratio in the range 0.7-4.1 (EXP.C, D, and G) were ran for short durations (10 to 50 minutes) while another experiment carried out with a pure hydrofluoric solution was conducted over a whole day (EXP. B). It can be immediately seen in Figure 6d that the experiment B gave rise to a significantly lower REE release than the other ones, in spite of a longer duration. It means that even if fluorides are mostly responsible for silicate dissolution, the dissolution efficiency is enhanced in the presence of chlorides. On the other hand, in the presence of both fluorides and chlorides, tephra dissolution becomes more and more important for increasing F/Cl, that is for increasing F contents at constant pH values. Interestingly, the most enriched REE patterns are also the most fractionated ones with $(La/Yb)^*$ ratios varying from 0.77 to 0.62 for a F/Cl ratio ranging between 0.7 and 4.1 respectively. This behavior is the reverse of what was observed for the effect of duration for which the most enriched REE patterns were characterized by higher $(La/Yb)^*$ ratios. It underscores the major role played by the F/Cl ratio of the aqueous solution on both the efficiency of silicate dissolution and the magnitude of REE fractionation, in agreement with Haas et al.'s (1995) results on REE complexation in acidic solutions.

5.4. Implications for REE Enrichment and Fractionation in the Volcanic Plume of Hekla

Clearly, REE patterns observed in snow samples from Hekla are most likely explained by the dissolution of silicate glass by a F-rich gas phase. This process was initiated either in the magma conduit or within the eruptive plume and likely went on until the filtration of snow solutions at the laboratory. At this point however, it remains unclear why natural REE patterns found in snow samples differ from those obtained during leaching experiments at the laboratory. As previously stated, the former might correspond to a very immature, non-stoichiometric dissolution process while the latter were produced during closer-to-stoichiometry experiments. According to both theoretical considerations and dissolution experiments described above, the kinetics of the dissolution process to reach its congruent state should depend on several parameters: the F/Cl mass ratio of the gas phase, the amount of solid material to be dissolved with respect to its gas content (especially its F content), the duration of the dissolution process, and the available exposure surface of solid particles.

In the dissolution experiments, the used range of F/Cl mass ratios (between 0.7 and 4.1) thoroughly overlaps the range of these ratios in natural snow samples (0.7-2.1), eliminating this parameter from being responsible for the differences between experimental and natural REE patterns.

Dissolution experiments performed at the laboratory contained between 0.3 and 1.6 mgF/g of tephra, while measured F/tephra mass ratios at the different sampling sites vary from 0.2 up to about 10 mgF/g of tephra (see Tables 2, 5, and 6). In agreement with both theoretical considerations (e.g., Wolff-Boenisch et al., 2004a) and experimental results, higher F/tephra mass ratios lead to a more efficient dissolution process. However, it is worth noting that experiment C was carried out using parameters similar to those recorded for samples He28 and He30 but produced a (La/Yb)* ratio of 0.77 instead of 0.30 and 0.38 for He28 and He30, respectively. Accordingly, differences in the F/tephra mass ratio cannot account for the discrepancy between natural and experimental REE patterns.

As explained in section 5.2, the duration of the dissolution process leading to the observed REE enrichment and fractionation is difficult to constrain precisely. According to geophysical measurements emphasizing the triggering of the eruption (Lacasse et al., 2004), dissolution may have lasted a few hours if the process initiated prior to the emission of the sub-Plinian column. Considering the average plume velocity (Lacasse et al., 2004) and the distance to the vent from each sampling site (Table 5), it may have lasted only 10 to 15 minutes if it occurred within the eruptive plume itself, or even less than that if dissolution was

efficient only during the earliest stage of the eruption, that is before tephra become ice-coated. The contribution of each stage as well as the potential enrichment gained during sample preparation cannot be easily deconvolved. Nonetheless, since longer durations for tephra interaction with a F-rich fluid lead to a more mature and closer-to-stoichiometry dissolution process, natural REE patterns could be achieved only for gas-tephra interactions much shorter than 10 minutes. It would thus imply that tephra dissolution at Hekla occurred very rapidly, constraining the dissolution process to take place within the ascending sub-Plinian column at the moment of volatile adsorption onto solid particles.

The discussion of the influence of the available exposure surface of tephra grains is much more complex. Firstly, while dissolution processes are slightly enhanced for smaller grain size fractions (EXP.B vs EXP.A) in agreement with the theory (e.g., Wolff-Boenisch et al., 2004a,b), those experiments performed on a rather restricted range of grain sizes do not show significant variations of the $(La/Yb)^*$ ratio of the aqueous solution. It is thus difficult to fully appreciate the effect of this parameter on the magnitude of the fractionation. Secondly, experiments were carried out using a limited range of grain sizes (from 0.10 to 0.25 mm) while the actual grain size distribution of tephra within the eruptive plume of Hekla is much more variable and contains both finer and coarser fractions. Finally, wherever the dissolution process initiated, that is within the magma conduit vs. within the eruptive plume, the total exposure surface of magma and/or tephra grains available for the dissolution process likely varied through time. It is indeed obvious that the exposure surface in the magma conduit was much lower before than after magma fragmentation. Once the sub-Plinian plume was erupted, the total exposure surface also slightly decreased following the sedimentation of the denser and/or larger solid particles. In the lack of any further experimental constraints, REE budgets and fractionation in natural snow samples could thus be tentatively linked to the variability of the total exposure surface of tephra grains. Nevertheless, it is reasonable to assume that REE budgets are likely governed by the partial dissolution of the finest ($<100\ \mu\text{m}$) particles that offer the highest specific surface area for efficient dissolution by F-rich gases and aerosols. It implies again that most of the REE enrichment and fractionation is likely gained within the eruptive plume where volatile adsorption onto tephra is the most efficient (e.g. Witham et al., 2005).

In addition to the four parameters discussed above, temperature is still another parameter that may govern the kinetics of the reaction and hence its stoichiometric state. While experiments were carried out at room temperature ($\sim 25^\circ\text{C}$), temperature in the magma conduit was obviously much higher ($\sim 1050^\circ\text{C}$), and atmospheric temperatures estimated at

the altitude of the volcanic plume (between 9 and 12 km) were much lower, around -60°C (Lacasse et al., 2004). Adsorption of HF onto ash is temperature dependent and occurs at temperature below 600°C (Oskarsson, 1980), suggesting that the process initiated after the emission of the sub-Plinian column. Moreover, since the dissolution process is inhibited at lower temperatures and enhanced at higher temperatures (Gislason and Oelkers, 2003), the non-congruent dissolution process at Hekla could be accounted for by making the assumption that dissolution occurred at low temperature. Taking all these considerations together (notably short duration, high available exposure surface, and low temperature), it thus seems that REE patterns recorded in snow samples of Hekla are most likely due to dissolution of tephra within the eruptive plume, even if a small contribution from the sample preparation process at the laboratory cannot be ruled out.

Beside the discrepancy between experimental and natural REE patterns, it is now interesting to address the question of the variability of REE enrichments and fractionations among the different snow samples. As expected from the theory of silicate dissolution in F-rich aqueous fluids (equation 2; Wolff-Boenisch et al., 2004a), dissolution efficiency depends, at a given F/Cl mass ratio, on temperature, duration, exposure surface of tephra grains and fluorine content with respect to the amount of solid material to be dissolved. Since atmospheric temperatures remained constant throughout the first days of the eruption (Lacasse et al., 2004) and since the effects of dissolution duration for short-scale variations are negligible, REE release should be only governed by the F to exposure surface ratio (expressed in mgF/m^2) of each sample. As already pointed out, the total exposure surface interacting with fluorine is difficult to exactly quantify due to the sedimentation of some particles between the eruptive vent and the different sampling sites. However, we can tentatively make the assumption that it is proportional to the total amount of solid material preserved in each snow sample. A linear relationship between the logarithm of $(\text{La}/\text{Yb})^*$ and the F/tephra mass ratios is actually observed for snow samples of Hekla (Figure 7). It thus appears that the magnitude of REE fractionation mostly depends on the amount of fluorine available for tephra dissolution, as predicted by theory. On the other hand, such a correlation does not exist between $\log(\text{La})^*$ and the F/tephra mass ratio. REE release during dissolution processes is thus not entirely controlled by the fluorine content in the aqueous fluid. In agreement with Haas et al. (1995) and dissolution experiments discussed above, the dissolution reaction should actually be enhanced in presence of chlorine. Such a behavior is confirmed for snow samples of Hekla since REE enrichments characterized by $\log(\text{La}^*)$ are indeed correlated with the $(\text{F} \times \text{Cl})/\text{tephra}$ mass ratio (Figure 8).

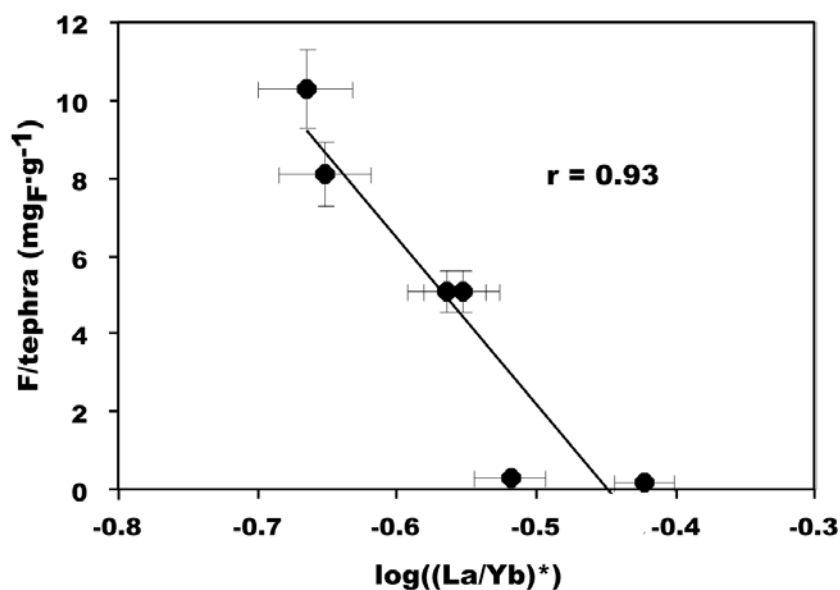


Fig.7: Linear correlation observed between the magnitude of REE fractionation characterized by $\log((La/Yb)^*)$, where $(La/Yb)^*$ is the lava-normalized (La/Yb) ratio of snow samples, and $F/tephra$ mass ratio in snow samples suggesting the dependence of REE fractionation on the amount of fluorine available for tephra dissolution. Error bars are given at the 2σ confidence level.

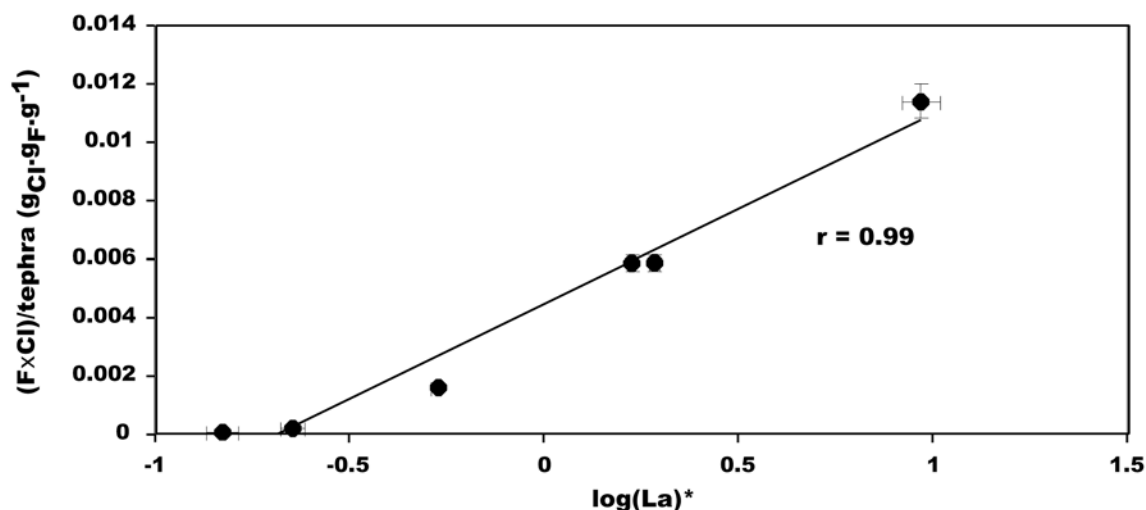


Fig. 8: Linear correlation observed between REE enrichments characterized by $\log(La)^*$, where $(La)^*$ is the lava-normalized La concentration in snow samples, and $(F \times Cl)/tephra$ mass ratio in snow samples suggesting that tephra dissolution and subsequent REE enrichment in the aqueous phase are enhanced in the presence of chlorine. Error bars are given at the 2σ confidence level.

It is obvious that the dissolution process governing REE distribution in snow samples of Hekla also plays a role in the abundance of other trace elements. This is especially true for other refractory elements that do not correlate with any bonding anions (e.g., Th, Y, and Ba). Experimental results presented in Table 6 confirm that leaching processes do mobilize significant amount of these trace elements. The same holds true for other weakly volatile trace elements such as Sr, Co, and Rb from the second group of volatility (see Figure 3). Their abundance in the volcanic plume of Hekla is thus likely governed by both the magmatic degassing and the tephra dissolution processes. As laboratory experiments were realized near stoichiometric conditions while actual dissolution within the plume of Hekla is much further from stoichiometry, it is however impossible to exactly quantify the respective contribution of each process. Although the behavior of moderately to highly volatile elements (groups III and IV in figure 3) during dissolution processes was beyond the scope of this paper, it is worth mentioning that some of them (provided they are significantly abundant in magmas and readily mobile in F-rich fluids (e.g., Zr)) might also be enriched in the aqueous fraction of gaseous plume due to tephra-gas interactions.

6. CONCLUSION

Taking advantage of the heavy snow showers that condensed and scavenged down to the ground the eruptive plume of Hekla volcano during its last eruption in February 2000, the chemical composition of the gaseous phase released during a sub-Plinian eruption has been estimated for the first time. Trace elements (including alkalis, alkali-earths, transition metals, metalloids, heavy metals, actinides and lanthanides) as well as sulfates, chlorides, and fluorides were analyzed in snow samples collected in the vicinity of Hekla shortly after the beginning of the eruption. All analyzed trace elements and anions are considerably enriched in the eruptive plume of Hekla compared to the standard atmospheric composition in southern Iceland. Trace element volatility at Hekla has been appraised through the use of enrichment factors relative to beryllium. As usually observed on other active volcanoes, trace elements that form volatile compounds at magmatic temperatures (e.g., transition metals, heavy metals, and metalloids) are the most enriched in the eruptive plume of Hekla. However, their volatility is lower than that at mafic volcanoes, which is thought to reflect both the lower temperature and higher degree of magma differentiation at Hekla. Volatile trace element contents in snow samples show positive linear correlations with one or several of the analyzed anions, suggesting that these trace elements are degassed at depth during primary degassing

processes and are transported in the gas phase as chlorides, fluorides and/or sulfates. More surprisingly, known refractory elements such as Th, Y, Ba and lanthanides (REE) are also considerably enriched in the eruptive plume of Hekla. A strong fractionation of REE is further observed, HREE being considerably enriched over LREE. Such patterns are best explained by the presence of REE-fluoride complexes in the eruptive plume of Hekla. The too high boiling temperature of such compounds and the lack of correlation between REE and F^- and/or the other analyzed anions suggest that REE enrichments at Hekla are not due to degassing processes. Both thermodynamic considerations and experiments carried out at the laboratory to constrain REE mobility during tephra dissolution in F-rich aqueous fluids, show that partial dissolution of silicate glass may release significant amounts of REE characterized by such an enrichment in HREE over LREE. Taken together, the REE enrichments at Hekla are best explained by non-stoichiometric dissolution of tephra in a F-rich gas phase. The efficiency of dissolution and the subsequent enrichment in REE are mostly controlled by the amount of fluorine in contact with tephra, but are also enhanced in the presence of chlorine. On the other hand, the magnitude of the fractionation of REE appears only to depend on the amount of fluorine available for tephra dissolution. The same process is likely to explain the enrichment in other refractory elements observed at Hekla, and might also partly increase the apparent volatility of some volatile elements (e.g., Zr), provided they are both at significant concentration levels in magmas and mobile in F-rich fluids. This dissolution process is likely to have initiated and was the most efficient in the ascending sub-Plinian column at the moment of volatile species adsorption onto the tephra grains. It may have continued at a slower rate until snow samples were melted at the laboratory and filtrated in order to eliminate all tephra. This study shows that in addition to well-known volatile elements, significant amounts of refractory elements may be transported in F-rich volcanic plumes. Consequently, these elements may be readily mobilized and brought into terrestrial ecosystems upon thawing or at the first raining event. Tephra dissolution processes thus should be taken into account when estimating trace element mass balances during degassing processes and assessing the environmental impact and pollution and/or fertilization effects of volcanic activity.

Acknowledgements. We are much grateful to Gudrun Larsen and Armann Höskuldsson for supplying the tephra and lava samples for this study. Karine David and Gilles Chazot are acknowledged for their help with the analytical work. Discussions and help with thermodynamic calculations by Domenik Wolff-Boenisch were greatly appreciated. We thank P. Delmelle, D. Pyle, K. Suzuki and M. Kusakabe for constructive reviews that led to significant improvements of the manuscript. We also acknowledge a grant from the Egide-Rannis Jules Verne program of the French-Icelandic scientific collaboration.

REFERENCES

- Aiuppa A., Dongarra G., and Valenza M. (2003) Degassing of trace volatile metals during the 2001 eruption of Etna. In *Volcanism and the Earth's Atmosphere*, Geophys. Monograph Vol. 139 (eds. A. Robock and C. Oppenheimer). Amer. Geophys. Union, Washington DC. pp. 41-54.
- Aiuppa A., Federico C., Giudice G., Gurrieri S., Paonita A., and Valenza M. (2004) Plume chemistry provides insights into mechanisms of sulfur and halogen degassing in basaltic volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **222**, 469-483.
- Allard P., Burton M., and Muré F. (2005) Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas. *Nature* **433**, 407-409.
- Baldrige W. S., McGetchin T. R., and Frey F. A. (1973) Magmatic evolution of Hekla, Iceland. *Contrib. Mineral. Petrol.* **42**, 245-258.
- Bilal B. A. and Langer P. (1987) Complex formation of trace elements in geochemical systems: Stability constants of fluoro complexes of the lanthanides in a fluorite bearing model system up to 200°C and 1000 bar. *Inorg. Chim. Acta* **140**, 297-298.
- Crowe B. M., Finnegan D. L., Zoller W. H., and Boyton W. V. (1987) Trace element geochemistry of volcanic gases and particles from 1983-1984 eruptive episodes of Kilauea volcano. *J. Geophys. Res.* **92**, 13708-13714.
- Delmelle P. and Stix J. (2000) Volcanic gases. In *Encyclopedia of volcanoes* (ed. H.H. Sigurdsson, B.F. Houghton, S.R. McNutt, H. Rymer, J. Stix). Academic Press, San Diego. pp. 803-815.
- Delmelle P., Villiéras F., and Pelletier M. (2005) Surface area, porosity and water adsorption properties of fine volcanic ash particles. *Bull. Volcanol.* **67**, 160-169.

- Frogner P., Gislason S. R., and Óskarsson N. (2001) Fertilizing potential of volcanic ash in ocean surface water. *Geology* **29**, 487-490.
- Gauthier P. J. and Le Cloarec M. F. (1998) Variability of alkali and heavy metal fluxes released by Mt. Etna volcano, Sicily, between 1991 and 1995. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **81**, 311-326.
- Gauthier P. J., Le Cloarec M. F., and Condomines M. (2000) Degassing processes at Stromboli volcano inferred from short-lived disequilibria (^{210}Pb - ^{210}Bi - ^{210}Po) in volcanic gases. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **102**, 1-19.
- Gemmell J. B. (1987) Geochemistry of metallic trace elements in fumarolic condensates from Nicaraguan and Costa Rican volcanoes. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **33**, 131-181.
- Gerlach T. M. (1993) Oxygen buffering of Kilauea volcanic gases and the oxygen fugacity of Kilauea basalt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 795-814.
- Giggenbach W. F. (1996) Chemical composition of volcanic gases. In *Monitoring and mitigation of volcano hazards* (ed. R. Scarpa, R. I. Tilling). Springer-Verlag, Berlin. pp. 221-256
- Gislason S.R., Arnorsson, S., Armannsson, H., (1996) Chemical weathering of basalt in southwest Iceland: Effects of Runoff, age of rocks and vegetative/glacial cover. *Amer. J. Sci.* **296**, 837-907.
- Gislason S. R. and Oelkers E. H. (2003) Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3817-3832.
- Gladney E. S. and Roelandts I. (1988) 1987 compilation of elemental concentration data for USGS BHVO-1, MAG-1, QLO-1, RGM-1, Sco-1, SDC-1, SGR-1 and STM-1. *Geostand. Newsl.* **14**, 253-362.
- Goff F., Janik C. J., Delgado H., Werner C., Counce D., Stimac J., Siebe C., Love S. P., Williams S. N., Fisher T. P., and Johnson L. (1998) Geochemical surveillance of magmatic volatiles at Popocatepetl Volcano, Mexico. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **110**, 695-710.
- Greenland L. P. (1987) Composition of gases from the 1984 eruption of Mauna Loa Volcano. In *Volcanism in Hawaii* (ed. R.W. Decker, T.L. Wright, P.H. Stauffer), pp. 781-790. U. S. Geological Survey Professional Paper, Report: P 1350
- Gudmundsson A., Óskarsson N., Gronvold K., Saemundsson K., Sigurdsson O., Stefansson R., Gislason S. R., Einarsson P., Brandsdóttir B., Larsen G., Johannesson H., and

- Thordarson T. (1992) The 1991 eruption of Hekla, Iceland. *Bull. Volcanol.* **54**, 238-246.
- Haas J. R., Shock E. L., and Sassani D. C. (1995) Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4329-4350.
- Hinkley T. K., Le Cloarec M.-F., and Lambert G. (1994) Fractionation of families of major, minor, and trace metals across the melt-vapor interface in volcanic exhalations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3255-3263.
- Jaupart C. (1996) Physical models of volcanic eruptions. *Chem. Geol.* **128**, 217-227.
- Jaupart C. (1998) Gas loss from magmas through conduit walls during eruption. In *The physics of explosive volcanic eruptions*, Vol. 145 (ed. J. S. Gilbert, R.S.J. Sparks), pp. 73-90 Geol. Soc. Spec. Publ.
- Lacasse C., Karlsdottir S., Larsen G., Soosalu H., Rose W. I., and Ernst G. G. J. (2004) Weather radar observations of the Hekla 2000 eruption cloud, Iceland. *Bull. Volcanol.* **66**, 457-473.
- Le Guern F. (1988) Ecoulements gazeux réactifs à hautes températures, mesures et modélisation. Ph.D. thesis, Paris VII Univ.
- Lewis A. J., Palmer M. R., Sturchio N. C., and Kemp A. J. (1997) The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 695-706.
- Lide D.R. (1997) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th edition. CRC Press, Boca Raton.
- Luo Y. and Millero F. J. (2004) Effects of temperature and ionic strength on the stabilities of the first and second fluoride complexes of yttrium and the rare earth elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4301-4308.
- Michard A. and Albarède F. (1986) The REE content of some hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* **55**, 51-60.
- Michard A. (1989) Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 745-750.
- Millero F. J. (1992) Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3123-3132.

- Nriagu J. O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* **338**, 47-49.
- Oelkers E. H. and Gislason S. R. (2001) The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH =3 and 11. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3671-3681.
- Oskarsson N. (1980) The interaction between volcanic gases and tephra: fluorine adhering to tephra of the 1970 Hekla eruption. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **8**, 251-266.
- Oskarsson N. (1981) The chemistry of Icelandic lava incrustations and the latest stages of degassing. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **10**, 93-111.
- Parkhurst D. L. and Appelo C. A. J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S.G.S. Water. Resour. Inv. Report 99 - 4259.
- Pennisi M., Le Cloarec M. F., Lambert G., and Le Rouley J. C. (1988) Fractionation of metals in volcanic emissions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **88**, 284-288.
- Rampino M. R. and Self S. (1992) Volcanic winter and accelerated glaciation following the Toba super-eruption. *Nature* **359**, 50-52.
- Rose W. I., Gu Y., Watson I. M., Yu T., Bluth G. J. S., Prata A. J., Krueger A. J., Krotkov N., Carn S., Fromm M. D., Hunton D. E., Ernst G. G. J., Viggiano A. A., Miller J. M., Ballenthin J. O., Reeves J. M., Wilson J. C., Anderson B. E., and Flittner D. E. (2003) The February-March 2000 Eruption of Hekla, Iceland from a Satellite Perspective. In *Volcanism and the Earth's Atmosphere*, Geophys. Monograph Vol. 139 (eds. A. Robock and C. Oppenheimer). Amer. Geophys. Union, Washington DC. pp. 107-132.
- Rubin K. (1997) Degassing of metals and metalloids from erupting seamount and mid-ocean ridge volcanoes: Observations and predictions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3525-3542.
- Sigmarsson O., Condomines M., and Fourcade S. (1992) A detailed Th, Sr and O isotope study of Hekla: differentiation processes in an Icelandic volcano. *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**, 20-34.
- Sigvaldasson G. E. and Oskarsson N. (1986) Fluorine in basalts from Iceland. *Contrib. Mineral. Petrol.* **94**, 236-271.
- Spadaro F., Lefèvre R. A., and Ausset P. (2002) Experimental rapid alteration of basaltic glass: Implications for the origins of atmospheric particulates. *Geology* **30**, 671-674.

- Symonds R. B., Rose W. I., Reed M. H., Lichte F. E., and Finnegan D. L. (1987) Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2083-2101.
- Symonds R. B., Rose W. I., Bluth G. J. S., and Gerlach T. M. (1994) Volcanic-gas studies: Methods, results, and applications. In *Rev. Mineral.*, Vol. 30 (ed. M. R. Carroll, J. R. Holloway), pp. 1-66.
- Taran Y. A., Hedenquist J. W., Korzhinsky M. A., Tkachenko S. I., and Shmulovich K. I. (1995) Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1749-1761.
- Textor C., Graf H. F., and Herzog M. (2003) Injection of gases into the stratosphere by explosive volcanic eruptions. *J. Geophys. Res.* **108-D19**, ACH 5 1-17, doi:10.1029/2002JD002987.
- Thorarinsson S. (1967) The eruption of Hekla 1947-48. 1-The eruptions of Hekla in historical times. *Soc. Sci. Isl.*, 1-170.
- Thorarinsson S. and Sigvaldasson G. E. (1973) The Hekla eruption of 1970. *Bull. Volcanol.* **36**, 269-288.
- Thordarson T., Self S., Oskarsson N., and Hulsebosch T. (1996) Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783-1784 AD Laki (Skaftar Fires) eruption in Iceland. *Bull. Volcanol.* **58**, 205-225.
- Thordarson T., Miller D. J., Larsen G., Self S., and Sigurdsson H. (2001) New estimates of sulfur degassing and atmospheric mass-loading by the 934 AD Eldgjá eruption, Iceland. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **108**, 33-54.
- Toutain J. P., Sortino F., Reynier B., Dupré B., Munoz M., Nonell A., Polve M., and Chancha Do Vale S. (2003) A new collector for sampling volcanic aerosols. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **123**, 95-103.
- White A. F. and Hochella Jr. M. F. (1992) Surface chemistry associated with the cooling and subaerial weathering of recent basalt flows. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3711-3721.
- Witham C. S., Oppenheimer C., and Horwell C. J. (2005) Volcanic ash-leachates: a review and recommendations for sampling methods. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **141**, 299-326.
- Withby K. T. (1978) The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atm. Environ.* **12**, 135-139.

- Wolff-Boenisch D., Gislason S. R., and Oelkers E. H. (2004a) The effect of fluoride on the dissolution rates of natural glasses at pH 4 and 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4571-4582.
- Wolff-Boenisch D., Gislason S. R., Oelkers E. H. and Putnis C. V. (2004b) The dissolution of natural glasses as a function of the composition at pH 4 and 10.6, and temperature from 25 to 74 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4843-4858..
- Wood S. A. (1990a) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 1- Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem. Geol.* **82**, 159-186.
- Wood S. A. (1990b) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 2- Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chem. Geol.* **88**, 99-125.
- Zoller W. H., Gladney E. S., and Duce R. A. (1974) Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. *Science* **183**, 198-200.

APPENDIX

Analytical results (in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) for a duplicate of sample He27A and USGS reference material BHVO.

Samples	He27A	He27A2	BHVO	BHVO ^a
Be	11.7	11.2	1.04	1.1 (0.3)
Co	60.0	63.4	47.3	45 (2)
Cu	161	158	131	136 (6)
Zn	909	1041	190	179 (5)
Rb	27.7	28.1	8.72	11 (2)
Sr	326	319	405	403 (25)
Y	18.2	16.8	26.4	27.6 (1.7)
Zr	1252	1137	184	179 (21)
Cd	98.6	95.6	0.040	0.069 (0.011)
Sb	0.617	0.648	0.139	0.159 (0.036)
Te	5.29	4.96	0.013	0.006 (0.002)
Ba	160	152	139	139 (14)
La	9.97	10.4	15.2	15.8 (1.3)
Ce	25.2	25.7	40.0	39.0 (4)
Pr	3.68	3.66	5.67	5.7 (0.4)
Nd	15.3	15.4	23.1	25.2 (2)
Sm	4.06	4.01	6.02	6.2 (0.3)
Eu	1.38	1.51	2.30	2.06 (0.08)
Gd	5.80	5.94	6.73	6.4 (0.5)
Tb	1.08	1.07	0.977	0.96 (0.08)
Dy	7.66	7.99	5.69	5.2 (0.3)
Ho	1.60	1.67	1.02	0.99 (0.08)
Er	4.61	4.62	2.67	2.4 (0.2)
Tm	0.655	0.720	0.341	0.330 (0.040)
Yb	4.18	4.27	1.94	2.02 (0.2)
Lu	0.587	0.587	0.278	0.291 (0.026)
Hf	30.2	28.8	4.54	4.38 (0.22)
Tl	11.2	11.1	0.051	0.058 (0.012)
Pb	21.1	19.3	2.08	2.6 (0.9)
Bi	0.253	0.239	0.012	0.018 (0.004)
Th	0.556	0.534	1.31	1.08 (0.15)
U	7.54	8.14	0.472	0.42 (0.06)

(a) Recommended values for BHVO reference material from Gladney and Roelandts (1988). Numbers in parentheses represent the acceptable standard deviation on recommended values.

IV.3. Etude des gaz magmatiques émis lors du dégazage passif à conduit ouvert (Masaya, Nicaragua)

Afin de comparer deux processus de dégazage différents, ce travail s'est également orienté vers l'étude d'un processus de dégazage passif à conduit ouvert. De par sa topographie qui facilite l'échantillonnage du panache en permettant un accès facile sur la lèvre du cratère, et de par son dégazage permanent depuis 1993, Masaya est un volcan idéal pour étudier la phase gazeuse émise au cours des processus de dégazage passif. Depuis quelques années la composition en éléments volatils (S, Cl, F principalement) du panache du Masaya a été très bien caractérisée, que ce soit dans les gaz *sensu stricto* (p.e. Horrocks et al., 1999 ; Burton et al., 2000 ; 2001, Horrocks et al., 2001 ; 2003 ; Duffell et al., 2001 ; 2003) ou dans les aérosols (Stoiber et al., 1986 ; Allen et al., 2002). Cependant, très peu d'études portent sur les émissions des éléments traces (Mather et al., 2003a). Mather et al. (2003a) ont expliqué la plupart de leurs observations par un modèle de volatilisation des éléments traces au Masaya sous forme de chlorures, ces derniers étant ensuite altérés par les gaz acides du panache pour former des sulfates. Cependant une partie de leurs résultats reste incomprise, ce qui nécessite d'effectuer d'autres études afin de mieux comprendre le transport des éléments traces dans le panache volcanique du volcan Masaya.

IV.3.1. Lieux et méthodes d'échantillonnage

Des échantillons de gaz et d'aérosols volcaniques, continuellement émis à partir du cratère de Santiago, ont été collectés dans le panache en avril 2000 et en janvier-février 2001. Les différents sites de prélèvement, correspondant aux deux séries d'échantillons, sont représentés par des points sur la figure IV.2.

Les aérosols sont collectés selon la méthode décrite par Polian et Lambert (1979) sur des filtres en cellulose de type " papier bleu Poelmann-Schneider ", de 56 mm de diamètre et d'environ 0.2 μm de taille de pores, par filtration du panache dilué à l'aide d'une pompe alimentée par un moteur électrique. Si ce mode opératoire est parfaitement adapté à l'étude de la composition chimique des aérosols, les grains piégés sur ces filtres sont trop enchevêtrés dans les fibres de cellulose pour pouvoir être observés et être analysés par microscope électronique à balayage (MEB). Ainsi, afin d'étudier les caractéristiques physico-chimiques et physiques des particules solides présentes dans le panache volcanique du Masaya par MEB (voir IV.3.2), le panache dilué, a été également échantillonné en décembre 2003 sur des

membranes en polycarbonate de 47 mm de diamètre et dont la taille des pores est d'environ $0.4 \mu\text{m}$ de diamètre. Le prélèvement, pour les deux types de filtres, s'effectue à distance sur la lèvre du cratère en se plaçant dans la direction du vent. Le pompage, avec un débit de 8 à $12 \text{ m}^3/\text{h}$, dure généralement entre 10 et 30 minutes selon la dilution du panache volcanique. Cette méthode d'échantillonnage est l'approche la plus commune pour déterminer la composition chimique des aérosols (McMurry, 2000). La taille des aérosols au Masaya varient de $0.07 \mu\text{m}$ jusqu'à plus de $25.5 \mu\text{m}$ (Mather et al., 2003a). En général, les particules très fines sont collectées par diffusion et les particules plus grossières que $0.5 \mu\text{m}$ sont collectés par des processus de collision. Il est aussi couramment admis que les filtres utilisés pour les mesures d'aérosols prélèvent toutes les particules avec une efficacité supérieure à 99% (McMurry, 2000).

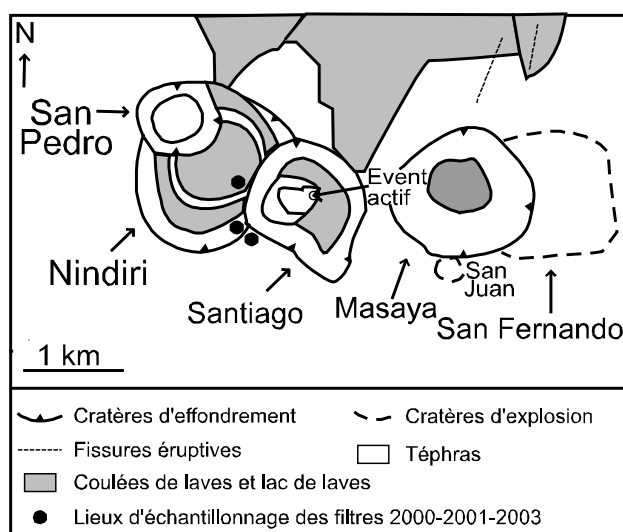


Figure IV.2 : Localisation des différents sites de prélèvement du panache volcanique. Sont aussi représentés les divers cratères et l'évent actif de la caldeira Masaya. (Carte modifiée d'après Rymer et al., 1998)

Les gaz acides (SO_2 , HCl et HF), non retenus sur les filtres Poelmann-Schneider, sont prélevés sur des filtres imprégnés selon la méthode décrite par Faivre-Pierret (1983 ; voir également Table IV.1). L'échantillonnage se fait également par pompage du panache, avec des débits de l'ordre de $0.24 \text{ m}^3/\text{h}$, simultanément à la collection des aérosols. SO_2 est retenu sur des filtres épais en cellulose de 37 mm de diamètre, imprégnés avec une solution 1M d'acétate de zinc à 10% de glycérol, tandis que HCl et HF sont prélevés sur des filtres identiques mais imprégnés par une solution de NaOH 1M. Le SO_2 , fixé sur les filtres imprégnés, forme un complexe qui est stabilisé pendant un mois environ. Ainsi, afin d'éviter

la perte de 15 à 20% en sulfites, les analyses de SO₂ doivent être effectuées dans le mois suivant l'échantillonnage. HF et HCl sont eux des composés plus stables sur les filtres imprégnés. Il est donc possible de les doser, sans perte, passé ce délai d'un mois. Le rendement de piégeage est estimé, pour SO₂, HCl et HF à 100% jusqu'à la concentration de saturation (9mg/filtre, 2mg/filtre et 1mg/filtre respectivement ; Faivre-Perret, 1983). H₂S n'étant pas piégé sur le filtre, on pourrait penser que la concentration en SO₂ n'est pas représentative du soufre total gazeux. Cependant, les travaux de Stoiber et al. (1986) suggèrent que H₂S a un effet limité sur l'estimation des concentrations et des flux de SO₂ dans le panache volcanique du Masaya puisque $H_2S/SO_2 = 0.00063$. Les concentrations de SO₂ des filtres prélevés en 2000 ont été analysés par P.J.Gauthier et M.F. Le Cloarec par photolorimétrie optique, alors que ceux de 2001 ont été analysés par P. Delmelle par chromatographie ionique. N'ayant ni manipulé ni assisté à ces acquisitions, ces deux dernières méthodes analytiques n'ont pas été développées dans ce manuscrit. La précision sur ces mesures est de l'ordre de 10% (2σ).

Une bombe (MS1997), des cheveux et des larmes de Pelé (MS2003), représentatifs de la crise éruptive actuelle, ont été prélevés lors de la mission de terrain sur le volcan Masaya en décembre 2003 afin de pouvoir comparer leur composition chimique avec celle des aérosols retenus sur les filtres. Ces échantillons ont été préalablement décrits dans le Chapitre III.

IV.3.2. Caractéristiques des particules solides dans le panache du Masaya

Le MEB, permettant d'associer l'information chimique à une image avec une résolution spatiale de l'ordre du micron, est un outil idéal pour caractériser les particules solides présentes dans un panache volcanique (p.e., Varekamp et al., 1986). Notre étude s'est basée sur deux filtres en polycarbonate. Un des deux filtres a été découpé en plusieurs sections de 5mm*5mm avant d'être collé sur des portes échantillons. Quant au deuxième, il a été collé entièrement afin d'obtenir une vision globale de la répartition des aérosols sur les filtres de prélèvement.

IV.3.2.a. Type et morphologie des particules

Afin d'étudier la distribution des particules sur les filtres, des séquences d'images (de 40μm/50μm) avec un recouvrement de 10% ont été effectuées afin d'obtenir des traversées continues du bord au centre du filtre non découpé. En prenant en compte ce recouvrement, des

panoramas (associations de plusieurs images) ont été réalisés avec le logiciel Panavue Image Assembler. Pour des raisons techniques du MEB (rupture du filament, etc.), et pour des raisons de commodité informatique, nous n'avons pas pu obtenir un panorama unique du demi-filtre mais nous avons effectué plusieurs panoramas de différentes longueurs (les panoramas sont numérotés de A à N, A étant le bord et N le centre ; résultats présentés en Annexe-3). Les panoramas résultants ont été ensuite seuillés et binarisés afin de distinguer au mieux les particules solides du filtre. Puis, la surface des particules solides par rapport à la surface totale de la zone étudiée a pu être déterminée, à l'aide du logiciel ImaJ, pour chaque panorama. Nous avons remarqué que pour la zone étudiée (demi-filtre), le pourcentage de particules présentes sur les filtres, suivant les différents panoramas, est relativement constant (0.5% à 1%, détails présentés en Annexe-3). Afin d'avoir une meilleure représentativité de la distribution des particules sur des filtres de prélèvement, nous avons arbitrairement divisé la surface du demi-filtre en quatre parties de surface égale nommées: bord – 2quarts – 3quarts – centre (découpage visible en Annexe-3). Le pourcentage moyen des particules présentes sur le filtre suivant ces quatre sections est représenté sur un histogramme de distribution (Fig.IV.3). Cette analyse statistique montre que la répartition des particules est homogène sur l'ensemble du demi-filtre. Cette constatation valide donc la représentativité des particules présentes sur un filtre découpé de façon aléatoire.

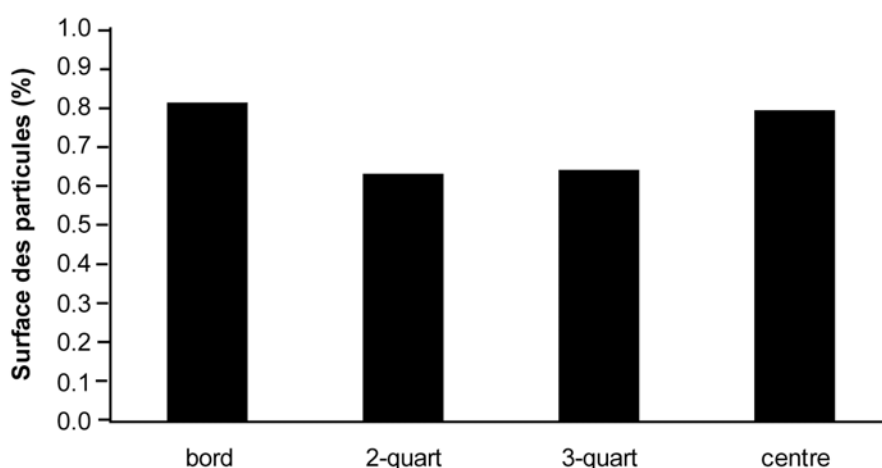
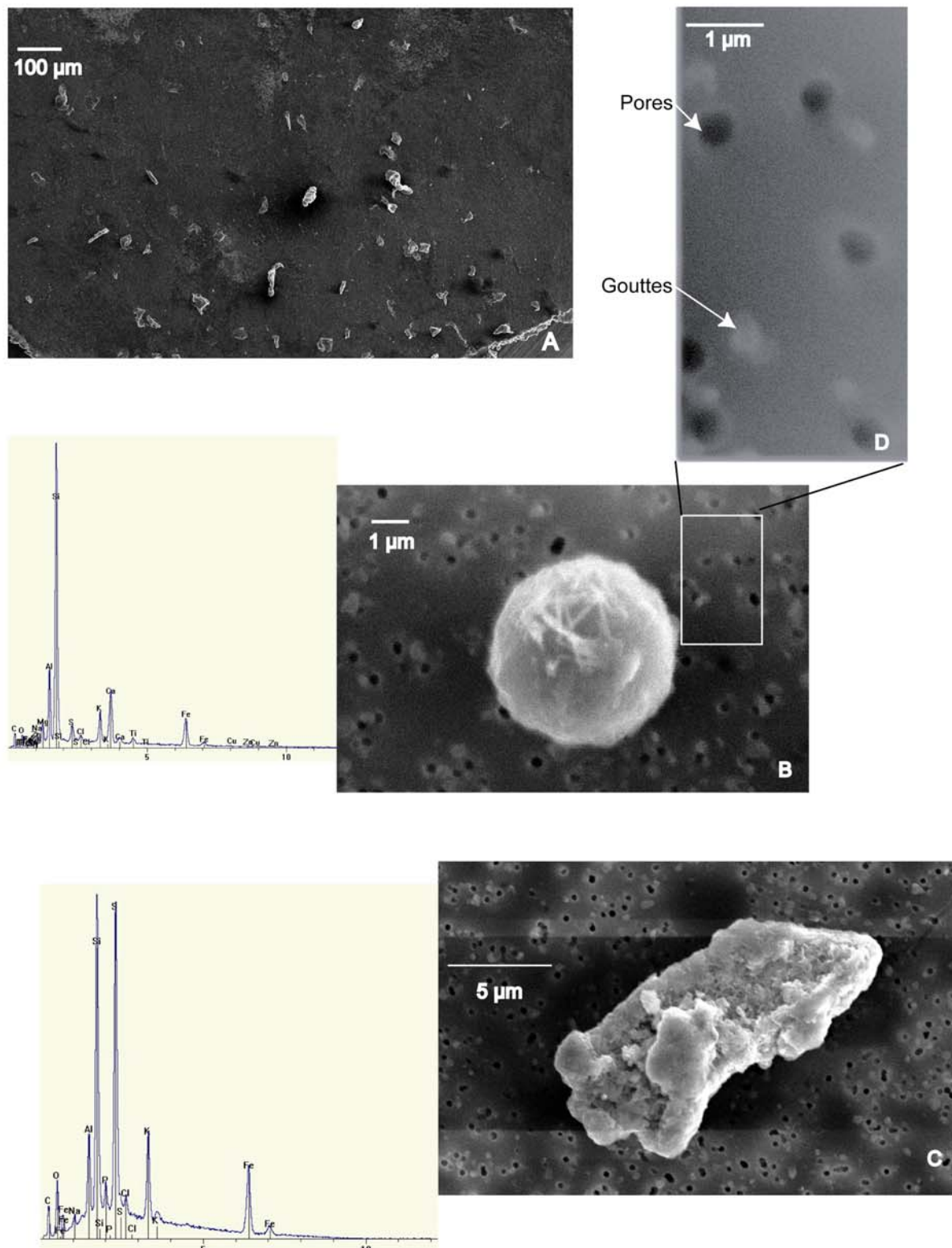
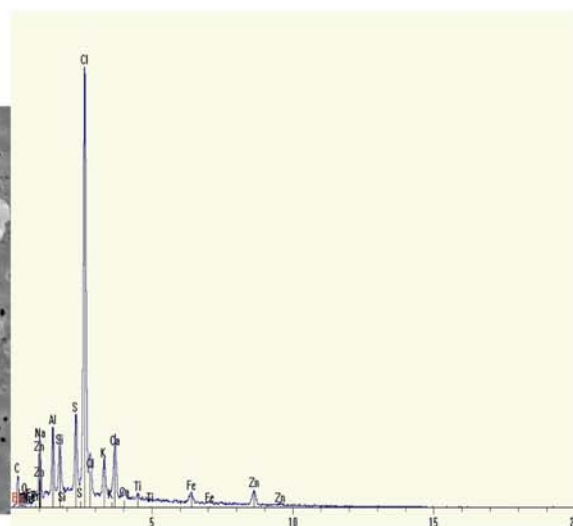
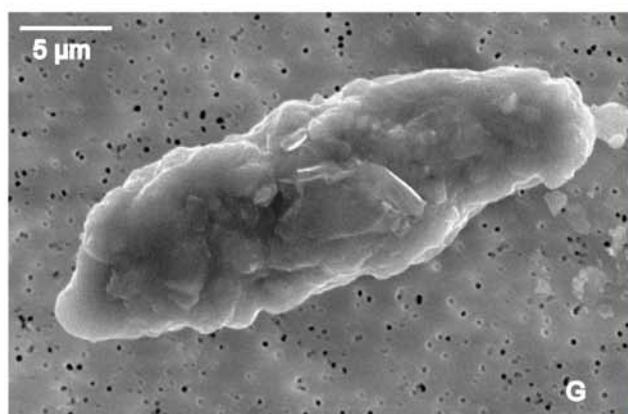
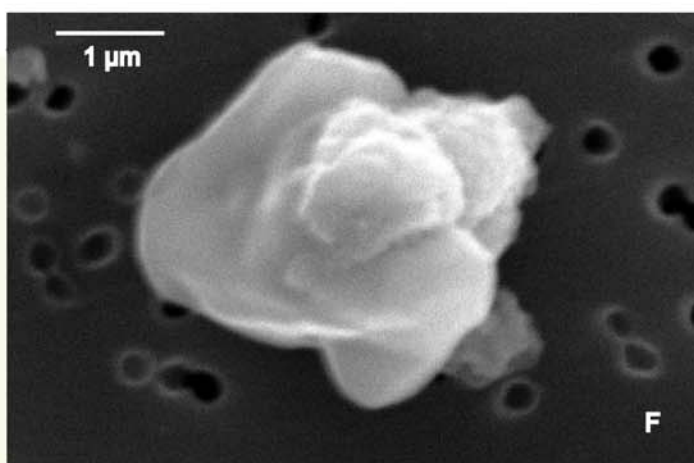
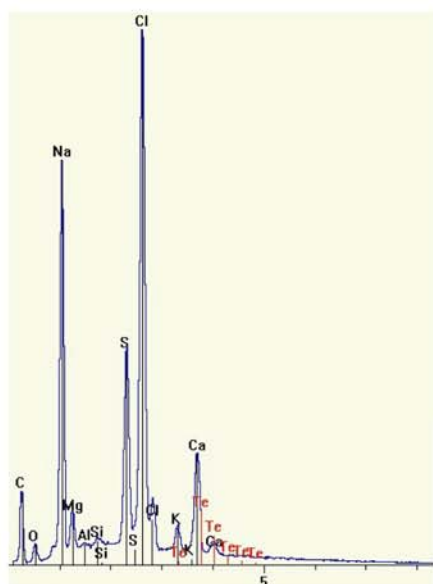
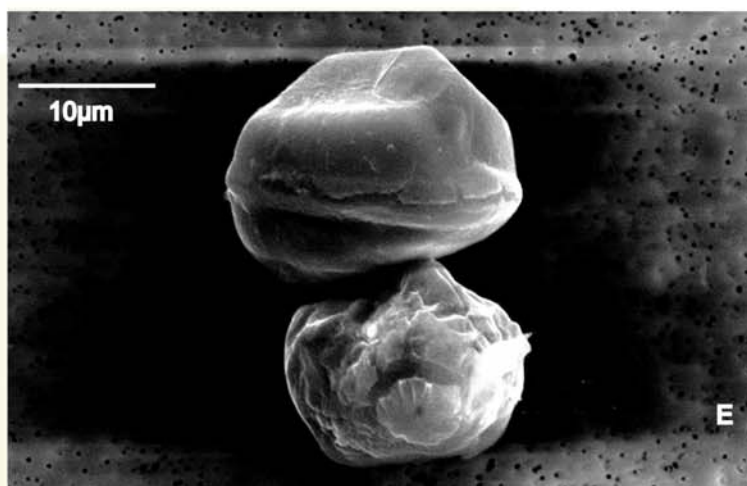
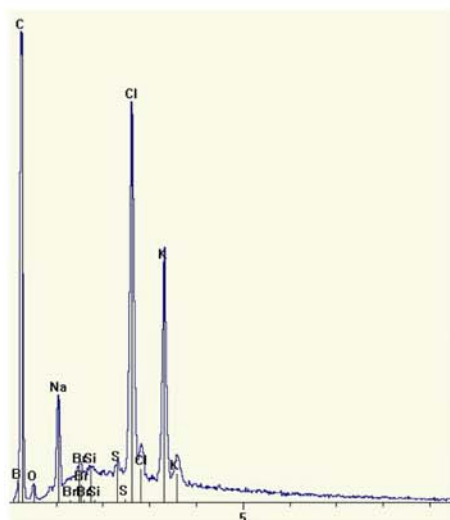


Fig.IV.3 : Distribution des particules solides sur un demi-filtre divisé en quatre parties de surface égale

La taille ($< 1 \mu\text{m}$ à $> 20 \mu\text{m}$; Fig.IV.4.A) et la nature (grains silicatés, gouttelettes d'acides, aérosols) des particules collectées sur ces filtres sont très variables. On distingue principalement cinq classes de particules solides (illustrées sur les figures IV.4.B à IV.4.J) :





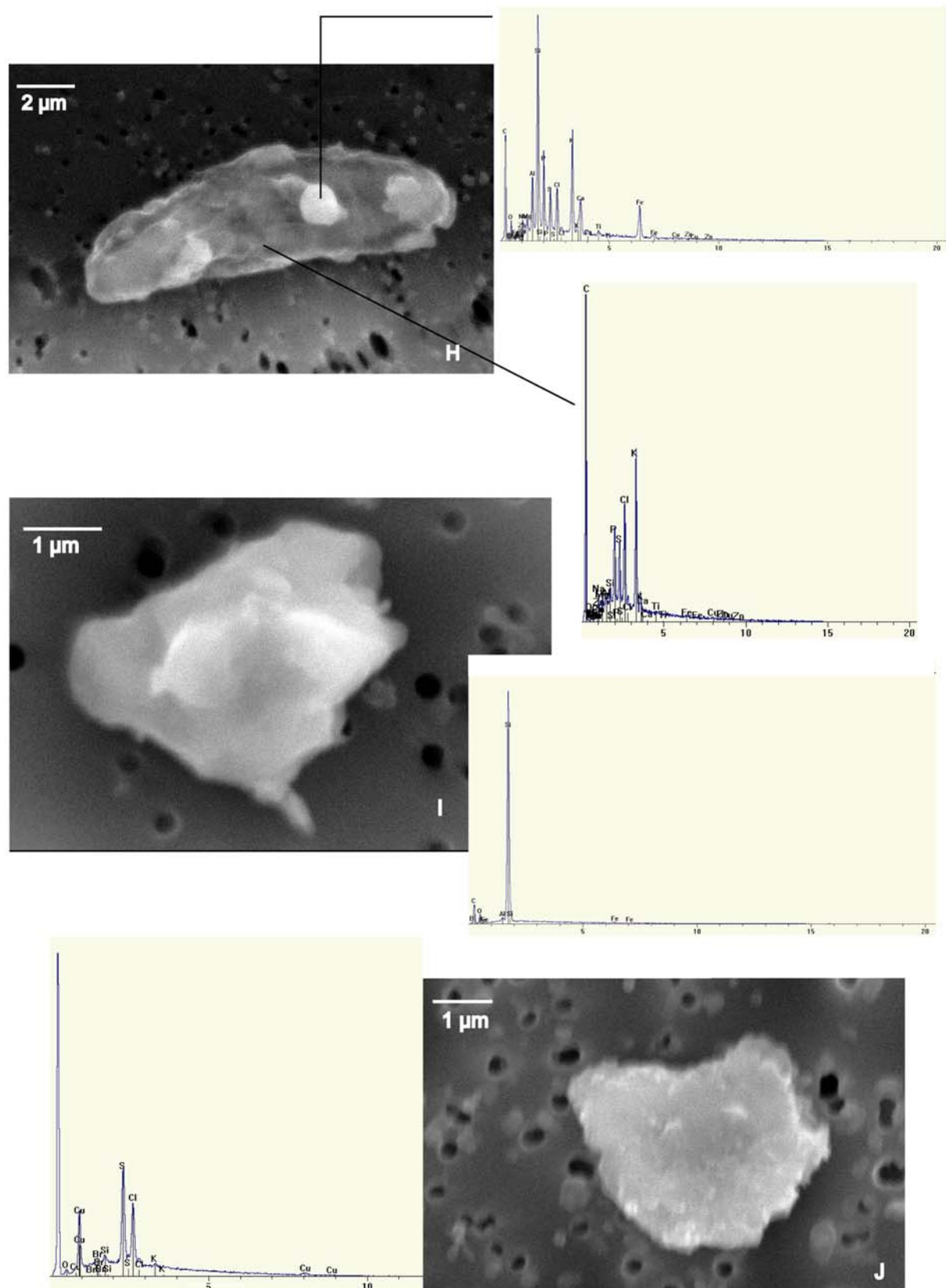


Fig.IV.4 : Caractéristiques physico-chimiques des diverses particules présentes dans le panache volcanique du Masaya.

A : Particules piégées sur un filtre en polycarbonate, ces dernières sont de tailles, de formes et de natures différentes. B : Particule sphérique silicatée de 5 μm de diamètre. C : Particule silicatée riche en soufre, sûrement due à l'interaction des cendres et des gouttes d'acide de H_2SO_4 . Particule silicatée non sphérique probablement lié à un début d'étirement d'une gouttelette de lave dans l'air. D : Gouttelettes d'acide riches en S de 0.2 μm de diamètre sur un filtre avec des pores d'environ 0.4 μm de diamètre. E : Aérosol $(\text{Na},\text{K})\text{Cl}$. F : Particule correspondant à un aérosol mixte composé de chlorures et de sulfates $(\text{Na},\text{K})\text{Cl} + (\text{Ca},\text{Mg})\text{SO}_4$. G : Aérosol sous forme de chlorure principalement. H : Particule mixte composée d'une particule silicatée (sphérule claire) et d'un aérosol. I : Sphérule de Si pure probablement produite par une interaction entre une sphérule de verre et les gaz volcaniques entraînant un processus de lessivage. J : Aérosol $(\text{Cu})\text{SO}_4\text{-Cl}$, où le S est prédominant, pouvant évoquer la condensation du gaz H_2SO_4 sur les particules de chlorures. Les zones plus sombres visibles sur les images (surtout sur les figures IV.4.C et E) sont dues à l'effet du faisceau lors des analyses chimiques.

Des particules silicatées, riches en Si, Al, K, Ca et Fe (Fig. IV.4.B), sont la plupart du temps de formes sphériques et de petites tailles (environ 2 μm de diamètre). Elles sont, également, très souvent associées au soufre (Fig. IV.4.C).

Des gouttelettes d'acides (Fig. IV.4.D) d'environ 0.2 μm montrent, par leur spectre EDS, uniquement un pic de soufre et de carbone, le C étant dû à la métallisation de l'échantillon.

Des grains de formes plus irrégulières se présentent sous formes d'agrégats ou d'amas de particules dont la taille varie de 2 μm à $>20\mu\text{m}$. Ces grains contiennent majoritairement Cl et/ou S combinés à Na, K, Ca et Al (Fig. IV.4.E,F). Le Cu est le principal élément mineur de ces composés que l'on a pu déceler. Bien que le soufre soit le composant majeur des gouttes d'acides, il est important de noter que ces particules solides sont, elles, généralement plus riches en chlore qu'en soufre (Fig. IV.4.F,G). Par contre, même si le fluor est un élément volatil majeur il n'a pas été détecté dans ces dernières. Cette constatation est bon accord avec la faible quantité de fluor émis au Masaya (Chapitre III et voir aussi section IV.3.6).

Il est aussi important de noter l'existence fréquente de particules mixtes associant des particules silicatées et des aérosols (Fig. IV.4.H). De rares grains de Si (Fig. IV.4.I) ont également été observés.

Cette étude systématique suggère que les aérosols du Masaya sont en majorité sous forme de chlorures, comme en atteste la présence du sel $(\text{Na},\text{K})\text{Cl}$, cohérente avec les études de Varekamp et al. (1986) et Symonds et al. (1992). Cependant, on peut noter la présence de nombreux aérosols mixtes correspondant à un mélange de chlorures et de sulfates. Cette observation est cohérente avec les travaux de Mather et al. (2003a) qui proposent une condensation du gaz H_2SO_4 sur les particules de chlorures pour expliquer les corrélations observées entre Na^+ , K^+ et SO_4^{2-} . Cette condensation serait donc à l'origine de formation de

sulfates et le chlore serait re-volatilisé en HCl dans l'atmosphère suivant la réaction suivante (Toutain et al., 1995) :



Lorsque cette réaction est poussée (vers la droite), les aérosols mixtes s'enrichissent en soufre au détriment du chlore (Fig. IV.4.J), et si la réaction [2] est complète les éléments traces sous forme de chlorures peuvent se transformer totalement en sulfates. De telles réactions ont auparavant été évoquées pour expliquer la chimie du panache volcanique du Mont St Helens (Varekamp et al., 1986). Cependant ces particules, riches en soufre, ont été rarement observées dans le cas présent, laissant supposer que H_2SO_4 n'a pas eu le temps de réagir par exemple. De plus, on ne peut pas éliminer l'hypothèse, à ce stade de l'étude, que les aérosols riches en soufre du Masaya soient des composés primaires correspondant au dégazage de sulfates ou de composés halogéno-sulfatés, comme cela a été évoqué pour le volcan Erebus (Antartique, Chuan et al., 1986).

Les particules silicatées sont majoritairement associées au S. Cette observation semble cohérente avec le phénomène d'adsorption des gouttelettes d'acides sur les cendres proposé par Rose et al. (1980). En effet, les analyses de ces gouttelettes, acquises par EDS (voir chapitre II.4.), suggèrent qu'elles correspondent à des particules de H_2SO_4 . Ces dernières peuvent résulter de l'oxydation de SO_2 (p.e. Cadle et al., 1971 ; Rose et al., 1977) ou de l'émission directe d'acide sulfurique par les événements volcaniques (Allen et al., 2002). Ces gouttes d'acide sulfurique ont déjà été décrites dans les panaches volcaniques du Mont St Helens et de l'Etna (Varekamp et al., 1986), et leur présence sur les filtres du panache du Masaya est cohérente avec les observations de Allen et al. (2002). De par leur forte solubilité, la vapeur d'eau et les autres composants acides des aérosols volcaniques (p.e. HCl) peuvent se dissoudre dans ces particules de H_2SO_4 (Rose et al., 1977 ; 1980) et ces gouttelettes d'acides vont s'adsorber sur les cendres (p.e. Witham et al., 2005 et références liées). Cette interaction cendre-gaz/aérosol est illustrée par la figure IV.4.H qui démontre que deux grains de natures différentes peuvent constituer au final une seule particule.

La présence de grains de Si pure a également été observée dans les panaches de l'Etna et d'Hawaii (Lefèvre et al., 1985 ; 1991 ; Toutain et al., 1995). Ces grains sont généralement expliqués par l'interaction de sphérules de verre, probablement produites par le refroidissement d'un jet de magma, avec les gaz volcaniques (Lefèvre et al., 1991). En effet, cette interaction peut provoquer un mécanisme d'altération entraînant un processus de

lessivage pouvant rapidement former des particules de silice pure (Spadaro et al., 2002). Le volcan Masaya émettant très peu de particules silicatées, ces observations sont basées sur une quantité très faible de matériel. Par conséquent, afin de mieux appréhender les interactions gaz-cendres au sein du panache volcanique, nous avons étendu notre travail aux larmes et aux cheveux de Pelé fraîchement récoltés après leur émission.

IV.3.2.b. Interactions des différentes particules dans le panache du Masaya

Les cheveux et larmes de Pelé font partie des formes pyroclastiques les plus surprenantes et les plus inhabituelles produites lors d'éruptions magmatiques (Heiken et Wohletz, 1985). Ce sont des cendres pyroclastiques formées durant des éruptions modérément explosives de liquide basaltique de faible viscosité ($< 10^2$ Pa.s ; Heiken et Wohletz, 1985). Il est généralement admis que les cheveux et larmes de Pelé se sont formés par la déformation de la lave encore fluide dans l'air. En effet, pour des liquides magmatiques de faible viscosité, la forme des gouttes de liquide est contrôlée par la tension de surface, par l'accélération de la goutte après son émission au niveau de l'évent et par la friction de l'air (Heiken, 1972). Les cheveux de Pelé peuvent être produits lorsque la vitesse du jet de magma émis est élevée et les larmes de Pelé lorsque cette dernière est faible. Cependant les larmes de Pelé sont souvent trouvées attachées à l'extrémité des cheveux (Shimozuru, 1994), et représentent un reste de la goutte de lave initiale qui ne s'est pas étiré lors de l'émission de la lave dans l'air.

Les rares études dédiées aux cheveux et larmes de Pelé (Heiken, 1972 ; Duffield et al., 1977 ; Heiken et Wohletz, 1985 ; Shimozuru, 1994) sont principalement centrées sur les processus gouvernant leur formation et sur la caractérisation de leur morphologie par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires. Nous avons donc réalisé une étude détaillée des cheveux et des larmes de Pelé du volcan Masaya. En complément de la pétrologie et morphologie habituellement étudiées par imagerie en électrons secondaires (SEI), une nouvelle approche par imagerie en électrons rétrodiffusés (BSEI) a permis de mettre en lumière les différentes compositions chimiques de ces objets.

Morphologie des larmes et cheveux de Pelé du volcan Masaya (par SEI)

Les larmes de Pelé du volcan Masaya correspondent à des petites pyroclastes sphériques (Fig.IV.5.A). Leur taille est variée (de quelques μm à plusieurs centaines de μm de diamètre) et leur surface est généralement lisse mais une certaine rugosité peut également

apparaître sur toute la surface de la larme. La présence de cette rugosité sur toute la surface de la larme suggère un processus d'impact (interactions avec d'autres particules solides) pendant le transport dans le panache plutôt qu'un choc lors de l'impact au sol. Cette rugosité a auparavant été mentionnée par Heiken (1972).

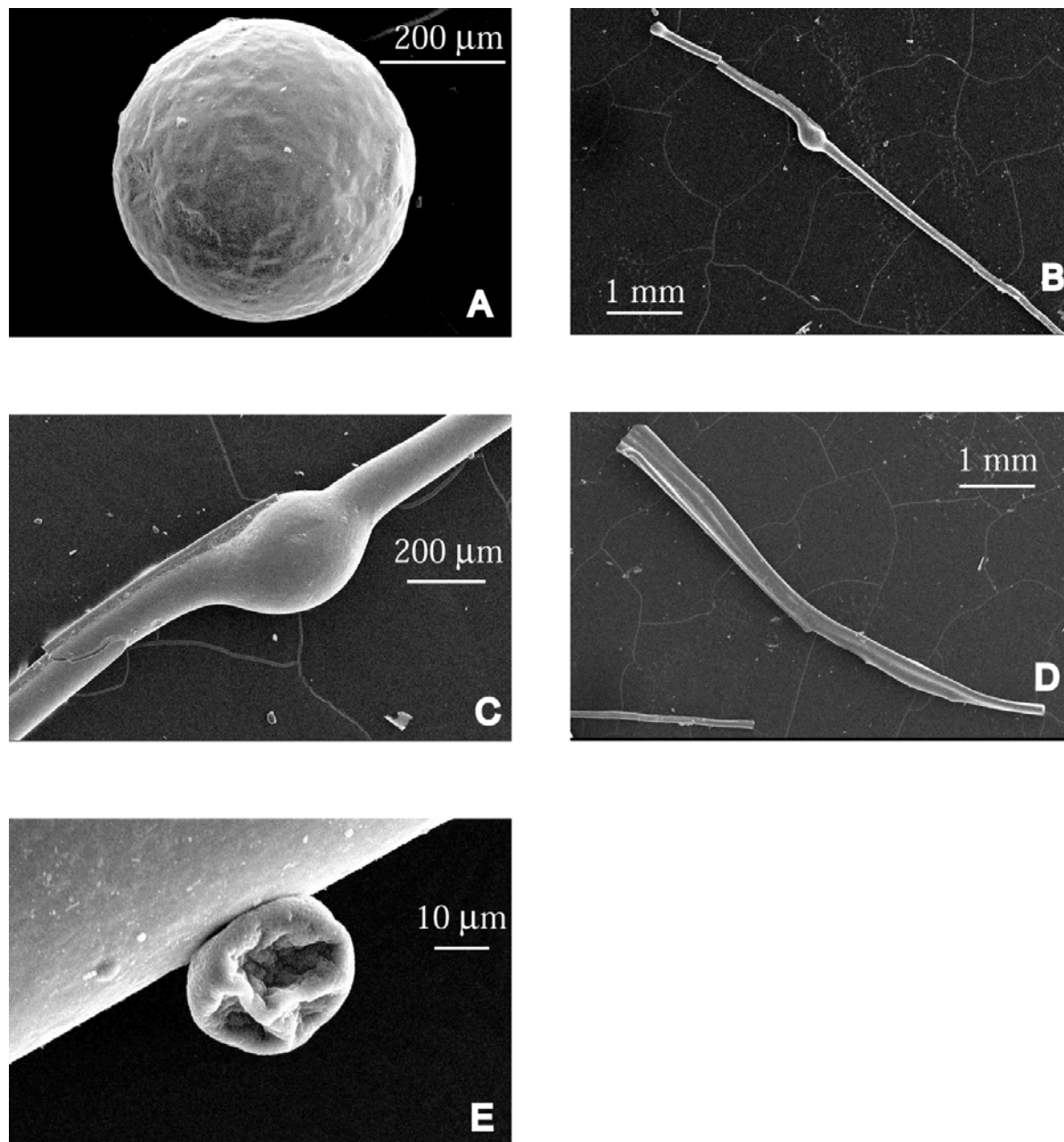


Fig.IV.5 : Morphologies des cheveux et larmes de Pelé du volcan Masaya.

A : Larme de Pelé de 400μm de diamètre. Cette sphère de verre basaltique a une surface rugueuse et quelques particules adhérant à cette dernière. B : Cheveu de Pelé de 7 mm de long (dont l'extrémité est cassée) associé à deux larmes : une se trouvant le long du cheveu et l'autre à son extrémité. C : Agrandissement d'une larme générée lors de la formation d'un cheveu de Pelé. D : Cheveu de Pelé ayant des longues vésicules ouvertes disposées parallèlement à l'allongement de la fibre. E : Aérosol d'environ 20μm de diamètre adhérant à la surface du cheveu.

La figure IV.5.A montre également des petites particules adhérant sur la surface de la larme. Cette observation est cohérente avec l'étude de Heiken et Wohletz (1985) attribuant ces particules à du verre basaltique ou à des sublimés provenant des gaz du panache éruptif.

Les cheveux de Pelé du Masaya se présentent sous forme cylindriques (1 à 500 μm de diamètre). Ces filaments longs et fins ne sont jamais trouvés entiers puisque, de par leur fragilité, ils sont cassés par le vent ou lors de leur impact au sol (Fig. IV.5.B,C ; Heiken et Wohletz, 1985). En général, les cheveux de Pelé ont de multiples vésicules allongées selon l'axe d'étirement des cheveux et ces vésicules peuvent se casser laissant place à des longues cavités ouvertes vers l'extérieur (Fig. IV.5.D ; Heiken et Wohletz, 1985).

On peut constater que ces deux produits pyroclastiques sont souvent associés, les larmes se trouvant à l'extrémité ou le long des cheveux (Fig. IV.5.B,C). Cette observation est cohérente avec les résultats expérimentaux sur la formation des cheveux et des gouttes de Pelé (Shimozuru, 1994). La figure IV.5.E montre une particule à la forme irrégulière adhérant à la surface du cheveux. Ce grain présente les caractéristiques morphologiques et chimiques typiques des aérosols volcaniques du Masaya décrites dans la partie précédente. Cette observation confirme les études précédentes de Duffield et al. (1977) et Heiken et Wohletz (1985) suggérant que des volatils peuvent adhérer à la surface du cheveu.

Nos observations sur la morphologie des cheveux et des larmes de Pelé du volcan Masaya montrent que nos résultats sont cohérents avec les travaux précédents. Cependant, si les larmes de Pelé sont souvent associées aux cheveux du fait de leur mode de formation, les figures IV.6.A à IV.6.F suggèrent que ces deux objets pyroclastiques peuvent également s'associer en dehors de leurs mécanismes de formation. Il semble en effet que les larmes peuvent adhérer à la surface des cheveux et/ou être canalisées dans les cavités de ces derniers. Ainsi une quantité très importante de microsphérules de tailles variables a été mise en évidence dans les cavités des cheveux de Pelé (Fig. IV.6.B). Ces cavités, constituées de parois très fines et donc facilement fracturées (Fig. IV.6.C), agissent comme des entonnoirs lors du trajet des cheveux dans le panache permettant ainsi le piégeage des larmes au fond des cavités (Fig. IV.6.D).

La notion de piégeage au cours du mouvement dans le panache est attestée par la compaction des larmes au fond des cavités (Fig. IV.6.E). La présence d'aérosols volcaniques, conjointe aux larmes, à l'intérieur de ces cavités semble confirmer ce phénomène (Fig. IV.6.B). La deuxième localisation des larmes de Pelé (en dehors de leur mécanisme de formation) se trouve à la surface même du cheveu, à l'extérieur des cavités ; les tailles de ces larmes sont également variables (Fig. IV.6.F). Ces larmes semblent surtout se concentrer au

niveau des "bourrelets" formés le long des parois externes des cheveux (Fig.IV.6.F), ces derniers créant une sorte de "barrière" permettant de piéger les larmes. A notre connaissance, ces deux dernières observations (larmes à l'intérieur des cavités ou sur la surface des cheveux) n'ont jamais été faites. Cette notion de piégeage des larmes et des aérosols volcaniques est importante puisque ce phénomène peut modifier l'impact des émissions volcaniques sur la chimie de l'atmosphère (les aérosols étant piégés par les cheveux, ils auront une plus faible dispersion dans l'environnement) et modifier la chimie du panache lui-même (les aérosols, gaz et particules silicatées piégés peuvent interagir entre eux, enrichissant le panache en éléments réfractaires, comme nous l'avons montré dans le cas de Hekla).

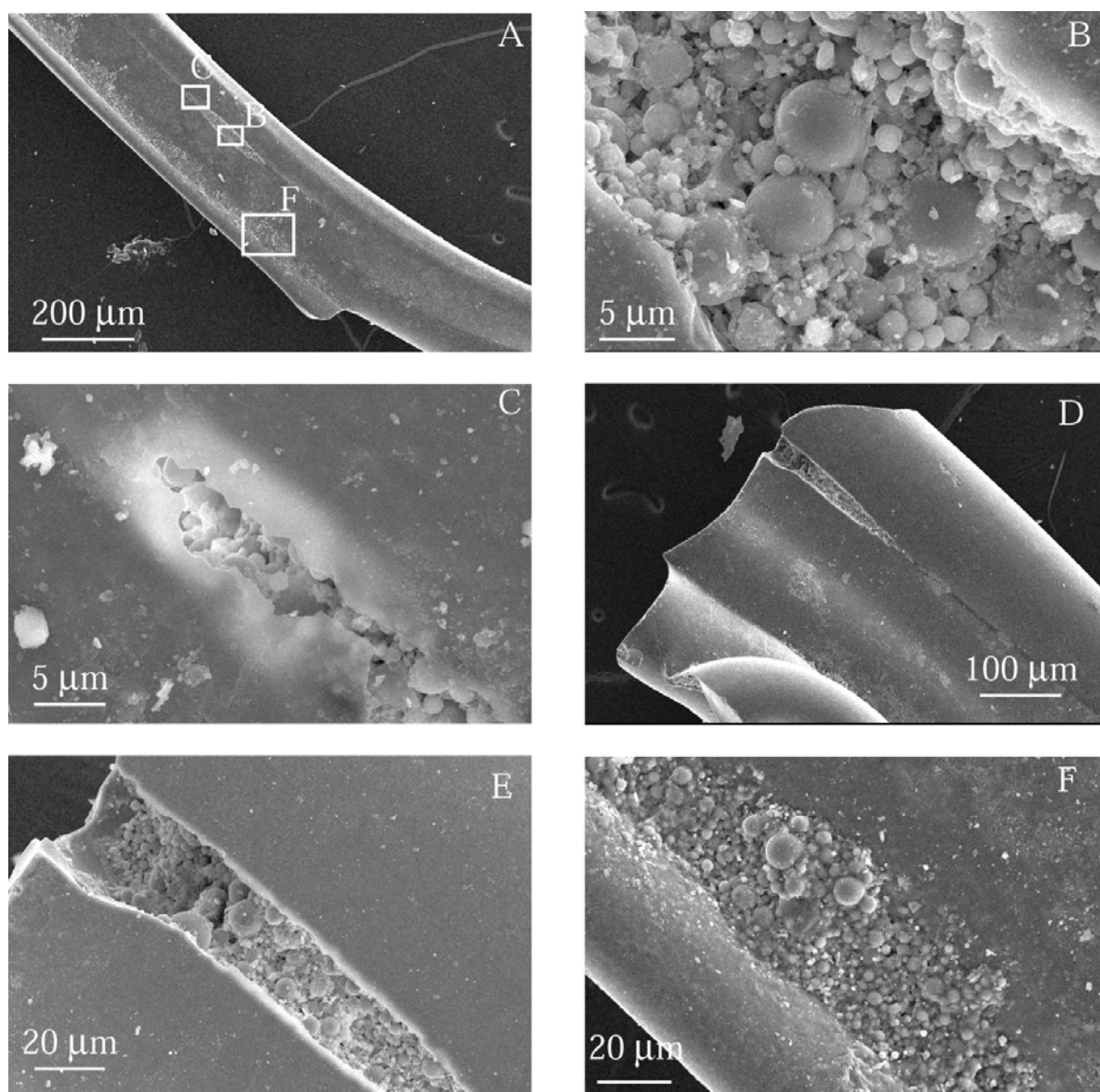


Fig.IV.6 : Les différentes localisations des larmes de Pelé adhérant sur les cheveux de Pelé, en dehors de leur association lors de leur formation (voir texte et Fig. IV.5.B,C).

A : Indication des différentes localisations des larmes adhérant sur un cheveu : à la surface et/ou dans les cavités du cheveu. B : Quantité très importante de larmes de Pelé à l'intérieur d'une cavité du cheveu. Les larmes sont de tailles variables. C : Parois d'une vésicule d'un cheveu qui est connectée avec l'extérieur pouvant "échantillonner" de nombreuses larmes de Pelé. D : Ces cavités rompues du cheveu semblent agir comme des "entonnoirs" accumulant les larmes de Pelé. E : Agrandissement de l'image IV.6.D détaillant cette notion d'"entonnoir". L'image montre l'effet de compaction des larmes au niveau des cavités des cheveux de Pelé. F : Quantité importante de larmes de Pelé sur la surface même du cheveu, à l'extérieur des cavités. Les larmes sont de tailles variables.

Coupes transversales des larmes et cheveux de Pelé du volcan Masaya (par BSEI)

Les cheveux et les larmes de Pelé du volcan Masaya ont été étudiés par le biais de coupes transversales associées à des profils de compositions chimiques. On remarque les mêmes morphologies des cheveux et des larmes de Pelé que celles observées par SEI.

Les coupes transversales dans les larmes et les cheveux permettent de mettre en évidence la présence de bulles (Fig.IV.7.A et C). Ceci est cohérent avec la forte vésicularité attribuée à ces objets d'après l'étude de leurs morphologies (Heiken et Wohletz, 1985). Ces observations suggèrent de plus que le liquide magmatique n'était pas totalement dégazé au moment de l'éruption.

Pour les cheveux de Pelé, ces coupes mettent donc en exergue les cavités ouvertes, connectées vers l'extérieur, précédemment mentionnées (Fig.IV.7.A). De plus, l'utilisation des électrons rétrodiffusés (BSEI) permet surtout de mettre en évidence des variations de contraste chimique (plus le numéro atomique (Z) des atomes rencontrés est faible, plus l'image qui en résulte est sombre ; voir chapitre II.4). Ainsi, une zonation chimique a été caractérisée sur le pourtour externe des cheveux mais également à l'intérieur des cheveux, au niveau des parois internes des cavités (Fig.IV.7.B). Cette bordure plus sombre est également présente à la périphérie des larmes piégées dans les cavités des cheveux (Fig.IV.7.B). L'épaisseur de cette bordure sombre est relativement constante sur les cheveux (extérieurement et intérieurement sur les parois des cavités). En revanche, elle est très variable lorsqu'on considère les larmes piégées dans les cavités. Ainsi certaines microsphérules sont dépourvues de zonation chimique, d'autres présentent des bordures de faibles à fortes épaisseurs tandis que d'autres larmes sont totalement "rongées" (Fig.IV.7.B). Il faut noter que l'épaisseur de cette bordure ne semble pas liée à la taille de la microsphérule.

Les larmes de Pelé non associées aux cheveux présentent également une bordure plus sombre reflétant une zonation chimique (Fig. IV.7.C). L'épaisseur maximale de cette bordure,

observée sur l'ensemble des objets pyroclastiques, est d'environ $10\mu\text{m}$. Néanmoins, des zones plus développées ont été constatées et elles semblent toujours être associées à des fractures (Fig.IV.7.D). Ces observations sont cohérentes avec les observations de Spadaro et al. (2002) et suggèrent que le développement de la bordure s'est effectuée après que le liquide constituant la larme ait franchie la transition vitreuse.

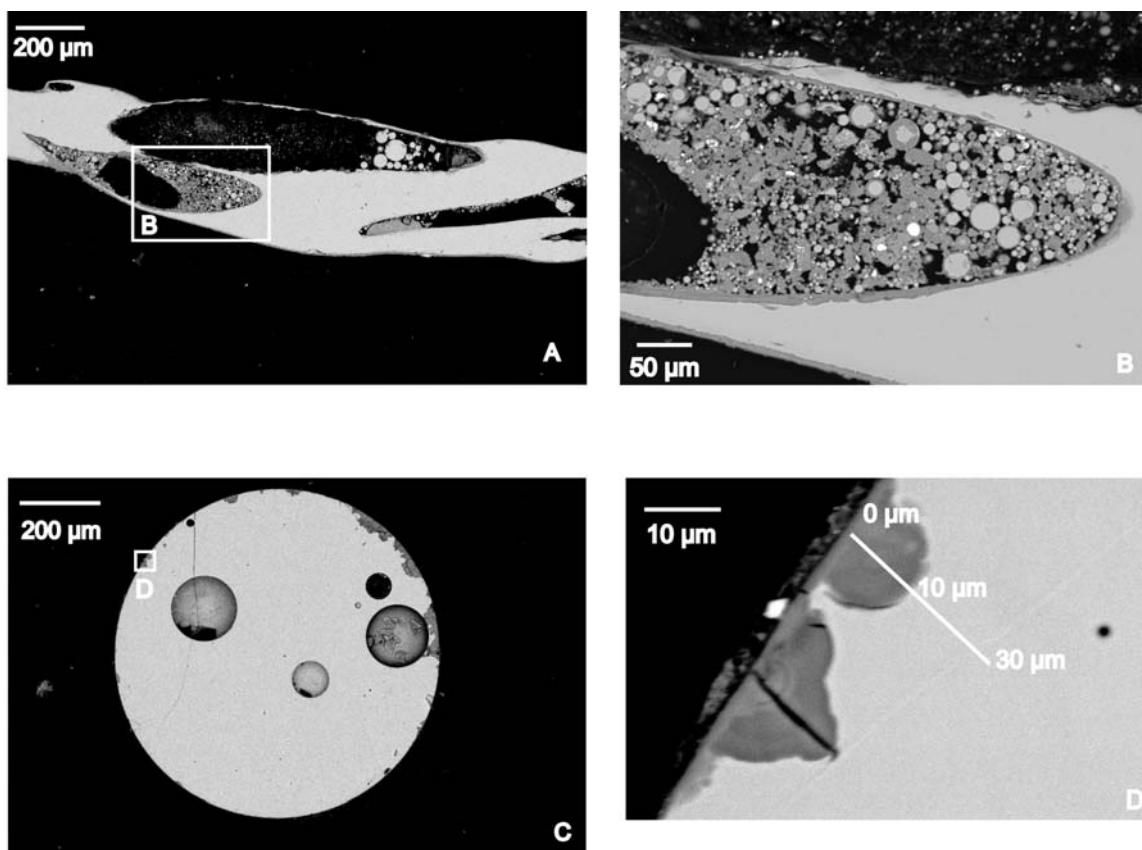


Fig.IV.7 : Coupes transversales et longitudinales des cheveux et larmes de Pelé du volcan Masaya. A : Cheveu de Pelé avec des cavités ouvertes contenant de nombreuses larmes de Pelé. B : Agrandissement de la zone encadrée sur la photographie A mettant en évidence une bordure chimiquement différente autour des larmes de Pelé contenues dans la cavité, au niveau des parois internes de la cavité et au niveau des parois externes du cheveu. De plus, une étude systématique sur la variation de granulométrie des larmes de Pelé dans une cavité a pu être effectuée en mesurant chaque larme à l'aide du logiciel Spirit (Fig.IV.7.B) montrant ainsi que, sur 944 larmes, le diamètre moyen est 2.99 μm , la plus petite larme étant de 0.375 et la plus grande de 35 μm . C : Larme de Pelé de 700 μm de diamètre. Les vésicules sont devenues apparentes lors du polissage, et les petites particules plus foncées à l'intérieur des vésicules sont du matériel provenant du polissage. La bordure chimiquement différente est visible à quelques endroits au niveau de la paroi externe de la larme. D : Agrandissement de la zone encadrée sur la photographie C montrant le tracé du profil chimique. E : Variation de la composition chimique de la larme de Pelé de la bordure vers le centre de la larme suivant le tracé sur la figure IV.7.D. La surface de l'échantillon est à 0, et au delà de 10 μm à l'intérieur de la larme, l'homogénéité du verre « frais » est évidente. La zone de 0 à 10 μm montre un enrichissement en Si ainsi qu'un appauvrissement dans tous les autres éléments étudiés. Les compositions chimiques sont en poids pourcent, normalisées à 100%. Les données brutes, non normalisées, sont données dans la table IV.2.

Des profils de composition chimique effectués à la microsonde électronique de l'extérieur vers l'intérieur de la larme tous les 2 μm (trait blanc de la figure IV.7.D) mettent en évidence la présence d'un fort gradient de concentration en éléments majeurs, gradient particulièrement marqué pour la silice (Fig.IV.7.E). La bordure externe sombre est donc hypersiliceuse et hydratée (Table IV.2) mais dépourvue de tous les autres éléments tandis que vers l'intérieur de la larme on observe une diminution progressive de Si et une augmentation progressive des autres éléments jusqu'à retrouver la composition homogène de verre basaltique.

Distance (μm)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
SiO₂	81,7	81,7	81,5	79,1	67,5	51,5	51,3	50,7	51,5	51,0	50,5	50,6	51,1	50,8	50,7	50,9
TiO₂	0,84	0,58	0,72	0,71	1,22	1,35	1,43	1,35	1,32	1,48	1,39	1,45	1,45	1,36	1,52	1,44
Al₂O₃	1,39	2,19	2,54	3,38	9,87	13,4	13,3	13,6	13,6	13,3	13,5	13,8	13,5	13,5	13,2	13,4
FeO*	1,40	1,67	1,70	2,05	8,55	13,3	13,7	13,9	13,8	13,8	13,5	13,7	13,9	14,0	13,6	14,2
MnO	0,01	0,03	0,03	0,03	0,11	0,23	0,21	0,18	0,29	0,23	0,21	0,25	0,28	0,29	0,29	0,25
MgO	0,23	0,53	0,58	0,63	2,42	4,60	4,72	4,77	4,64	4,57	4,71	4,64	4,63	4,79	4,65	4,60
CaO	0,65	1,20	1,32	1,75	6,03	8,79	8,99	8,67	8,74	8,65	9,00	8,94	8,76	8,58	8,86	8,92
Na₂O	0,13	0,18	0,18	0,24	1,06	2,84	2,86	2,70	2,69	2,77	2,98	2,83	2,93	2,82	2,80	2,87
K₂O	0,20	0,23	0,23	0,39	0,95	1,61	1,40	1,33	1,33	1,40	1,30	1,47	1,51	1,36	1,43	1,36
Total	86,5	88,3	88,8	88,2	97,7	97,6	97,9	97,2	98,0	97,3	97,1	97,5	98,1	97,5	97,1	97,9

Table IV.2 : Variations de la composition chimique (en pds%) d'une larme de Pelé (Fig.IV.7.C) suivant un profil, tous les 2 μm , de la bordure (0 μm) vers le centre de la larme.

Le total des analyses (86 à 88pds%) des points 0 à 6 μm semble être lié à un phénomène d'hydratation. En effet, ce phénomène a été détecté par microscopie infrarouge sur des microsphérules de l'Etna (Spadaro et al., 2002) et la présence d'une couche d'hydratation lors de processus de dissolution a également été démontrée par Yanagisawa et al. (1997).

La présence quasi systématique d'une bordure enrichie en silice entourant les larmes et les cheveux de Pelé peut être interprétée selon deux modèles diamétralement opposés :

- la première interprétation résulterait de l'altération des produits pyroclastiques par l'eau météorique, phénomène étudié par Gislason et al. (1992) et Techer et al. (2001).
- la seconde correspondrait à un phénomène de dissolution des cendres s'effectuant dans le panache volcanique (Lefèvre et al., 1991 ; Spadaro et al., 2002).

L'hypothèse d'une altération par l'eau météorique n'est pas compatible avec les durées mises en jeu. En effet, les épaisseurs des zones altérées observées sur les cheveux et larmes de Pelé (jusqu'à environ 10 μm , excepté les zones associées à des fractures) nécessiteraient des durées d'interactions variant de plusieurs mois à plusieurs années (Gislason et al., 1992 ; Techer et al., 2001). Or dans le cas présent, cette hypothèse peut être réfutée puisque ces objets pyroclastiques ont été échantillonnés peu de temps après leur émission.

En revanche, l'hypothèse que les bordures siliceuses résultent d'une interaction entre le verre silicaté et les gaz acides au sein du panache volcanique est étayée par plusieurs arguments concordants. Le premier argument est une question de durée du phénomène. En effet, des études expérimentales (Spadaro et al., 2002) montrent que ce processus d'altération des verres basaltiques par les gaz volcaniques (ces auteurs ne mentionnent aucune précision sur l'espèce gazeuse affectant le plus les particules silicatées) s'effectue dans un temps très court et devient significatif en quelques heures d'exposition. Cette altération provoque un processus de lessivage entraînant un appauvrissement dans presque la totalité des éléments chimiques avec, corrélativement, un enrichissement relatif en SiO_2 (p.e. Spadaro et al., 2002 ; Fig.IV.7.D). De plus, le modèle d'interaction avec le panache éruptif permet d'expliquer la présence des bordures siliceuses même dans les cavités des cheveux de Pelé, si ces dernières sont connectées à l'extérieur. Mais l'argument le plus fort et surtout le plus riche de conséquence, réside dans le fait que le modèle d'interaction avec le panache explique les variations des tailles des bordures siliceuses. En particulier, la variation de la taille des bordures des microsphérules observée dans les cavités des cheveux s'explique naturellement par des durées de résidence différentes de ces objets dans le panache avant le piégeage de ces dernières sur les cheveux et/ou dans les cavités de ces derniers. La quantification de la cinétique du développement de cette bordure siliceuse pourrait donc devenir un marqueur potentiel du temps de résidence des objets pyroclastiques dans le panache. En effet, les études expérimentales (Spadaro et al., 2002) montrent que les microsphérules dépourvues de zonation chimique ont interagi moins de 4 heures avec le panache volcanique, alors qu'après 5 jours d'exposition, l'épaisseur et l'enrichissement en Si de la zone altérée atteignent leur

maximum, avec 10 μ m et environ 90pds% respectivement. Au delà de 5 jours, l'épaisseur et la concentration en Si ne sont plus un marqueur potentiel du temps de résidence des objets pyroclastiques dans le panache.

Ainsi, en se basant sur ces études expérimentales, la variation de la taille des bordures des microsphérules observée dans les cavités des cheveux au Masaya s'explique naturellement par des durées d'interaction particules silicatées-gaz variant de moins de 4 heures à plus de 5 jours. Ce phénomène d'altération peut également expliquer, si les microsphérules sont de tailles inférieures à 10 μ m et/ou si elles présentent des fractures, la présence de particules de Si pure observée sur les filtres du Masaya (Fig.IV.4.I). Ce marqueur de temps semble d'autant plus prometteur que de grandes variations de composition chimique (SiO₂ variant de 48 à 90%) ont également été mesurées dans des microsphérules collectées dans des panaches volcaniques d'origines différentes (Etna, Lefèvre (1985) ; Toutain et al. (1995) ; Hawaii, Lefèvre et al.(1991)).

IV.3.3. Caractéristiques chimiques des aérosols volcaniques du Masaya

L'association de prélèvement de gaz et d'aérosols permet le dosage de nombreux éléments. Les concentrations en éléments traces des aérosols (ng/m³) et de la bombe volcanique MS1997 (μ g/g), les concentrations en SO₂ (ng/m³) des gaz ainsi que les valeurs des blancs de procédures (ng) obtenus lors des divers traitements chimiques sont reportés dans la table IV.3. Les filtres Poelmann-Schneider utilisés sont en acétate de cellulose naturelle contenant la totalité des éléments analysés, à l'exception de SO₂. La composition de la cellulose (en ng/g) est donc également reportée dans la table IV.3. Connaissant le poids de la cellulose pour chaque filtre, il est donc nécessaire de soustraire la contribution de la cellulose pour chacun des échantillons. Aucun « blanc atmosphérique » n'a été échantillonné lors de ces deux campagnes de prélèvement. Cependant, le volcan étant à 20km de la première zone où la pollution anthropogénique peut être importante, et les concentrations en éléments traces retenues sur les filtres étant élevées, la contribution de l'atmosphère en ces éléments semble de toute évidence minime.

Le blanc de procédure d'attaque de lave est négligeable pour tous les éléments étudiés. Le traitement chimique des filtres, discuté dans le chapitre II, est également négligeable, avec seulement quelques éléments (Co, Cu, Zn, Zr et Ba) ayant des concentrations supérieures à 1ng. La contribution du blanc en ces éléments, suivant la gamme de concentrations des différents filtres, est inférieure ou égale à 6% excepté pour le Zn dont la contribution varie de

11 à 25%. De par cette pollution en zinc apportée lors du traitement des échantillons, les résultats pour cet élément seront pris en compte uniquement de façon qualitative. Pour tous les autres éléments, le blanc de chimie est négligeable comparé aux teneurs en éléments traces des échantillons.

On constate que tous les éléments analysés sont enrichis significativement dans les aérosols du Masaya, y compris les éléments traces réputés non volatils comme les terres rares et le Th (p.e. Gauthier et Le Cloarec, 1998 ; Aiuppa et al., 2003). En revanche, les concentrations des éléments traces ne sont pas constantes d'un échantillon à un autre. A première vue, les concentrations en éléments traces sur nos filtres d'aérosols varient beaucoup plus en 2000 qu'en 2001. La même observation peut être faite pour le SO₂, seule espèce volatile majeure à avoir été mesurée dans nos échantillons et dont les teneurs varient de plus d'un facteur 3 en 2000 (de 2.78 à 10.51 mg/m³) alors qu'elles sont relativement constantes en 2001 (entre 8.17-10.63 mg/m³ ; Table IV.3). Cette observation semblerait donc montrer que les concentrations mesurées, en SO₂ comme en éléments traces, dépendent directement du taux de dilution du panache volcanique dans l'atmosphère (phénomène décrit dans la partie IV.1.3). Néanmoins, une analyse plus poussée semble contredire cette hypothèse. En effet, si en 2000 les concentrations les plus élevées en éléments traces sont mesurées dans l'échantillon SPL12, qui est celui qui contient le plus de SO₂ et qui est donc le moins dilué, aucune tendance nette se dessine pour les échantillons ND6 et JB1/4, les éléments traces étant préférentiellement enrichis dans l'un ou l'autre de ces deux échantillons (Table IV.3). La composition des échantillons semble donc ne pas dépendre uniquement de la dilution du panache. Afin de comprendre au mieux l'origine de l'enrichissement des éléments traces dans les aérosols du Masaya, leur volatilité, quantifiée en terme de rapports de concentrations (afin de s'affranchir du problème de dilution), et plus précisément en terme de facteurs d'enrichissements (EF), est caractérisée dans la partie suivante.

Echantillons	Blanc Lave	MS1997	Blanc Filtre	Blanc cellulose	SPL12	ND6	JB1/4	MS27	MS28	MS29
Date	-	1997	-	-	2000	2000	2000	2001	2001	2001
V (m ³)	-	-	-	-	3.67	5.5	3.67	2.33	2.33	2.45
Poids de filtre (mg)	-	-	-	-	218.8	212.1	217.7	212.7	205.5	206.4
SO ₂ (mg/m ³)	-	-	-	-	10.51	4.39	2.78	9.73	8.17	10.63
Unités	ng	µg/g	ng	ng/g	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
Be	0.210	0.900	0.028	4.94	5.49	3.64	5.30	7.34	6.99	7.36
Co	0.290	100	1.279	40.8	18.9	9.08	6.67	11.0	9.20	13.0
Cu	1.045	251	9.11	5564	6320	3575	1658	5379	4455	6119
Zn	< ld	144	758	1695	1688	768	1144	1179	1517	1532
Rb	< ld	20.1	0.158	94.6	309	176	90.1	255	209	285
Sr	< ld	469	0.552	1261	241	102	152	153	127	126
Y	0.010	23.6	0.125	18.0	14.2	6.86	8.54	11.4	10.2	10.9
Zr	0.455	95.2	3.833	161	42.8	15.5	16.0	18.2	13.0	16.0
Cd	< ld	0.113	0.344	11.9	222	134	63.9	188	218	219
Sb	0.085	0.321	0.242	11.6	7.36	5.91	3.63	8.80	11.3	11.5
Te	< ld	0.033	0.073	0.950	190	111	60.3	138	115	151
Cs	0.020	0.711	0.034	2.98	29.4	17.3	9.02	26.3	21.6	29.4
Ba	< ld	862	1.511	785	648	226	333	391	327	338
La	< ld	9.84	0.346	49.2	11.9	5.10	7.82	11.7	7.03	10.4
Ce	< ld	23.2	0.975	98.3	20.5	8.71	14.2	17.0	11.4	13.3
Pr	< ld	3.54	0.118	12.4	3.05	1.30	1.93	2.44	1.81	2.06
Nd	< ld	14.5	0.243	33.8	11.3	5.05	7.26	9.63	7.18	7.94
Sm	< ld	3.85	0.016	5.01	2.52	1.18	1.48	2.08	1.67	1.74
Eu	< ld	1.46	0.004	1.48	0.733	0.320	0.413	0.570	0.440	0.480
Gd	< ld	4.52	0.099	6.48	2.56	1.16	1.48	1.90	1.62	1.73
Tb	< ld	0.69	0.004	0.730	0.377	0.171	0.209	0.270	0.220	0.230
Dy	< ld	4.31	0.019	3.90	2.35	1.03	1.23	1.65	1.39	1.45
Ho	< ld	0.873	0.006	0.710	0.465	0.205	0.238	0.320	0.260	0.280
Er	< ld	2.56	0.019	2.08	1.34	0.57	0.670	0.940	0.770	0.790
Tm	< ld	0.361	0.003	0.300	0.181	0.073	0.089	0.110	0.090	0.100
Yb	< ld	2.31	0.016	1.58	1.13	0.478	0.534	0.720	0.580	0.610
Lu	< ld	0.352	0.002	0.250	0.176	0.079	0.091	0.110	0.090	0.090
Hf	0.040	2.456	0.079	7.83	1.10	0.359	0.360	0.400	0.230	0.270
Tl	0.025	0.092	0.137	4.71	349	209	99.3	325	278	378
Pb	< ld	3.36	0.672	250	274	142	125	415	446	465
Bi	0.050	0.023	0.060	1.97	99.9	61.0	29.2	104	75.5	103
Th	< ld	1.72	0.000	6.20	1.44	0.872	1.19	1.95	1.36	1.32
U	< ld	1.55	0.000	50.9	10.2	7.14	10.8	17.01	16.5	15.5

Table IV.3 : Les concentrations des éléments traces de la lave (en µg/g) et des aérosols (ng/m³), sont données corrigées de leur blanc de chimie respectif (ng) ainsi que de la contribution de la cellulose (ng/g) pour les filtres. Concentrations du SO₂ (mg/m³) dans le panache gazeux du Masaya en 2000 et 2001. <ld : sous la limite de détection - : non déterminé

IV.3.4. Volatilité des éléments traces au Masaya

IV.3.4.a. Facteur d'enrichissement (EF)

A titre de comparaison avec le volcan Hekla, la volatilité des éléments traces du Masaya est déterminée à l'aide de facteur d'enrichissement (EF). En l'absence de données sur le Br et par analogie avec l'étude menée sur le volcan Hekla (Moune et al., 2005a et voir discussion paragraphe IV.2.2.) nous avons utilisé le Be comme élément de référence dû à sa faible concentration dans les laves du Masaya (Table IV.3) et parce que son abondance dans la phase gazeuse est généralement liée à un processus de dégazage (Moune et al., 2005a).

Les facteurs d'enrichissement relatifs au Be sont donnés dans la table IV.4. En 2000, ils montrent des différences significatives entre les échantillons pour les éléments connus comme étant volatils, avec des écarts-types de plus de 50% ($EF_{(Cd)}$ varie de 96 à 321), et dans une moindre mesure pour les éléments considérés réfractaires ($EF_{(Yb)}$ varie de 0.04 à 0.08). En revanche, en 2001 ces différences sont moins prononcées avec $EF_{(Cd)}$ variant de 203 à 249 et $EF_{(Yb)}$ variant de 0.03 à 0.04. Ces observations confirment l'hypothèse que la dilution du panache n'est pas le seul phénomène qui gouverne les enrichissements en éléments traces de ces échantillons. Cette forte variabilité des EFs en 2000 pourrait être due à un processus secondaire tel que celui mis en évidence à Hekla (section IV.2.2 et Moune et al., 2005a). Néanmoins, même si nous venons de voir que des processus d'interactions entre la phase gazeuse éruptive et le liquide silicaté (larmes et cheveux de Pelé) peuvent avoir lieu au sein du panache volcanique, il est peu vraisemblable que cela puisse conduire à de telles variations sur la volatilité des éléments traces, dans la mesure où le panache du Masaya est essentiellement gazeux. Il semble donc que cette variabilité des EFs soit caractéristique des émissions gazeuses elles-mêmes. L'absence de système hydrothermal et donc de fumerolles dégazant à la surface réfute en outre l'hypothèse d'un mélange en proportions variables de deux sources de gaz distinctes. Les variations des enrichissements en éléments traces observées dans nos échantillons trouvent donc plus vraisemblablement leur origine dans le processus de dégazage magmatique primaire. L'absence de données sur la composition en volatils majeurs de nos échantillons (hormis le SO_2) ne permet pas de comprendre totalement ce phénomène. Il serait notamment nécessaire de connaître précisément pour chacun de nos échantillons leur rapport S/Cl. En effet, même si ce rapport était globalement constant entre 1998 et janv/fev. 2001 (Horrocks et al., 1999 ; Burton et al., 2000 ; Williams-Jones, 2001), il n'est pas exclus que ce rapport puisse fluctuer sur des échelles de temps plus courtes (de

l'ordre de la journée ou moins) en fonction de la profondeur à laquelle s'effectue le dégazage magmatique (p.e. Aiuppa et al., 2004 ; Allard et al., 2005). Bien que l'absence de données sur le Cl/S de nos échantillons ne permette pas de vérifier cette hypothèse, la variabilité des enrichissements en éléments traces pourrait donc être éventuellement liée à l'existence de deux générations de bulles de gaz nucléant à des profondeurs différentes (l'une profonde associée au dégazage précoce de CO₂, l'autre plus superficielle associée au dégazage de l'H₂O et des volatils mineurs).

Echantillons	SPL12	ND6	JB1/4	Moyenne (± SD)	MS27	MS28	MS29	Moyenne (± SD)
Be	1.00	1.00	1.00	1.00 (0.00)	1.00	1.00	1.00	1.00 (0.00)
Co	0.03	0.02	0.01	0.02 (0.01)	0.01	0.01	0.02	0.01 (0.00)
Cu	4.13	3.52	1.12	2.92 (1.59)	2.63	2.29	2.98	2.63 (0.35)
Zn	1.92	1.32	1.35	1.53 (0.34)	0.73	1.07	1.04	0.95 (0.19)
Rh	2.52	2.16	0.76	1.81 (0.93)	1.56	1.34	1.73	1.54 (0.20)
Sr	0.08	0.05	0.06	0.06 (0.02)	0.04	0.03	0.03	0.04 (0.00)
Y	0.10	0.07	0.06	0.08 (0.02)	0.06	0.06	0.06	0.06 (0.00)
Zr	0.07	0.04	0.03	0.05 (0.02)	0.02	0.02	0.02	0.02 (0.00)
Cd	321	292	96	236 (122)	203	249	236	229 (23.4)
Sb	3.76	4.55	1.92	3.41 (1.35)	3.33	4.50	4.36	4.06 (0.64)
Te	944	833	310	696 (338)	516	450	560	509 (55.1)
Cs	6.77	6.03	2.15	4.98 (2.48)	4.54	3.91	5.06	4.50 (0.57)
Ba	0.12	0.06	0.07	0.08 (0.03)	0.06	0.05	0.05	0.05 (0.00)
La	0.20	0.13	0.14	0.15 (0.04)	0.14	0.09	0.13	0.12 (0.03)
Ce	0.14	0.09	0.10	0.11 (0.03)	0.09	0.06	0.07	0.07 (0.01)
Pr	0.14	0.09	0.09	0.11 (0.03)	0.08	0.06	0.07	0.07 (0.01)
Nd	0.13	0.09	0.09	0.10 (0.02)	0.08	0.06	0.07	0.07 (0.01)
Sm	0.11	0.08	0.07	0.08 (0.02)	0.07	0.06	0.06	0.06 (0.00)
Eu	0.08	0.05	0.05	0.06 (0.02)	0.05	0.04	0.04	0.04 (0.00)
Gd	0.09	0.06	0.06	0.07 (0.02)	0.05	0.04	0.05	0.05 (0.00)
Th	0.09	0.06	0.05	0.07 (0.02)	0.05	0.04	0.04	0.04 (0.00)
Dv	0.09	0.06	0.05	0.07 (0.02)	0.05	0.04	0.04	0.04 (0.00)
Ho	0.09	0.06	0.05	0.06 (0.02)	0.04	0.04	0.04	0.04 (0.00)
Er	0.09	0.05	0.04	0.06 (0.02)	0.04	0.04	0.04	0.04 (0.00)
Tm	0.08	0.05	0.04	0.06 (0.02)	0.04	0.03	0.03	0.03 (0.00)
Yb	0.08	0.05	0.04	0.06 (0.02)	0.04	0.03	0.03	0.03 (0.00)
Lu	0.08	0.06	0.04	0.06 (0.02)	0.04	0.03	0.03	0.03 (0.00)
Hf	0.07	0.04	0.02	0.04 (0.02)	0.02	0.01	0.01	0.01 (0.00)
Tl	620	559	183	454 (237)	432	388	502	441 (57.3)
Pb	13.4	10.4	6.33	10.0 (3.54)	15.2	17.1	17.0	16.4 (1.08)
Bi	721	664	219	534 (275)	564	429	558	517 (76.2)
Th	0.14	0.13	0.12	0.13 (0.01)	0.14	0.10	0.09	0.11 (0.02)
U	1.08	1.14	1.18	1.13 (0.05)	1.35	1.36	1.22	1.31 (0.08)

Table IV.4 : Facteurs d'enrichissement des éléments traces (EF) dans le panache volcanique du Masaya. SD : écart-type sur les mesures.

Quelle que soit l'origine de ces variations, les moyennes des facteurs d'enrichissement sont calculées pour représenter la volatilité globale des éléments traces du Masaya en 2000 et 2001. En 2000, ils varient de 0.02 pour l'élément le moins volatil, le cobalt, jusqu'à 696 pour l'élément le plus volatil, le tellure. En 2001 les variations sont de 0.01 à 509 pour le Co et le Te respectivement. Les facteurs d'enrichissement pour les éléments analysés sont représentés dans la figure IV.8 suivant une volatilité croissante sur une échelle logarithmique. Ils sont très proches pour 2000 et 2001, légèrement plus faibles la seconde année, même si les variations observées sont essentiellement dans la marge d'erreur. La distribution des EFs en fonction de la volatilité croissante des éléments se fait de façon identique pour les deux années. Celle-ci ne s'effectue pas de façon linéaire et les ruptures de pentes fortement marquées dans la figure IV.8 nous permettent de distinguer trois classes d'éléments :

- Groupe I : Co, HFSE (Hf, Zr), alcalino-terreux (Sr, Ba), Y, REE et Th sont peu enrichis dans le panache du Masaya ($EF < 0.15$), ils sont considérés comme des éléments réfractaires à peu volatils.
- Groupe II : Be, U, Rb, les métaux de transition (Zn, Cu), Sb, Cs et Pb ayant des facteurs d'enrichissements compris entre 1 et 10, ils sont modérément volatils.
- Groupe III : les éléments très volatils ($EF > 200$) qui sont par ordre de volatilité croissante : Cd, Tl, Bi, Te.

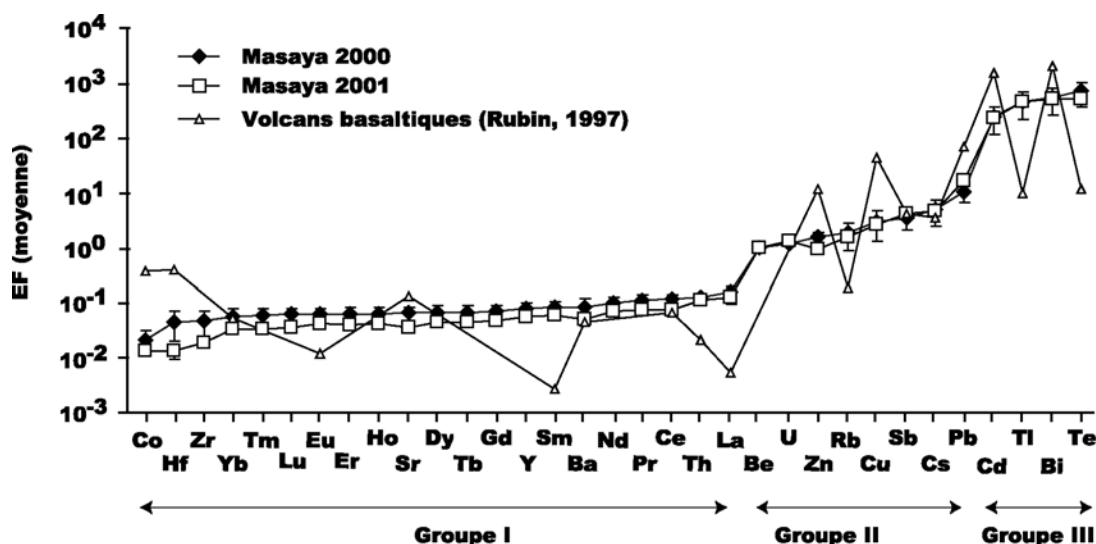


Figure IV.8 : Moyenne des facteurs d'enrichissement pour Masaya (pour 2000 et 2001) et pour les émissions mondiales des volcans basaltiques (Rubin, 1997) suivant une échelle croissante de volatilité. Les écart-types de la table IV.4 sont représentés pour les EFs du Masaya. Les EFs pour les volcans basaltiques ont été calculés à partir des données de Rubin (1997) avec Sb comme élément de référence. Ces EFs calculés ont été multipliés par 4 afin de pouvoir faire une comparaison directe avec nos données (voir texte).

Comparaison avec les autres volcans

La classification des facteurs d'enrichissement est tout à fait cohérente avec les résultats connus sur la volatilité des éléments traces (p.e. Le Guern, 1988; Symonds et al., 1994). En effet, tous les éléments réputés volatils (p.e. Rubin, 1997 ; Gauthier et Le Cloarec, 1998, Allard et al., 2000) sont regroupés dans les deux dernières classes, tandis que les éléments réputés réfractaires (les terres rares et le Th ; Gauthier et Le Cloarec, 1998), ont de faibles facteurs d'enrichissement. Afin d'effectuer une comparaison plus détaillée, nous avons étudié la volatilité des éléments traces au Masaya par rapport à celle auparavant observée sur les volcans basaltiques actifs du monde, déterminée à partir de la compilation de Rubin (1997). Rubin (1997) ne reportant aucune donnée sur le Be, nous avons donc transcrit ses résultats sous formes de facteurs d'enrichissement normalisés à l'antimoine, comme nous l'avions fait pour le volcan Hekla (Moune et al., 2005a). Toutefois, dans le cas présent les résultats obtenus sont multipliés par un facteur correctif de 4 pour tenir compte de la volatilité accrue de Sb au Masaya (Table IV.4), ce qui n'était pas le cas à Hekla. Ces données pour les émissions gazeuses des volcans basaltiques à l'échelle mondiale sont reportées sur la figure IV.8.

Les données obtenues au cours de la présente étude au Masaya sont relativement cohérents avec celles de Rubin (1997) même si certaines valeurs peuvent différer d'un ordre de grandeur ou plus dans le cas du Tl et Te. Quoi qu'il en soit, à l'exception du Co et Hf qui sont les éléments les moins volatils au Masaya contrairement à la tendance générale qui les classe parmi les éléments modérément volatils, les classes de volatilité observées au Masaya ressemblent fortement à celles des autres volcans basaltiques. L'ordre de volatilité croissante des éléments diffère néanmoins sensiblement de la moyenne des EFs proposée par Rubin (1997), comme en atteste la courbe en "dents de scie". Il semble donc que certains éléments réputés volatils soient légèrement moins volatils au Masaya (Zn, Cu, Pb, Cd, Bi), ou au contraire plus volatils (p.e. Rb, Tl, Te). Une telle observation pourrait le cas échéant être expliquée par l'existence de composés chimiques différents dans les gaz du Masaya par rapport au cas général des volcans basaltiques. Alternativement, il ne peut être exclu que la compilation des données proposée par Rubin (1997) ne traduise qu'imparfaitement la volatilité des éléments traces dans les émissions gazeuses des volcans basaltiques. Il est, par exemple, surprenant de voir que les EFs globaux du Rb et du Cs diffèrent d'un ordre de grandeur alors que ces éléments ont généralement une volatilité comparable (Hinkley et al., 1994 ; Gauthier et LeCloarec, 1998), ce qui est également le cas au Masaya. De la même

façon, concernant les éléments réfractaires et peu volatils, les terres rares présentent un comportement cohérent au Masaya à savoir un enrichissement progressif depuis les terres rares lourdes jusqu'aux terres rares légères (ce point sera discuté dans le paragraphe IV.3.5.b), alors que les moyennes compilées présentent un comportement plus erratique.

Afin de déterminer si les enrichissements en éléments traces dans les gaz du Masaya sont bien conformes aux grandes tendances du volcanisme basaltique, nous avons déterminé leur volatilité de manière absolue.

IV.3.4.b. Coefficients de partage liquide-gaz (D)

Les facteurs d'enrichissement étant normalisés par rapport à un élément de référence, ils ne rendent pas compte de la volatilité exacte des éléments traces mais uniquement de leurs volatilités respectives. Dans le cas présent, puisque la composition chimique totale de la phase gazeuse éruptive est connue, nous pouvons quantifier la volatilité des éléments traces dans le panache gazeux de manière absolue.

La volatilité absolue est le plus souvent estimée dans la littérature au moyen des coefficients d'émanation ε (p.e. Pennisi et al., 1988 ; Rubin, 1997 ; Gauthier et Le Cloarec, 1998). Ces coefficients d'émanation sont définis par le rapport du nombre d'atomes d'un élément X dans le gaz (G) et dans le magma avant le dégazage (o) (Lambert et al., 1985/86) :

$$\varepsilon = \frac{(N_x)_G}{(N_x)_o} \quad [3]$$

Suivant cette définition, les éléments gazeux à la température du magma ont un ε égal à 1 alors que pour les non-volatils, ce facteur est nul. La difficulté est de déterminer ce coefficient pour des éléments qui ont des propriétés intermédiaires et qui sont entraînés en proportions variables dans la phase gazeuse sous formes de composés volatils. Les coefficients d'émanation peuvent être calculés à partir des activités des fils du radon (p.e. Gauthier et al., 2000), puisqu'ils sont à l'équilibre radioactif dans le magma profond avant dégazage et qu'il est admis que le polonium est totalement dégazé ($\varepsilon_{Po} = 100\%$; LeCloarec et al., 1984). Cependant l'utilisation de ce paramètre implique que le polonium dans la phase gazeuse soit apporté uniquement par le magma profond non dégazé. Ceci implique que l'enrichissement en polonium dans la phase gazeuse, lié à la recroissance radioactive du polonium à partir de ses précurseurs (^{210}Pb et ^{210}Bi) présents dans le magma déjà dégazé, est

négligeable, ce qui peut être le cas lorsque le temps de résidence du magma dans le réservoir est faible. Or, de récentes études ont montré que le temps de résidence du magma dans le cas du Masaya est important (de 3 à 150 ans, Moune, 2002 ; Gauthier et al., 2004) ne permettant pas de garantir l'origine strictement primaire du polonium dans les gaz. Par souci de rigueur, les coefficients d'émanations ne seront donc pas utilisés pour cette étude.

Nous avons donc préféré quantifier la volatilité des éléments traces dans le panache gazeux de manière absolue par la détermination d'un véritable paramètre géochimique : les coefficients de partage liquide –gaz, D, définis par (Gauthier et al., 2000) :

$$D = [X]_G/[X]_L \quad [4]$$

où X est l'élément considéré et les indices G et L se réfèrent à la concentration de cet élément dans le gaz magmatique non dilué et dans la lave respectivement. La concentration d'un élément X, mesurée par filtration, correspond à la concentration de cet élément dans le panache dilué. De manière mathématique, on peut l'exprimer ainsi :

$$[X]_{\text{Filtre}} = p[X]_G + (1-p)[X]_{\text{Atmos.}} \quad [5]$$

où X est l'élément considéré, les indices G et Atmos se réfèrent à la concentration de cet élément dans le gaz magmatique pur et dans l'atmosphère respectivement et p représente la proportion de gaz magmatique dilué dans l'air. On peut bien sûr appliquer l'équation [5] au cas du SO₂, et puisque [SO₂]_{Atmos} << [SO₂]_G, alors la dilution du panache (1/p) peut s'exprimer par le rapport de concentrations [SO₂]_G/[SO₂]_{filtre}. Afin de s'affranchir de la dilution du panache et déterminer la concentration réelle d'un élément X dans le gaz, il suffit donc de multiplier sa concentration mesurée par filtration par [SO₂]_G/[SO₂]_{filtre}. La concentration réelle de SO₂ dans la phase gazeuse, obtenue par FTIR (Williams-Jones, 2001) est donnée dans la table IV.6 pour l'année 2000. En janvier/février 2001, [SO₂]_G étant inconnue, les coefficients de partage D n'ont pas été calculés pour cette campagne de prélèvement. Les coefficients de partage de 2000, présentés dans la table IV.5, montrent, au même titre que les facteurs d'enrichissement, des différences entre les échantillons, soulignant l'hétérogénéité du panache, possiblement liée aux mécanismes de dégazage, comme cela a été discuté auparavant. La moyenne des coefficients de partage a été calculée pour représenter la volatilité absolue des éléments traces au Masaya en 2000 (Table IV.5). Ils varient de 0.001 pour l'élément le moins volatil, le cobalt, jusqu'à 30 pour l'élément le plus volatil, le tellure.

Echantillons	SPL12	ND6	JB1/4	Moyenne ($\pm$ SD)
Be	0.026	0.042	0.096	0.055 (0.037)
Co	0.001	0.001	0.001	0.001 (0.000)
Cu	0.109	0.147	0.108	0.121 (0.022)
Zn	0.051	0.055	0.130	0.078 (0.044)
Rb	0.066	0.090	0.073	0.076 (0.012)
Sr	0.002	0.002	0.005	0.003 (0.002)
Y	0.003	0.003	0.006	0.004 (0.002)
Zr	0.002	0.002	0.003	0.002 (0.001)
Cd	8.43	12.2	9.19	9.94 (1.99)
Sb	0.099	0.190	0.184	0.158 (0.051)
Te	24.8	34.8	29.8	29.8 (5.0)
Cs	0.178	0.252	0.207	0.212 (0.037)
Ba	0.003	0.003	0.006	0.004 (0.002)
La	0.005	0.005	0.013	0.008 (0.004)
Ce	0.004	0.004	0.010	0.006 (0.004)
Pr	0.004	0.004	0.009	0.005 (0.003)
Nd	0.003	0.004	0.008	0.005 (0.003)
Sm	0.003	0.003	0.006	0.004 (0.002)
Eu	0.002	0.002	0.005	0.003 (0.001)
Gd	0.002	0.003	0.005	0.003 (0.002)
Tb	0.002	0.003	0.005	0.003 (0.001)
Dv	0.002	0.002	0.005	0.003 (0.001)
Ho	0.002	0.002	0.004	0.003 (0.001)
Er	0.002	0.002	0.004	0.003 (0.001)
Tm	0.002	0.002	0.004	0.003 (0.001)
Yb	0.002	0.002	0.004	0.003 (0.001)
Lu	0.002	0.002	0.004	0.003 (0.001)
Hf	0.002	0.002	0.002	0.002 (0.000)
Tl	16.3	23.3	17.5	19.1 (3.8)
Pb	0.352	0.435	0.607	0.465 (0.130)
Bi	19.0	27.7	20.9	22.5 (4.6)
Th	0.004	0.005	0.011	0.007 (0.004)
U	0.028	0.078	0.114	0.063 (0.045)

Table IV.5 : Coefficients de partage liquide – gaz des éléments traces (D) au Masaya en 2000.
SD : écart-type sur les mesures.

Les coefficients de partage pour les éléments analysés sont représentés dans la figure IV.9 suivant une volatilité croissante sur une échelle logarithmique. Comme pour les EFs, la distribution des D présente des ruptures de pentes fortement marquées permettant de distinguer trois groupes de volatilité :

- Les coefficients de partage des éléments Co, Hf, Zr, Sr, Ba, Y, REE et Th (Groupe I défini par les EF) étant inférieurs à 0.01, ils démontrent l'affinité très prononcée de ces éléments pour le liquide.

- Be, U, Rb, Zn, Cu, Sb, Cs et Pb (Groupe II défini par les EF) ont un comportement intermédiaire ($0.01 < D < 1$).

- Les $D > 1$ des éléments Cd, Tl, Bi, Te (Groupe III) confirment la très forte affinité de ces éléments pour la phase gazeuse.

La distribution des coefficients de partage en fonction de la volatilité des éléments, les groupes et l'ordre de volatilité des éléments (Figure IV.9) sont identiques à ceux définis par les facteurs d'enrichissement (excepté quelques inversions ponctuelles entre Eu-Er, Sr-Dy et Zn-Rb) soulignant la cohérence de ces deux méthodes, une relative (EF) et une absolue (D), pour estimer la volatilité des éléments traces. En revanche, l'intérêt de la détermination des D est que ce paramètre permet de déterminer la volatilité exacte des éléments traces et d'identifier les éléments fortement compatibles avec les gaz ($D > 1$).

A notre connaissance, aucune étude systématique des coefficients de partage liquide-gaz dans un système volcanique donné n'a été publiée à ce jour. Les seules valeurs publiées concernent le Pb et le Bi dans les gaz du Stromboli (Italie) avec $D_{Pb} = 0.33-0.49$ et $D_{Bi} = 5.2-10.2$ (Gauthier et al., 2000), ce qui est en bon accord qualitatif avec les valeurs obtenues au Masaya. Malgré l'absence de données publiées sur les D des autres éléments traces, ces derniers peuvent néanmoins être calculés en utilisant le même raisonnement que pour le Masaya, à condition que la teneur en S dans la phase gazeuse magmatique ainsi que les teneurs en S et en éléments traces du panache dilué soient connues. C'est notamment le cas pour le Stromboli où la composition chimique du gaz est bien déterminée, que ce soit pour les volatils majeurs (Allard et al., 1994) ou les éléments traces (Allard et al., 2000). En outre, le volcan Stromboli est typique du magmatisme des zones de subduction et produit des magmas calco-alcalins faiblement différenciés (shoshonites). Il est également caractérisé par une activité éruptive persistante se traduisant par un dégazage intense et excessif au regard du faible volume de lave émis à la surface au cours d'explosions stromboliennes (Allard et al., 1994 ; Gauthier et al., 2000). Pour toutes ces raisons, on peut considérer les volcans Masaya et Stromboli comme des analogues typiques du volcanisme basaltique de zones de subduction, et la comparaison de la volatilité des éléments traces dans ces deux systèmes semble donc intéressante.

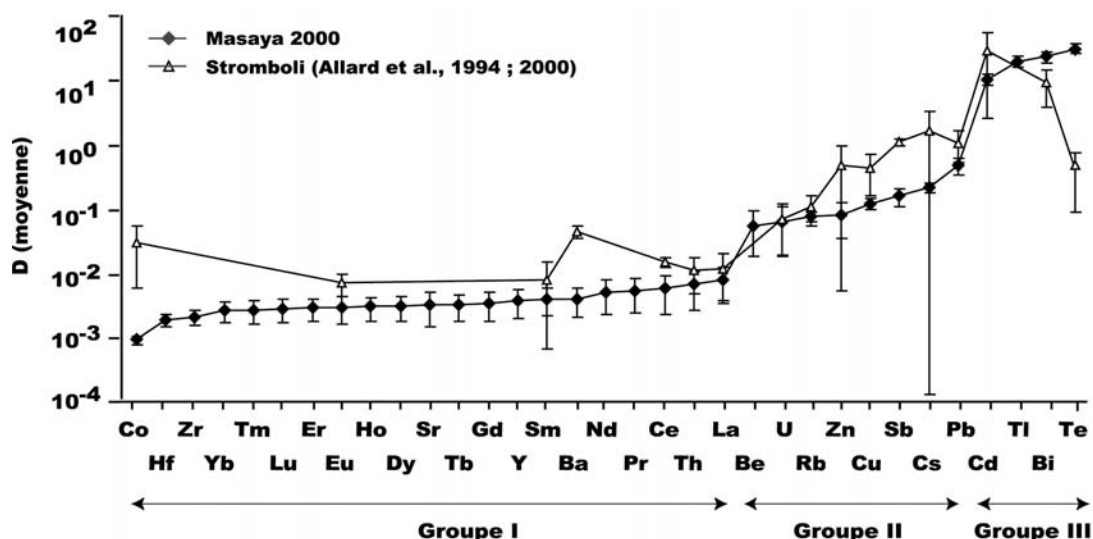


Figure IV.9 : Moyenne des coefficients de partage liquide – gaz du volcan Masaya en 2000 et du volcan Stromboli (Allard et al., 1994 ; 2000) suivant une échelle croissante de volatilité. Les écart-types sont représentés pour tous les éléments.

Les coefficients de partage liquide-gaz D pour le Stromboli, recalculés à partir des données de Allard et al. (1994, 2000) sont reportés sur la figure IV.9. Les coefficients de partage du Stromboli présentent une tendance similaire à ceux déterminés pour le volcan Masaya. De plus, même si les éléments traces semblent être plus enrichis dans le panache du Stromboli, les différences sont de moins d'un ordre de grandeur, voire dans les marges d'erreur, sauf pour Co, Ba, Te (un ordre de grandeur). Les éléments Co et Ba étant des éléments considérés comme réfractaires et leurs enrichissements pouvant être liés à la cendre volcanique (Allard et al., 2000), le fait que leur D soit moins élevé dans le cas du Masaya semble cohérent avec la très faible quantité de cendres présentes dans le panache de ce volcan en comparaison du Stromboli. Pour le Te, l'observation faite ici semble confirmer la volatilité accrue de cet élément au Masaya déjà remarquée par la comparaison des EFs. Néanmoins, le Te est un élément très peu abondant dans les laves et dont le dosage à l'ICP-MS peut s'avérer délicat. Il est donc possible que les coefficients de partage pour cet élément soient entachés d'une erreur importante qui pourrait, au moins partiellement, expliquer les différences entre Masaya et Stromboli.

En dépit de ces quelques différences, la similitude des coefficients de partage au Masaya et au Stromboli suggère que l'enrichissement en éléments en traces au Masaya est tout à fait typique du volcanisme basaltique de zones de subduction. Cette remarque suggère donc que la compilation de données moyennées des EFs (Rubin, 1997) n'est peut être pas la meilleure approche pour rendre compte exactement de la volatilité des éléments traces même

si elle constitue malgré tout une base de comparaison intéressante. Ceci pourrait, le cas échéant, venir du fait que la compilation de Rubin (1997) intègre des systèmes volcaniques très différents (Etna, Kilauea, Erebus, Mérapi, White Island etc..) où les éléments traces sont susceptibles de ne pas avoir la même volatilité (dû à la nature contrastée des environnements géodynamiques et des compositions magmatiques). Par ailleurs, le fait que les D au Masaya et au Stromboli soient en bon accord nous laisse supposer que la teneur en volatils initialement dissous dans le magma ne semble pas jouer un rôle prépondérant sur la volatilité des éléments traces. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre III, le magma du Masaya semble "sec" pour un magma de zone de subduction (teneur en volatils dissous initiale α d'environ 2%) alors que celui du Stromboli est sensiblement plus riche ($\alpha > 3\%$; Gauthier et al., 2000). Par conséquent, en d'autres termes, aussi faibles soient les teneurs pré-éruptives en S, Cl, F, il y a toujours assez de volatils mineurs pour assurer efficacement le dégazage des éléments traces.

IV.3.5. Transport des éléments traces dans le panache volcanique du Masaya

Pour approfondir notre analyse sur la volatilité des éléments traces au Masaya, il nous faut désormais caractériser la forme chimique sous laquelle ces éléments sont dégazés. Nous avons vu précédemment que la variabilité des EFs en 2000 pourrait être éventuellement liée à l'hétérogénéité de la phase gazeuse du Masaya, expliquée par différentes générations de bulles de gaz nucléant à plus ou moins grande profondeur. Si cette hypothèse est avérée, il est donc vraisemblable que les facteurs d'enrichissement en éléments traces dépendent notamment du rapport HCl/SO₂ du gaz magmatique, marqueur de la profondeur de dégazage (Aiuppa et al., 2004 ; Allard et al., 2005). Pour la période étudiée, l'analyse des gaz magmatiques montre que leur rapport Cl/S a tendance à diminuer avec le temps, cette diminution étant particulièrement évidente en avril 2001 (Table IV.6). Ce même rapport est également légèrement plus bas en janvier-février 2001 par rapport aux années précédentes même si la variation est presque dans les marges d'erreurs (environ 10% sur les mesures FTIR, environ 5% sur les mesures par chromatographie ionique). Dans le même temps, la volatilité des éléments traces pourrait avoir légèrement diminué entre 2000 et 2001 mais il faut noter que les résultats sont statistiquement identiques compte tenu des erreurs. Les variations observées sont donc trop faibles pour apporter des contraintes sur le dégazage des éléments traces au Masaya.

Gaz	Fev-Mars 1998 ^a	Mars 1999 ^a	Avril 2000 ^{b*}	Janv-Février 2001 ^{c*}	Avril-Mai 2001 ^d
H ₂ O	86.22	86.32	86.13	-	73.37
CO ₂	7.54	7.27	7.47	-	16.83
SO ₂	4.46	4.67	4.53	-	8.63
HCl	1.59	1.56	1.60	-	1.08
HF	0.18	0.18	0.27	-	0.09
HCl/SO ₂	0.36	0.33	0.35	0.29	0.12
HF/SO ₂	0.04	0.04	0.06	-	0.01

Table IV.6 : Composition de la phase gazeuse du volcan Masaya en pds% ainsi que les rapports gaz halogénés-SO₂. Les erreurs des mesures FTIR sont généralement de l'ordre de 5-10% (Duffell et al., 2003). * Composition de la phase gazeuse lors des deux campagnes de prélèvements de cette étude.

^a Mesures obtenues par FTIR ; Horrocks et al. (1999) ; Burton et al. (2000)

^b Mesures obtenues par FTIR ; Williams-Jones (2001)

^c P. Delmelle (Comm. pers.)

^d Mesures obtenues par FTIR ; pendant cette campagne de prélèvement une petite explosion a eu lieu (23 Avril 2001) ; Duffell et al. (2003)

IV.3.5.a. Variation de composition des éléments traces et des espèces gazeuses

Afin d'étudier le transport des éléments traces dans le panache du Masaya, il serait intéressant d'utiliser la même approche que pour le volcan Hekla, c'est à dire déterminer s'il existe des corrélations entre les éléments et les anions responsables de leur complexation. Malheureusement, aucune mesure de SO₄²⁻, F⁻ et Cl⁻ n'a été effectuée et seule la teneur en SO₂ gazeux est connue dans nos échantillons. Bien que l'origine des ions sulfates au Masaya ne soit pas bien définie (oxydation de SO₂ et/ou émission directe depuis les événements volcaniques), Stoiber et al. (1986) et Mather et al. (2003a) ont remarqué que le rapport SO₄²⁻/SO₂ était constant dans les gaz du Masaya. Si certains éléments traces sont dégazés sous forme de sulfates, on devrait alors s'attendre à trouver une relation linéaire entre leurs concentrations dans les échantillons de dilution variable et celles en SO₄²⁻, et donc en SO₂.

Seuls le cuivre, le rubidium, le césium, le thallium et le bismuth corrélaient linéairement et de façon positive avec SO₂ (R > 0.93 ; Table IV.7), comme cela est illustré dans la figure IV.10. Cela induit que ces éléments sont probablement dégazés sous forme de sulfates dans le panache du Masaya. Pour le cuivre, cette observation est cohérente avec l'étude des caractéristiques chimiques et physiques effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB, IV.3.2.a). En effet, le spectre chimique obtenu pour un aérosol riche en cuivre (Fig.IV.4.J) souligne la prédominance du soufre par rapport au chlore. L'hypothèse d'une condensation du gaz H₂SO₄ sur les particules de chlorures avait été exposée, mais la corrélation observée ainsi que la présence simultanée de S et Cl dans l'aérosol étudié

permettent de supposer que cet élément est plus probablement dégazé sous forme d'halogéno-sulfate où le sulfate est majoritaire. L'existence de tels composés mixtes a déjà été observée dans le panache du Mont Erebus en Antartique où Chuan et al. (1986) ont reporté que le sodium était présent sous forme NaCl et Na_2SO_4 . En prenant en compte le comportement similaire des éléments alcalins lors des processus de dégazage (Hinkley et al., 1994), les corrélations pour Rb et Cs sont cohérentes avec les travaux de Mather et al. (2003a) qui montrent une forte relation entre Na^+ , K^+ et SO_4^{2-} au Masaya. Ces auteurs ont émis deux hypothèses, sans pouvoir les discriminer, pour expliquer ces relations : un dégazage magmatique de ces éléments sous formes de sulfates ou une condensation du gaz H_2SO_4 sur les particules de chlorures. Du fait de la corrélation linéaire observée, la première hypothèse apparaîtrait comme la plus probable. En outre, le fait que les alcalins existent également sous forme mixte dans le panache de l'Erebus (Chuan et al., 1986) laisse supposer que Rb et Cs peuvent également être dégazés dans le panache du Masaya sous forme mixte de chlorures et de sulfates, comme en témoigne l'observation des aérosols au MEB qui montre à la fois des chlorures d'alcalins (Fig.IV.4.E), des sulfates d'alcalins, et des chloro-sulfates d'alcalins (Fig.IV.4.H). Ainsi, par analogie avec le cuivre et les alcalins, il semblerait que l'enrichissement du thallium et du bismuth dans le panache volcanique du Masaya puisse être également expliqué par un processus de dégazage magmatique primaire sous forme de sulfates et/ou d'halogéno-sulfates. Les températures d'ébullition de ces composés sulfates étant significativement inférieures à la température magmatique du Masaya ($\approx 1200^\circ\text{C}$; température moyenne des magmas basaltiques, Métrich et Clocchiatti, 1996 ; Table IV.7), cette hypothèse semble donc valide.

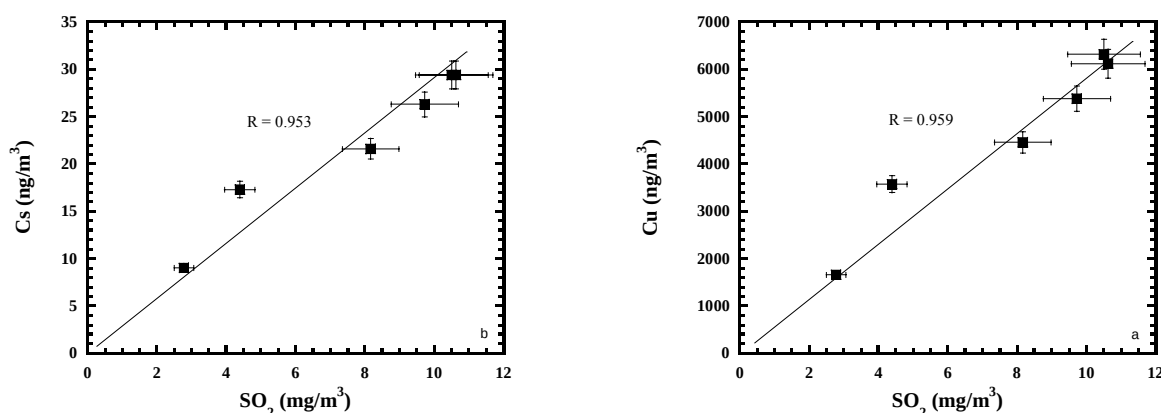


Fig.IV.10 : Corrélations entre les éléments traces étudiés et SO_2 , considéré comme analogue des ions SO_4^{2-} . Les erreurs sont montrées à 2σ . a : corrélation entre Cu et SO_2 b : corrélation entre Cs et SO_2

	Eléments	R(SO ₂)	Sulfates	Tb(°C)	Chlorures	Tb(°C)
Groupe III	Te	-	-	-	TeCl ₄	387
	Bi	0.952	Bi ₂ (SO ₄) ₃	405 ^{dec}	BiCl ₃	447
	Tl	0.965	Tl ₂ SO ₄	632	TlCl	720
	Cd	-	CdSO ₄	1000	CdCl ₂	960
	Pb	-	PbSO ₄	1087	PbCl ₂	951
Groupe II	Cs	0.953	Cs ₂ SO ₄	1005	CsCl	645
	Sb	-	Sb ₂ (SO ₄) ₃	-	SbCl ₃	220
	Cu	0.959	CuSO ₄	560 ^{dec}	CuCl ₂	630 ^{dec}
	Rb	0.935	Rb ₂ SO ₄	1050	RbCl	1390
	Zn	-	ZnSO ₄	680 ^{dec}	ZnCl ₂	732
	U	-	-	-	UCl ₄	791
	Be	-	BeSO ₄	1127	BeCl ₂	482
Groupe I	La	-	-	-	LaCl ₃	859 tm
	Th	-	-	-	ThCl ₃	921
	Ce	-	-	-	CeCl ₃	817 tm
	Pr	-	-	-	PrCl ₃	786 tm
	Nd	-	Nd ₂ (SO ₄) ₃	700 ^{dec}	NdCl ₃	758 tm
					NdCl ₃	1600
	Ba	-	BaSO ₄	1580	BaCl ₂	1560
	Sm	-	-	-	SmCl ₃	682 tm
	Y	-	-	-	YCl ₃	721 tm
	Gd	-	-	-	GdCl ₃	609 tm
	Tb	-	-	-	TbCl ₃	588 tm
	Dy	-	-	-	DyCl ₃	680 tm
	Sr	-	SrSO ₄	1604	SrCl ₂	1250
	Ho	-	-	-	HoCl ₃	718 tm
					HoCl ₃	1500
	Er	-	Er ₂ (SO ₄) ₃	-	ErCl ₃	776 tm
	Eu	-	Eu ₂ (SO ₄) ₃	-	EuCl ₃	623 tm
	Lu	-	-	-	LuCl ₃	925 tm
	Tm	-	-	-	TmCl ₃	824 tm
	Yb	-	-	-	YbCl ₃	875 tm
	Zr	-	-	-	ZrCl ₄	331 ^{sp}
	Hf	-	Hf(SO ₄) ₂	> 500 ^{dec}	HfCl ₄	317 ^{sp}
	Co	-	CoSO ₄	>700	CoCl ₂	1049

Table IV.7 : Températures d'ébullition (Tb) et/ou de fusion (Tm) des composés principaux enrichis dans le panache volcanique du Masaya (les données proviennent de Lide, 1997). Le composé volatil le plus probable responsable du transport des éléments traces dans le panache volcanique du Masaya est indiqué par des caractères en gras.

- : donnée non disponible; dec : décomposition; sp : point de sublimation

Pour les autres éléments, aucune corrélation linéaire n'est observée. Par manque de données, nous pouvons seulement supposer que l'enrichissement des autres éléments traces dans le panache du Masaya est lié au dégazage de leurs composés halogénés puisque les sulfates ne semblent pas jouer un rôle. Le chlore serait le candidat le plus probable, puisque comme nous l'avons mentionné auparavant, les températures d'ébullition (ou de fusion) des

composés chlorés sont généralement les plus faibles, ce qui explique pourquoi ces composés sont en général les plus abondants dans les gaz magmatiques de la plupart des volcans basaltiques (Gemmell, 1987; Le Guern, 1988 ; Symonds et al., 1992). Dans le cas particulier du Masaya, les températures d'ébullition des chlorures d'éléments volatils (Groupes II et III, Table IV.7) sont bien inférieures à la température du magma, rendant l'occurrence de ces composés dans les gaz du Masaya très probable.

Au contraire, les chlorures d'éléments réfractaires et/ou peu volatils (Groupe I, Table IV.7) ont généralement des températures d'ébullition supérieures à celle du magma, à l'exception du Th, du Co et plus encore des HFSE (Zr, Hf) pour lesquels nous avons déjà mentionné qu'ils étaient anormalement peu enrichis dans les gaz du Masaya. Dans le cas du Co et des HFSE, il n'est donc pas exclu que ces éléments soient présents dans les gaz sous une autre forme que les chlorures, ou plus simplement que la chimie de la phase gazeuse et du magma au Masaya ne permette de former efficacement des molécules de CoCl_2 , ZrCl_2 et HfCl_4 . Néanmoins, comme nous l'avons vu pour le volcan Hekla, l'enrichissement en éléments traces réfractaires d'un panache volcanique peut être, également lié à des processus secondaires d'interaction entre le gaz et le verre silicaté et cette hypothèse doit être maintenant envisagée en s'intéressant au cas particulier des terres rares.

IV.3.5.b. Comportement des terres rares dans le panache volcanique du Masaya

Les concentrations des terres rares (REE) des filtres d'aérosols sont normalisées à la composition de la lave MS1997 (Fig. IV.11) et se caractérisent par des spectres de REE fortement fractionnés. Seules les terres rares légères (LREE) sont enrichies de façon significative dans le panache gazeux du Masaya avec des rapports $(\text{La/Yb})^*$ (définis par $(\text{La/Yb})_{\text{filtre}} / (\text{La/Yb})_{\text{lave}}$) variant de 2.48 à 4.01. Le fractionnement, inverse à celui constaté dans les échantillons de neige d'Hekla, est observé du La à Eu.

L'hypothèse attribuant les enrichissements en REE (et en Th) des filtres d'aérosols à la présence de cendres (Gauthier et LeCloarec, 1998 ; Aiuppa, 2003) est immédiatement réfutée dans le cas présent, de par l'existence du fractionnement significatif des REE par rapport à la lave. La colonne magmatique étant sub-affleurante au fond du cratère Santiago, l'hypothèse d'un enrichissement de ces éléments par interaction des gaz avec les parois du conduit volcanique doit être également écartée.

Une autre possibilité pour expliquer cet enrichissement est la vaporisation d'un système hydrothermal. Une seule étude géochimique mentionne la manifestation d'un tel

système. Duffell et al. (2003) attribuent le changement de composition de la phase gazeuse en avril-mai 2001 à l'interaction entre le magma et des fluides hydrothermaux. En effet, HCl et HF étant plus solubles que SO₂, la concentration du chlore et du fluor dans les gaz est alors diminuée, ce qui pourraient expliquer selon ces auteurs les plus faibles rapports HCl/SO₂ et HF/SO₂ en avril 2001 (Table IV.6). La présence d'une activité hydrothermale semble résulter d'évènements sismiques de juillet 2000 (Smithsonian Institute, 2000) qui auraient créé des fractures au niveau du conduit peu profond augmentant la perméabilité et permettant aux eaux météoriques et souterraines de pénétrer de plus en plus près du conduit magmatique (Duffell et al., 2003). Cette activité hydrothermale aurait augmenté de juillet 2000 jusqu'à son paroxysme le 23 avril 2001, date de l'éruption. Une étude géophysique (mesures des anomalies de polarisation spontanée ; Lewicki et al., 2003) mentionne également une présence probable de fluides en profondeur au niveau du cône de Comalito qui se trouve au nord-est du cratère de Santiago, au niveau d'une faille normale. Cependant, ces auteurs ne mentionnent pas de relation entre les observations faites au niveau de Comalito et l'activité éruptive au niveau du cratère actif. De plus, de nombreuses études réfutent l'interaction au Masaya entre des fluides hydrothermaux et le magma (p.e. Horrocks et al., 1999 ; Horrocks, 2001). Ces études sont appuyées par les observations de terrain où aucune manifestation d'un réservoir hydrothermal n'est visible à la surface. Cette constatation n'implique, en aucun cas, qu'il n'existe pas un tel système en profondeur, mais suggère que son extension est sans doute très limitée et qu'il ne contribue donc pas de façon significative à la chimie du panache (Mather et al., 2003a). Par conséquent, il semble peu probable que l'enrichissement des REE soit lié à la vaporisation d'un système hydrothermal.

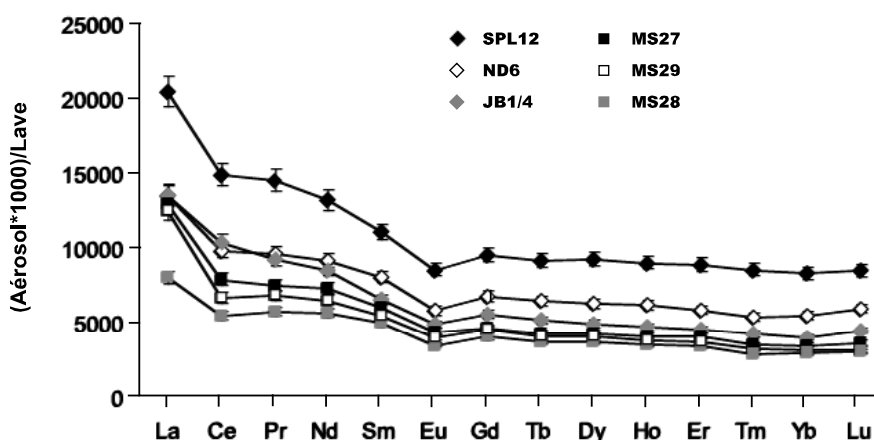


Figure IV.11 : Spectres de terres rares normés à la lave pour les deux séries d'échantillonnage

L'hypothèse retenue pour expliquer l'enrichissement et le fractionnement des REE dans le cas du volcan Hekla, où l'enrichissement était lié à l'interaction gaz-cendres dans le panache, doit être également envisagée dans le cas présent. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (IV.3.2), les larmes et cheveux de Pelé présents dans le panache interagissent bien avec les gaz provoquant un processus de lessivage de certains éléments. Notre étude au MEB suggère un lessivage de tous les éléments majeurs dans la lave, à l'exception de la silice qui est fortement enrichie dans la bordure réactionnelle, mais aucune contrainte sur les éléments traces, et notamment les REE, n'a été apportée. Même si le volcan Masaya émet très peu de matériel solide, ce qui rend peu probable qu'un processus de dissolution d'une faible quantité de cendres dans le panache soit à l'origine de l'enrichissement en REE, cette hypothèse doit être considérée.

Par analogie avec notre étude sur Hekla (Moune et al., 2005, section IV.2.2.) les spectres de REE dans le panache volcanique du Masaya peuvent être discutés en se basant sur les nombreuses études thermodynamiques concernant la mobilité des REE dans les systèmes hydrothermaux à haute température (p.e. Wood, 1990a ; 1990b ; Haas et al., 1995). Comme nous l'avons vu précédemment, les anions capables de complexer les REE dans un panache volcanique acide sont Cl^- , F^- et SO_4^{2-} (p.e., Wood, 1990a; Millero, 1992). Dans des fluides hydrothermaux, Cl^- et F^- sont la plupart du temps les espèces dominantes et les REE semblent donc transportés, dans de tels fluides, sous formes de chlorures ou de fluorures (Haas et al., 1995). Selon que le rapport F/Cl est inférieur ou supérieur à 1, les REE se complexent respectivement sous formes de chlorures (surtout les LREE) ou de fluorures (surtout les HREE). En revanche, si l'espèce majoritaire est l'anion SO_4^{2-} , la complexation des REE sous formes de sulfates n'engendre pas de fractionnement entre les LREE et les HREE (Haas et al., 1995).

En dehors des espèces gazeuses majeures H_2O et CO_2 , la phase gazeuse du volcan Masaya est composée par ordre d'importance de SO_2 , HCl et HF (Table IV.6). Cette constatation est également valable lorsqu'on regarde les anions SO_4^{2-} , Cl^- , F^- (Mather et al., 2003a). La théorie prédit donc que les REE devraient se complexer sous formes de sulfates au Masaya, ce qui va à l'encontre du fractionnement des REE observé (Fig.IV.11) qui semble caractéristique des chlorures de terres rares.

Comment expliquer que SO_4^{2-} , qui est l'anion principal dans le panache volcanique du Masaya, ne joue pas un rôle prépondérant dans le transport des REE ? Si on propose un processus de dissolution des particules silicatées par les gaz pour expliquer l'enrichissement des REE, aucune information, aucun critère ne nous permet d'expliquer cette dichotomie. Il

semble donc qu'aucun processus secondaire (vaporisation d'un système hydrothermal, contamination du gaz par des cendres lors du prélèvement, interactions gaz-verres silicatés) ne puisse expliquer de façon satisfaisante la présence de chlorures de REE sur nos filtres d'aérosols. Si tel est le cas, la présence de ces composés est donc plus vraisemblablement liée à leur dégazage magmatique primaire. De tous les composés de terres rares, les chlorures sont ceux qui ont les plus faibles températures de fusion (entre 588 et 925°C ; Lide 1997 ; Table IV.7), les températures d'ébullition étant inconnues sauf pour NdCl_3 et HoCl_3 (1600°C et 1500°C respectivement). Les chlorures de terres rares sont donc les composés les plus volatils même si, à strictement parler, ils ne sont pas gazeux dans les conditions de température du Masaya. Néanmoins, compte tenu de leurs températures de fusion bien inférieures à celles du magma, ces composés chlorés peuvent avoir une pression de vapeur suffisante pour être partiellement extrait dans la phase gazeuse lors de la remontée du magma.

La présence de terres rares sur les filtres peut donc être expliquée par un processus de dégazage magmatique primaire sous forme de chlorures, qui fractionne les LREE par rapport aux HREE. La même conclusion pourrait également s'appliquer aux autres éléments réfractaires, notamment les alcalino-terreux (Sr, Ba) qui ont de fortes températures d'ébullition, ce qui explique pourquoi tous ces éléments sont présents dans nos échantillons tout en étant caractérisés par une très faible volatilité.

IV.3.5.c. Comportement des éléments traces dans le panache du Masaya

De par le manque de données sur la composition de la phase gazeuse en HCl et HF et sur les teneurs en SO_4^{2-} , F^- et Cl^- de nos échantillons, seules des hypothèses sur le transport des éléments traces peuvent être proposées, et des études complémentaires seront requises pour les confirmer ou les infirmer.

Puisque la présence des REE peut être expliquée par un dégazage sous forme de REECl_3 , il est assez probable que la plupart des éléments traces soient enrichis dans le panache volcanique du Masaya par un processus de dégazage magmatique primaire, majoritairement sous forme de chlorures, ce qui est cohérent avec les travaux de Mather et al. (2003a). De plus, il est important de rappeler que l'étude systématique faite sur les aérosols par microscopie électronique à balayage a aussi suggéré que les aérosols du Masaya sont en majorité des chlorures, même si des sulfates et de nombreux aérosols mixtes ont également été observés. Contrairement à Mather et al. (2003a) qui ont proposé une condensation du gaz H_2SO_4 sur les particules de chlorures pour expliquer la présence de ces aérosols mixtes ou

riches en soufre, cette étude, au vu des corrélations linéaires entre SO_2 et quelques éléments traces, suggère que certains éléments (Cu, Rb, Cs, Tl et Bi) sont dégazés sous formes de sulfates et/ou de chloro-sulfates.

Il est possible que le dégazage de ces composés mixtes et/ou de ces sulfates, en addition des chlorures, puisse en partie expliquer la volatilité différente de certains éléments traces au Masaya, que celles-ci soient plus faibles ou dans le cas de Rb, Tl et Te, plus élevées. En effet, alors que les sulfates sont généralement moins volatils que les chlorures, Tl_2SO_4 et Rb_2SO_4 ont eux une plus faible température d'ébullition.

IV.3.6. Contribution du Masaya aux émissions gazeuses mondiales

Il est à présent bien connu (p.e. Nriagu, 1989) que les gaz volcaniques et les particules injectés dans l'atmosphère peuvent participer de façon significative à la pollution de cette dernière à l'échelle locale et régionale. La contribution volcanique représenterait la plus importante source d'émission naturelle pour certains éléments, comme par exemple le cuivre (Pyle et al., 2005). De plus, le panache volcanique du Masaya affecte les régions sous le vent autour du volcan, détruisant la végétation, rendant les cultures et plantations impossible, provoquant indirectement des perturbations dans les écosystèmes, et affectant gravement la santé des populations exposées aux gaz (Baxter et al. 1982 ; Delmelle et al., 2002 ; constatations personnelles sur le terrain, 2003). Il nous a donc semblé intéressant et important de déterminer des bilans d'émission des éléments injectés dans l'atmosphère par le volcan Masaya, tant sous forme gazeuse (principalement SO_2 , HCl et HF) que sous forme particulaire (alcalins, alcalino-terreux, métaux, terres rares), afin de quantifier sa contribution à l'échelle locale et, plus généralement, aux émissions volcaniques mondiales. La méthode la plus commune pour estimer les flux volcaniques de différentes espèces est de multiplier les mesures des rapports de concentration X/SO_2 , où X représente n'importe quel élément trace ou espèce gazeuse mesuré dans le panache volcanique, par le flux de SO_2 , puisque SO_2 est l'espèce gazeuse mesurée la mieux appréhendée de nos jours. Williams-Jones et al. (2003) mentionnent que les valeurs de SO_2 mesurées par COSPEC sont en général des valeurs minimales puisque les mesures peuvent être affectées par la présence des autres espèces soufrées. Cependant les travaux de Stoiber et al. (1986) suggèrent que H_2S et SO_4^{2-} (aérosol) ont seulement un effet limité sur les estimations des flux de SO_2 au Masaya puisque $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2 = 0.00063$ et $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2 = 0.093$.

IV.3.6.a. Flux de matière émis en 2000 et 2001 au Masaya

Les flux de matière sont calculés en 2000 et en 2001 à partir des flux de SO_2 mesurés par COSPEC (Williams-Jones, 2001; Duffell et al., 2003, respectivement) et des rapports de concentration X/SO_2 . Les rapports X/SO_2 sont reportés dans la table IV.8 ainsi que les flux correspondant, calculés avec $\phi_{\text{SO}_2} = 1310 \text{ t/j}$ en avril 2000, et $\phi_{\text{SO}_2} = 425 \text{ t/j}$ en janvier/février 2001. Lors de la campagne de prélèvement de 2000, les flux des espèces gazeuses HCl et HF calculés sont de l'ordre de 460 et 80 t/j respectivement, et le flux des éléments traces varie d'environ 321 t/an pour le cuivre à environ 10 kg/an pour le Tm. En 2001, les flux sont plus faibles, avec 123 t/j pour HCl et des flux variant, pour les éléments traces, de 86 t/an pour Cu à 2 kg/an pour Tm.

Bien que le taux annuel des émissions volatiles a été estimé par de nombreux auteurs pour les espèces gazeuses (p.e. Symonds et al., 1988 ; 1994; Cadle, 1980 ; Textor et al., 2004) et pour les éléments traces (p.e. Lambert et al., 1988 ; Nriagu, 1989 ; Hinkley et al., 1999), le flux global volcanique pour la plupart des espèces est seulement connu à un ou deux ordres de grandeur près (Pyle et al., 2005). Sur la base des travaux cités ci-dessus, il est admis que l'espèce volcanique dominante, SO_2 , est émise entre 1.5 et 50 Mt par an avec un flux moyen estimé à 15-21 Mt/an (Stoiber, 1987 ; Andres et Kasgnoc, 1998 ; Mather et al. 2003b ; Pyle et al., 2005). Pour le composé halogéné principal, HCl, les émissions volcaniques sont de l'ordre de 0.4-11 Mt/an avec une moyenne annuelle globale de 7.8 Mt. Les flux annuels de HF semblent varier de 0.06 à 6 Mt avec une moyenne de 0.4 Mt. En se basant sur les estimations les plus récentes des flux d'éléments traces d'origine volcanique à l'échelle mondiale (Hinkley et al., 1999), les éléments les plus abondamment émis sont, par l'ordre d'importance Zn, Cu, Pb, Bi, Cd et Te. Les estimations des flux de matière volcanique à l'échelle mondiale sont résumées dans la table IV.8.

Les flux de SO_2 , HCl et HF en 2000 au Masaya représentent au maximum 3.2, 2.1 et 7.2% du flux mondial, respectivement. Lors de la même campagne de prélèvement, les flux des éléments traces au Masaya représentent environ entre 1 et 16% du flux mondial, sauf pour le Cu qui atteint environ 31%. On peut noter que, Masaya est un volcan connu pour dégazer très peu de fluor (voir par exemple Table IV.6 et Chapitre III), il est donc peu vraisemblable que le flux de HF représente environ 7% du flux mondial. Ceci met, semble-t-il, en exergue, la nécessité de mieux contraindre le flux global et en particulier celui de HF afin de mieux quantifier la contribution de chaque volcan aux émissions gazeuses mondiales. En 2001, période où l'activité volcanique était plus calme, la contribution du Masaya aux émissions

gazeuses mondiales est de 0.7% pour SO₂, 0.6% pour HCl et elle est comprise entre 0.25 et 5% pour les éléments traces, sauf pour le Cu qui représente environ 8% (Table IV.8).

Eléments	moyenne X/SO ₂ (± SD)	moyenne X/SO ₂ (± SD)	moyenne flux (± SD)	moyenne flux (± SD)	Flux global ^d	Contributions du Masaya		Flux total du Masaya
Unités	µg/g	µg/g	kg/an	kg/an	t/an	%	%	tonnes
Date	2000	2001	2000	2001		2000	2001	Depuis 1993
SO ₂	1	1	478*10 ⁶ ^b	155*10 ⁶ ^c	15-21*10 ⁶	2.3-3.2	0.74-1	2.93*10 ⁶
HCl	0.35 ^a	0.29 ^a	167*10 ⁶	45*10 ⁶	7.8*10 ⁶	2.1	0.58	0.94*10 ⁶
HF	0.06 ^a	-	29*10 ⁶	-	0.4*10 ⁶	7.2	-	0.17*10 ⁶
Be	1.09 (0.73)	0.77 (0.08)	520 (348)	119 (13)				2.71
Co	2.09 (0.30)	1.10 (0.06)	998 (144)	171 (9)				4.67
Cu	671 (124)	558 (16)	320702 (59528)	86483 (2467)	1035	31.0	8.4	1799
Zn	249 (141)	116 (29)	119062 (67353)	18025 (4411)	7200	1.7	0.25	535
Rb	34.0 (5.5)	26.2 (0.6)	16242 (2622)	4067 (93)	1000	1.6	0.41	88.1
Sr	33.6 (18.2)	14.3 (2.2)	16057 (8721)	2224 (335)				70.2
Y	2.00 (0.94)	1.14 (0.11)	954 (449)	177 (17)				4.60
Zr	4.45 (1.15)	1.49 (0.19)	2128 (550)	231 (29)				8.69
Cd	24.9 (4.98)	22.2 (3.98)	11890 (2380)	3441 (618)	270	4.4	1.3	68.9
Sb	1.12 (0.36)	1.11 (0.24)	534 (173)	173 (37)	5	10.7	3.4	3.26
Te	21.7 (3.64)	14.2 (0.06)	10379 (1704)	2199 (10)	270	3.8	0.81	52.5
Cs	3.33 (0.58)	2.70 (0.06)	1592 (278)	419 (10)	60	2.7	0.70	8.83
Ba	77.6 (36.8)	37.3 (4.81)	37115 (17601)	5783 (747)				168
La	1.70 (0.96)	1.00 (0.17)	815 (459)	155 (27)				3.96
Ce	3.02 (1.82)	1.42 (0.25)	1442 (868)	220 (39)				6.50
Pr	0.43 (0.23)	0.22 (0.03)	204 (111)	34 (4)				0.94
Nd	1.61 (0.87)	0.86 (0.12)	771 (414)	134 (19)				3.62
Sm	0.35 (0.16)	0.19 (0.03)	166 (77)	30 (4)				0.79
Eu	0.10 (0.04)	0.05 (0.01)	46 (21)	8 (1)				0.22
Gd	0.35 (0.16)	0.18 (0.02)	166 (77)	28 (3)				0.77
Tb	0.05 (0.02)	0.03 (0.00)	24 (10)	4 (0)				0.11
Dy	0.30 (0.12)	0.16 (0.02)	143 (59)	24 (3)				0.67
Ho	0.06 (0.02)	0.03 (0.00)	28 (11)	5 (1)				0.13
Er	0.17 (0.06)	0.09 (0.01)	79 (31)	14 (2)				0.37
Tm	0.02 (0.01)	0.01 (0.00)	10 (4)	2 (0)				0.05
Yb	0.14 (0.05)	0.07 (0.01)	65 (23)	10 (1)				0.30
Lu	0.02 (0.01)	0.01 (0.00)	11 (4)	2 (0)				0.05
Hf	0.11 (0.02)	0.03 (0.01)	50 (11)	4 (1)				0.20
Tl	38.9 (7.66)	34.3 (1.1)	18578 (3664)	5324 (178)	113	16.4	4.7	107
Pb	34.5 (9.67)	47.0 (6.6)	16473 (4622)	7287 (1024)	855	1.9	0.85	119
Bi	11.3 (2.30)	9.89 (0.75)	5401 (1101)	1534 (116)	405	1.3	0.38	31.0
Th	0.25 (0.15)	0.16 (0.04)	122 (73)	25 (6)				0.61
U	2.16 (1.53)	1.73 (0.27)	1032 (730)	269 (42)				5.70

Table IV.8 : Rapports de concentrations X/SO₂ (µg/g) dans les échantillons du Masaya, flux de matière émis (kg/an) et contribution du Masaya (en %) par rapport au flux global (t/an).

^a : Rapports HCl/SO₂ et HF/SO₂ estimés à partir de la table IV.5. ^b : Flux de SO₂ de mars/avril 2000 provenant de Williams-Jones (2001). ^c : Flux de SO₂ de janvier/février 2001 provenant de Duffell et al., (2003). ^d : Flux global moyen en tonnes par an des espèces gazeuses (d'après par exemple Symonds et al., 1988 ; 1994 ; Cadle, 1980 ; Textor et al., 2004 ; Pyle et al., 2005) et des éléments traces (d'après Hinkley et al., 1999 ; sauf Rb et Cs d'après Gauthier et Le Cloarec, 1998).

IV.3.6.b. Flux de matière émis lors du cycle éruptif actuel au Masaya

Williams-Jones (2001) et Williams-Jones et al. (2003) ont compilé tous les flux de SO_2 , mesurés par COSPEC, émis par le volcan de 1993 - date du début du dernier cycle éruptif - à 2000. De 1993 à 1996, le flux de SO_2 est environ égal à 600 t/j. En 1997, il diminue à environ 400 t/j, et les deux années suivantes, il atteint une moyenne de 1750 t/j. Puis, en 2000, le flux de SO_2 est égal à 1310 t/j. Enfin, il diminue de nouveau en 2001 à 425 t/j (Duffell et al., 2003). Sur la base de ces données, le flux total de SO_2 (ϕ_{SO_2}) dégazé depuis 1993 jusqu'à 2001 (date de nos derniers échantillons) est estimé à 2.9×10^6 tonnes. Par conséquent, nous avons pu estimer le flux total de matière émis au Masaya depuis le début du cycle éruptif présent, en se basant sur la moyenne des rapports X/ SO_2 des années 2000 et 2001, puisque le dégazage du Masaya est considéré comme stable (Stoiber et al., 1986 ; Horrocks et al., 1999 ; 2003 ; Mather et al., in press), ainsi que sur la masse totale de soufre émise depuis 1993. Les flux ainsi calculés (Table IV.8) sont considérables pour les éléments traces, variant de 50 kg pour le lutétium et le thulium, jusqu'à près de 1800 tonnes pour le cuivre. Pour les éléments volatils majeurs, les flux calculés sont également considérables variant de 0.9 mégatonnes pour HCl et 0.2 Mt pour HF. Le flux volcanique mondial étant exprimé en t/an, les flux du Masaya émis au cours de ces 9 ans d'activité continue ont été également exprimés en t/an (divisés par 9). Ainsi, la contribution moyenne du cycle éruptif actuel du volcan Masaya aux émissions gazeuses mondiales a pu être calculée et est illustrée dans la figure IV.12. Elle correspond en moyenne à 1.5, 1.3 et 4.9% pour les flux de SO_2 , HCl et HF respectivement. Pour les éléments traces, elle varie de 0.8 à 10%, sauf pour le Cu qui atteint environ 20%. On peut donc en conclure que le Masaya, en dépit d'une activité éruptive assez faible, constitue une source de pollution notable.

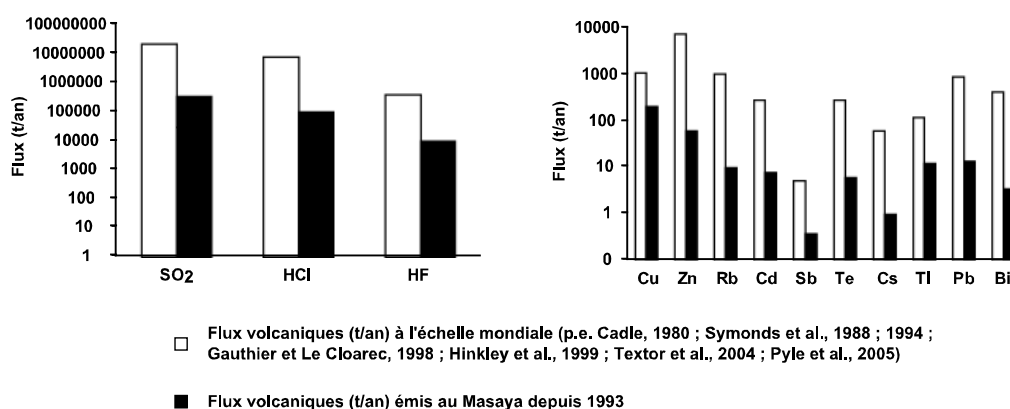


Figure IV.12 : Contribution par an des espèces gazeuses et des éléments traces au Masaya aux émissions gazeuses mondiales. Etude basée sur une durée de 9 ans (1993-2001).

IV.3.7. Conclusion

L'analyse des éléments traces dans les gaz du Masaya montre que tous les éléments connus comme étant volatils sont considérablement enrichis dans la phase gazeuse. Même si leurs teneurs dans les gaz du Masaya sont beaucoup plus faibles, les éléments réfractaires comme le Th et les terres rares sont également présents dans nos échantillons. En ce qui concerne les REE, celles-ci sont fortement fractionnées dans les gaz, les plus légères étant les plus enrichies. Les différentes approches utilisées pour appréhender le transport des éléments traces (caractérisation chimique et physique des aérosols par microscopie électronique à balayage, calcul de la volatilité des éléments, étude des aérosols en parallèle avec la composition totale de la phase gazeuse, contraintes sur le comportement des REE) permettent de supposer que les éléments traces sont dégazés et transportés dans le panache volcanique du Masaya principalement sous formes de chlorures, mais également sous formes de sulfates et/ou de chloro-sulfates. L'existence de ces composés riches en S dans les gaz du Masaya pourrait expliquer les différences de volatilité de quelques éléments traces au Masaya par rapport à d'autres volcans basaltiques, même si cette hypothèse devra être validée par de futurs travaux. Quoiqu'il en soit et en dépit de ces différences ponctuelles, la volatilité des éléments traces au Masaya reste tout à fait similaire à celle observée sur d'autres systèmes volcaniques. Par conséquent, il semble que le taux de volatils dissous dans le magma avant dégazage, significativement plus faible au Masaya (2 pds%), n'est pas un des principaux paramètres contrôlant la volatilité des éléments traces.

Cette étude a également permis de quantifier les flux de matière (espèces gazeuses et éléments traces) émis par le dégazage du Masaya. Elle montre que ce volcan est une source considérable de pollution atmosphérique à l'échelle locale et contribue de façon significative aux flux volcaniques mondiaux.

SYNTHESE

L'objectif de ce travail de thèse était de mieux caractériser les processus de dégazage magmatique des éléments traces, du soufre et des halogènes. Cette étude a été basée sur l'analyse des volatils dissous dans le magma et sur l'analyse de la phase gazeuse éruptive de deux volcans actifs contrastés : l'Hekla (Islande) et le Masaya (Nicaragua).

V.1. Le système volcanique d'Hekla

Le but de cette étude était de mieux contraindre les concentrations en volatils dans le magma profond et dans la phase gazeuse d'un volcan, en contexte de point chaud et ride-océanique, caractérisé par des éruptions sub-Pliniennes régulières. Pour ce faire, l'association des analyses des inclusions vitreuses dans des phénocristaux d'olivine et de plagioclase (en éléments majeurs et volatils), des laves (en éléments majeurs, traces et volatils) et des échantillons de neige (en éléments traces et volatils) – représentant la composition chimique de la phase gazeuse émise lors de la dernière éruption (février 2000) – a constitué un outil privilégié complet quasi-unique.

Les compositions des inclusions magmatiques contenues dans deux échantillons, un basalte caractéristique de la dernière éruption basaltique de 1913 émise aux alentours d'Hekla, et des scories de composition andésitique basique éjectées lors de la première phase de l'éruption de 2000, ont permis de suivre l'évolution des volatils dissous dans les magmas d'Hekla au cours de la différenciation. Le processus simple de différenciation (cristallisation fractionnée) expliquant l'évolution des liquides magmatique à Hekla, a permis de déterminer les concentrations en volatils dissous "attendues" dans le liquide pré-éruptif. Cette approche a donc permis de palier au problème, très discuté dans l'étude des inclusions magmatiques, de savoir si les concentrations en éléments volatils des inclusions représentent bien le magma non dégazé. De plus, la chimie de la phase sub-Plinienne du volcan Hekla, condensée par des averses neigeuses, a montré que tous les éléments traces étudiés sont enrichis dans les échantillons de neige. Les concentrations des éléments traces connus comme étant volatils présentent des corrélations linéaires positives avec un ou plusieurs anions (SO_4^{2-} , Cl^- , F^-) suggérant que leur enrichissement est lié à un processus de dégazage sous forme de chlorures, fluorures et/ou sulfates. D'un autre côté, l'enrichissement des éléments réputés réfractaires a été appréhendé principalement par l'étude du comportement des terres rares (fort fractionnement des REE avec un fort enrichissement en HREE ; absence de corrélation linéaire entre les REE et les anions étudiés). L'interprétation de ces comportements, couplée à une approche thermodynamique et à des expériences de lessivage de téphras, ont amené à

conclure que la mobilité des REE dans le panache volcanique d'Hekla est due à la dissolution non-stoechiométrique des téphras par la phase gazeuse riche en fluor au sein du panache éruptif. De plus, la quantification de la contribution des éruptions du volcan Hekla durant le 20^{ème} siècle ont montré que ce volcan est une source importante de matière émise dans l'atmosphère, essentiellement pour HF.

Ainsi, ces différentes études sur le volcan Hekla ont permis de déterminer que l'enrichissement en éléments traces du panache est lié directement à un processus de dégazage magmatique primaire, à partir d'un magma relativement riche en volatils (2.42 pds% H₂O, 505 ppm Cl, 4400 ppm S et 1210 ppm F ; total : 3%) mais également à un processus secondaire de dissolution des téphras par les gaz volcaniques.

V.2. Le système volcanique du Masaya

Le volcan Masaya est caractérisé par un dégazage passif et persistant en contexte de subduction. Nous avons analysé les éléments majeurs et volatils des inclusions vitreuses de divers minéraux et de divers échantillons ainsi que les éléments traces et volatils des filtres d'aérosols prélevés dans le panache dilué.

Notre échantillonnage a permis de suivre l'évolution du système volcanique du Masaya en fonction du temps et de la différenciation magmatique. Les teneurs en éléments majeurs des inclusions vitreuses sont gouvernées par un processus de cristallisation fractionnée à partir d'un magma de composition homogène et constante dans le temps. Ainsi, à partir de la nouvelle approche établie pour le volcan Hekla, nous avons pu estimer la teneur en éléments volatils dissous dans le magma actuel pré-éruptif. De plus, la chimie du panache éruptif du volcan Masaya montre que tous les éléments traces connus comme étant volatils sont considérablement enrichis dans la phase gazeuse. Les éléments réfractaires comme le Th et les terres rares sont également présents dans nos échantillons. En ce qui concerne les REE, celles-ci sont fortement fractionnées dans les gaz, les plus légères étant les plus enrichies. Les différentes approches utilisées (caractérisation chimique et physique des aérosols par microscopie électronique à balayage, calcul de la volatilité des éléments, étude des aérosols en parallèle avec la composition totale de la phase gazeuse, contraintes sur le comportement des REE) pour étudier le transport des éléments traces ont permis de conclure que la plupart des éléments traces sont dégazés et transportés dans le panache volcanique du Masaya principalement sous forme de chlorures, mais également sous forme de sulfates et/ou chloro-

sulfates. De plus, une étude sur la quantification des flux de matière montre que le volcan Masaya est une source importante de pollution atmosphérique.

Ainsi les résultats obtenus sur le volcan Masaya mettent en exergue le lien entre l'enrichissement en éléments traces du panache et un processus de dégazage magmatique primaire superficiel (environ 1 km) à partir d'un magma pauvre en volatils (1500 ppm de CO₂, 1.65 pds% de H₂O, 640 ppm de Cl, 470 ppm de S, 520 ppm de F ; total : 2 pds%) qui alimente la chambre magmatique superficielle de façon continue.

V.3. Comparaison des deux volcans

Les facteurs d'enrichissement (EF) normalisés par rapport au Be ayant été calculés pour les deux volcans, une comparaison directe de l'enrichissement des éléments traces de leur phase gazeuse respective peut être effectuée. La figure V.1 représente les facteurs d'enrichissement des éléments traces en fonction de la volatilité croissante des éléments au Masaya. Nous pouvons remarquer que les éléments les plus volatils Be, U, Rb, Zn, Cu, Sb, Pb, Cd, Tl, Bi, et Te sont toujours, à l'exception du Rb, les plus volatils dans la phase gazeuse des deux volcans. De même, les éléments les moins volatils comme Co, les HFSE (Hf, Zr), les alcalino-terreux (Sr et Ba), Y, les REE et Th ont des coefficients d'enrichissement faibles pour les deux volcans étudiés ($EF < 0.5$ à Hekla et $EF < 0.15$ au Masaya). Ainsi, à première vue, il semble que la volatilité à l'Hekla est similaire à celle observée au Masaya. Néanmoins, une comparaison plus détaillée souligne quelques différences. En effet, alors que quelques éléments volatils présentent des différences entre les deux volcans de moins d'un facteur 4, les éléments les plus volatils tels que Sb, Pb, Tl, Bi, et Te sont plus enrichis dans le panache du Masaya (de moins d'un ordre à deux ordres de grandeur). En revanche, contrairement aux éléments volatils, les éléments considérés comme réfractaires à peu volatils sont cette fois-ci plus enrichis dans le panache de l'Hekla que dans celui du Masaya, à part pour La, Th, Ce, Pr et Nd qui sont statistiquement identiques. Ces différences peuvent être discutées en prenant en compte nos résultats sur les teneurs en volatils dissous dans leur systèmes magmatiques respectifs, sur les quantités d'éléments volatils et d'éléments traces émis dans l'atmosphère, et sur les processus magmatiques primaires et/ou les processus secondaires au sein du panache éruptif pouvant exister à l'Hekla et/ou au Masaya.

La température d'émission des gaz, la température et la viscosité magmatique, la nature des composés expansés, la proportion des volatils dissous dans le magma sont susceptibles de contrôler la volatilité et le transport des éléments traces (LeGuern, 1988 ; Symonds et al., 1994 ; Giggenbach, 1996). Néanmoins, l'étude du volcan Masaya montre que le taux de volatils dissous dans le magma profond avant dégazage semble ne pas être un des principaux paramètres contrôlant la volatilité, puisque celle-ci est similaire à celle observée sur d'autres volcans basaltiques alors que les magmas du Masaya sont relativement "secs".

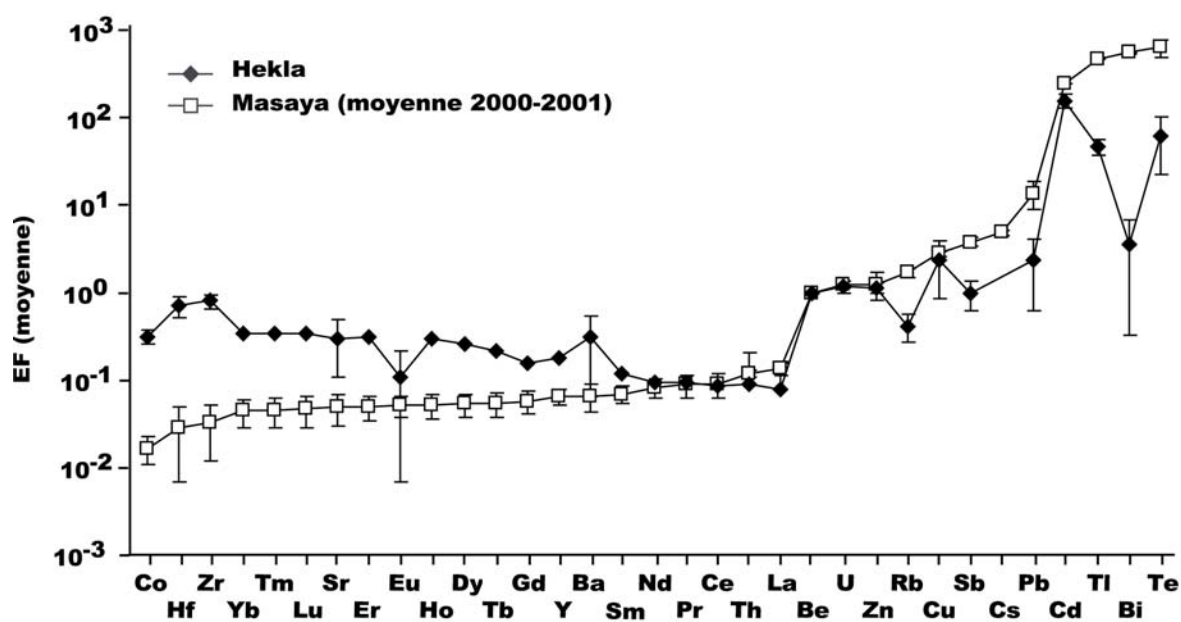


Fig V.1 : Facteurs d'enrichissements des éléments traces, par rapport au Be, en fonction de la volatilité croissante des éléments au Masaya, pour les deux volcans étudiés : Hekla et Masaya (moyenne sur les deux années de prélèvements). Les écart-types sont reportés pour tous les éléments, excepté pour le Th, REE et Y, qui ont des erreurs similaires à celle de l'euporium.

Le magma basaltique du Masaya est plus chaud et moins visqueux que le magma andésitique d'Hekla. Ceci favorise la rapide séparation des volatils du liquide silicaté engendrant ainsi des processus de dégazage magmatique plus efficace pour les systèmes basaltiques par rapport aux systèmes andésitiques. Ces différences de paramètres physiques du magma pourraient alors expliquer pourquoi les éléments les plus volatils sont plus enrichis dans le panache du Masaya.

En outre, la comparaison de la phase gazeuse elle-même, en termes de volatils mineurs, semble contrôler de façon significative la volatilité des éléments traces. Le rapport F/Cl est en effet plus élevé ($F/Cl > 1$) dans la phase gazeuse d'Hekla. Les halogènes ayant un rôle prépondérant dans la complexation des éléments traces, les dissemblances de volatilité entre ces deux volcans sont probablement liées au dégazage de composés volatils différents (chlorures, fluorures et métaux à l'Hekla, chlorures, sulfates et chloro-sulfates au Masaya) ayant des températures d'ébullition différentes. De plus, l'estimation, pour les deux volcans, de la masse des éléments volatils et des éléments traces émis est comparable, à part pour HCl (Table IV.1). En effet, au Masaya, au cours du cycle éruptif actuel (1993-2001) 2.9 Mt SO₂, 0.9 Mt HCl et 0.2 Mt HF ont été émis alors que l'éruption sub-Plinienne de février 2000 à Hekla a éjecté dans l'atmosphère 3.8 Mt SO₂, 0.1 Mt HCl et 0.2 Mt HF (Table IV.1). Ces estimations mettent en évidence l'importance, en terme de masse de volatils émis, d'une éruption sub-Plinienne - comparable à celle d'Hekla- par rapport à un dégazage passif.

De plus, en ce qui concerne l'émission des éléments traces, à première vue, elle est également similaire entre les deux volcans (Table IV.1). Néanmoins, une comparaison plus détaillée souligne quelques différences. En effet, la masse émise pour les éléments les plus volatils est supérieure au Masaya d'un ordre de grandeur par rapport à Hekla, excepté pour le Cd, U et Zn (facteur 2). Ceci est en bon accord avec une émission de HCl plus importante au Masaya, puisque la majorité des éléments traces sont dégazés sous formes de chlorures, que ce soit au Masaya ou à Hekla. Ces observations soulignent donc l'importance de l'émission des volatils majeurs en ce qui concerne la complexation, le transport et l'enrichissement des panaches en éléments traces.

En revanche, la masse des éléments réfractaires émis est similaire voire plus élevée dans le panache d'Hekla par rapport au Masaya (p.e. HREE : facteur 4 ; HFSE (Hf, Zr) : facteur 40 ; Table IV.1), différences également observées au niveau des facteurs d'enrichissement. En ce qui concerne les HFSE, notre étude a démontré que ces éléments étaient anormalement peu enrichis dans les gaz du Masaya, probablement du fait de la chimie même de la phase gazeuse et du magma du Masaya. En outre, la différence majeure, concernant l'enrichissement en éléments traces de la phase gazeuse des deux volcans, est que la chimie du panache éruptif de l'Hekla (sub-Plinien) est contrôlée par un processus de dissolution partielle des cendres au sein du panache qui se combine aux processus de dégazage magmatique alors que ce dernier processus est seul responsable de l'enrichissement en éléments traces du panache du Masaya (dégazage passif). Les éléments traces les moins volatils qui sont préférentiellement enrichis à l'Hekla proviennent essentiellement de la

dissolution des cendres. Il faut cependant noter que certains éléments volatils pourraient également être enrichis par un processus de lessivage des cendres, notamment s'ils sont présents à des concentrations non négligeables dans la cendre (par exemple, Zn).

Eléments	Masse moyenne émise à Hekla	Masse totale émise au Masaya
Unités	tonne	tonnes
Date	Fev.2000	1993-2001
SO₂	3.77*10 ⁶	2.93*10 ⁶
HCl	0.10*10 ⁶	0.94*10 ⁶
HF	0.17*10 ⁶	0.17*10 ⁶
Be	3.28	2.71
Co	14.2	4.67
Cu	95.8	1799
Zn	236	535
Rb	8.50	88.1
Sr	77.8	70.2
Y	8.79	4.60
Zr	356	8.69
Cd	28.0	68.9
Sb	0.14	3.26
Te	0.88	52.5
Cs	-	8.83
Ba	68.4	168
La	2.82	3.96
Ce	7.14	6.50
Pr	1.03	0.94
Nd	4.03	3.62
Sm	1.18	0.79
Eu	0.39	0.22
Gd	1.80	0.77
Tb	0.36	0.11
Dy	2.51	0.67
Ho	0.54	0.13
Er	1.60	0.37
Tm	0.23	0.05
Yb	1.41	0.30
Lu	0.21	0.05
Hf	7.89	0.20
Tl	3.55	107
Pb	7.27	119
Bi	0.06	31.0
Th	0.28	0.61
U	1.77	5.70

Table V.1 : Masse des éléments volatils et des éléments traces émis lors de l'éruption sub-Plinienne de 2000 à Hekla et au cours du cycle éruptif actuel (1993-2001) au Masaya.

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse sur la volatilité des éléments traces semblent être caractéristiques pour chaque type de dégazage (passif au Masaya, explosif à Hekla) et sont susceptibles d'être valables pour d'autres systèmes volcaniques, en particulier fortement explosifs. En effet, lors d'une éruption sub-Plinienne à Plinienne, émettant plus de cendres qu'une éruption à dégazage continu et passif, les interactions entre les particules solides et les gaz seront facilitées (p.e. Witham et al., 2005). De plus, la diminution de température dans un panache Plinien à sub-Plinien est plus lente que pour des processus de dégazage passif, permettant ainsi aux aérosols et gaz volcaniques d'évoluer chimiquement et physiquement (p.e processus d'aggrégation/collision des aérosols, condensation des gaz acides et de l'eau magmatique, adsorption des volatils sur la surface des cendres ; p.e. Witham et al., 2005). Ce travail a donc permis de confirmer que la composition chimique des panaches éruptifs peut être modifiée par des processus secondaires, tels que la dissolution des cendres. Ces processus secondaires sont donc à prendre en compte lors de l'étude des processus de dégazage afin de mieux contraindre l'impact des gaz volcaniques sur l'environnement.

V.4. Perspectives

Même si le présent travail de thèse a permis une avancée dans la mesure des teneurs en fluor par microsonde électronique, en abaissant les limites de détection et en minimisant les incertitudes, de telles mesures restent néanmoins toujours délicates. Le fluor ayant un impact fort sur l'environnement, une amélioration des mesures de cet élément permettrait de mieux contraindre la concentration du fluor dissous dans les magmas non dégazés, et également l'estimation du taux de fluor émis dans l'atmosphère. Ceci contribuerait alors à une meilleure estimation des flux globaux du fluor.

De plus, l'analyse systématique du CO₂ et H₂O dans les inclusions magmatiques permettrait de mieux caractériser les teneurs pré-éruptives totales en volatils des magmas étudiés.

De façon plus globale, les compositions des basaltes produits en Islande semblent représenter divers mélanges entre le liquide mantellique provenant du panache mantellique Islandais et le réservoir appauvri du manteau supérieur dont les basaltes des rides medio-océanique (MORB) sont issus (e.g. Schilling, 1973 ; Sigmarsson and Steinthorsson, 2005). Nos résultats sur les inclusions magmatiques des basaltes de la zone volcanique sud suggèrent que la signature du panache (S/Cl vs I/Cl) est moins diluée dans la partie centrale de la zone (basaltes alcalin transitionnels) par rapport à la partie nord de cette dernière (basaltes

tholéiitiques). Il serait donc intéressant de systématiser l'étude des volatils dissous dans les inclusions magmatiques à plusieurs volcans en Islande afin de mieux contraindre l'influence du point chaud.

Pour le volcan Masaya, il serait judicieux d'étudier les inclusions vitreuses des basaltes provenant de l'alignement des cônes de cendres Nejapa-Granada, ce dernier se situant à environ 22 km au nord-ouest du Masaya. En effet, ces basaltes semblent correspondre aux magmas les plus primaires rencontrés en Amérique Centrale ($K_2O \geq 0.1$ pds% ; $MgO \geq 3.4$ pds% ; Walker, 1984). De plus, d'après des modélisations géochimiques ces basaltes constituent à priori le meilleur échantillon pour accéder à des informations sur les magmas parentaux du Masaya (Walker et al., 1993). Ces échantillons renferment des olivines plus magnésiennes que celles étudiées (Fo86 ; Walker, 1984). Ainsi, des données sur les inclusions piégées dans de telles olivines permettraient de suivre l'évolution des volatils dissous dans le système magmatique du Masaya afin de confirmer ou non nos hypothèses sur la composition chimique, sur l'homogénéité et sur la structure de la chambre magmatique sous le volcan Masaya.

De plus, une étude complète de chimie de la phase gazeuse serait nécessaire afin de mieux contraindre le transport des éléments traces. En effet, mesurer simultanément les teneurs en éléments traces, en éléments volatils majeurs (SO_2 , HCl et HF) et en SO_4^{2-} , Cl^- , F^- permettrait d'effectuer une approche similaire à celle abordée pour le volcan Hekla, c'est à dire déterminer des corrélations entre les éléments traces et les anions étudiés. De plus, l'étude sur les cheveux et larmes de Pelé ayant montré l'existence d'un processus de dissolution des cendres par les gaz volcaniques au sein du panache, des expériences de lessivages des cendres du Masaya apporteraient des informations importantes sur l'impact de ce phénomène, pour chaque élément, dans la chimie du panache du Masaya. Ces expériences permettraient également de valider ou non l'origine de l'enrichissement des REE dans le panache.

Afin de valider les résultats obtenus au cours de cette thèse, il serait à présent intéressant d'étendre cette étude à d'autres volcans. En effet, une analyse similaire à celle menée sur le Masaya pour un volcan basaltique en zone de subduction caractérisé, cette fois-ci par un magmatisme calco-alcalin, permettrait de mieux contraindre la volatilité des éléments traces. Le volcan Villarica (Chili), de par ses caractéristiques géodynamiques, éruptives et pétrologiques, peut être un candidat potentiel. Des études préliminaires (Witter et al., 2004) sur des inclusions vitreuses du Villarica ont été effectuées. Ces auteurs suggèrent que les concentrations en volatils mesurées ne reflètent pas les conditions du magma profond

non dégazé, ainsi la nouvelle approche mis en évidence dans ce manuscrit permettrait de ne pas sous-estimer les teneurs en volatils dissous dans ce magma.

De plus, afin de mieux contraindre l'importance de la composition du gaz sur le processus de dissolution des cendres dans le panache volcanique, il serait judicieux de continuer cette étude en appréhendant la composition chimique d'un panache émis lors d'une phase explosive, caractérisée cette fois-ci par de forts rapports Cl/F. Pour des raisons de sécurités évidentes, l'étude d'échantillons de neige semble bien adaptée au prélèvement d'une phase explosive. Il serait donc intéressant d'étudier un volcan où l'on peut prélever la phase gazeuse via la neige déposée à son sommet, par exemple le volcan Bezymianny, qui est un des volcans les plus actifs de la péninsule de Kamchatka (Russie) et dont la dernière éruption explosive date de 2004.

BIBLIOGRAPHIE

A

- Aiuppa, A., Dongarra, G., and Valenza, M., 2003, Degassing of trace volatile metals during the 2001 eruption of Etna, *in* Robock, A., and Oppenheimer, C., eds., *Volcanism and the Earth's atmosphere*, Volume 139: Washington, DC, Geophysical Monograph.
- Aiuppa, A., Federico, C., Giudice, G., Gurrieri, S., Paonita, A., and Valenza, M., 2004, Plume chemistry provides insights into mechanisms of sulfur and halogen degassing in basaltic volcanoes: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 222, p. 469-483.
- Allard, P., Carbonnelle, J., Metrich, N., Loyer, H., and Zettwoog, P., 1994, Sulfur output and magma degassing budget of Stromboli volcano: *Nature*, v. 368, p. 326-330.
- Allard, P., Aiuppa, A., Loyer, H., Carrot, F., Gaudry, A., Pinte, G., Michel, A., and Dongarra, G., 2000, Acid gas and metal emission rates during long-lived basalt degassing at Stromboli volcano: *Geophys. Res. Lett.*, v. 27, p. 1207-1210.
- Allard, P., Burton, M., and Muré, F., 2005, Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas: *Nature*, v. 433, p. 407-409.
- Allen, A.G., Baxter, P.J., and Ottley, C.J., 2000, Gas and particle emissions from Soufrière Hills volcano, Montserrat, West Indies: characterization and health hazard assessment: *Bull. Volcanol.*, v. 62, p. 8-19.
- Allen, A.G., Oppenheimer, C., Ferm, M., Baxter, P.J., Horrocks, L.A., Galle, B., McGonigle, A.J.S., and Duffell, H.J., 2002, Primary sulfate aerosols and associated emissions from Masaya volcano, Nicaragua: *J. Geophys. Res.*, v. 107, p. 4682.
- Ancey, M., Bastenaire, F., and Tixier, R., 1978, Applications des méthodes statistiques en microanalyse, *in* Maurice, F., Meny, L., and Tixier, R., eds., *Microanalyse microscopie électronique à balayage*: Les Ulis, Les éditions de physique.
- Anderson, A.T., 1974, Chlorine, sulfur, and water in magmas and oceans: *Geol. Soc. Amer. Bull.*, v. 85, p. 1485-1492.
- Anderson, A.T., 1975, Some basaltic and andesitic gases: *Rev. Geophys. Space Phys.*, v. 13, p. 37-55.
- Anderson, A.T., Newman, S., Williams, S.N., Druitt, T.H., Skirius, C., and Stolper, E., 1989, H₂O, CO₂, Cl, and gas in Plinian and ash-flow Bishop rhyolite: *Geology*, v. 17, p. 221-225.
- Anderson, A.T., 1991, Hourglass inclusions: Theory and application to the Bishop Rhyolitic Tuff: *Amer. Mineral.*, v. 76, p. 530-547.
- Anderson, A.T., and Brown, G.G., 1993, CO₂ contents and formation pressures of some Kilauean melt inclusions: *Amer. Mineral.*, v. 78, p. 794-803.
- Andres, R.J., Kyle, P.R., and Chuan, R.L., 1993, Sulphur dioxide, particle and elemental emissions from Mount Etna, Italy during July 1987: *Geol. Rundsh.*, v. 82, p. 687-695.
- Andres, R.J., and Kasgnoc, A.D., 1998, A time-average inventory of subaerial volcanic sulfur emissions: *J. Geophys. Res.*, v. 103, p. 25,251-25,2961.

B

- Baldrige, W.S., McGetchin, T.R., and Frey, F.A., 1973, Magmatic evolution of Hekla, Iceland: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 42, p. 245-258.
- Baxter, P.J., Stoiber, R.E., and Williams, S.N., 1982, Volcanic gases and health: Masaya volcano, Nicaragua: *Lancet*, v. 2, p. 150-151.

- Bice, D.C., 1985, Quaternary volcanic stratigraphy of Managua, Nicaragua: Correlation and source assignment for multiple overlapping plinian deposits: *Geol. Soc. Amer. Bull.*, v. 96, p. 553-566.
- Bilal, B.A., and Langer, P., 1987, Complex formation of trace elements in geochemical systems: Stability constants of fluoro complexes of the lanthanides in a fluorite bearing model system up to 200°C and 1000 bar.: *Inorganic. Chim. Acta*, v. 140, p. 297-298.
- Bureau, H., 1996, Les éléments volatils associés aux magmas du Piton de la Fournaise : une approche par l'étude des inclusions fluides et vitreuses: Thèse, Paris 7 Denis Diderot.
- Burton, M.R., Oppenheimer, C., Horrocks, L.A., and Francis, P.W., 2000, Remote sensing of CO₂ and H₂O emission rates from Masaya volcano, Nicaragua: *Geology*, v. 28, p. 915-918.
- Burton, M., Oppenheimer, C., Horrocks, L.A., and Francis, P., 2001, Diurnal changes in volcanic plume chemistry observed by lunar and solar occultation spectroscopy: *Geophys. Res. Lett.*, v. 28, p. 843-846.

C

- Cadle, R.D., Wartburg, A.F., and Grahek, F.E., 1971, The proportion of sulfate dioxide in kilauea volcano fume.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 35, p. 503-507.
- Cadle, R.D., 1980, A comparison of volcanic with other fluxes at atmospheric trace gas constituents: *Rev. Geophys. Space Phys.*, v. 18, p. 746-752.
- Carr, M.J., 1984, Symmetrical and segmented variation of physical and geochemical characteristics of the Central American volcanic front: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 20, p. 231-252.
- Carr, M.J., 2005, Characteristics of the Central American volcanic front, EGU: Vienne.
- Carroll, M.R., and Rutherford, M.J., 1988, Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state: Results from measured wavelength shifts of sulfur X-rays: *Amer. Mineral.*, v. 73, p. 845-849.
- Carroll, M.R., and Webster, J.D., 1994, Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas, *in* Carroll, M.R. and Holloway, J.R., eds., *Volatiles in Magmas*, Volume 30, Mineral. Soc. of Am., *Rev. Mineral.*, p. 231-271.
- Chaussidon, M., 1988, Géochimie du soufre dans le manteau et la croûte océanique : apports de l'analyse isotopique in situ par sonde ionique : Thèse, Nancy.
- Chuan, R.L., Palais, J.M., and Rose, W.I., 1986, Fluxes, sizes, morphology and compositions of particles in the Mt Erebus Volcanic Plume, December 1983: *J. Atmos. Chem.*, v. 4, p. 467-477.
- Clocchiatti, R., and Massare, D., 1985, Experimental crystal growth in glass inclusions; the possibilities and limits of the method.: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 89, p. 193-204.
- Condomines, M., and Sigmarsson, O., 1993, Why are so many arc magmas close to ²³⁸U-²³⁰Th radioactive equilibrium?: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 57, p. 4491-4497.
- Cottrell, E., Spiegelmann, M., and Langmiur, C.H., 2002, Consequences of diffusive reequilibration for the interpretation of melt inclusions: *Geochem. Geophys. Geosyst.*, v. 3, p. 10.1029/2001GC000205.
- Crowe, B.M., Finnegan, D.L., Zoller, W.H., and Boyton, W.V., 1987, Trace element geochemistry of volcanic gases and particles from 1983-1984 eruptive episodes of Kilauea volcano: *J. Geophys. Res.*, v. 92, p. 13708-13714.

D

- Danyushevsky, L.V., McNeill, A.W., and Sobolev, A.V., 2002, Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocryst from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications: *Chem. Geol.*, v. 183, p. 5-24.
- De Hoog, J.C.M., Koetsier, G.W., Bronto, S., Sriwana, T., and van Bergen, M.J., 2001, Sulfur and chlorine degassing from primitive arc magmas: temporal changes during the 1982-1983 eruptions of Galunggung (West Java, Indonesia): *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 108, p. 55-83.
- Delmelle, P., Baxter, P.J., Baulieu, A., Burton, M., Francis, P., Garcia-Alvarez, J., Horrocks, L.A., Navarro, M., Oppenheimer, C., Rothery, D., Rymer, H., St-Amand, K., Stix, J., Strauch, W., and Williams-Jones, G., 1999, Origin, effects of Masaya volcano's continued unrest probed in Nicaragua.: *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, v. 80, p. 575-581.
- Delmelle, P., and Stix, J., 2000, Volcanic gases, in Sigurdsson, H.H., Bruce F; McNutt, Stephen R; Rymer, Hazel; Stix, John; ed., *Encyclopedia of volcanoes*: Academic Press, San Diego, CA, United States (USA), Ballard, Robert D (prefacer).
- Delmelle, P., Stix, J., Baxter, P.J., Garcia-Alvarez, J., and Barquero, J., 2002, Atmospheric dispersion, environmental effects and potential health hazard associated with the low-altitude gas plume of Masaya volcano, Nicaragua: *Bull. Volcanol.*, v. 64, p. 423-434.
- Delmelle, P., Villi  ras, F., and Pelletier, M., 2005, Surface area, porosity and water adsorption properties of fine volcanic ash particles: *Bull. Volcanol.*, v. 67, p. 160-169.
- Deloule, E., Paillat, O., Pichavant, M., and Scaillet, B., 1995, Ion microprobe determination of water in silicate glasses: methods and applications: *Chem. Geol.*, v. 125, p. 19-28.
- Devine, J.D., Sigurdsson, H., Davis, A.N., and Self, S., 1984, Estimates of sulfur and chlorine yield to the atmosphere from volcanic eruptions and potential climatic effects: *J. Geophys. Res.*, v. 89, p. 6309-6325.
- Dixon, J.E., Clague, D.A., and Stolper, E., 1991, Degassing history of water, sulfur and carbon in submarine lavas from Kilauea volcano, Hawaii: *J. Geol.*, v. 99, p. 371-394.
- Dixon, J.E., and Clague, D.A., 2001, Volatiles in basaltic glasses from Loihi Seamount, Hawaii; evidence for a relatively dry plume component.: *J. Petrol.*, v. 42, p. 627-654.
- Duffell, H., Oppenheimer, C., and Burton, M., 2001, Volcanic gas emission rates measured by solar occultation spectroscopy: *Geophys. Res. Lett.*, v. 28, p. 3131-3134.
- Duffell, H.J., Oppenheimer, C., Pyle, D.M., Galle, B., McGonigle, A.J.S., and Burton, M.R., 2003, Changes in gas composition prior to a minor explosive eruption at Masaya volcano, Nicaragua: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 2640, p. 1-13.
- Duffield, W.A., Gibson, E.K., and Heiken, G., 1977, Some characteristics of Pele's hair: *J. Res. U.S. Geol. Survey*, v. 5, p. 93-101.
- Dunbar, N.W., Hervig, R.L., and Kyle, P.R., 1989, Determination of pre-eruptive H₂O, F et Cl contents of silicic magmas using melt inclusions : examples from Taupo volcanic center, New Zealand: *Bull. Volcanol.*, v. 51, p. 177-184.

E

- Eiler, J.M., Carr, M.J., Reagan, M., and Stolper, E., 2005, Oxygen isotope constraints on the sources of Central American arc lavas: *Geochem. Geophys. Geosyst.*, v. 6, Q07007, doi: 10.1029/2004GC000804.

F

- Faivre-Pierret, R.-X., 1983, SO₂, HCl and HF detection and dosing in the volcanic phase, *in* Tazieff, H., and Sabroux, J.C., eds., *Forecasting volcanic events*, Elsevier, p. 399-408.
- Faure, F., and Schiano, P., 2005, Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation: *Earth Planet. Sci. Lett.* (in press).
- Fialin, M., Wagner, C., Metrich, N., Humler, E., Galois, L., and Bezos, A., 2001, Fe³⁺/Fe vs Fe L α peak energy for minerals and glasses: recent advances with the electron microprobe: *Amer. Mineral.*, v. 86, p. 456-465.
- Fisk, M.R., Schilling, J.G., and Sigurdsson, H., 1980, An experimental investigation of Iceland and Reykjanes Ridge tholeiites: I. Phase relations: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 74, p. 361-374.
- Frezzotti, M.L., 1992, Magmatic immiscibility and fluid phase evolution in the Mt. Genis granite (SE Sardinia): *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 56, p. 21-23.
- , 2001, Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology: *Lithos*, v. 55, p. 273-299.
- Frogner, P., Gislason, S.R., and Oskarsson, N., 2001, Fertilizing potential of volcanic ash in ocean surface water: *Geology*, v. 29, p. 473-568.
- Frost, B.R., 1991, Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance, *in* Lindsley, D.H., eds., *Oxide minerals; petrologic and magnetic significance*, Volume 25, *Rev. Mineral.*, p. 1-9.
- Furman, T., Frey, F.A., and Park, K.H., 1991, Chemical constraints on the petrogenesis of mildly alkaline lavas from Vesmannaeyjar, Iceland: the Eldfell (1973) and Surtsey (1963-1967) eruptions: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 109, p. 19-37.

G

- Galle, B., Oppenheimer, C., Geyer, A., McGonigle, A.J.S., Edmonds, M., and Horrocks, L.A., 2002, A miniaturised ultraviolet spectrometer for remote sensing of SO₂ fluxes: a new tool for volcano surveillance: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 119, p. 241-254.
- Gauthier, P.J., and Le Cloarec, M.F., 1998, Variability of alkali and heavy metal fluxes released by Mt. Etna volcano, Sicily, between 1991 and 1995: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 81, p. 311-326.
- Gauthier, P.J., Le Cloarec, M.F., and Condomines, M., 2000, Degassing processes at Stromboli volcano inferred from short-lived disequilibria (²¹⁰Pb-²¹⁰Bi-²¹⁰Po) in volcanic gases: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 102, p. 1-19.
- Gauthier, P.J., Le Cloarec, M.-F., Moune, S., and Delmelle, P., 2004, Persistent degassing at active volcanoes: what can we learn from U-series isotopes, IAVCEI: Pucon, Chile.
- Gemmell, J.B., 1987, Geochemistry of metallic trace elements in fumarolic condensates from Nicaraguan and Costa Rican volcanoes: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 33, p. 131-181.
- Gerlach, T.M., 1993, Oxygen buffering of Kilauea volcanic gases and the oxygen fugacity of Kilauea basalt: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 57, p. 795-814.
- Gerlach, T.V., Westrich, H.R., Casadevall, T.J., and Finnegan, D.L., 1994, Vapor saturation and accumulation in magmas of the 1989-1990 eruption of Redoubt Volcano, Alaska: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 62, p. 317-337.
- Gerlach, T.M., and McGee, K.A., 1994, Total sulfur dioxide emissions and pre-eruption vapor-saturated magma at Mount St. Helens, 1980-88: *Geophys. Res. Lett.*, v. 21, p. 2833-2836.

- Gerlach, T.M., Delgado, H., McGee, K.A., Doukas, M.P., Venega, J.J., and Cardenas, L., 1997, Application of the LI-COR CO₂ analyzer to volcanic plumes: A case study, volcan Popocatepetl, Mexico, June 7 and 10, 1995: *J. Geophys. Res.*, v. 102, p. 8005-8019.
- Giggenbach, W.F., 1975, A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples: *Bull. Volcanol.*, v. 39, p. 15-27.
- , 1996, Chemical composition of volcanic gases, *in* Scarpa, R.T., Robert I, ed., *Monitoring and mitigation of volcano hazards*, Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Gislason, S.R., Veblen, D.R., and Livi, K.J.T., 1992, Experimental meteoric water-basalt interactions: Characterization and interpretation of alteration products: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 57, p. 1459-1471.
- Gislason, S.R., Arnorsson, S., and Armannsson, H., 1996, Chemical weathering of basalt in southwest Iceland: Effects of Runoff, age of rocks and vegetative/glacial cover: *Amer. J. Sci.*, v. 296, p. 837-907.
- Gislason, S.R., and Oelkers, E.H., 2003, Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 67, p. 3817-3832.
- Gladney, E.S., and Roelandts, I., 1988, 1987 compilation of elemental concentration data for USGS BHVO-1, MAG-1, QLO-1, RGM-1, Sco-1, SDC-1, SGR-1 and STM-1: *Geostand. Newsl.*, v. 14, p. 253-362.
- Goff, F., Janik, C.J., Delgado, H., Werner, C., Counce, D., Stimac, J., Siebe, C., Love, S.P., Williams, S.N., Fisher, T.P., and Johnson, L., 1998, Geochemical surveillance of magmatic volatiles at Popocatepetl Volcano, Mexico: *Geol. Soc. Amer. Bull.*, v. 110, p. 695-710.
- Govindaraju, K., 1994, 1994 compilation of working values and descriptions for 383 geostandards: *Geostand. Newsl.*, v. 118, p. 1-158.
- Greenland, L.P., 1987, Composition of gases from the 1984 eruption of Mauna Loa Volcano, *in* Decker, R.W.W., Thomas L; Stauffer, Peter H, ed., *Volcanism in Hawaii*, U. S. Geological Survey Professional Paper, Report: P 1350, p. 781-790.
- Grönvold, K., Larsen, G., Einarsson, P., Thorarinnsson, S., and Saemundsson, K., 1983, The Hekla eruption 1980-1981: *Bull. Volcanol.*, v. 46, p. 349-363.
- Gudmundsson, A., Oskarsson, N., Grönvold, K., Saemundsson, K., Sigurdsson, O., Stefansson, R., Gislason, S.R., Einarsson, P., Brandsdottir, B., Larsen, G., Johannesson, H., and Thordarson, T., 1992, The 1991 eruption of Hekla, Iceland: *Bull. Volcanol.*, v. 54, p. 238-246.

H

- Haas, J.R., Shock, E.L., and Sassani, D.C., 1995, Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 59, p. 4329-4350.
- Halmer, M.M., H-U, S., and Graf, H.F., 2002, The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: a global data set for the past 100 years: *J. Geophys. Res.*, v. 115, p. 511-528.
- Haughton, D.R., Roeder, P.L., and Skinner, B.J., 1974, Solubility of sulfur in mafic magmas: *Econ. Geol.*, v. 69, p. 451-467.

- Head, J.W., and Wilson, L., 1987, Lava fountain heights at Pu'u 'O'o, Kilauea, Hawai'i: indicators of amount and variations of exsolved magma volatiles: *J. Geophys. Res.*, v. 92, p. 13715-13719.
- Heiken, G., 1972, Morphology and petrography of volcanic ashes: *Geol. Soc. Amer. Bull.*, v. 83, p. 1961-1988.
- Heiken, G., and Wohletz, K., 1985, *Volcanic ash*: Berkeley, California, University of California press, 245 pp.
- Hinkley, T.K., Le Cloarec, M.-F., and Lambert, G., 1994, Fractionation of families of major, minor, and trace metals across the melt-vapor interface in volcanic exhalations: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 3255-3263.
- Hinkley, T.K., P.J., L., Wilson, S.A., Finnegan, D.L., and Gerlach, T.M., 1999, Metal emissions from Kilauea, and a suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 170, p. 315-325.
- Horrocks, L., Burton, M., and Francis, P., 1999, Stable gas plume composition measured by OP-FTIR spectroscopy at Masaya volcano, Nicaragua, 1998-1999: *Geophys. Res. Lett.*, v. 26, p. 3497-3500.
- Horrocks, L.A., 2001, *Infrared spectroscopy of volcanic gases at Masaya, Nicaragua*: Thesis, The Open University, Milton Keynes (GB).
- Horrocks, L.A., Oppenheimer, C., Burton, M., and Duffell, H.J., 2003, Compositional variation in tropospheric volcanic gas plumes: Evidence from ground-base remote sensing, *in* Oppenheimer, C., Pyle, D.M., and Barclay, J., eds., *Volcanic Degassing*, Volume 213, *Geol. Soc. London Spec. Pub.*, p. 349-369.
- Hunt, J.B., and Hill, P.G., 2001, Tephrological implications of beam size-sample-size effects in electron microprobe analysis of glass shards: *J. Quarter. Sci.*, v. 16, p. 105-117.

I

- Irving, A., 1978, A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 42, p. 743-770.

J

- Jakobsson, S.P., 1972, Chemistry and distribution pattern of recent basaltic rocks in Iceland: *Lithos*, v. 5, p. 365-386.
- , 1979, Petrology of recent basalts from the eastern volcanic zone, Iceland: *Acta Nat. Isl.*, v. 26, p. 1-103.
- Jambon, A., Déruelle, B., Dreibus, G., and Pineau, F., 1995, Chlorine and bromine abundance in MORB: the contrasting behaviour of the Mid-Atlantic Ridge and East Pacific Rise and implications for chlorine geodynamic cycle: *Chem. Geol.*, v. 126, p. 101-117.
- Jarosewich, E., Nelen, J.A., and Norberg, J.A., 1979, Electron microprobe reference samples for mineral analysis: *Smithson. Contrib. Earth Sci.*, v. 22.
- Jaupart, C., and Vergnolle, S., 1989, The generation and collapse of a foam layer at the roof of a basaltic magma chamber: *J. Fluid. Mech.*, v. 203, p. 347-380.
- Jaupart, C., 1996, Physical models of volcanic eruptions: *Chem. Geol.*, v. 128, p. 217-227.
- , 1998, Gas loss from magmas through conduit walls during eruption, *in* Gilbert, J.S.S., R.S.J., ed., *The physics of explosive volcanic eruptions*, Volume 145, *Geological Society Special Publications*, p. 73-90.

- Jonsson, S., Segall, P., and Agustsson, K., 2004, Re-analysis of borehole strain data from the 1991 Hekla eruption, EGU: Nice.
- Jugo, P.J., Luth, R.W., and Richards, J.P., 2005, Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 69, p. 497-503.

K

- Karsten, J.-L., Holloway, J.-R., and Delaney, J.-R., 1982, Ion microprobe studies of water in silicate melts; temperature-dependent water diffusion in obsidian: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 59, p. 420-428.
- Kazahaya, K., Shinohara, H., and Saito, G., 1994, Excessive degassing of Izu-Oshima volcano: magma convection in a conduit: *Bull. Volcanol.*, v. 56, p. 233-243.
- Kieffer, G., and Creusot-Eon, A., 1992, La caldeira Masaya (Nicaragua): une dépression polyphasée de type maar: *C.R. Acad. Sci.*, v. 315, p. 1403-1409.
- Kilinc, A., Carmichael, I.S.E., Rivers, M.L., and Sack, R.O., 1983, The Ferric-Ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 83, p. 136-140.
- Kjartansson, E., and Gronvold, K., 1983, Location of a magma reservoir beneath Hekla Volcano, Iceland: *Nature*, v. 301, p. 139-141.
- Kress, V.C., and Carmichael, I.S.E., 1991, The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 108, p. 82-92.
- Kress, V.C., and Ghiorso, M.S., 2004, Thermodynamic modelling of post-entrapment crystallization in igneous phases: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 137, p. 247-260.
- Kyle, P.R., Meeker, K., and Finnegan, D., 1990, Emission rates of sulfur dioxide, trace gases and metals from Mount Erebus, Antarctica: *Geophys. Res. Lett.*, v. 17, p. 2125-2128.

L

- Lacasse, C., Karlsdottir, S., Larsen, G., Soosalu, H., Rose, W.I., and Ernst, G.G.J., 2004, Weather radar observations of the Hekla 2000 eruption cloud, Iceland: *Bull. Volcanol.*, v. 66, p. 457-473.
- Lambert, G., Le Cloarec, M.F., Ardouin, B., and Le Roulley, J.C., 1985/86, Volcanic emission of radionuclides and magma dynamics: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 76, p. 185-192.
- Lambert, G., Le Cloarec, M.-F., and Pennisi, M., 1988, Volcanic output of SO_2 and trace metals: A new approach: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 52, p. 39-42.
- Lassiter, J.C., Hauri, E., Nikogosian, I.K., and Barsczus, H.G., 2002, Chlorine-potassium variations in melt inclusions from Raivavae and Rapa, Austral Islands: constraints on chlorine recycling in the mantle and evidence for brine-induced melting of oceanic crust: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 202, p. 525-540.
- Le Cloarec, M.F., Lambert, G., Le Guern, F., and Ardouin, B., 1984, Echanges de matériaux volatils entre phases solide, liquide et gazeuse au cours de l'éruption de l'Etna de 1983: *C.R. Acad. Sci.*, v. 298, p. 805-808.
- Le Guern, F., 1988, Ecoulements gazeux réactifs à hautes températures, mesures et modélisation: Thèse d'état, Paris VII.
- Lefèvre, R.A., Gaudichet, A., and Billon-Galland, M.A., 1985, Emission de microparticules silicatées dans l'atmosphère méditerranéenne par le panache permanent de l'Etna en activité modérée: *C.R. Acad. Sci.*, v. 301, p. 1433-1438.

- Lefèvre, R.A., Gaudichet, A., and Le Guern, F., 1991, Présence de microsphérules chimiquement variées dans les aérosols de certaines fontaines de lave d'Hawaï. Comparaison avec l'Etna.: C.R. Acad. Sci., v. 313, p. 105-111.
- Lewicki, J.L., Connor, C., St-Amand, K., and Spinner, W., 2003, Self-potential, soil CO₂ flux, and temperature on Masaya volcano, Nicaragua: Geophys. Res. Lett., v. 30, p. doi: 10.1029/2003GL017731.
- Lewis, A.J., Palmer, M.R., Sturchio, N.C., and Kemp, A.J., 1997, The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA: Geochim. Cosmochim. Acta, v. 61, p. 695-706.
- Lide, D.R., 1997, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th edition: CRC Press, Boca Raton, FL (USA).
- Lowenstern, J.B., Mahood, G.A., Rivers, M.L., and Sutton, S.R., 1991, Evidence of extreme partitioning of copper into a magmatic vapor phase: Science, v. 252, p. 1405-1409.
- Lowenstern, J.B., 1994, Dissolved volatile concentrations in an ore-forming magma: Geology, v. 22, p. 893-896.
- , 1995, Applications of silicate-melt inclusions to the study of magmatic volatiles, in Thompson, J.H.F.E., ed., Magmas, Fluid and Ore deposits, Volume 23: Victoria, British Columbia, Mineralogist Association of Canada short course, p. 71-99.
- , 2003, Melt inclusions come of age: Volatiles, volcanoes, and sorby's legacy, in De Vivo, B. and Bodnar, R.J., eds., Melt inclusions in volcanic systems: Methods, applications and problems: Amsterdam, Elsevier Press, p. 1-22.
- Luo, Y., and Millero, F.J., 2004, Effects of temperature and ionic strength on the stabilities of the first and second fluoride complexes of yttrium and the rare earth elements: Geochim. Cosmochim. Acta, v. 68, p. 4301-4308.

M

- Manning, C.E., 2004, The chemistry of subduction-zone fluids: Earth Planet. Sci. Lett., v. 223, p. 1-16.
- Massare, D., Métrich, N., and Clocchiatti, R., 2002, High-temperature experiments on silicate melt inclusions in olivine at 1 atm: inference on temperatures of homogenization and H₂O concentrations: Chem. Geol., v. 183, p. 87-98.
- Mather, T.A., Allen, A.G., Oppenheimer, C., Pyle, D.M., and McGonigle, A.J.S., 2003a, Size-resolved characterisation of soluble ions in the particles in the tropospheric plume of Masaya volcano, Nicaragua: Origins and plume processing: J. Atmos. Chem., v. 46, p. 207-237.
- Mather, T.A., Pyle, D.M., and Oppenheimer, C., 2003b, Tropospheric volcanic aerosol, in Robock, A., and Oppenheimer, C., eds., Volcanism and the Earth's Atmosphere, Volume 139: Washington, D.C., Geophysical Monograph.
- Mather, T.A., Pyle, D.M., Tsanev, V.I., McGonigle, A.J.S., Oppenheimer, C., and Allen, A.G., 2005, A reassessment of current volcanic emissions from the Central American arc with specific examples from Nicaragua: J. Volcanol. Geotherm. Res. (in press).
- Mathez, E.A., 1976, Sulfur solubility and magmatic sulfides in submarine glass: J. Geophys. Res., v. 81, p. 4269-4276.
- Matsuo, S., 1960, The origin of volcanic gases: J. Earth. Sci. Nagoya, v. 8, p. 222-245.

- McDermott, F., and Hawkesworth, C.J., 1991, Th, Pb, and Sr isotope variations in young island arc volcanics and oceanic sediments: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 104, p. 1-15.
- McMurtry, P.H., 2000, A review of atmospheric aerosol measurements: *Atm. Environ.*, v. 34, p. 1959-1999.
- Métaxian, J.-P., 1994, Etude sismologique et gravimétrique d'un volcan actif: Dynamisme interne et structure de la caldeira Masaya, Nicaragua : Thèse, Université de Savoie.
- Métaxian, J.-P., Lesage, P., and Dorel, J., 1997, Permanent tremor of Masaya Volcano, Nicaragua; wave field analysis and source location: *J. Geophys. Res.*, v. 102, p. 22,529-22,545.
- Métrich, N., and Chlocchiatti, R., 1989, Melt inclusion investigation of the volatile behaviour in historic alkali basaltic magmas of Etna: *Bull. Volcanol.*, v. 51, p. 185-198.
- Métrich, N., and Rutherford, M.J., 1991, Experimental study of chlorine behaviour in hydrous silicic melts: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 56, p. 606-616.
- Métrich, N., Sigurdsson, H., Meyer, P.S., and Devine, J.D., 1991, The 1783 Lakagigar eruption in Iceland: geochemistry, CO₂ and sulfur degassing: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 107, p. 435-447.
- Métrich, N., Clocchiatti, R., Mosbach, M., and Chaussidon, M., 1993, The 1989-1990 activity of Etna magma mingling and ascent of H₂O-Cl-S-rich basaltic magma. Evidence from melt inclusions: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 59, p. 131-144.
- Métrich, N., and Clocchiatti, R., 1996, Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 60, p. 4151-4160.
- Métrich, N., Schiano, P., Clocchiatti, R., and Maury, R.C., 1999, Transfer of sulfur in subduction settings: an example from Batan Island (Luzon volcanic arc, Philippines): *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 167, p. 1-14.
- Métrich, N., Bertagnini, A., Landi, P., and Rosi, M., 2001, Crystallisation driven by decompression and water loss at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy). *J. Petrol.*, v. 42, p. 1471-1490.
- Métrich, N., Allard, P., Spilliaert, N., Andronico, D., and Burton, M., 2004, 2001 flank eruption of the alkali- and volatile-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution in the last three decades: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 228, p. 1-17.
- Michael, P.J., McDonough, W.F., Nielsen, R.L., and Cornell, W.C., 2002, Depleted melt inclusions in MORB plagioclase: messages from the mantle or mirages from the magma chamber?: *Chem. Geol.*, v. 183, p. 43-61.
- Michard, A., and Albarède, F., 1986, The REE content of some hydrothermal fluids: *Chem. Geol.*, v. 55, p. 51-60.
- Michard, A., 1989, Rare earth element systematics in hydrothermal fluids: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 53, p. 745-750.
- Millero, F.J., 1992, Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 56, p. 3123-3132.
- Minster, J.-F., Ricard, L.-P., and Allègre, C.J., 1979, ⁸⁷Rb-⁸⁷Sr chronology of enstatite meteorites: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 42, p. 333-347.
- Morris, J.D., Leeman, W.P., and Tera, F., 1990, The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B-Be systematics: *Nature*, v. 344, p. 31-36.
- Mosbah, M., Clocchiatti, R., Tiria, J., Gosset, J., Massiot, P., and Trocellier, P., 1991, Study of hydrogen in melt inclusions trapped in quartz with a nuclear microprobe: *Nucl. Instrum. Methods*, v. 54, p. 298-303.

- Moune, S., 2002, Mobilité des éléments traces dans les gaz magmatiques de deux volcans actifs: Hekla, Islande et Masaya, Nicaragua: Rapport de DEA, Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal.
- Moune, S., Gauthier, P.J., Gislason, S.R., and Sigmarsson, O., 2005a, Trace element degassing and enrichment in the eruptive plume of the 2000 eruption of Hekla volcano, Iceland: *Geochim. Cosmochim. Acta* (in press).
- Moune, S., Sigmarsson, O., Thordarson, T., and Gauthier, P.J., 2005b, Volatile evolution in the magmatic system of Hekla volcano, Iceland, *Earth Planet. Sci. Lett.*, à soumettre.
- Mysen, B., 1975, Partitioning of iron and magnesium between crystals and partial melts in peridotite upper mantle: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 52, p. 69-76.

N

- Newman, S., Stolper, E., and Epstein, S., 1986, Measurement of water in rhyolitic glasses; calibration of an infrared spectroscopic technique: *Amer. Mineral.*, v. 71, p. 1527-1541.
- Newman, S., and Lowenstern, J.B., 2002, VOLATILECALC: a silicate melt-H₂O-CO₂ solution model written in Visual Basic for excel: *Comput. Geosci.*, v. 28, p. 597-604.
- Nichols, A.R.L., Carroll, M.R., and Hoskuldsson, A., 2002, Is the Iceland hot spot also wet? Evidence from the water contents of undegassed submarine and subglacial pillow basalts: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 202, p. 77-87.
- Nriagu, J.O., 1989, A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals: *Nature*, v. 338, p. 47-49.

O

- Oelkers, E.H., and Gislason, S.R., 2001, The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH =3 and 11: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 65, p. 3671-3681.
- Oppenheimer, C., Francis, P., Burton, M., Maciejewski, A., and Boardman, L., 1998, Remote measurement of volcanic gases by Fourier transform infrared spectroscopy: *Appl. Phys.*, v. 67, p. 505-515.
- Oskarsson, N., 1980, The interaction between volcanic gases and tephra: fluorine adhering to tephra of the 1970 Hekla eruption: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 8, p. 251-266.
- , 1981, The chemistry of Icelandic lava incrustations and the latest stages of degassing: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 10, p. 93-111.

P

- Palais, J.M., and Sigurdsson, H., 1989, Petrologic evidence of volatile emissions from major historic and pre-historic volcanic eruptions, *in* Kidson, M.W., ed., *Understanding climate change*, Amer. Geophys. Union, Geophys. Monograph., p. 31-53.
- Papale, P., 1997, Modelling of the solubility of a one component H₂O or CO₂ fluid in silicate liquids: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 126, p. 237-251.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J., 1999, User's guide to PREEQC (Version 2)- A computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geol. Surv. Water Resour. Inv. Report, p. 99-4259.

- Pennisi, M., Le Cloarec, M.F., Lambert, G., and Le Roulley, J.C., 1988, Fractionation of metals in volcanic emissions: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 88, p. 284-288.
- Philpotts, J.A., and Schnetzler, C.C., 1970, Phenocryst-matrix partition coefficients for K, Rb, Sr and Ba, with applications to anorthosite and basalt genesis: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 34, p. 307-322.
- Plank, T., and Langmiur, C.H., 1988, An evaluation of the global variations in the major element chemistry of arc basalts: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 90, p. 349-370.
- Polian, G., and Lambert, G., 1979, Radon daughters and sulfur output from Erebus volcano, Antarctica: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 6, p. 125-137.
- Pyle, D.M., Mather, T.A., Tsanev, V.I., Allen, A.G., McGonigle, A.J.S., Oppenheimer, C., Martin, R., and Sawyer, G., 2005, The contribution of volcanic gas and particle fluxes to the troposphere, EGU: Vienne.

Q

- Qin, Z., Lu, F., and Anderson, A.T., 1992, Diffusive reequilibration of melt and fluid inclusions: *Amer. Mineral.*, v. 77, p. 565-576.

R

- Rampino, M.R., and Self, S., 1984, Sulphur-rich volcanic eruptions and stratospheric aerosols.: *Nature*, v. 310, p. 677-679.
- , 1992, Volcanic winter and accelerated glaciation following the Toba super-eruption: *Nature*, v. 359, p. 50-52.
- Robinson, B.W., and Graham, J., 1992, Advances in electron microprobe trace-element analysis.: *J. Comput. Assist. Microsc.*, v. 4, p. 263-265.
- Robock, A., 2003, Introduction: Mount Pinatubo as a test of climate feedback mechanisms, *in* Robock, A., and Oppenheimer, C., eds., *Volcanism and the Earth's atmosphere*, Volume 139: Washington, DC, Geophysical Monograph.
- Roedder, E., and Emslie, R.F., 1970, Olivine-liquid equilibrium: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 29, p. 275-289.
- Roedder, E., 1979, Origin and significance of magmatic inclusions: *Bull. Mineral.*, v. 102, p. 487-510.
- , 1984, Fluid inclusions, *Reviews in Mineralogy*, Volume 12: Washington, DC, Mineral Soc. Amer., p. 646.
- Roggensack, K., Hervig, R.L., McKnight, S.B., and Williams, S.N., 1997, Explosive basaltic volcanism from Cerro Negro volcano: Influence of volatiles on eruptive style: *Science*, v. 277, p. 1639-1642.
- Rose, W.I., 1977, Scavenging of volcanic aerosol by ash: Atmospheric and volcanologic implications: *Geology*, v. 5, p. 621-624.
- Rose, W.I., Chuan, R.L., Cadle, R.D., and Woods, D.C., 1980, Small particles in volcanic eruption clouds: *Amer. J. Sci.*, v. 280, p. 671-696.
- Rose, W.I., Delene, D.J., Schneider, G.J.S., Bluth, G.J.S., Krueger, A.J., Sprod, I., McKee, C., Davies, H., and Ernst, G.G.J., 1995, Ice in the 1994 Rabaul Eruption Cloud: Implications for volcano hazard and atmospheric effects: *Nature*, v. 375, p. 477-479.
- Rose, W.I., Bluth, G.J.S., and Ernst, G.G.J., 2000, Integrating retrievals of volcanic cloud characteristics from satellite remote sensors-a summary: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, v. 358, p. 1585-1606.

- Rose, W.I., Gu, Y., Watson, I.M., Yu, T., Bluth, G.J.S., Prata, A.J., Krueger, A.J., Krotkov, N., Carn, S., Fromm, M.D., Hunton, D.E., Ernst, G.G.J., Viggiano, A.A., Miller, J.M., Ballenthin, J.O., Reeves, J.M., Wilson, J.C., Anderson, B.E., and Flittner, D.E., 2003, The February-March 2000 Eruption of Hekla, Iceland from a satellite perspective, *in* Robock, A., and Oppenheimer, C., eds., *Geophys. Monograph, Volume 139*: Washington DC, Amer. Geophys. Union, p. 107-132.
- Rubin, K., 1997, Degassing of metals and metalloids from erupting seamount and mid-ocean ridge volcanoes: Observations and predictions: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 61, p. 3525-3542.
- Rymer, H., van Wyk de Vries, B., Stix, J., and Williams-Jones, G., 1998, Pit crater structure and processes governing persistent activity at Masaya volcano, Nicaragua: *Bull. Volcanol.*, v. 59, p. 345-355.

S

- Sack, R.O., Carmichael, I.S.E., Rivers, M., and Ghiorso, M.S., 1980, Ferric-Ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 75, p. 369-376.
- Saemundsson, K., 1986, Subaerial volcanism in the western North Atlantic., *in* Vogt, P.R., and Tucholke, B.E., eds., *The Geology of North America, Vol. M, The western North Atlantic region*, p. 69-85.
- Saito, G., Kazahaya, K., Shinohara, H., Stimac, J., and Kawanabe, Y., 2001, Variation of volatile concentration in a magma system of Satsuma-Iwojima volcano deduced from melt inclusion analyses: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 108, p. 11-31.
- Scaillet, B., Luhr, J.F., and Carroll, M.R., 2003, Petrological and volcanological constraints on volcanic sulfur emissions to the atmosphere, *in* Robock, A., and Oppenheimer, C., eds., *Volcanism and the Earth's atmosphere, Volume 139*: Washington, DC, *Geophysical Monograph*.
- Schiano, P., and Bourdon, B., 1999, On the preservation of mantle information in ultramafic nodules; glass inclusions within minerals versus interstitial glasses: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 169, p. 173-188.
- Schiano, P., 2003, Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals: *Earth Sci. Rev.*, v. 1290, p. 1-24.
- Schilling, B.G., 1973, Iceland mantle plume: Geochemical study of Reykjanes ridge: *Nature*, v. 242, p. 565-571.
- Schilling, B.G., Bergeron, M.B., and Evans, R., 1980, Halogens in the mantle beneath the North Atlantic: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, v. A 297, p. 147-178.
- Schilling, B.G., Zajac, M., Evans, R., Johnston, T., White, W., Devine, J.D., and Kingsley, R., 1983, Petrologic and geochemical variations along the mid-atlantic ridge from 29°N to 73°N: *Amer. J. Sci.*, v. 283, p. 510-586.
- Self, S., Zhao, J.X., Holasek, R.E., Torres, R.C., and King, A.J., 1996, The atmospheric impact of the 1991 Mount Pinatubo eruption, *in* Punongbayan, R.S., and Newhall, C.G., eds., *Fire and mud; eruptions and lahars of Mount Pinatubo, Philippines*: Seattle (Ouegan City), Philippine Institute of Volcanology and Seismology (University of Washington Press), p. 1089-1116.
- Sharma, K., Blake, S., and Self, S., 2004, SO₂ emissions from basaltic eruptions, and the excess sulfur issue: *Geophys. Res. Lett.*, v. 31, doi: 10.1029/2004GL019688.

- Shimizu, N., 1986, Silicon-induced enhancement in secondary ion emission from silicates: *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc.*, v. 69, p. 325-338.
- Shimozuru, D., 1994, Physical parameters governing the formation of Pele's hair and tears: *Bull. Volcanol.*, v. 56, p. 217-219.
- Sigmarsson, O., 1990, Géochimie isotopique du thorium des îles océaniques (Islande et Canaries) et des zones de subduction (Indonésie et Chili) : Thèse, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.
- Sigmarsson, O., Condomines, M., and Fourcade, S., 1992, A detailed Th, Sr and O isotope study of Hekla: differentiation processes in an Icelandic volcano: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 112, p. 20-34.
- Sigmarsson, O., 1999, Déséquilibre radioactif dans les magmas d'arcs volcaniques: Thèse d'Habilitation, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.
- Sigmarsson, O., Condomines, M., and Larsen, G., 2004, Magma dynamics at Hekla (Iceland) volcano constrained by U-series disequilibria, EGU: Nice.
- Sigmarsson, O., and Steinthorsson, S., 2005, Origin of Icelandic basalts: a review of their petrology and geochemistry: *J. Geodyn.* (soumis).
- Signorelli, S., Vagelli, G., and Romano, C., 1999, Pre-eruptive volatile (H₂O, F, Cl and S) contents of phonolitic magmas feeding the 3550-year old Avellino eruption from Vesuvius, southern Italy: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 91, p. 199-220.
- Sigvaldason, G.E., 1974, The petrology of Hekla and origin of silicic rocks in Iceland, eruption of Hekla 1947-48: *Soc Sci Isl.*, v. 5, p. 1-44.
- Sigvaldason, G.E., and Oskarsson, N., 1976, Chlorine in basalts from Iceland: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 40, p. 777-789.
- , 1986, Fluorine in basalts from Iceland: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 94, p. 236-271.
- Sisson, T.W., and Layne, G.D., 1993, H₂O in basalt and basaltic andesite glass inclusions from subduction-related volcanoes: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 117, p. 619-635.
- Sisson, T.W., and Bronto, S., 1998, Evidence for pressure-release melting beneath magmatic arcs from basalt at Galunggung, Indonesia: *Nature*, v. 391, p. 883-886.
- Smithsonian Institute, Bulletin of the Global Volcanism Network, 18 (7), p.11, 1993.
- Smithsonian Institute, Bulletin of the Global Volcanism Network, 24 (4), p.5, 1999.
- Smithsonian Institute, Bulletin of the Global Volcanism Network, 25 (9), p. 3, 2000.
- Smithsonian Institute, Bulletin of the Global Volcanism Network, 26 (4), p.11, 2001.
- Smithsonian Institute, Bulletin of the Global Volcanism Network, 28 (8), p.7, 2003^a.
- Smithsonian Institute, Bulletin of the Global Volcanism Network, 28 (10), p.5, 2003^b.
- Sobolev, A.V., and Chaussidon, M., 1996, H₂O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: Implications for H₂O storage and recycling in the mantle: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 137, p. 45-55.
- Spadaro, F., Lefèvre, R.A., and Ausset, P., 2002, Experimental rapid alteration of basaltic glass: Implications for the origins of atmospheric particulates: *Geology*, v. 30, p. 671-674.
- Stevenson, D.S., and Blake, S., 1998, Modelling the dynamics and thermodynamics of volcanic degassing: *Bull. Volcanol.*, v. 60, p. 307-317.
- Stoiber, R.E., and Carr, M.J., 1973, Quaternary volcanic and tectonic segmentation of Central America: *Bull. Volcanol.*, v. 37, p. 304-324.
- Stoiber, R.E., Malinconico, L.L., and Williams, S.N., 1983, Use of the correlation spectrometer at volcanoes., *in* Tazieff, H., and Sabroux, J.C., eds., *Forecasting volcanic events*, Elsevier, p. 425-444.

- Stoiber, R.E., and Williams, S.N., 1986, Sulfur and halogen gases at Masaya caldera complex, Nicaragua: total flux and variations with time: *J. Geophys. Res.*, v. 91, p. 12215-12231.
- Stoiber, R.E., Williams, S.N., and Huebert, B., 1987, Annual contribution of sulfur dioxide to the atmosphere by volcanoes: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 33, p. 1-8.
- Stopler, E., and Newman, S., 1994, The role of water in the petrogenesis of Mariana Trough magmas.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 121, p. 293-325.
- Straub, S.M., and Layne, G.D., 2003, The systematics of chlorine, fluorine, and water in Izu arc front volcanic rocks: Implications for volatile recycling in subduction zones: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 67, p. 4179-4203.
- Sugarawa, T., 2001, Ferric iron partitioning between plagioclase and silicate liquid: thermodynamics and petrological applications: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 141, p. 659-686.
- Symonds, R.B., Rose, W.I., Reed, M.H., Lichte, F.E., and Finnegan, D.L., 1987, Volatilisation, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 51, p. 2083-2101.
- Symonds, R.B., Rose, W.I., and Reed, M.H., 1988, Contribution of Cl⁻ and F⁻ bearing gases to the atmosphere by volcanoes: *Nature*, v. 334, p. 415-418.
- Symonds, R.B., Rose, W.I., Gerlach, T.M., Briggs, P.H., and Harmon, R.S., 1990, Evaluation of gases, condensates, and SO₂ emissions from Augustine Volcano, Alaska: the degassing of a Cl-rich volcanic system: *Bull. Volcanol.*, v. 52, p. 355-374.
- Symonds, R.B., Reed, M.H., and Rose, W.I., 1992, Origin, speciation, and fluxes of trace-element gases at Augustine volcano, Alaska: Insights into magma degassing and fumarolic processes: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 56, p. 633-657.
- Symonds, R.B., Rose, W.I., Bluth, G.J.S., and Gerlach, T.M., 1994, Volcanic gas studies: methods, results and applications, *in* Carroll, M.R. and Holloway, J.R., eds., *Volatiles in Magmas*, Volume 30, Mineral. Soc. of Am., Rev. Mineral., p. 1-66.

T

- Tait, S., 1992, Selective preservation of melt inclusions in igneous phenocrysts: *Amer. Mineral.*, v. 77, p. 146-155.
- Taran, Y.A., Hedenquist, J.W., Korzhinsky, M.A., Tkachenko, S.I., and Shmulovich, K.I., 1995, Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 59, p. 1749-1761.
- Tatsumi, Y., Halmiton, D.L., and Nesbitt, R.W., 1986, Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: evidence from high-pressure experiments and natural rocks: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 29, p. 293-309.
- Techer, I., Advocat, T., Lancelot, J., and Liotard, J.M., 2001, Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film: *Chem. Geol.*, v. 176, p. 235-263.
- Textor, C., Graf, H.F., and Herzog, M., 2003, Injection of gases into the stratosphere by explosive volcanic eruptions: *J. Geophys. Res.*, v. 108-D19, ACH 5 1-17, doi: 10.1029/2002JD002987.
- Textor, C., Graf, H.F., Timmreck, C., and Robock, A., 2004, Emissions from volcanoes, *in* Garnier, C., Reeves, C. and Artaxo, P., eds., *Emissions of Atmospheric Trace compounds*, Volume 7: Kluwer, Dordrecht, p. 269-303.

- Thorarinsson S. (1967) The eruption of Hekla 1947-48. 1-The eruptions of Hekla in historical times. *Soc. Sci. Isl.*, 1-170.
- Thorarinsson, S., and Sigvaldasson, G.E., 1973, The Hekla eruption of 1970: *Bull. Volcanol.*, v. 36, p. 269-288.
- Thordarson, T., 1995, Volatile release and atmospheric effects of basaltic fissure eruptions: Thesis, Honolulu, University of Hawaii.
- Thordarson, T., Self, S., Oskarsson, N., and Hulsebosh, T., 1996, Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783-1784 AD Laki (Skaftar Fires) eruption in Iceland: *Bull. Volcanol.*, v. 58, p. 205-225.
- Thordarson, T., and Self, S., 1996, Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the Roza eruption, Columbia River Basalt Group, Washington, USA: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 74, p. 49-73.
- Thordarson, T., Miller, D.J., Larsen, G., Self, S., and Sigurdsson, H., 2001, New estimates of sulfur degassing and atmospheric mass-loading by the 934 AD Eldjå eruption, Iceland: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 108, p. 33-54.
- Thordarson, T., Self, S., Miller, J.M., Larsen, G., and Vilmundardottir, E.G., 2003, Sulphur release from flood lava eruptions in the Védvötn, Grimsvötn and Katla volcanic systems, Iceland, in Oppenheimer, C., Pyle, D.M., and Barclay, J., eds., *Volcanic degassing*, Volume 213: London, Geological Society, p. 103-121.
- Thy, P., 1983, Phase relations in transitional and alkali basaltic glasses from Iceland: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 82, p. 232-251.
- Toplis, M.J., and Carroll, M.R., 1995, An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxide stability, phase relations, and mineral-melt equilibria in ferro-basaltic systems: *J. Petrol.*, v. 36, p. 1137-1170.
- Toplis, M.J., 2005, The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 149, p. 22-39.
- Toutain, J.P., Quisefit, J.P., Briole, P., Aloupogiannis, P., Blanc, P., and Robaye, G., 1995, Mineralogy and chemistry of solid aerosols emitted from Mount Etna: *Geochem. J.*, v. 29, p. 163-173.
- Toutain, J.P., Sortino, F., Reynier, B., Dupré, B., Munoz, M., Nonell, A., Polve, M., and Chancha Do Vale, S., 2003, A new collector for sampling volcanic aerosols: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 123, p. 95-103.

V

- Varekamp, J.C., Thomas, E., Germani, M., and Buseck, P.R., 1986, Particle geochemistry of volcanic plumes of Etna and Mount St. Helens: *J. Geophys. Res.*, v. 91, p. 12233-12248.
- Vergnolle, S., and Jaupart, C., 1990, Dynamics of degassing at Kilauea Volcano, Hawaii: *J. Geophys. Res.*, v. 95, p. 2793-2809.
- Vié le Sage, R., 1983, Chemistry of the volcanic aerosol, in Tazieff, H., and Sabroux, J.C., eds., *Forecasting volcanic events*, Elsevier, p. 445-474.

W

- Walker, D., Shibata, T., and DeLong, S.E., 1979, Abyssal tholeiites from the Oceanographer Fracture Zone II. Phase equilibria and mixing: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 70, p. 111-125.

- Walker, J.A., 1984, Volcanic rocks from the Nejapa and Granada cinder cone alignments, Nicaragua, Central America: *J. Pet.*, v. 25, p. 299-342.
- Walker, J.A., 1989, Caribbean arc tholeiites: *J. Geophys. Res.*, v. 94, p. 10539-10548.
- Walker, J.A., Williams, S.N., Kalamarides, R.I., and Feigenson, M.D., 1993, Shallow open system evolution of basaltic magma beneath a subduction zone volcano: the Masaya Caldera Complex, Nicaragua: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 56, p. 379-400.
- Wallace, P.J., and Carmichael, I.S.E., 1992, Sulfur in basaltic magmas: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 65, p. 1863-1874.
- Wallace, G.T., and Carmichael, I.S.E., 1994, S speciation in submarine basaltic glasses as determined by measurements of SK α X-ray wavelength shifts: *Amer. Mineral.*, v. 79, p. 161-167.
- Wallace, P.J., 2003, From mantle to atmosphere: magma degassing, explosive eruptions, and volcanic volatile budgets, *in* De Vivo, B., and Bodnar, R.J., eds., *Melt inclusions in volcanic systems. Methods, applications and problems*: Amsterdam, Elsevier Sciences B.V, p. 105-127.
- , 2005, Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 140, p. 217-240
- Webster, J.D., Kinzler, R.J., and Mathez, E.A., 1999, Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 63, p. 729-738.
- Wendlandt, R.F., 1982, Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperatures: *Amer. Mineral.*, v. 67, p. 877-885.
- Whitby, K.T., 1978, The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atm. Environ.* v. 12, p. 135-139.
- White, A.F., and Hochella, J.M.F., 1992, Surface chemistry associated with the cooling and subaerial weathering of recent basalt flows: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 56, p. 3711-3721.
- Williams, S.N., 1983, *Geology and eruptive mechanisms of Masaya Caldera Complex, Nicaragua*: Thesis, Hanover, Dartmouth College, NH (USA).
- Williams-Jones, 2001, *Integrated geophysical studies at Masaya volcano, Nicaragua*: Thèse, Université de Montréal, Canada.
- Williams-Jones, G., Rymer, H., and Rothery, D.A., 2003, Gravity changes and passive SO₂ degassing at the Masaya caldera complex, Nicaragua: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 123, p. 137-160.
- Wilson, L., and Head, J. W., 1981, Ascent and eruption of basaltic magma on the Earth and Moon: *J. Geophys. Res.*, v. 86, p. 2971-3001.
- Wilson, S.A., 1997, The collection, preparation and testing of USGS reference material BCR-2, Columbia River Basalt: U.S. Geol. Survey Open-File Report 98-00x.
- Witham, C.S., Oppenheimer, C., and Horwell, C.J., 2005, Volcanic ash-leachates: a review and recommendations for sampling methods: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 141, p. 299-326.
- Witter, J.B., and Kuehner, S.M., 2004, A simple empirical method for high-quality electron microprobe analysis of fluorine at trace levels in Fe-bearing minerals and glasses: *Amer. Mineral.*, v. 89, p. 57-63.
- Witter, J.B., Kress, V.C., Delmelle, P., and Stix, J., 2004, Volatile degassing, petrology, and magma dynamics of the Villarica Lava Lake, Southern Chile: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 134, p. 303-337.

- Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., and Oelkers, E.H., 2004, The effect of fluoride on the dissolution rates of natural glasses at pH 4 and 25°C: *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., and Putnis, C.V., 2004b, The dissolution of natural glasses as a function of the composition at pH 4 and 10.6, and temperature from 25 to 74 °C.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 68, p.4843-4858.
- Wood, S.A., 1990, The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 1-Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters: *Chem. Geol.*, v. 82, p. 159-186.
- , 1990, The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 2-Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure: *Chem. Geol.*, v. 88, p. 99-125.
-

Y

- Yanagisawa, N., Fujimoto, K., Nakashima, S., Kurata, Y. and Sanada, N., 1997, Micro FT-IR study of the hydration-layer during dissolution of silica glass: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.61, p. 1165-1170.
- York, D., 1969, Least squares fitting of a straight line with correlated errors: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 5, p. 320-324.
-

Z

- Zoller, W.H., Gladney, E.S., and Duce, R.A., 1974, Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole: *Science*, v. 183, p. 198-200.

ANNEXES

ANNEXE-1

	FL	Olivine FL	EL	Olivine EL	DL	Olivine DL	AL	Olivine AL	A	Olivine A	2A	Olivine 2A	C	Olivine C
SiO₂	48.4	39.2	47.7	39.7	48.1	38.8	46.9	38.0	47.8	38.2	47.8	38.2	47.4	39.5
TiO₂	2.42	-	3.25	-	2.87	-	3.24	-	3.52	-	3.52	-	2.86	-
Al₂O₃	15.7	0.049	14.9	0.050	15.6	0.047	15.1	0.044	15.8	0.033	15.7	0.033	15.4	0.057
FeO*	9.04	15.4	12.1	20.5	11.8	19.3	12.7	21.0	11.1	20.7	11.0	20.7	9.92	15.6
MnO	0.145	0.214	0.194	0.322	0.193	0.292	0.211	0.264	0.187	0.280	0.187	0.280	0.166	0.256
MgO	5.86	45.2	4.89	41.9	5.17	41.9	4.99	40.8	3.66	40.3	3.39	40.3	5.65	45.0
CaO	13.9	0.316	11.7	0.245	11.8	0.256	11.3	0.252	12.3	0.256	12.3	0.256	12.3	0.321
Na₂O	2.37	0.008	2.85	0.01	2.75	0.008	2.77	0.007	3.06	0.022	2.93	0.022	2.65	0.010
P₂O₅	0.226	-	0.338	-	0.304	-	0.346	-	0.376	-	0.351	-	0.321	-
K₂O	0.350	0.001	0.47	0.001	0.379	0.012	0.500	0.006	0.499	0.011	0.487	0.011	0.453	0.012
Cl	0.013	-	0.018	-	0.017	-	0.02	-	0.021	-	0.021	-	0.018	-
S	0.148	-	0.179	-	0.151	-	0.166	-	0.175	-	0.167	-	0.163	-
F	0.024	-	0.043	-	0.039	-	0.04	-	0.048	-	0.042	-	0.033	-
H₂O	0.730	-	-	-	0.610	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	99.3	100.3	98.7	102.8	99.8	100.6	98.3	100.3	98.5	99.8	97.8	99.8	97.3	100.7
Fo %	-	84	-	78	-	80	-	77	-	78	-	78	-	84
K_D brut		0.26		0.23		0.24		0.24		0.2		0.19		0.23

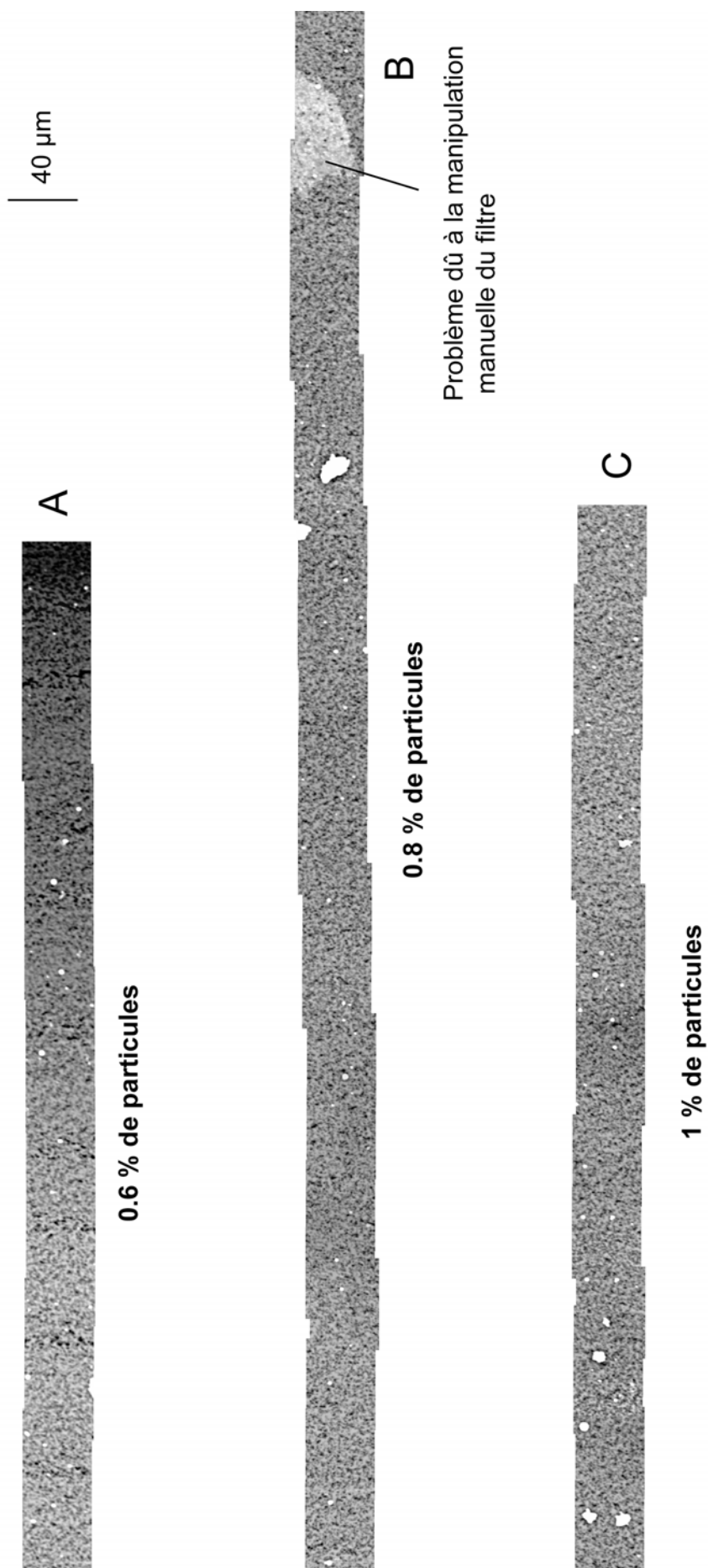
Table 1-A : Analyses brutes des inclusions magmatiques du volcan Hekla ayant nécessité une correction de cristallisation, associées aux analyses de leurs olivines hôtes. Seules 7 analyses sur 19 inclusions analysées ont donc été recalculées.

	Mas-A	Olivine Mas-A	Mas-3	Olivine Mas-3
SiO₂	51.2	39.0	50.7	38.5
TiO₂	1.12	-	1.11	-
Al₂O₃	15.3	0.044	15.4	0.008
FeO*	11.9	21.3	10.6	21.4
MnO	0.238	0.414	0.214	0.358
MgO	3.67	40.3	3.77	40.6
CaO	10.8	0.275	10.4	0.277
Na₂O	2.72	0.015	2.99	0.000
P₂O₅	0.259	-	0.273	-
K₂O	1.04	0.003	1.19	0.009
Cl	-	-	0.051	-
S	-	-	0.033	-
F	-	-	0.036	-
H₂O	-	-	-	-
Total	98.2	101.3	96.7	101.1
Fo %	-	77	-	77
K_D brut		0.22		0.26

Table 1-B : Analyses brutes des inclusions magmatiques du volcan Masaya ayant nécessité une correction de cristallisation, associées aux analyses de leur olivines hôtes. Seules 2 analyses sur 31 inclusions analysées ont donc été recalculées.

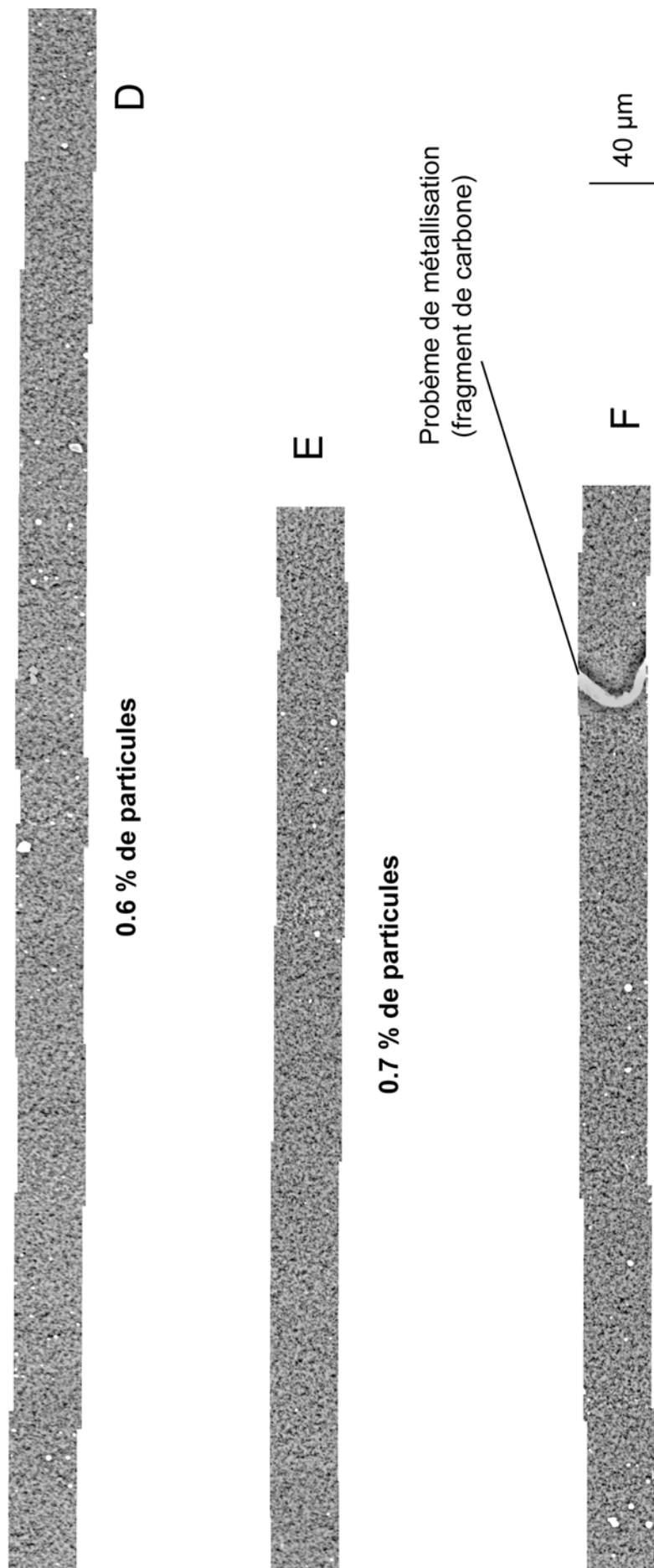
ANNEXE-2

Panoramas bruts de diverses séquences d'images (1)



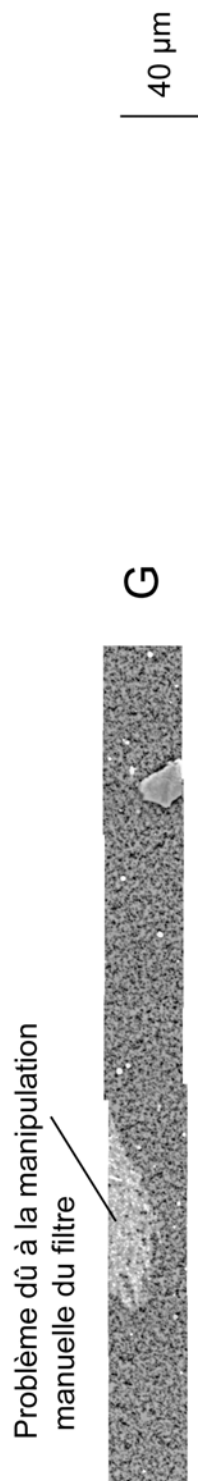
Les 3 panoramas du bord du filtre

Panoramas bruts de diverses séquences d'images (2)

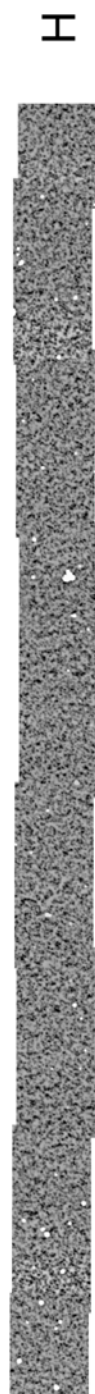


Les 3 panoramas du 2ème quart du demi-filtre

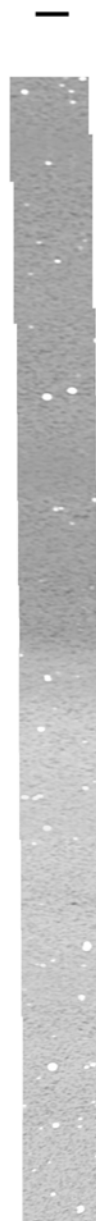
Panoramas bruts de diverses séquences d'images (3)



0.5 % de particules



0.5 % de particules



0.8 % de particules

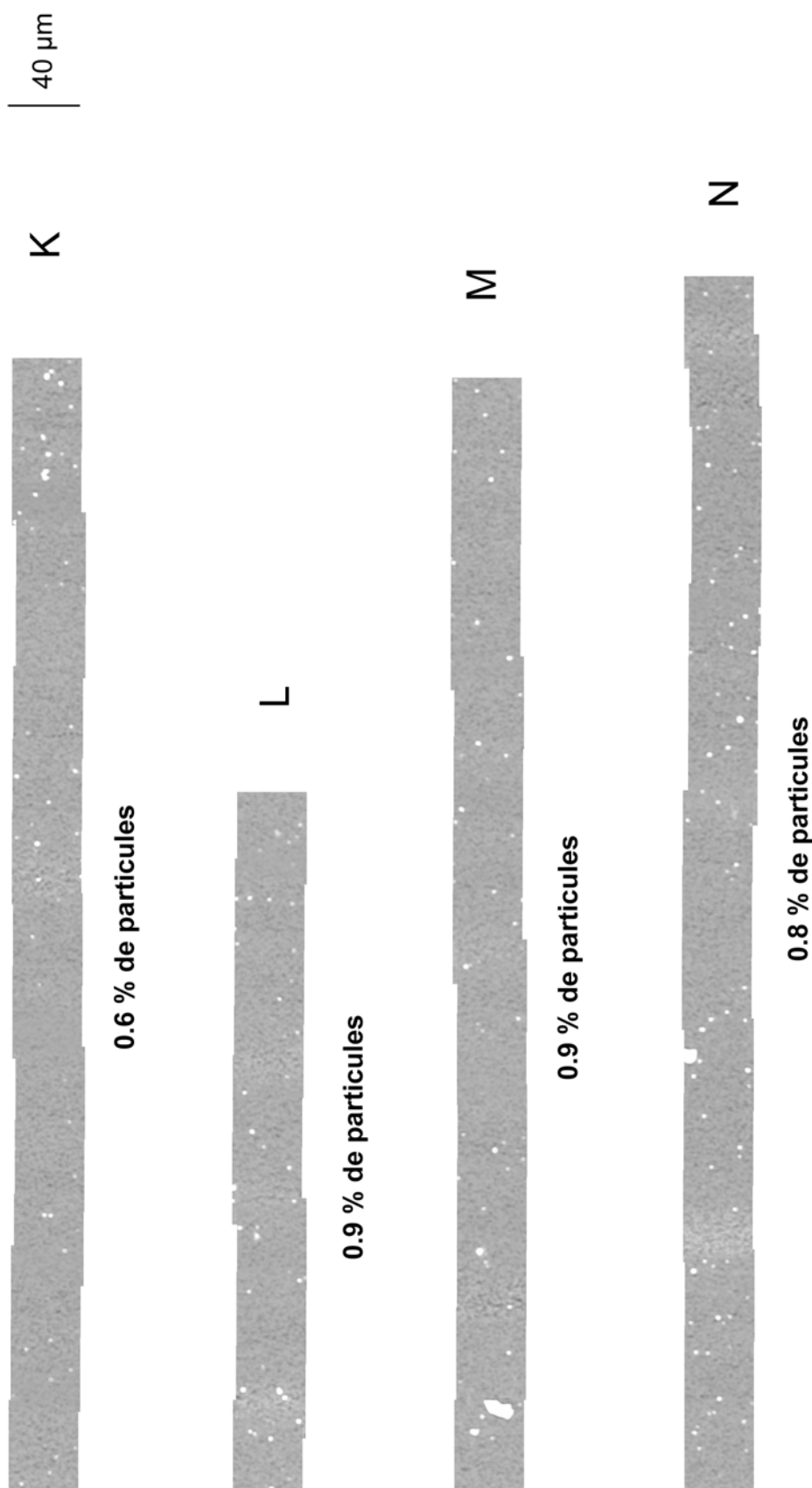
Problème dû à la manipulation
manuelle du filtre



0.7 % de particules

Les 4 panoramas du 3ème quart du demi-filtre

Panoramas bruts de diverses séquences d'images (4)



Les 4 panoramas du centre du filtre

Résumé

L'axe principal de cette thèse est la caractérisation des processus de dégazage magmatique des éléments traces, du soufre et des halogènes de deux volcans actifs : Hekla (Islande) et Masaya (Nicaragua).

Une étude sur les inclusions magmatiques (MIs) a permis de suivre l'évolution des volatils dissous dans le système volcanique d'Hekla au cours de la différenciation magmatique (cristallisation fractionnée). Ceci a permis d'estimer les concentrations en volatils dissous "attendues" dans le liquide pré-éruptif. Cette approche permet donc de ne pas sous-estimer les concentrations des liquides piégés dans les MIs et améliore ainsi les contraintes sur la masse de volatils émise dans l'atmosphère. Cette étude indique que, lors de l'éruption de février 2000, Hekla a émis dans l'atmosphère 0.1 Mt de HCl, 0.2 Mt de HF et 3.8 Mt de SO₂. La chimie de la phase sub-Plinienne de cette éruption a été étudiée, de façon plus approfondie, grâce aux averses neigeuses qui ont traversé le panache volcanique. L'étude de ces neiges a montré que l'enrichissement des éléments volatils est lié à un processus de dégazage sous forme de chlorures, fluorures et sulfates. En revanche, l'enrichissement des éléments réfractaires est expliqué par un processus de dissolution non-stoechiométrique des téphras par la phase gazeuse riche en fluor au sein du panache éruptif.

Une étude basée sur les MIs a permis de confirmer la théorie de Walker et al. (1993) selon laquelle la différenciation des magmas tholéitiques du Masaya se produit à basse pression à partir d'un magma relativement "sec" de composition homogène dans le temps. La caractérisation physico-chimique des aérosols par MEB et la chimie de la phase éruptive du volcan Masaya suggèrent que la plupart des éléments traces sont dégazés sous forme de chlorures, mais aussi sous forme de sulfates et chloro-sulfates. De plus, la quantification des flux de matière a montré que le dégazage au Masaya est une source importante de pollution atmosphérique.

Abstract

Minor volatiles (S, Cl, F) and trace elements in pre-eruptive magmas and volcanic gases. An investigation of magma degassing processes on Hekla (Iceland) and Masaya (Nicaragua) volcanoes.

A study of melt inclusions (MIs) has allowed us to follow the dissolved volatile evolution in the magmatic system of Hekla volcano during the melt differentiation (fractional crystallization). This work has allowed us to predict the "expected" volatile concentrations, which correspond to the volatile contents in the basaltic icelandite melt just prior to eruption. Such approach avoids underestimation of the pre-eruptive volatile contents measured in MIs and improves the estimates on the volatile mass released into the atmosphere. This approach has suggested that the magma carried 0.1 Mt of HCl, 0.2 Mt of HF and 3.8 of SO₂ into the atmosphere during the 2000 Hekla eruption. Moreover, the Plinian phase of this eruption emitted a mixed tephra-gas plume that was scavenged by snowstorms, offering the unique opportunity to better study the geochemistry of this explosive gas phase. The study of these snow samples has shown that enrichment of most of volatile trace elements is linked to a degassing process as halides and/or sulfates. More surprisingly, refractory elements are also enriched in the gaseous phase of Hekla and they are best explained by the non-stoichiometric partial dissolution of tephra by F-rich volcanic gases in the eruptive plume.

A study based on MIs has confirmed the hypothesis emitted by Walker et al. (1993) in which differentiation of tholeiitic magmas of Masaya occurs at shallow depth from a "dry" magma also characterized by its homogeneous composition. Moreover, chemical and physical characterizations of volcanic aerosols by SEM and chemical analyses of the eruptive phase of Masaya have allowed us to conclude that trace elements are mostly degassed and transported in Masaya's plume as chlorides, but also as sulfates and/or chloro-sulfates. Volatile trace element contribution to the atmosphere has also been estimated showing that the volcanic plume of Masaya is an important source of atmospheric pollution on the regional scale.

Discipline: Géochimie- Volcanologie

Mots-Clefs: Volcans, Dégazage magmatique, Gaz volcaniques, Inclusions magmatiques, Eléments traces, Volatilité, Soufre, Halogènes, Terres Rares, Dissolution de verres silicatés.