



HAL
open science

Comportement des éléments traces au cours des processus de dégazage. Etude des volcans Piton de la Fournaise (Réunion) et Lascar (Chili)

Gabrielle Menard

► **To cite this version:**

Gabrielle Menard. Comportement des éléments traces au cours des processus de dégazage. Etude des volcans Piton de la Fournaise (Réunion) et Lascar (Chili). Géochimie. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2014. Français. NNT : 2014CLF22460 . tel-01076248v1

HAL Id: tel-01076248

<https://theses.hal.science/tel-01076248v1>

Submitted on 21 Oct 2014 (v1), last revised 21 Nov 2014 (v2)

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.

Public Domain

N° d'Ordre : D.U. 2460

Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II
(U.F.R. Sciences et Technologies)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 789

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
Spécialité : Géochimie - Volcanologie

Par

Gabrielle MENARD

Diplômée d'Etudes Approfondies

**Comportement des éléments traces au cours des processus
de dégazage. Etude des volcans Piton de la Fournaise
(Réunion) et Lascar (Chili)**

Soutenue publiquement le 27 mai 2014 devant la commission d'examen composée de :

Patrick Allard	Directeur de recherche, IPGP, Paris	Rapporteur
Alain Bernard	Professeur, LGM, Bruxelles	Rapporteur
Séverine Moune	Physicien adjoint, OPGC, Clermont-Ferrand	Directrice de thèse
Christian Pin	Directeur de recherche, LMV, Clermont-Ferrand	Invité
Estelle Rose-Koga	Chargé de recherche, LMV, Clermont-Ferrand	Directrice de thèse
Benoît Villemant	Professeur, IStEP, Paris	Examineur
Ivan Vlastélic	Chargé de recherche, LMV, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse

Abstract

This study is aimed at better understanding the behavior of trace elements – and notably those of light elements such as Li and B – during magma degassing processes. For this purpose, we used a geochemical approach based on the analysis of fresh lavas and volcanic aerosols from Piton de la Fournaise (Réunion) and Lascar (Chile) volcanoes, respectively.

Firstly, this thesis work focused on the role of gas transfers in triggering major eruptions and the time scales involved. Trace element analyses of recent lavas (1998-2008) of Piton de la Fournaise reveal anomalous abundances of volatile elements (e.g., Li, Cu, B, Tl, Bi, Cd) a few days prior to the April 2007 summit collapse. The kinetic (diffusive) fractionation of elements accounts for the observed anomalies. The short time-scales required to fractionate Li from Cd diffusively (minutes to hours) and Cd from Bi (few hours to two days) support the idea that the magmas underwent rapid pressure variations a few days before the summit collapse.

Secondly, this study concentrated on the quiescent degassing activity of Lascar volcano. Both major gaseous species and trace element enrichment in gas and aerosols collected in the sustained plume over the period 2009 to 2012 suggest the involvement of two main degassing sources with contrasted geochemical signatures: a deep magmatic reservoir and a shallow hydrothermal system. Contributions from these two dominant sources vary with time in response to changes in volcanic activity. This temporal evolution has been shown not only by well-known tracers such as SO₂ and HCl, but also by a trace element both volatile and highly fluid-mobile such as B.

To determine the bulk boron concentration of our samples, we have developed a robust low-blank method based on isotope dilution ICP-MS. Applied to lavas of Piton de la Fournaise, this technique allowed us to quantify the amount of B lost during magma degassing (10-30%) and its dependency on degassing conditions. Applied to aerosols of Lascar, it enabled us to show that B volatility is enhanced during hydrothermal processes (gas-water, gas-rock interactions). Finally, applied to fertile peridotite xenoliths, it led us to establish new constraints on the behavior of B during mantle processes and estimate a primitive mantle B content of 0.26 ± 0.04 ppm.

Discipline: Geochemistry – Volcanology

Keywords: Piton de la Fournaise, Lascar, magmatic degassing, trace elements, lavas, volcanic aerosols, volatility, diffusion.

Je dédie ce manuscrit à ma mamie
Et mon beau-père

"Il meurt lentement
Celui qui ne change pas de cap
Lorsqu'il est malheureux
Au travail ou en amour,
Celui qui ne prend pas de risques
Pour réaliser ses rêves,
Celui qui, pas une seule fois dans sa vie,
N'a fui les conseils sensés

Vis maintenant,
Risque-toi aujourd'hui"

Pablo Neruda

Remerciements

Et voilà ça y est, c'est déjà la fin de ces quatre années de vie clermontoise... Au début, je dois l'avouer, j'avais un peu peur de quitter ma Bretagne natale pour partir au fin fond de la France, au milieu de nulle part, loin de l'Océan... Aujourd'hui, c'est avec un grand pincement au cœur que je dois de partir. Merci du fond du cœur à toutes les personnes formidables qui ont participé, de près ou de loin, à mon épanouissement personnel et professionnel, et ont contribué à ce que je suis aujourd'hui.

Je tiens en premier lieu à remercier la Région Auvergne pour avoir financé ce travail de recherche et à Pierre Schiano pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) pour le réaliser.

J'associe à ces remerciements mon directeur de thèse, Ivan Vlastélic, pour la confiance qu'il m'a accordé en me confiant ce sujet passionnant. Merci de m'avoir guidé, de m'avoir conseillé, d'avoir été là pour moi quand j'en ai eu besoin, et de m'avoir fait confiance, même dans les moments où moi j'en ai manqué. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec toi que ce soit en salle blanche ou sur le terrain. J'espère atteindre ta rigueur scientifique et technique. Merci pour tout Ivan.

Et puis un très grand merci à mes co-directrices de thèse, Estelle Rose-Koga et Séverine Moune, pour leurs nombreux conseils et le temps qu'elles m'ont accordé. Et surtout, merci Séverine de m'avoir offert la possibilité de réaliser ses deux missions dans le désert d'Atacama; cette expérience restera gravée dans ma mémoire.

Enfin un merci également à mes enseignants de Licence et Master et notamment mes encadrants de stage Arnaud Agranier et Christophe Hémond pour m'avoir transmis leur passion pour la géochimie.

J'aimerais aussi remercier tout particulièrement les membres de mon jury de thèse, Patrick Allard, Alain Bernard et Benoit Villemant, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer mon travail. Merci pour vos commentaires très constructifs lors de ma soutenance; ils m'ont permis de prendre du recul sur mon travail, sur ma réflexion et également sur moi-même.

Merci également à toutes les autres personnes qui ont permis à cette thèse de voir le jour: notamment Christian Pin pour ses nombreux conseils quand j'étais au "bore" de la crise de nerfs et pour sa présence dans mon jury de thèse, Didier Laporte pour avoir intégré ce travail de thèse à l'ANR DEGAZMAG, Dimitri Ionov qui m'a donné accès à sa très précieuse collection de xénolites et qui a contribué à mon premier article, Jean-Luc Piro pour les nombreuses heures passées à l'ICP-MS, Philippe Télouk et Mouhcine Gannoun pour les analyses MC-ICP-MS, Felipe Aguilera pour m'avoir accueilli au Chili, Martial Bontemps pour tous ces bons moments partagés sur le terrain... J'aimerais ajouter à cette liste les divers supports financiers de ce travail et les autres personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, notamment au Chili. Ils sont mentionnés à la fin des différents articles présentés dans ce manuscrit; si cela vous intéresse je vous invite donc à le lire!

Je souhaiterais ensuite remercier tous les membres du LMV, aussi bien les chercheurs, les ingénieurs et techniciens, les secrétaires, les femmes de ménage, et bien évidemment les thésards et post-docs, à qui je consacre forcément un paragraphe à part! Merci à tous pour

cette bonne ambiance quotidienne, cette atmosphère productive, d'échange scientifique et convivial.

Ces quatre années n'auraient pas été pareil sans la présence des différents thésards et post-docs que j'ai pu rencontrer au sein du LMV, en particulier ceux qui ont commencé leur thèse en même temps que moi, Asmaa, Baptiste, Amélie et Gareth, et les autres avec qui j'ai partagé l'open-space: Engielle, Oscar, Yannick, Deniz, Camille, Manon, Nina, Elodie, Wu... Et bien sûr tous les autres... arrivés avant, Lydie et Nico, Célia, Aude, Anne-Sophie, Hanika, Anaïs et Bikett, Fanny, Kim, Sébastien (qui m'a également supporter sur le terrain!), Yann, Mathieu, Julia, Aurélien, Noël... ou arrivés après, Julien C. (que je remercie aussi chaleureusement pour avoir accepté de relire mon manuscrit), Julien B., Pierre, Max, Simon, Corentin, Angélie, Juliette, Marina, Lola, Baptiste, Marine, Giacomo, Zoltan, Sébastien, Marion, Greg. Merci pour tous ces bons moments passés au labo, autour d'une bière, sur un terrain de rugby, en Ardèche, ...

Je voudrais aussi remercier mes amis Bretons toujours là malgré la distance grandissante entre nous, merci pour tous les bons moments que l'on partage à chaque fois que je rentre chez maman; et également un grand merci à ceux que j'ai rencontré en Auvergne.

Je tiens aussi à remercier ma famille et surtout ma maman, mes frères et sœurs, mon pépé, mon parrain et ma marraine, et tous les autres. Merci de m'avoir supporté, merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir toujours laissé libre de mes choix. Merci pour tout ce que vous m'apporter, je vous échangeais pour rien au monde ;)

Enfin, merci à toi Matthias qui a partagé ma vie ces deux dernières années. Merci d'avoir été là et de m'avoir soutenu.

Table des matières

Introduction générale	21
Contexte général de l'étude	23
Appréhender les processus de dégazage magmatique via une approche géochimique: Intérêts des éléments traces	26
Objectifs de l'étude, volcans cibles et axes de réflexion	31
Organisation du manuscrit	33
Chapitre I : Les volcans cibles: contexte géologique, évolution et géochimie des produits éruptifs	35
I.1. Le Piton de la Fournaise (21°10'S, 55°30'E, 2631 m a.s.l.)	38
I.1.1. Contexte géodynamique et géologique	39
I.1.2. Edification et activité du Piton de la Fournaise	41
I.1.3. Le dernier cycle d'activité (1998-2010)	42
I.1.4. Structure profonde et stockage des magmas	43
I.1.5. Géochimie des laves	44
I.1.6. Compositions des émissions gazeuses	55
I.2. Le Lascar (22°22'S, 67°44'O, 5592 m a.s.l.)	55
I.2.1. Contexte géologique et géologique	57
I.2.2. Edification et évolution du Lascar	59
I.2.3. Activité volcanique récente	60
I.2.4. Structure profonde et stockage des magmas	62
I.2.5. Activité magmatique superficielle	62
I.2.6. Géochimie des gaz	64
Chapitre II : Techniques analytiques	67
II.1. Analyses multi-élémentaires par ICP-MS	71
II.1.1. Préparation chimique des échantillons	71
II.1.2. Analyse multi-élémentaire par Q-ICP-MS	73
II.2. Dosage du bore par DI-ICP-MS	78
II.2.1. Les différentes façons de procéder	78
II.2.2. Développement de la méthode	80

II.2.3. La dilution isotopique	86
II.3. Analyses des isotopes du Li et du Pb par MC-ICP-MS	88
II.3.1. Traitement chimique des échantillons	88
II.3.2. Analyses par MC-ICP-MS	91
II.4. Analyses de SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ et F ⁻ par CI	95
II.4.1. Traitement des filtres avant échantillonnage	95
II.4.2. Préparation des filtres pour analyse	95
II.4.3. Analyses par CI	96
II.5. Caractérisation des incrustations fumerolliennes par MEB	97

Chapitre III: Approche basée sur la phase résiduelle – les laves du Piton de la Fournaise

III.1. Préambule	103
III.2. Article publié dans Journal of Volcanology and Geothermal Research	105

Magma degassing during the April 2007 collapse of Piton de la Fournaise: The record of semi-volatile trace elements (Li, B, Cu, In, Sn, Cd, Re, Tl, Bi)

<i>Abstract</i>	105
<i>1. Introduction</i>	106
<i>2. Eruptive background</i>	108
<i>3. The July 2006-April 2007 eruptive cycle</i>	109
<i>4. Methods</i>	110
<i>5. Results</i>	111
<i>5.1. Volatile and semi-volatile element systematics in Piton de la Fournaise lavas (1977-2010)</i>	112
<i>5.2. The 2006-2007 time evolution</i>	116
<i>6. Discussion</i>	120
<i>6.1. Origin of Li, Cu and Tl depletions (April 2 to 4)</i>	121
<i>6.2. Origin of Bi, Cd, In and Sn enrichments (April 3 and 4)</i>	122
<i>6.3. Kinetic fractionation of semi-volatile elements: constraints on degassing time-scales</i>	124
<i>6.4. Reconciling Li-Cu depletion and Bi-Cd enrichment with the events that led to summit collapse</i>	126
<i>7. Conclusion</i>	127
<i>Acknowledgements</i>	128

Chapitre IV : Approche directe – caractérisation géochimique du panache volcanique du Lascar

129

IV.1. Préambule	133
IV.1.1. Composition des panaches volcaniques	134
IV.1.2. Précédentes études sur les aérosols volcaniques	136
IV.2. Le panache volcanique du Lascar	137
IV.2.1. Introduction	137
IV.2.2. Techniques d'échantillonnage utilisées dans cette étude	137
IV.2.3. Article accepté dans Journal of Volcanology and Geothermal Research	139

***Gas and aerosol emissions from Lascar volcano (Northern Chile):
insights into the origin of gases and their links with the
volcanic activity***

<i>Abstract</i>	140
<i>1. Introduction</i>	141
<i>2. Geological context: recent volcanic activity at Lascar</i>	143
<i>3. Sampling and analytical methods</i>	145
<i>3.1. Filter-pack sampling</i>	145
<i>3.2. Lavas</i>	147
<i>3.3. Talabre water</i>	147
<i>3.4. SO₂ fluxes</i>	147
<i>4. Results</i>	148
<i>4.1. Major gaseous species</i>	148
<i>4.2. Trace element concentrations in volcanic aerosols</i>	149
<i>4.3. Lavas</i>	151
<i>4.4. Talabre water</i>	152
<i>4.5. SO₂ fluxes to the atmosphere</i>	152
<i>5. Discussion</i>	153
<i>5.1. Chemical features of the Lascar plume</i>	153
<i>5.1.1. Major gas composition</i>	153
<i>5.1.2. Particle emissions</i>	156
<i>5.2. Origin of gases</i>	160
<i>5.3. Temporal variability and its implications for the evolution of Lascar volcano</i>	164
<i>6. Conclusions</i>	166
<i>Acknowledgements</i>	167

IV.3. Etude des incrustations fumerolliennes	168
IV.3.1. Introduction	168
IV.3.2. Les échantillons	169
IV.3.3. Résultats et discussions	170
IV.3.4. Conclusion	176

Chapitre V: Comportement et volatilité du B au cours des processus magmatiques superficiels **177**

V.1. Avant-propos	181
V.2. Volatilité du B au sein du système magmatique du Piton de la Fournaise	183
V.2.1. Introduction	183
V.2.2. Article publié dans Chemical Geology	184

Precise and accurate determination of boron concentration in silicate rocks by Direct Isotope Dilution ICP-MS: insights into the B budget of the mantle and B behavior in magmatic systems

<i>Abstract</i>	185
<i>1. Introduction</i>	186
<i>2. Analytical methods</i>	188
<i>2.1. Sample preparation for analysis of boron concentrations</i>	189
<i>2.2. B isotope measurement by ICP-MS</i>	189
<i>2.3. Other trace elements</i>	192
<i>2.4. Olivine-hosted melt inclusion</i>	192
<i>3. Samples</i>	192
<i>3.1. Rock standards</i>	192
<i>3.2. Mantle xenoliths from central Asia</i>	193
<i>3.3. Basaltic samples (Piton de la Fournaise, Réunion)</i>	193
<i>4. Results</i>	194
<i>4.1. Geochemical reference materials</i>	194
<i>4.2. Mantle xenoliths</i>	196
<i>4.3. Lavas from recent eruptions of Piton de la Fournaise</i>	196
<i>5. Discussion</i>	197
<i>5.1. Residence and behavior of boron in the mantle</i>	197
<i>5.2. B abundances in the primitive mantle and in the depleted mantle</i>	199
<i>5.3. Insights into boron volatility during Piton de la Fournaise lava degassing</i>	199
<i>5.4. Boron in Ocean Island mantle sources (Réunion, Hawaii, Iceland)</i>	203
<i>6. Conclusions</i>	203
<i>Acknowledgements</i>	205

V.3. Volatilité du B au sein du système magmatique-hydrothermal du Lascar	206
V.3.1. Introduction	206
V.3.2. Variations du rapport B/Cl dans le panache du Lascar	207
V.3.3. Variations du rapport B/Nb dans le panache et les incrustations	209
V.3.4. Conclusions	214

Chapitre VI : Fractionnements isotopiques du Li et du Pb au cours des processus de dégazage	217
VI.1. Préambule	221
VI.1.1. Géochimie isotopique du Li	221
VI.1.2. Géochimie isotopique du Pb	223
VI.2. Fractionnement des isotopes du Li au cours de l'éruption d'avril 2007 du Piton de la Fournaise	224
VI.2.1. Introduction	224
VI.2.2. Résultats et discussion	225
VI.2.3. Conclusions et perspectives	227
VI.3. Signatures isotopiques du Li et du Pb dans le panache du Lascar	228
VI.3.1. Introduction	228
VI.3.2. Résultats et discussion	229
VI.3.3. Conclusions	234
Synthèse générale et perspectives	237
Approche résiduelle – les laves du Piton de la Fournaise	239
Approche directe – le panache volcanique du Lascar	240
Géochimie du B dans le manteau et comportement du B lors des processus magmatiques superficiels	241
Perspectives	243
Références bibliographiques	245
Annexes	283
Annexe 1: Développement analytique – le défi du B	285
Annexe 2: Tableaux de données	295
Annexe 3: Poster	331

Introduction générale

Contexte général de l'étude

Le dégazage magmatique – qui est le thème central de ce travail de thèse – est l'une des principales manifestations, et parfois la seule expression visible, de l'activité volcanique. Les volcans actifs peuvent émettre des quantités colossales de gaz en période d'éruption, mais pas seulement. Nombreux sont ceux qui montrent une activité de dégazage passive et persistante, sur de longues périodes sans jamais entrer en éruption (p.e., Andres and Kasgnoc, 1998), que ce soit à conduit ouvert (panache volcanique) ou au niveau de champs fumerolliens. Ce phénomène est au cœur de nombreux questionnements scientifiques en volcanologie moderne de par ses implications majeures pour la dynamique des éruptions, les cycles géochimiques globaux des éléments volatils et l'impact environnemental du volcanisme (p.e., Oppenheimer et al., 2003).

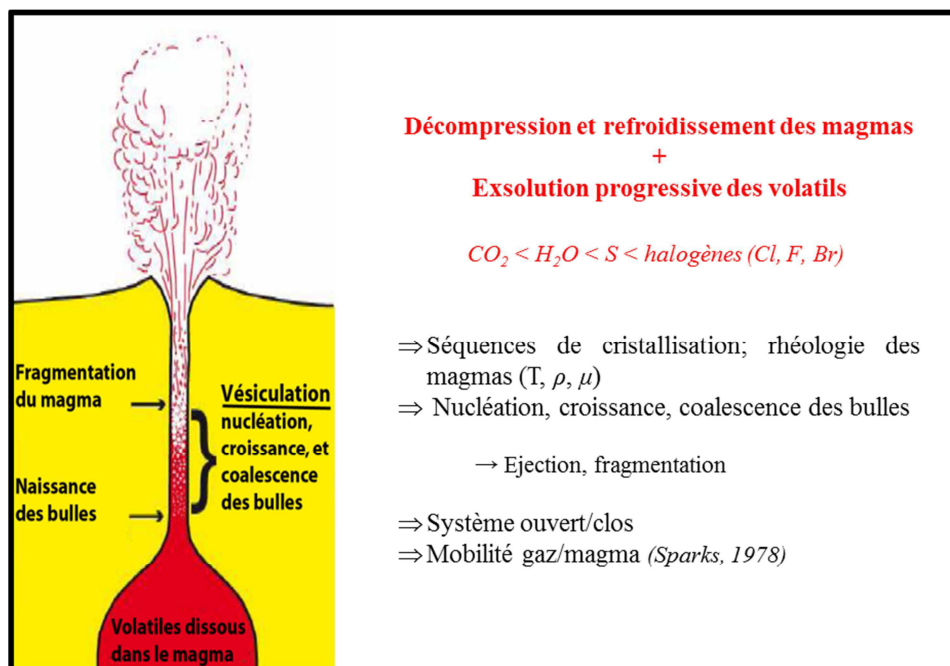


Figure A. Les dynamiques des processus éruptifs (explosivité des magmas, style éruptif, intensité de l'éruption) dépendent de la concentration des gaz dissous dans le magma et au processus physique du dégazage lui-même

Le dégazage magmatique est avant tout un phénomène déterminant dans le déclenchement d'une éruption (p.e., Sparks 1978; Tait et al, 1989), les dynamiques des processus éruptifs (explosivité des magmas, style éruptif, intensité de l'éruption) étant

directement liées à la concentration des gaz dissous dans le magma (p.e., Wilson and Head, 1981; Head and Wilson, 1987) et au processus physique du dégazage lui-même (p.e., Jaupart, 1996, 1998) (Figure A). Au cours de leur ascension vers la surface, les propriétés rhéologiques des magmas (T, densité, viscosité et donc processus de fusion et séquences de cristallisation) vont progressivement évoluer d'une part par décompression et refroidissement, et d'autre part du fait de l'exsolution progressive des constituants volatils (p.e., Dixon et al., 1991; Wallace and Anderson, 1998; Sparks, 2003). Cette exsolution provoque la nucléation et la croissance des bulles de gaz qui en remontant, par décompression et coalescence, influencent la dynamique de remontée des magmas et ainsi le style éruptif en surface (vitesse d'éjection, degré de fragmentation magmatique; Jaupart, 2000) (Figure B).

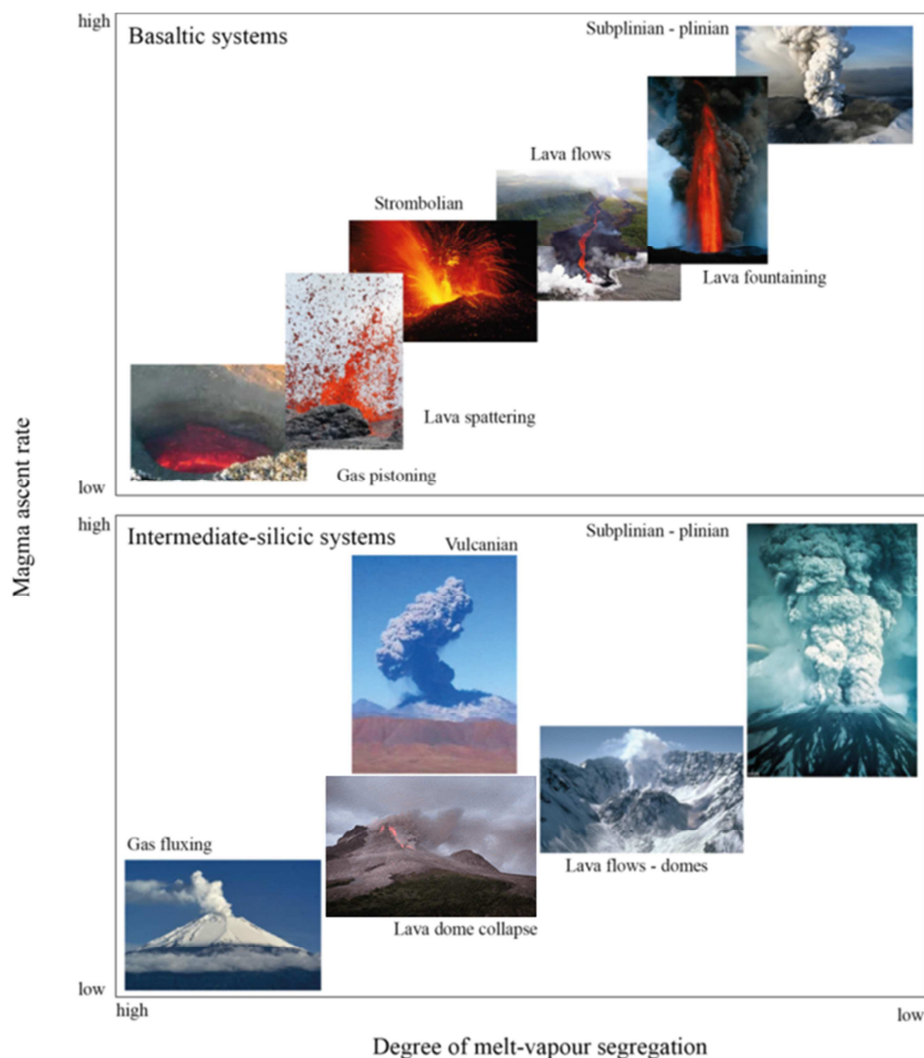


Figure B. Dynamiques de remontée des magmas et styles éruptifs en surface (vitesse d'éjection, degré de fragmentation magmatique) (a) dans les systèmes basaltiques et (b) dans les systèmes différenciés (d'après Edmonds, 2008).

Si le dégazage s'effectue en système clos, l'accumulation des gaz en profondeur va conduire à une augmentation de la pression dans le système et par là, à une activité explosive (dynamismes stromboliens ou hawaïens pour les volcans basaltiques, coulées pyroclastiques et régimes vulcaniens à pliniens pour les volcans produisant des laves différenciées). Si à l'inverse, le système est ouvert aux transferts de gaz, ceux-ci vont pouvoir s'exsoler facilement du magma et le régime éruptif sera plutôt effusif (coulées ou dômes de laves suivant l'acidité des magmas). Les bulles de gaz étant moins visqueuses et généralement beaucoup plus mobiles que les liquides silicatés, elles migrent plus vite que ceux-ci vers la surface (p.e. Sparks, 1978), notamment dans le cas de magmas basaltiques en raison de leur faible viscosité. La composition de la phase gazeuse au cours d'une éruption, ou entre deux périodes éruptives peut changer significativement en fonction de paramètres tels que l'injection de nouveau magma dans le réservoir magmatique ou le conduit (p.e., Symonds et al., 1994; Goff et al., 1998; Allard et al., 2005), ou des variations de la pression interne des gaz causées par la différence de solubilité des constituants magmatiques (Giggenbach, 1996). Les gaz qui émanent des volcans constituent par conséquent une fenêtre ouverte sur l'intérieur d'un édifice volcanique et peuvent fournir des informations précieuses sur les conditions régnant au sein du réservoir magmatique. La surveillance des compositions et des flux massiques des émissions gazeuses des volcans actifs, en complément de la surveillance géophysique, peut permettre d'appréhender des changements d'activité et ainsi d'identifier des signaux précurseurs d'éruptions (p.e., Allard et al., 2001).

En plus des espèces majeures (dans l'ordre d'abondance décroissant, H₂O, CO₂, SO₂, H₂S, HCl, HF), et mineures (N₂, gaz rares ...), il est admis depuis longtemps (Zoller et al., 1974) que la plupart des éléments chimiques du tableau périodique sont présents à l'état de traces dans les émanations gazeuses. Une fois dans l'atmosphère, les constituants non-volatils à température ambiante vont immédiatement condenser sous la forme de très fines gouttelettes ou de particules solides (< 0,1 µm) – les aérosols volcaniques – qui vont rester en suspension dans l'air et s'agglutiner pour former des particules submicroniques (0,1-2 µm) (Whitby, 1978). Injectés en grandes quantités dans l'atmosphère, les gaz magmatiques contribuent donc aux cycles atmosphériques naturels de nombreux éléments volatils (Aiuppa et al., 2003). Ils représentent ainsi une source d'éléments potentiellement toxiques pour l'air et l'environnement (Nriagu, 1989; Hinkley et al., 1999). En cas d'éruptions majeures, ils peuvent également avoir un impact important sur le climat, les gaz à effets de serre et les espèces soufrées pouvant modifier la chimie de l'atmosphère et ainsi changer le bilan radiatif de la

Terre (p.e., Rampino and Self 1992; Thordarson et al., 2001). Par ailleurs, l'impact des émissions volcaniques constitue une source importante d'incertitude dans l'estimation du forçage radiatif indirect des aérosols, en particulier en ce qui concerne les émissions de dégazage passif et des explosions mineures (p.e., Schmidt et al., 2012). La quantification des flux de matières injectées dans l'atmosphère est donc primordiale pour évaluer l'impact du volcanisme sur l'atmosphère terrestre (Robock et Oppenheimer, 2003) et sur l'environnement (Delmelle, 2003). L'estimation des flux volcaniques à l'échelle planétaire est cependant une entreprise complexe, puisqu'il est impossible de mesurer les flux émis par tous les volcans actifs de la planète.

Appréhender les processus de dégazage magmatique via une approche géochimique: intérêts des éléments traces

Deux approches complémentaires existent pour appréhender la composition et l'évolution des volatils dans la phase gazeuse de son transport du magma jusqu'à l'atmosphère (1) soit par l'analyse directe de la phase gazeuse, par télédétection (COSPEC, DOAS, FTIR; p.e., Stoiber et al., 1983; Gerlach et al., 1997; Oppenheimer et al., 1998; Galle et al., 2002; Allard et al., 2005), par prélèvement direct des gaz (p.e., Giggenbach, 1975; Gemmel, 1987; Symonds et al., 1990; Toutain et al., 2003), par filtration du panache (p.e., Faivre-Perret, 1983; Kyle et al., 1990); (2) soit par l'analyse échantillons naturels non-dégazés – comme des inclusions vitreuses piégées dans des minéraux primaires (p.e., Métrich et al., 2004; Di Muro, 2006; Spilliaert et al., 2006) puisque celles-ci sont considérées comme fermées au processus de dégazage (Anderson, 1974; Lowenstern, 2003) – couplée à des expériences HP et BP à l'équilibre (e.g., Lesne et al., 2011 et références). La mesure directe des gaz volcaniques va fournir des informations sur la profondeur de séparation magma-gaz, la pression au sein du sein système ou le volume magmatique. Les analyses pétrographiques vont quant à elles permettre d'appréhender l'influence des volatils sur les processus pétrogénétiques et les propriétés rhéologiques du magma (densité, viscosité) ainsi que l'influence des variations de pression (et donc de profondeur) sur la solubilité des volatils. Le couplage de ces deux approches va permettre d'avoir une vision large des processus qui affectent la composition des volatils dans magma, dans la phase gazeuse ou à l'interface entre les deux (i.e. la bulle de gaz).

Malgré des progrès significatifs au cours de la dernière décennie, de nombreux aspects importants du dégazage magmatique sont encore mal compris, comme (1) les sources des volatils dans les magmas; (2) les mécanismes physico-chimiques qui contrôlent les dynamiques éruptives et notamment dans le cas d'éruption majeure (p.e., Mont St Hélène en 1980 ou Pinatubo en 1991), et ceux qui contrôlent le dégazage passif; (3) les échelles de temps impliquées; (4) l'influence des facteurs cinétiques (p.e., diffusion) sur les concentrations en volatils dans les magmas et dans les gaz volcaniques; ou encore (5) l'influence de l'interaction des gaz magmatiques chauds ascendants avec eau (d'origine hydrothermale, météorique, marine ...) qui va avoir un effet important sur les compositions des gaz acides. Ces lacunes viennent principalement de la difficulté à échantillonner et à surveiller les gaz volcaniques, à cause de difficultés d'accès ou du manque de techniques adaptées, et, d'autre part, parce que chaque édifice volcanique se caractérise par une activité qui lui est propre, avec des émissions gazeuses et des styles éruptifs qui peuvent varier de façon importante au cours de son existence. Les éléments volatils majeurs (C, S, Cl, F), de par leur capacité à s'exsolver, sont difficiles à étudier puisqu'ils sont perdus quand les laves se mettent en place et cristallisent, durant l'émission de pyroclastes pendant les éruptions ou par dégazage passif.

Dans cette étude, nous avons cherché à apporter des contraintes sur le comportement de certains éléments traces afin d'apporter de nouveaux outils géochimiques pour appréhender les processus de dégazage magmatique. La caractérisation des compositions en éléments traces volatils dans les émissions gazeuses peut se faire par deux approches: comme pour les espèces majeures, via l'analyse directe de la phase gazeuse (prélèvement de gaz de haute-température via des tubes en silice; Le Guern et Bernard, 1982; Toutain et al., 1985; Bernard et al., 1986) ou par filtration des panaches volcaniques dilués (Polian and Lambert, 1979; Pennisi et al., 1988; Vié le Sage, 1983; Allen et al., 2000), mais également via l'analyse de résidus de dégazage qui peuvent nous donner des informations sur la composition du magma après exsolution de la phase gazeuse: les laves. Contrairement aux espèces volatiles majeures (CO₂, H₂O, S, Cl, F), seule une petite quantité d'éléments traces est perdue par dégazage (Figure A, d'après Rubin, 1997). Ces pertes reflètent au premier ordre l'affinité de l'élément pour les constituants de la phase gazeuse (O, S, Cl, F), c'est-à-dire de sa volatilité. La volatilité d'un élément trace peut s'exprimer par le biais du coefficient d'émanation $\epsilon_x = (C_i - C_f)/C_i$; avec C_i la concentration initiale dans magma (estimée comme pour les majeurs par l'analyse d'inclusions magmatique) et C_f la concentration finale (p.e. après l'éruption, c'est-à-dire dans les

laves). Rubin (1997) a estimé les coefficients d'émanation moyens pour nombreux métaux en prenant en compte les émissions de volcans basaltiques et andésitiques. Cette compilation montre des pertes plus importantes pour des éléments chalcophiles ou le B, et à l'inverse des pertes infimes ou négligeables pour des éléments réfractaires comme les terres rares (Figure C).

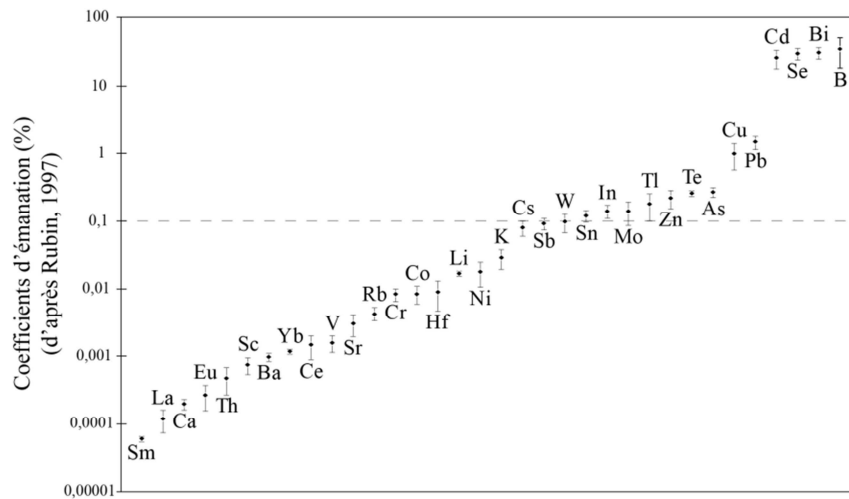


Figure C: Synthèse des coefficients d'émanation estimés par Rubin (1997).

L'enrichissement en éléments traces volatils dans les gaz va pouvoir fournir des informations sur les conditions physico-chimiques du dégazage. Le partage d'un élément trace dans la phase gazeuse va d'abord dépendre de sa capacité à diffuser dans le magma pour atteindre la bulle avant séparation du gaz, puis de son affinité pour les constituants majeurs de la phase gazeuse qui va dicter la formation de complexes (Figure D). La migration et le degré de fractionnement à l'interface magma-gaz dépendent également des conditions physiques du dégazage lui-même: en système fermé, le partage de l'élément dans le gaz s'effectue à l'équilibre et dépend donc essentiellement de son affinité pour le gaz (i.e. sa volatilité); si au contraire le dégazage opère en système ouvert, la présence de l'élément dans le gaz dépendra de la vitesse de diffusion de l'élément qui doit être suffisamment rapide pour qu'il atteigne la bulle avant séparation du gaz.

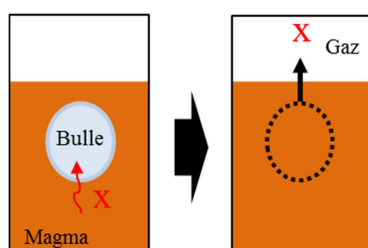


Figure D: Le partage d'un élément dans le gaz dépend (1) de sa capacité à diffuser dans le magma pour atteindre la bulle avant séparation du gaz, puis (2) de son affinité pour les constituants majeurs de la phase gazeuse.

Ces dernières années, le comportement des éléments traces légers (B et Li) lors du dégazage des magmas, par exemple, a été l'objet d'une attention croissante. Ces deux éléments montrant tous les deux une affinité très importante pour les phases aqueuses, ils représentent des traceurs potentiels des processus de dégazage superficiels. Le B serait l'un des éléments les plus volatils lors des éruptions mafiques subaériennes ($\epsilon_B = 35 \pm 17 \%$; Figure C). Selon Kuritani et al. (2006), le maximum des pertes en B surviendrait lors des processus de dégazage post-éruptifs (i.e. mise en place et refroidissement des coulées). Le Li, en comparaison, est faiblement volatil en conditions de dégazage magmatique ($\epsilon_{Li} < 0,02\%$; Figure C) mais est l'un des éléments qui diffusent le plus rapidement dans les silicates après l'eau (D_{Li} de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$; Richter et al., 2003). Il a été montré que le Li est particulièrement sensible aux transferts de vapeur à basse pression, qu'ils soient pré-éruptifs (accumulation de gaz dans le conduit magmatique avant une éruption; Berlo et al., 2004; Kent et al., 2007; Vlastélic et al., 2011) ou post-emplacement (Kuritani et al., 2006). Par ailleurs, les éléments légers B et Li possèdent chacun deux isotopes stables (^{10}B et ^{11}B , et ^6Li et ^7Li , respectivement). Du fait de la grande différence de masse relative entre leurs isotopes ($\sim 10\%$ pour le B, et $\sim 15\%$ pour le Li), d'importantes variations des rapports $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ et $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ sont prévisibles dans la nature. Pour le Li, des études récentes ont montré que lors du dégazage d'un magma, deux types de fractionnements des isotopes du Li vont pouvoir être observés (fractionnements chimique vs. cinétique) suivant que le processus se produit à l'équilibre ou en déséquilibre (Beck et al., 2004; Rowe et al., 2008; Schiavi et al., 2010; Vlastélic et al., 2011). Lors d'un processus de dégazage rapide (en déséquilibre), le ^6Li diffusant plus rapidement que le ^7Li dans les silicates (Richter et al., 2003), il est incorporé plus rapidement dans la phase gazeuse. À l'inverse, quand le processus est lent, les phénomènes d'équilibre contrôlent la distribution des isotopes entre le magma et le gaz: le ^6Li s'accommodant davantage des degrés de coordination élevés caractérisant les silicates, les vapeurs vont s'enrichir en ^7Li (p.e., Figure E). Peu de choses sont connues sur le comportement des isotopes du B au cours des processus de dégazage magmatique. Il a été démontré plusieurs évidences de fractionnements isotopiques du B pendant les processus d'ébullition/vaporisation des eaux géothermales (100-400°C) (Palmer et Sturchio, 1990; Spivack et al., 1990; Leeman et al., 1992) ou d'évaporation/condensation de l'eau de mer (Rose-Koga et al., 2006). En revanche, les fractionnements attendus lors des processus magmatiques – comme le dégazage – sont faibles (quelques ‰ entre 550 et 1000°C; Hervig et al., 2002) et toute tentative de les résoudre entravée dans le passé par des problèmes de contamination des échantillons dans la nature (p.e., Chaussidon and Jambon, 1994; Chaussidon and Marty, 1995) et par de

nombreuses difficultés analytiques (fractionnements isotopiques pendant la séparation du B ou les phases d'évaporation, problèmes inhérents à la mesure (Gregoire, 1987; Vengosch et al., 1989; Swihart, 1996).

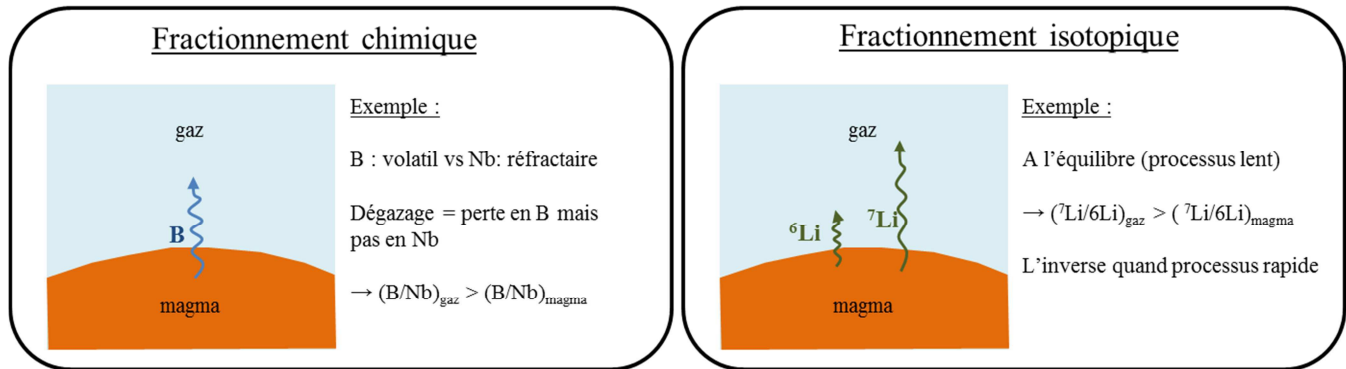


Figure E: Exemples de fractionnements chimiques et isotopiques au cours des processus de dégazage magmatiques discutés dans cette étude.

Le dégazage magmatique peut conduire à des schémas complexes de fractionnements chimiques et isotopiques (Figure E) suivant que le processus soit ouvert ou fermé aux transferts de gaz, qu'il opère à l'équilibre ou loin de l'équilibre, et également en fonction des conditions de pression (profondeur) et de température. Le suivi temporel des compositions en éléments traces et leurs isotopes peut donc hypothétiquement fournir des informations essentielles sur les conditions régnant au sein d'un édifice volcanique et ainsi permettre d'identifier des signes de changements d'activité volcanique. Cependant, contrairement aux espèces majeures, le comportement des éléments traces et de leurs isotopes lors des processus de dégazage est encore mal compris, d'une part parce qu'ils ont fait l'objet de moins d'études dans le passé, et d'autre part à cause de limites analytiques, les éléments traces étant présents en très faibles quantités dans les émanations volcaniques. Les progrès analytiques considérables dans le domaine de la spectrométrie de masse au cours de la dernière décennie – que ce soit pour les mesures chimiques ou isotopiques – permettent à présent d'acquérir, à partir de très faibles teneurs, des données de grande qualité avec une précision telle qu'elles ouvrent de nouvelles perspectives de recherches, notamment pour l'étude des processus de dégazage. Cette thèse s'inscrit dans cette approche émergente.

Objectifs de l'étude, volcans cibles et axes de réflexion

Les objectifs initiaux de ce travail de thèse étaient:

- ⇒ de caractériser le comportement des éléments traces volatils, et notamment les éléments légers Li et B et leurs isotopes, lors des processus de dégazage magmatique par une approche géochimique, c'est-à-dire basée sur l'analyse de produits volcaniques naturels;
- ⇒ d'identifier des fractionnements chimiques et isotopiques entre magma et gaz ainsi que leur variabilité et leur dépendance au contexte volcanologique: influence de la cinétique du dégazage, composition des magmas (acide vs. basique), mode de dégazage (système clos vs. ouvert) ou encore l'influence d'un système hydrothermal au sein de l'édifice volcanique sur la composition des gaz.
- ⇒ d'apporter de nouveaux outils géochimiques capables de tracer des changements de l'activité volcanique et donc prévoir les éruptions.

Pour avoir une image la plus complète possible du dégazage des éléments traces volatils, cette étude s'est intéressée à deux volcans aux activités de dégazage très contrastées: (1) le Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion) en contexte de point chaud, qui est un volcan basaltique caractérisé par un dégazage diffus des flancs du volcan, et (2) le Lascar (Chili) en contexte de zone de subduction, qui à l'inverse est un volcan explosif animé d'une activité de dégazage persistante et passive. Ces deux volcans constituent des cibles idéales pour notre étude.

Le Piton de la Fournaise est l'un d'un volcan les plus actifs au monde et également l'un des plus surveillés. Le dernier cycle d'activité du Piton de la Fournaise (1998-2010) a été exceptionnel en termes de volumes des laves émis et de taux d'émission. En avril 2007, le volcan a connu l'éruption la plus intense depuis au moins un siècle. Peu de temps après le début de l'éruption, la colonne de roche sous le cratère du Dolomieu s'est effondrée en moins de 24h. Cet effondrement a été attribué à une dépressurisation du système à faible profondeur, causée par le retrait latéral rapide du magma stocké dans la chambre magmatique superficielle en début d'éruption (Staudacher et al, 2009). Grâce au réseau de surveillance installé au sommet du volcan, la chronologie des événements qui ont conduit à l'effondrement du cratère sont connus en détail (Michon et al, 2007; Staudacher et al, 2009). Par ailleurs, les laves

émises au cours chaque évènement éruptif sont échantillonnées régulièrement depuis 1977. Cette éruption offre par conséquent une excellente occasion de suivre des changements de composition liés aux processus de formation de caldeira. Dans cette étude, nous avons utilisé les concentrations en certains éléments traces volatils dans les laves (Li, B, As, Cu, Sn, Sb, In, Cd, W, Re, Pb, Bi, Tl) couplées aux observations de terrain et de télédétection pour reconstruire l'histoire du dégazage en début d'éruption. Les teneurs en B ont été déterminées selon une méthode de dosage par dilution isotopique très précise mise au point au cours de cette thèse. Appliquée aux laves de différentes éruptions récentes, dont les premières laves émises en Avril 2007, ainsi qu'à des échantillons supposés moins dégazés que les coulées (scories, cheveux de Pélé), cette technique nous a permis d'étudier la volatilité du B lors des éruptions du Piton de la Fournaise, et notamment sa dépendance aux conditions de dégazage: dégazage continu en système ouvert, accumulation et transfert de gaz pré-éruptifs, processus post-éruptifs liés à la mise en place et au refroidissement des coulées.

Le Lascar est un volcan composite très actif du nord du Chili. Il est caractérisé par une activité fumerollienne soutenue au fond du cratère actif, qui génère la présence permanente d'un panache de vapeur au-dessus du cratère actif, et une trentaine d'éruptions vulcaniennes à pliniennes ont été enregistrées. Du fait de sa situation reculée (désert d'Atacama), son activité régulière et la présence permanente d'un panache volcanique, le Lascar constitue un volcan idéal pour étudier les processus magmatiques superficiels des volcans d'arc, et notamment l'influence d'un système hydrothermal sur l'activité de dégazage observée en surface. Des conditions météorologiques optimales et un accès relativement facile au sommet du volcan permettent l'utilisation simultanée de plusieurs techniques d'analyse des gaz (filtration du panache volcanique à distance et télédétection). Par ailleurs, les faibles précipitations et sa situation éloignée de la mer limitent les recharges possibles du système hydrothermal par des sources extérieures. Les gaz et aérosols volcaniques du panache dilué ont été échantillonnés à trois reprises entre 2009 et 2012, par filtration à distance, et des mesures des flux de SO₂ ont été réalisées par spectrométrie UV (DOAS). Les analyses des gaz acides (SO₂, HCl et HF) et éléments traces ont été utilisés dans cette étude pour (1) discuter la signature du panache du Lascar dans un contexte global, à savoir la volatilité relative des éléments, les flux ainsi que l'impact du dégazage passif de ce volcan sur son environnement; (2) apporter des informations sur les origines des gaz en identifiant des signatures en majeurs et éléments traces des composants magmatiques et hydrothermaux; et (3) identifier des changements de compositions du panache en lien avec l'activité éruptive récente et ainsi apporter des outils

géochimiques pour la surveillance du volcan. Les teneurs en B dans les aérosols volcaniques ont été mesurées très précisément en utilisant la technique développée au cours de cette thèse. Les données ont été utilisées pour mieux discuter la mobilité et la volatilité du B dans un système magmatique-hydrothermal.

En ce qui concerne l'aspect des fractionnements isotopiques au cours des processus de dégazage, des mesures isotopiques de Li et de Pb ont été également réalisées sur les échantillons des deux volcans analysés dans cette étude. Les dernières données ayant été acquises peu de temps avant la fin de sa thèse, les résultats n'ont pas pu faire l'objet d'une étude approfondie et beaucoup d'axes de réflexion restent encore à explorer. Bien que préliminaires, leurs interprétations viennent compléter les données géochimiques de cette étude et apportent des arguments supplémentaires aux différentes conclusions établies via le biais des éléments traces. Au cours de ces trois années, un effort analytique important a également été fourni pour mettre au point une méthode pour déterminer la composition isotopique du B de nos échantillons par MC-ICP-MS. Cette partie n'en est encore qu'au stade de développement, en raison de problèmes inhérents à la mesure du B par spectrométrie de masse.

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit de thèse se compose de six chapitres.

Le chapitre I est consacré à la présentation des deux volcans ciblés dans cette étude. Nous résumons brièvement les contextes géodynamiques et géologiques dans lesquels se sont édifiés le Piton de la Fournaise et le Lascar, ainsi que leurs activités récentes puis décrivons les caractéristiques géochimiques de leurs produits éruptifs.

Les différentes méthodes analytiques utilisées dans cette thèse (spectrométrie de masse quadripolaire à source plasma, spectrométrie de masse à multi-collection et source à plasma induit, chromatographie ionique, microscopie électronique à balayage) sont présentées dans le chapitre II. Nous abordons les principes des différentes techniques, les méthodes d'acquisition ainsi que la validité des données de cette étude. Sont également décrites dans ce chapitre les étapes qui nous ont permis de mettre au point la méthode de dosage du B par dilution

isotopique, la technique et ses applications étant présentées en détails dans l'article¹ publié dans *Chemical Geology* (Menard et al., 2013) qui est inséré dans le chapitre V de ce manuscrit.

Les chapitres suivants sont consacrés aux résultats majeurs de cette thèse. Les chapitres III et IV concernent les études menées sur les laves du Piton de la Fournaise et les émissions gazeuses du volcan Lascar. Ces travaux ont fait l'objet de deux articles scientifiques publiés dans *Journal of Volcanology and Geothermal Research* (Vlastélic et al., 2013b and Menard et al., 2014). Le chapitre V porte sur le comportement du B lors des processus magmatiques superficiels qui a fait l'objet d'une attention particulière au cours de ces trois années. Ce chapitre est constitué de deux parties: l'article présenté dans la première partie (Menard et al., 2013) décrit la méthode analytique développée pour le dosage des concentrations et discute notamment de la volatilité du B lors des éruptions du Piton de la Fournaise; la seconde partie est consacrée à la mobilité et la volatilité du B dans le système magmatique-hydrothermal du Lascar. Le chapitre VI présente les résultats préliminaires mais prometteurs des analyses isotopiques du Li et du Pb menées sur les échantillons de cette étude.

A la fin de manuscrit, nous présentons une synthèse générale des principaux résultats et apports de ce travail de thèse, ainsi que quelques perspectives de recherches. La méthode pour la détermination des compositions isotopiques du B étant toujours au stade de développement, cette partie de la thèse est présentée en annexe I du présent document. En annexe II, sont reportés les grands tableaux de données.

¹ Les articles scientifiques présentés dans ce manuscrit de thèse sont en anglais.

***Chapitre I : Les volcans cibles –
contexte, évolution et géochimie des
produits éruptifs***

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à deux volcans très actifs aux styles éruptifs très contrastés, le Piton de la Fournaise (Réunion), qui est un volcan de point-chaud, et le Lascar (Chili), qui appartient à l'arc des Andes. De cette façon, nous avons une vision la plus large possible des facteurs qui contrôlent les processus de dégazage magmatique superficiels et notamment l'influence de la composition des magmas (acide versus basique), du mode de dégazage (clos versus ouvert) ou encore de la présence d'un système hydrothermal sur l'activité éruptive en surface.

Ce premier chapitre est consacré à la présentation des deux édifices volcaniques. Après un bref aperçu des contextes géologiques et géodynamiques dans lesquels ils se sont édifiés ainsi que leur évolution depuis leur naissance, nous présentons une synthèse des données publiées sur l'activité récente ainsi que sur les différents produits éruptifs sur lesquels ont portés les différentes études présentées dans ce manuscrit, à savoir les laves pour le Piton de la Fournaise, et les émissions gazeuses pour le Lascar.

I.1. Le Piton de la Fournaise (21°10'S, 55°30'E, 2631 m a.s.l.)

Le Piton de la Fournaise est un volcan bouclier intraplaque situé sur l'île de la Réunion (océan indien), à environ 800 km à l'est de Madagascar (Figures I.1 et III.1). C'est probablement l'un des volcans les plus actifs au monde avec environ une éruption tous les 7-9 mois et par conséquent l'un des plus surveillés et étudiés, la présence sur l'île de l'Observatoire Volcanique du Piton de la Fournaise (OVPF) depuis 1980, permettant un suivi spatio-temporel très précis de chaque épisode éruptif ainsi qu'un échantillonnage dense et régulier des laves.

Le dernier cycle d'activité du Piton de la Fournaise (1998-2010) a été particulièrement intense en termes de volumes de lave émis ($> 3 \times 10^6 \text{ m}^3$) et de taux d'émission magmatique ($> 0,6 \text{ m}^3/\text{s}$) (Staudacher et al., 2009). Grâce au réseau de surveillance installé au sommet du volcan et l'échantillonnage régulier des laves, beaucoup d'études géophysiques et géochimiques se sont intéressées à l'activité récente du Piton de la Fournaise. Cette importante base de données constitue un atout pour suivre des changements de compositions des laves en lien avec l'activité éruptive en surface et ainsi (1) mieux comprendre la dynamique des dégazages magmatiques en relation avec les styles éruptifs (chapitre III), et (2) apporter des contraintes sur la volatilité des éléments traces volatils (chapitre IV).

I.1.1. Contexte géodynamique et géologique

Le volcanisme de l'île de la Réunion, initié il y a environ 5 Ma, est associé au fonctionnement du point chaud asthénosphérique responsable de la mise en place du vaste plateau basaltique des Trapps du Deccan, il y a environ 65 Ma (Figure I.2; Courtillot et al., 1986). L'alignement et la continuité de structures volcaniques dans l'océan indien permet de suivre la trace en surface de ce panache mantellique depuis le début de son activité. Plusieurs études s'accordent en effet pour dire que le point chaud de la Réunion est également à l'origine de la ride des Chagos – Maldives – Laccadive (60-48 Ma), du plateau de Mascareignes (35 Ma) et de l'île Maurice (7-1 Ma) (Morgan, 1981; Duncan et al., 1989; Duncan, 1990; White et al., 1990; Mahoney et al., 2002). Selon les estimations de Bonneville (1990), le panache mantellique se situerait actuellement à plus de 300 km au sud-ouest de la Réunion.

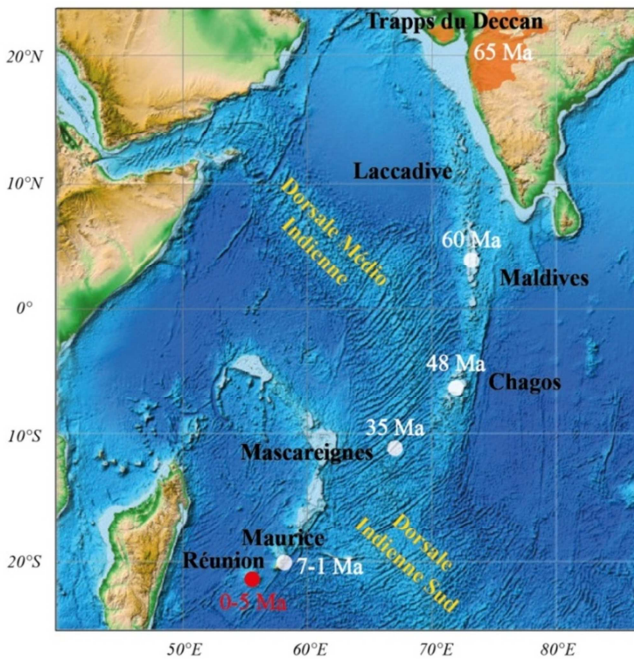


Figure 1.1: Carte de localisation de l'île de la Réunion dans l'Océan Indien (données NOAA) et trace du point chaud de la Réunion depuis les trapps du Deccan (zone orange) à l'emplacement actuel de l'île. Les âges sont indiqués en million d'années.

L'édifice volcanique Réunionnais est un cône aplati de 7 km de haut (Labazuy and Lénat, 1990) et de 220 km de diamètre moyen à la base (Saint-Ange, 2009), dont seulement 4,2% du volume total est émergé (Catry, 2011). Il repose à 4000 m de fond sur une croûte océanique de 67,7 Ma, accrétée par la dorsale du bassin des Mascareignes (Bernard and Munsch, 2000). L'île est composée de deux volcans boucliers juxtaposés (Figure I.2), le Piton des Neiges au nord-ouest, actif entre 5 Ma (Bachelery, 1999) et 12 ka (Deniel et al., 1992), et le Piton de la Fournaise au sud-est qui est régulièrement actif depuis environ 530 ka (Gillot and Nativel, 1989). Les reliques d'un troisième volcan formé il y a plus de 70 ka, les Alizés, subsistent également à l'Est du Piton de la Fournaise (Malengreau et al., 1999; Gailler et al., 2009; Smietana, 2011; Lénat et al., 2012).



Figure 1.2: Carte simplifiée de l'île de la Réunion montrant la localisation des trois volcans (les centres éruptifs sont marqués par des étoiles) ainsi que des trois grandes caldeiras du Piton de la Fournaise (1: caldeira de la Rivière des Remparts, 2: caldeira de la Plaine des Sables et 3: caldeira de l'Enclos Fouqué).

I.1.2. Edification et activité du Piton de la Fournaise

Le Piton de la Fournaise est un volcan basaltique de type hawaïen (Bachèlery and Mairine, 1990), actif régulièrement depuis sa "naissance" il y a 527 ka (Gillot et al., 1994). Sa morphologie actuelle témoigne d'une évolution volcano-tectonique complexe caractérisée par la construction et l'effondrement de plusieurs volcans boucliers décentrés les uns par rapport aux autres (Bachèlery and Mairine, 1990; Mairine and Bachèlery, 1997), en réponse à une migration progressive de l'activité volcanique vers l'Est de l'île. Ces effondrements sont responsables de la formation de trois grandes caldeiras emboîtées à l'aplomb du volcan (Figure I.3; Duffield et al., 1982; Gillot et al., 1994; Oehler et al., 2004, 2008): la caldeira de la Rivière des Remparts (~250 ka), la caldeira de la Plaine des Sables (~35 ka) et la caldeira de l'Enclos Fouqué (4,7 ka). Plusieurs études (p.e., Bachèlery, 1990, ou plus récemment Merle et al., 2010) mentionnent les vestiges d'une 4^{ème} caldeira, la caldeira du Morne Langevin, entre la Rivière des Remparts et la Plaine des sables. Elle se serait formée il y a environ 150 ka à la suite d'un glissement de flanc majeur.

Le cône central actuel se situe à l'intérieur de l'Enclos-Fouqué. Il a une hauteur de 400 m, un diamètre de 3 km et est constitué de deux cratères sommitaux, le Bory (350×200 m) à l'Ouest et le Dolomieu (1000 × 700 m) à l'Est. Le Dolomieu subit régulièrement des effondrements. Le plus important depuis 1931 s'est produit lors de la phase paroxysmale de l'éruption d'Avril 2007 (cf. chapitre III). A la suite d'une vidange latérale rapide des magmas en début d'éruption, une caldeira sommitale d'environ 340 m de profondeur s'est formée dans le cratère du Dolomieu en moins de 24h (Staudacher et al., 2009). Grâce au large dispositif de surveillance déployé par l'OVPF (i.e. sismomètres, capteurs de déformation, magnétomètres sondes radon et caméras de surveillance), cet effondrement de cratère est l'un des mieux documenté au monde.

Les éruptions du Piton de la Fournaise sont bien documentées depuis 1920 (Bachèlery, 1999), et plus particulièrement depuis l'installation de l'OVPF en 1979, suite à l'éruption d'Avril 1977. Quelques données seulement sont disponibles sur l'activité éruptive avant cette période (Stieltjes and Moutou, 1989). A part quelques évènements observés en dehors de l'Enclos (p.e., 1977, 1986 et 1998), la majorité des éruptions référencées se concentre à l'intérieur de l'Enclos Fouqué, au niveau des deux cratères sommitaux ou au niveau de zones de fractures (Villeneuve and Bachèlery, 2006).

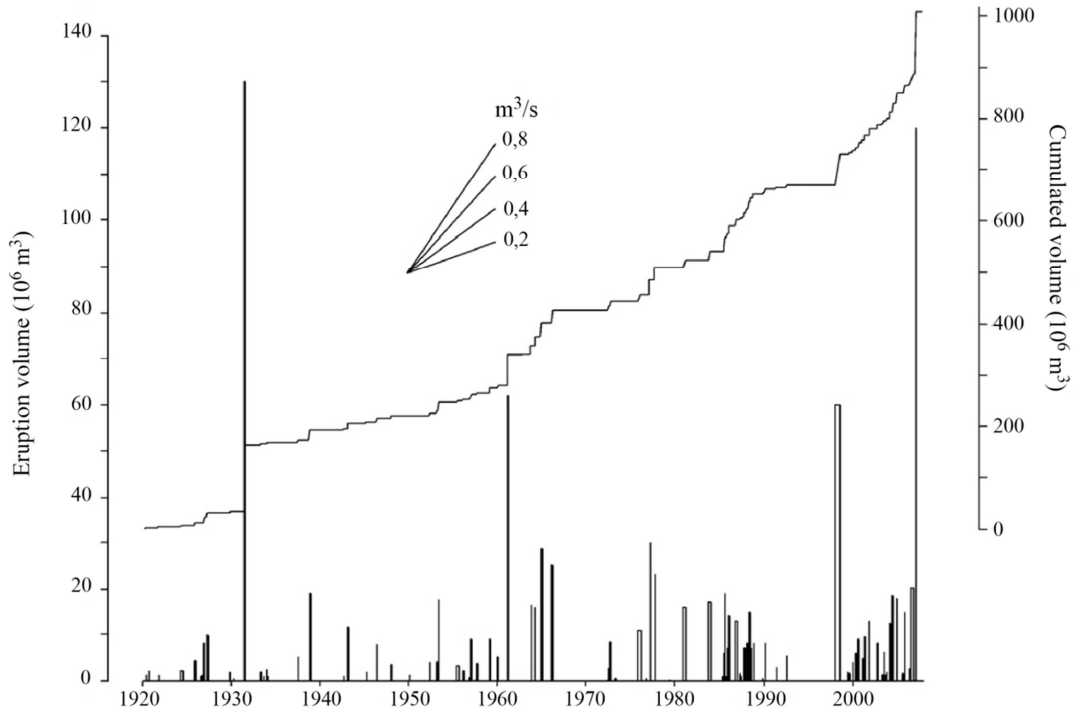


Figure I.3: Volumes de lave produits par éruption et volumes cumulés pour la période 1920 et 2008 (figure extraite de Vlastélic et al., 2009a). Le Piton de la Fournaise est l'un des volcans les plus actifs au monde avec environ une éruption tous les 7-9 mois.

En termes de fréquence éruptive, le Piton de la Fournaise est l'un des volcans les plus actifs au monde avec environ une éruption tous les 7-9 mois (Figure I.3). A l'exception de quelques événements majeurs (1931, 1961, 1998 et 2007), les volumes de laves produits par éruption n'excèdent pas $30 \times 10^6 \text{ m}^3$ et les taux d'émission ($0,32 \text{ m}^3/\text{s}$; Villeneuve and Bachèlery, 2006) et les volumes de lave cumulés ($\sim 1 \text{ km}^3$ depuis 1920; Vlastélic et al., 2009a) estimés sur un siècle sont faibles par rapport au Kilauea (p.e., Dzurisin et al., 1984). Enfin, le volcan peut cesser de fonctionner pendant plusieurs années et plusieurs périodes d'inactivité ont été observées depuis les années 20 (1934-1937, 1939-1942, 1967-1972, 1987-1982, 1992-1998 et depuis 2010).

I.1.3. Le dernier cycle d'activité (1998-2010)

Le dernier cycle d'activité (1998-2010) du Piton de la Fournaise a été particulièrement intense, avec les taux d'émissions les plus importants ($> 0,6 \text{ m}^3/\text{s}$) depuis au moins un siècle (Figure I.3). Il a débuté en Mars 1998 par une éruption anormalement longue (Mars-Septembre 1998, 196 jours) après 5 ans d'inactivité et s'est terminé début 2010. Au cours de

ce cycle, trente-deux éruptions ont été reportées soit une moyenne d'une phase éruptive tous les 4 mois. L'éruption de Mars-Septembre 1998 (Vlastélic et al., 2005, 2007; Peltier et al., 2008, 2009a; Salaün et al., 2010), a été interprétée comme un épisode de réalimentation des niveaux les plus superficiels de l'édifice (Battaglia et al., 2005). Sur la base des données géochimiques, les éruptions qui ont suivies, entre 2000 et 2007, ont été divisées en cinq cycles éruptifs (Peltier et al., 2007, 2009a; Vlastélic et al., 2007). Chacun de ces cycles commence par une éruption sommitale ou proximale, qui produit des laves aphyriques, et se termine par une éruption distale caractérisée par des laves picritiques (riches en phénocristaux d'olivine) (cf. §I.2.1.5.2). L'éruption d'Avril 2007 marque la fin du dernier cycle éruptif. C'est la plus intense jamais observée avec plus de $240 \times 10^6 \text{ m}^3$ de magmas produits à un taux moyen record de $52 \text{ m}^3/\text{s}$ (Figure I.3) (Staudacher et al., 2009). La séquence des évènements qui se sont produits avant et pendant cette éruption est décrite dans le chapitre III. Après cet évènement majeur, l'activité a progressivement baissé avec seulement quelques petites éruptions sommitales observées en 2008 et 2010 (Peltier et al., 2010) et plus aucune depuis février 2010.

I.1.4. Structure profonde et stockage des magmas

Les études géophysiques et géochimiques (p.e., Albarède et al., 1997; Bureau et al., 1998; Battaglia et al. 2005; Sigmarsson et al., 2005; Vlastélic et al., 2005; Famin et al., 2006, 2009; Peltier et al., 2007, 2008, 2009a; Lénat et al., 2012) s'accordent sur l'existence d'au moins deux chambres magmatiques principales en profondeur, un premier réservoir situé au niveau de la partie supérieure de la croûte océanique (à environ 7,5 km du sommet) et le second à peu près au niveau de la mer (2,5 km du sommet), alors que la partie la plus superficielle de l'édifice (entre 0,5 et 1 km sous la surface) est interprétée comme un large réseau de sills et de dykes (Figure I.4).

La présence d'un système hydrothermal actif dans la zone sommitale du Piton de la Fournaise est bien documentée (Malengreau et al., 1994 ; Michel and Zlotnicki, 1998). Les profils géoélectriques montrent que l'activité hydrothermale est peu importante et confinée sous le sommet entre 1 et 2 km d'altitude (Join et al., 2005; Lénat et al., 2000, 2012). Selon Violette et al. (1997), le système est isolé par des dykes et des niveaux imperméables.

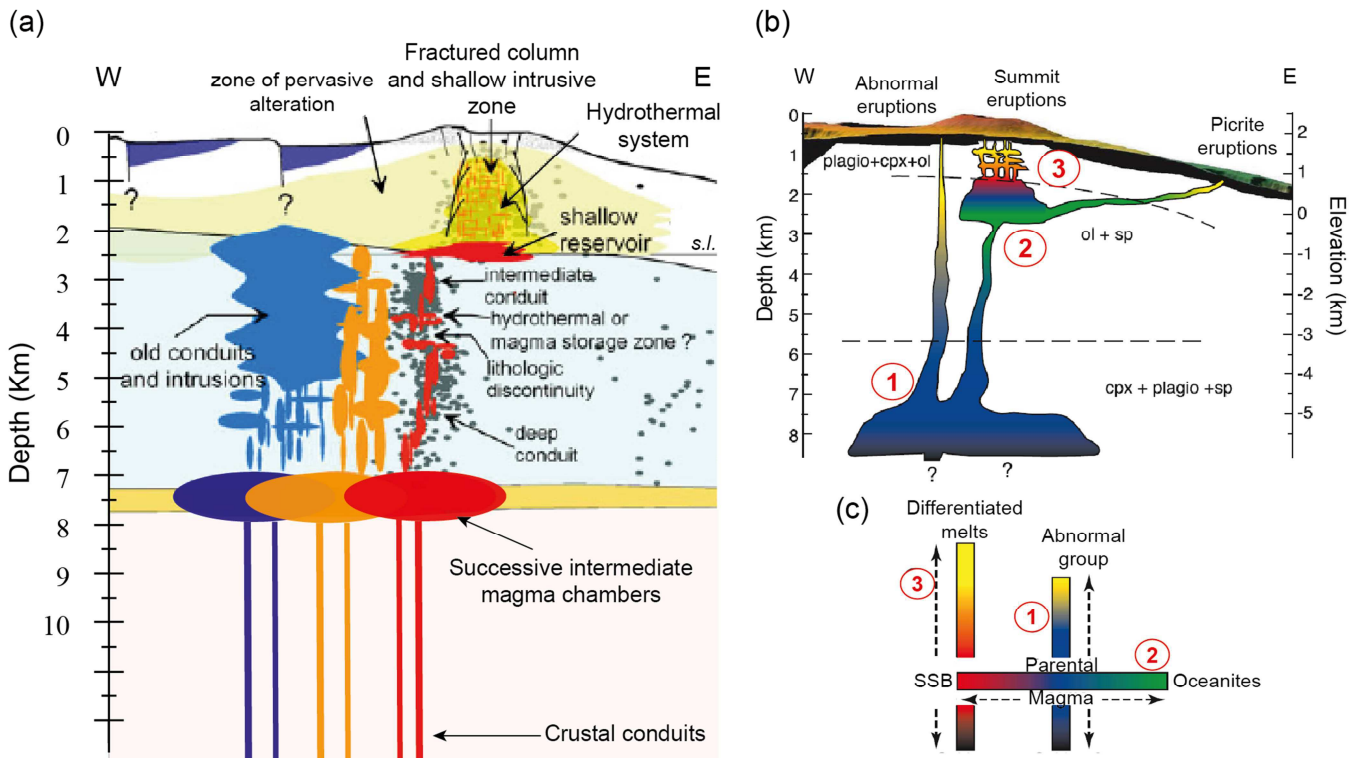


Figure I.4: (a) Coupe géologique W-E du Piton de la Fournaise (modifiée d'après Lénat et al., 2012); (b) modèle géochimique de stockage et de transport des magmas et (c) schéma interprétatif de la séquence de différenciation des laves du Piton de la Fournaise (d'après Famin et al., 2009).

I.1.5. Géochimie des laves

I.1.5.1. Homogénéité chimique et isotopique de la source du point chaud de la

Réunion

Le Piton de la Fournaise a fait l'objet de beaucoup d'études pétrologiques et géochimiques dans le passé, l'homogénéité chimique (p.e., Oversby, 1972; Albarède and Tamagnan, 1988; Albarède et al., 1997; Sigmarsson et al. 2005; Vlastélic et al., 2006; Villemant et al., 2009) et isotopique (p.e., Fisk et al., 1988; Graham et al., 1990; Staudacher et al., 1990; Norman and Garcia, 1999; Fretzdorff and Haase, 2002; Luais, 2004; Bosch et al., 2008; Vlastélic et al., 2009a) de ses laves en comparaison à celles des autres point-chauds (figure I.6; Courtillet et al., 2003) faisant de ce volcan la cible idéale pour mieux comprendre la dynamique des processus pétrogénétiques au sein d'un système magmatique intraplaque. Contrairement à celles des autres îles océaniques, la source profonde à l'origine du volcanisme du Piton de la Fournaise est probablement très homogène: les variations des isotopes du Sr,

Nd et Pb observées à l'échelle de l'histoire du point chaud (65 Ma) ont été attribuées à un mélange entre le matériel du panache et le matériel asthénosphérique source des basaltes médio-océaniques (Peng et Mahoney, 1995). La signature géochimique de la Réunion dans son ensemble suggère que le point chaud échantillonne une région du manteau relativement peu affectée par les processus de recyclage liés aux zones de subduction (Vlastélic et al. 2006).

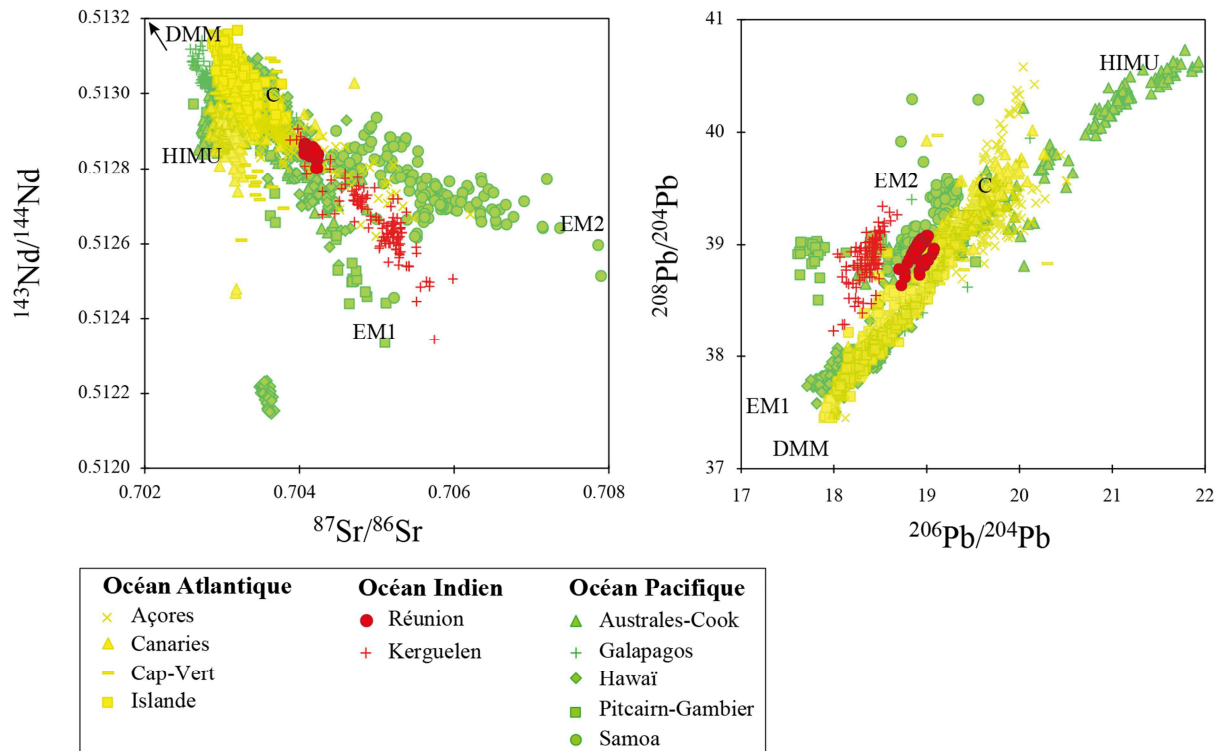


Figure 1.5: Représentation des laves d'îles océaniques dans les espaces isotopiques Sr-Nd et Pb (données compilées à partir de PetDB et Georoc). Les laves de la Réunion (cercles rouges) sont comparées à celles émises par d'autres points chauds de l'Océan Atlantique (symboles jaunes) et de l'Océan Pacifique (symboles verts). Les compositions isotopiques des différents réservoirs mantelliques sont de (Hart, 1984; White, 1985; Zindler and Hart, 1986; Hart et al., 1992; Hanan and Graham, 1996): C (Common component) correspond à une source commune à tous les OIB, DMM (Depleted MORB Mantle) au manteau supérieur appauvri, et HIMU (high "μ", c'est-à-dire un fort rapport $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) et EM (Enriched Mantle) 1 et 2 à des réservoirs mantelliques enrichis par le recyclage de matériels enfouis par subduction.

I.1.5.2. Compositions en éléments majeurs et traces

Les travaux d'Albarède et al. (1997) ont montré que, depuis la formation de l'île (0,5 Ma), les compositions des laves ont progressivement évolué d'un pôle relativement alcalin à un pôle tholéïtique. A l'exception de quelques laves alcalines différenciées trouvées dans les

premières séries des deux volcans (e.g., Série des Remparts), la majorité des laves produites à la Réunion, que ce soit par le Piton des Neiges ou le Piton de la Fournaise, sont des basaltes faiblement alcalins à tholéïtiques (Figure I.6) – aussi appelés basaltes transitionnels – avec des teneurs en silicium et en alcalins ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) généralement comprises entre 47% et 50% et entre 3% et 4%, respectivement.

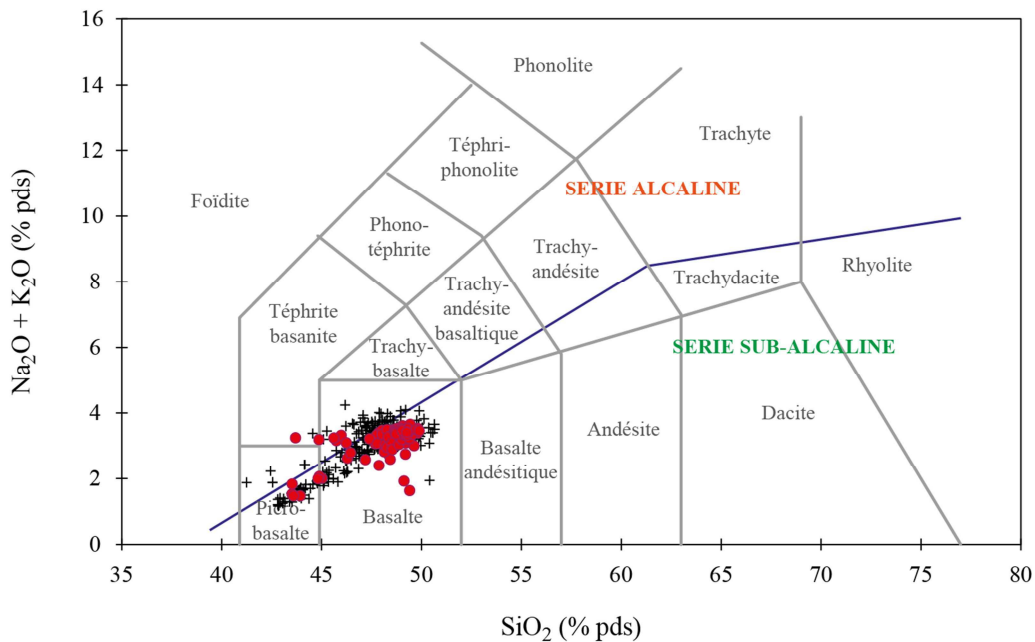


Figure I.6: Diagramme TAS (d'après Le Bas et al., 1986 et Irvine and Baragar, 1971) montrant les variations de la somme des alcalins en fonction de la silice dans les laves produites par le Piton de la Fournaise depuis 0,5 Ma (croix noires; données compilées à partir des bases de données Georoc et PetDb) et dans les laves émises entre 1998 et 2008 (cercles rouges).

Les basaltes Réunionnais ont pour la plupart des compositions à hypersthène normatif et contiennent de l'olivine, du clinopyroxène et du plagioclase. Sur la base de leurs caractéristiques pétrographiques et leurs variations chimiques en éléments majeurs (Figure I.7), ils ont été classés en quatre groupes distincts (Upton and Wadsworth, 1965; Upton and Wadsworth, 1972; Ludden, 1978; Albarède and Tamagnan, 1988; Albarède et al., 1997).

(1) Le premier groupe, et le plus largement représenté depuis 1998, sont des basaltes transitionnels – aussi appelés "Steady-State Basalts" (SSB; Albarède et al., 1997) – montrant de légères variations en éléments majeurs (5-9% pds MgO, 0,5-1% pds K_2O et 10-12% pds CaO). Ces laves sont aphyriques (moins de 5% de phénocristaux), et sont constituées principalement d'olivine, de clinopyroxène et de plagioclase. Selon Albarède et al. (1997), les SSB sont produits de façon continue et subissent une homogénéisation

chimique en éléments majeurs et en éléments traces lors de leur transport vers la surface par percolation de cumulats à olivine et clinopyroxène.

- (2) Le deuxième groupe est constitué de basaltes riches en phénocristaux d'olivines (basaltes picritiques ou basaltes à olivine), dont les plus magnésiens sont appelés océanites (Lacroix, 1936). Les teneurs en MgO, K₂O et CaO dans ces laves varient de 9 à 28% pds, 0,4 à 0,7 % pds et 5 à 11% pds, respectivement. Les travaux de Welsch et al. (2009) et Welsch (2010) ont permis de montrer que ces phénocristaux n'étaient pas des résidus de cristallisation, sédimentés à la base des réservoirs magmatiques, mais des cristaux formés sur les parois des chambres. Lors d'une remontée rapide des magmas (Kornprobst et al., 1984; Vlastélic et al., 2005) ou lors d'éruptions distales (Figure I.4b; Peltier et al., 2009a; Famin et al., 2009), ils sont remobilisés par les liquides basaltiques sous l'effet d'un gradient thermique. Depuis le début du dernier cycle d'activité, on reporte plusieurs occurrences de basaltes enrichis en phénocristaux d'olivines.
- (3) Occasionnellement, des laves basaltiques moins différenciées (7,5-10% pds MgO, 0,9-1,2% pds K₂O et 8,5-10% pds CaO) sont également produites, comme celle émises en Mars 1998 par l'événement Hudson. Elles forment le groupe "Anormal" et correspondent à des éruptions "hors-Enclos". S'il est maintenant admis que l'origine de ces laves est plus profonde que les SSB ($\geq 7,5$ km) (p.e., Kornprobst et al., 1984; Bureau et al., 1998; Vlastélic et al., 2005, 2006; Famin et al., 2009), les processus à l'origine des variations chimiques dans ce groupe restent sujet à controverse (p.e., Pietruszka et al., 2009; Salaün et al., 2010).
- (4) Enfin, l'analyse des laves anciennes a permis de définir un quatrième groupe composé de laves alcalines différenciées (1-5% pds MgO, 1,8-10% pds K₂O, 8,5-10% pds CaO), produites seulement dans les premiers stades d'édification de l'île (> 450 ka). Ces laves sont issues d'un liquide parental de même composition que celui à l'origine des SSB (Famin et al., 2009) et correspondrait à une activité magmatique très superficielle (Albarède et al., 1997) (Figures I.4b, c).

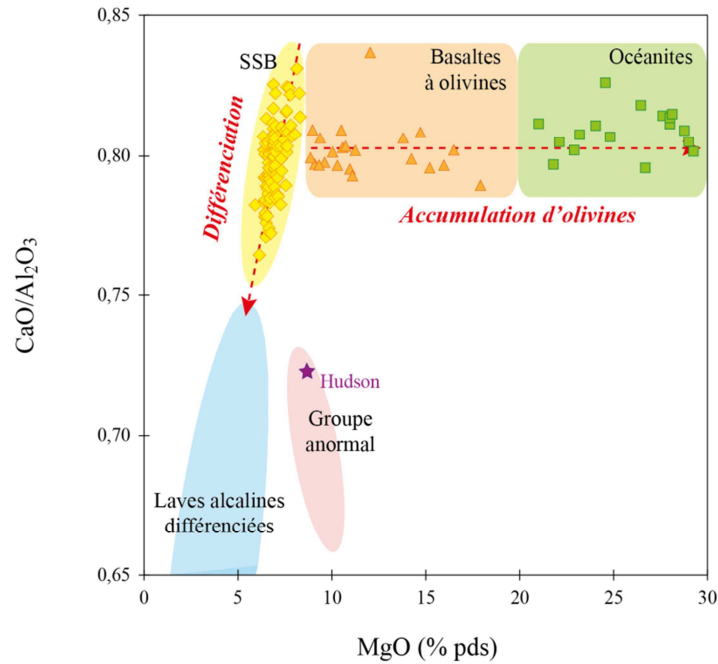


Figure I.7: Diagramme de variations des rapports $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction des teneurs en MgO (% pds) dans les laves récentes (1998-2008) du Piton de la Fournaise. Les gammes de variations observées dans les laves depuis 0,5 Ma sont aussi reportées. Dans ce diagramme, les SSB, les basaltes à olivines et les océanites peuvent être discriminés en fonction des compositions en MgO . Les laves du groupe anormal (p.e., Hudson) sont caractérisées par des teneurs en MgO plus primitives que les basaltes transitionnels et des rapports $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus faibles.

I.1.5.3. Compositions en éléments traces

Les compositions en éléments traces varient également peu dans les laves du Piton de la Fournaise, et comme pour les éléments majeurs, les variations sont essentiellement contrôlées par l'accumulation de phénocristaux d'olivines dans le magma (Figure I.8). Cet effet de dilution par l'olivine va se traduire par des corrélations positives entre les éléments traces compatibles dans l'olivine (p.e., Ni) et le MgO , et à l'inverse par des corrélations négatives entre les éléments incompatibles (p.e., Nb) et le MgO . Les légères variations observées dans le groupe des SSB s'expliquent par de faibles degrés de différenciation magmatique (Villemant, 2009), possiblement couplés à des effets de fusion (Albarède et al., 1997).

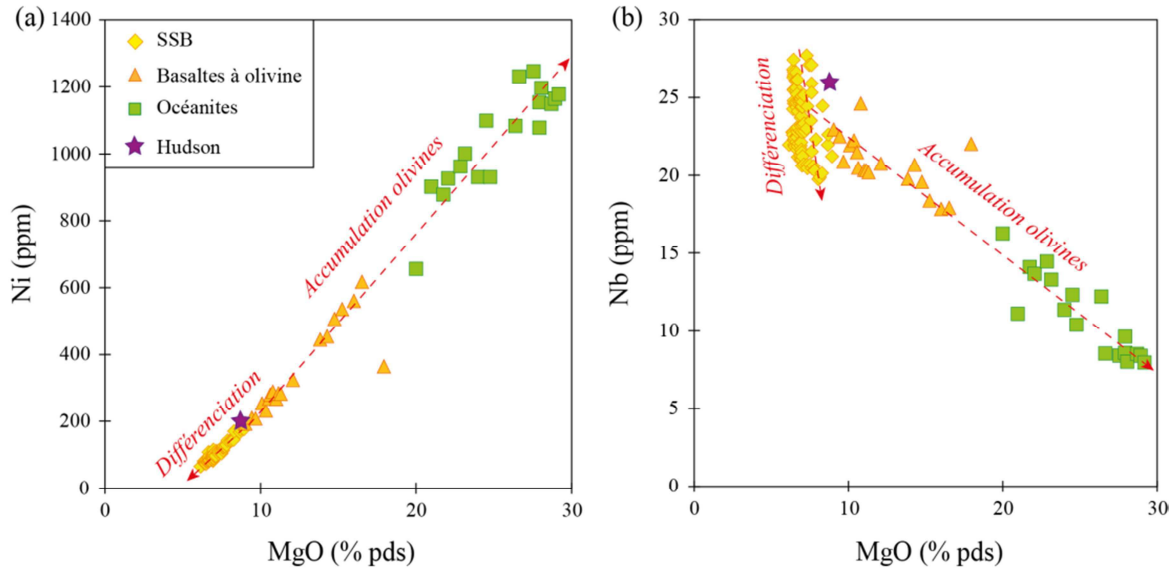


Figure I.8: Evolution des concentrations du Ni (a) et du Nb (b) en fonction des teneurs en MgO dans les laves. Les variations des teneurs en éléments traces dans les laves du Piton de la Fournaise sont contrôlées par les processus de différenciation et l'accumulation de phénocristaux d'olivine au magma.

Les spectres de concentrations en éléments incompatibles normalisés au manteau primitif de McDonough and Sun (1995) sont typiques des basaltes d'îles océanique (Figure I.9), avec des enrichissements dans les laves augmentant avec le caractère incompatible des éléments et un fort appauvrissement en plomb.

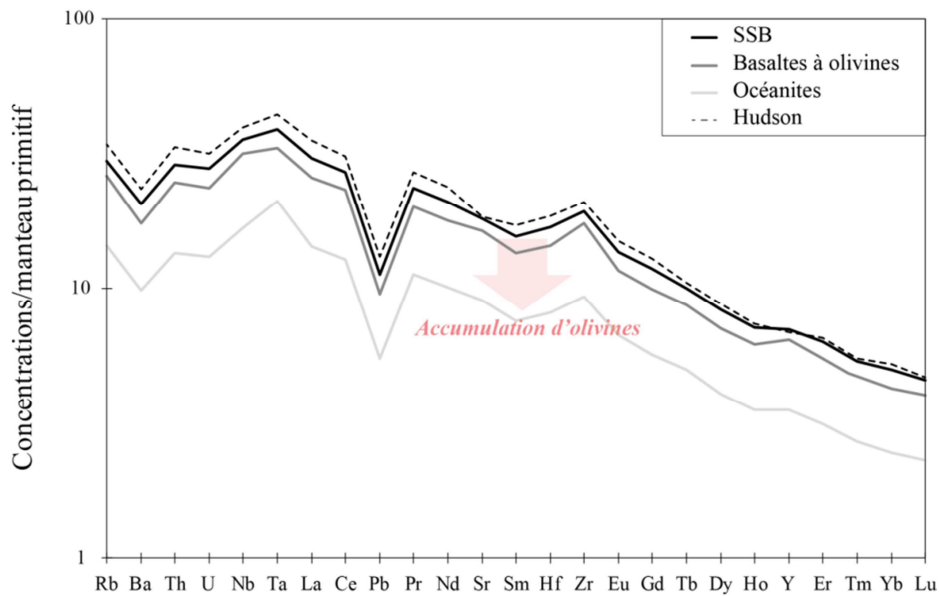


Figure I.9: Concentrations en éléments incompatibles normalisées au manteau primitif (McDonough and Sun, 1995). Les éléments sont rangés du plus incompatible (à gauche) au moins incompatible (à droite). L'ordre d'incompatibilité est de Sun and McDonough (1989).

Ces spectres sont subparallèles, ce qui est en accord avec une source magmatique homogène et des phénomènes de fusion et/ou cristallisation peu variables. Les éléments traces incompatibles, qui sont par nature très sensibles aux processus de différenciation magmatique, n'intègrent pas le réseau cristallin de l'olivine. L'apport en phénocristaux va donc avoir un effet de dilution sur leurs teneurs dans les échantillons picritiques. A l'inverse, les laves moins différenciées du groupe anormal (Hudson) montrent des teneurs plus importantes en éléments incompatibles que les basaltes transitionnels, le fractionnement wehrlitique en profondeur produisant un enrichissement précoce en ces éléments (Kornprobst et al., 1984).

Un moyen de s'affranchir de l'effet de dilution par l'olivine – pour suivre les variations temporelles dans les laves par exemple (cf. chapitre III) – est de normaliser les teneurs en éléments traces mesurées à la concentration moyenne en Ni des SSB (~100 ppm), comme illustré sur la Figure I.10 avec le Nb.

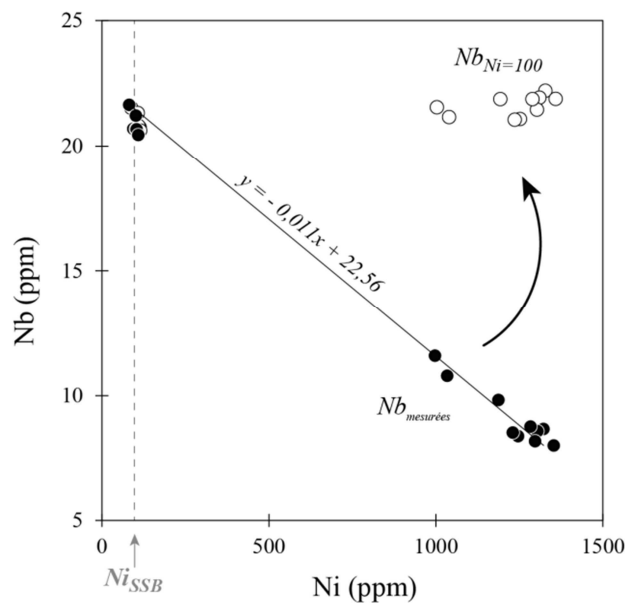


Figure I.10: Exemple de correction de l'effet de dilution par l'olivine sur les concentrations en Nb des laves émises au cours de l'éruption d'Avril 2007 (cf. Menard et al., 2013; Vlastélic et al., 2013b). Les teneurs en Nb sont normalisées à la concentration moyenne en Ni des SSB (100 ppm) suivant $[X]_{Ni=100} = [X]_{mesurée} - P_{X-Ni} \times ([Ni]_{mesurée} - 100)$, avec P_{X-Ni} correspondant à la pente de la droite de régression passant par les données.

Pour ce faire, il faut d'abord définir l'équation de la droite de régression linéaire passant par nos données dans un digramme X vs. Ni (où X est l'élément que l'on veut corriger) puis utiliser la pente de cette droite pour calculer les concentrations normalisées de X telles que $[X]_{Ni=100} = [X]_{mesurée} - P_{X-Ni} \times ([Ni]_{mesurée} - 100)$, avec P_{X-Ni} la pente de la droite. L'autre possibilité

est de travailler avec des rapports élémentaires puisqu'ils sont attendus pour être insensibles aux effets de cristallisation ou de dilution par l'olivine. En effet, Hofmann et al. (1986) ont démontré que les rapports d'éléments incompatibles sont constants dans une suite de laves cogénétiques si la source magmatique est homogène et si seuls les processus de fusion partielle et de cristallisation fractionnée interviennent pendant la pétrogenèse des basaltes. Si ces rapports varient alors que les deux conditions sont respectées, cela implique que d'autres processus influencent la chimie des laves, comme par exemple de l'assimilation de croûte (p.e., Vlastélic et al. 2009) ou le dégazage du magma (cf. chapitre III).

I.1.5.4. Compositions isotopiques des laves du Piton de la Fournaise

- Signatures en isotopes radiogéniques

L'étude des isotopes radiogéniques (p.e., Pb, Nd, Sr) dans une série de laves fournit des informations essentielles sur la source des magmas, les rapports isotopiques ne fractionnant pas au cours des processus pétrogénétiques. Les signatures isotopiques en Pb, Sr, Nd et Hf des laves Réunionnaises sont relativement bien connues, que ce soit pour le Piton des Neiges (p.e., Dupré and Allègre, 1983; Fisk et al., 1988; Bosch et al., 2008) ou pour le Piton de la Fournaise (p.e., Albarède and Tamagnan, 1988; Albarède et al., 1997; Luais, 2004; Vlastélic et al., 2005, 2007, 2008; Bosch et al., 2008; Pietruszka et al., 2009). Comme mentionné précédemment, la quasi-absence de variations isotopiques implique la présence d'une seule source mantellique, peu différenciée et de composition relativement homogène. Des progrès considérables dans le domaine de la spectrométrie de masse ont toutefois permis de mettre en évidence de subtiles variations isotopiques qui suggèrent la présence de petites hétérogénéités ("blobs") dans la source du point chaud (Luais et al., 2004; Bosch et al., 2008). Ces hétérogénéités de second ordre pourraient être liées aux profondeurs de stockage ou à la vitesse d'ascension des magmas (Vlastélic et al., 2005, 2007, 2009):

(1) Dans les espaces isotopiques du plomb par exemple (Figure I.11), les magmas produits par les deux volcans montrent des signatures isotopiques bien distinctes, avec des rapports $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ systématiquement plus élevés dans les laves du Piton de la Fournaise pour des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ relativement constants. La Réunion étant située dans l'Océan Indien, ceci suggère une influence de plus en plus importante de l'anomalie DUPAL sur la composition de la source magmatique (Castillo, 1988; Dupré and Allègre,

1983; Hart, 1984). Les tendances définies par des deux édifices sont toutefois parallèles et évoluent toutes les deux vers des signatures moins radiogéniques. Selon l'Analyse en Composante Principale (ACP) menées par Bosch et al. (2008), les compositions des magmas s'expliquent par le mélange de trois composants mantelliques, avec une contribution majeure de C (> 90%), le composant commun à tous les OIB, et les participations variables des réservoirs mantelliques EM1 et DMM.

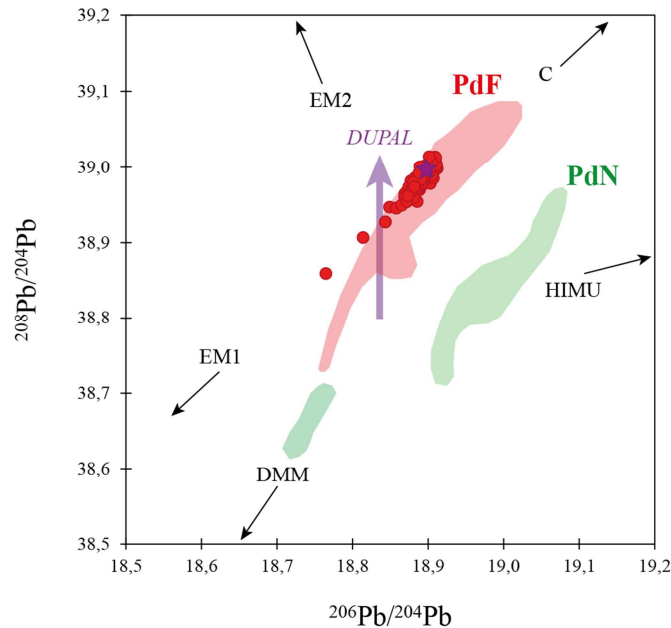


Figure I.11: Piton des Neiges (PdN; Bosch et al., 2008); Piton de la Fournaise (PdF; Vlastélic et al., 2005, 2007, 2009) et données non publiées. Les laves produites entre 1998 et 2008 sont représentées par des cercles rouges, à l'exception de Hudson (étoile mauve).

(2) Les compositions isotopiques en Pb des laves récentes du Piton de la Fournaise (Vlastélic et al., 2005, 2007, 2009) montrent également des variations sur des courtes durées, observables à l'échelle d'un cycle d'activité (1998-2010) ou même d'une éruption (Avril 2007). Ces changements suggèrent une contamination crustale variable du magma parent à différents niveaux dans le système: les signatures isotopiques des océanites résultent de l'assimilation en profondeur de croûte océanique altérée alors que celles des SSB s'expliquent par des interactions avec les laves anciennes constituant la base de l'édifice volcanique, impliquant un stockage plus profond et une ascension plus rapide des magmas à travers l'édifice volcanique pour les océanites (Figure I.4) (Vlastélic et al., 2005).

- Les compositions isotopiques du Li

Beaucoup d'études ont porté sur les signatures isotopiques en Li des laves de volcans intraplaques pour comprendre les variations géochimiques dans le manteau terrestre, les différents matériaux recyclés par subduction (ex. croûte océanique altérée, sédiments, plateaux océaniques) ayant des compositions isotopiques en Li très contrastées par rapport au manteau (cf. avant-propos du chapitre V). La plupart des OIB montrent en effet des signatures isotopiques en Li qui varient peu ($+2,5 < \delta^7_{Li} < +5\text{‰}$), et qui tombent dans la gamme de variations observée pour les MORB ($+3 < \delta^7_{Li} < +5\text{‰}$) (p.e., Chan and Frey, 2003; Ryan and Kyle, 2004; Nishio et al., 2005; Halama et al., 2007, 2008; Aulbach et al., 2008; Krienitz et al., 2012). Un certain nombre d'OIB d'affinité HIMU (i.e. supposés refléter un recyclage de croûte océanique altérée) se placent toutefois au-dessus du champ des MORB ($+5 < \delta^7_{Li} < +8\text{‰}$; Ryan and Kyle, 2004; Nishio et al., 2005; Aulbach et al., 2008; Vlastélic et al., 2009b; Krienitz et al., 2012). Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer pourquoi la plupart des OIB ont des compositions isotopiques en Li similaires au MORB: (1) la source mantellique est homogénéisée lorsque l'on y incorpore à la fois de la croûte océanique altérée ($+7 < \delta^7_{Li} < +8\text{‰}$) et des sédiments (0‰) (Marschall et al., 2007), et (2) les anomalies en Li ne survivent pas longtemps dans le manteau en raison de sa capacité à diffuser très rapidement dans les silicates (Halama et al., 2008; Tomascak et al., 2008).

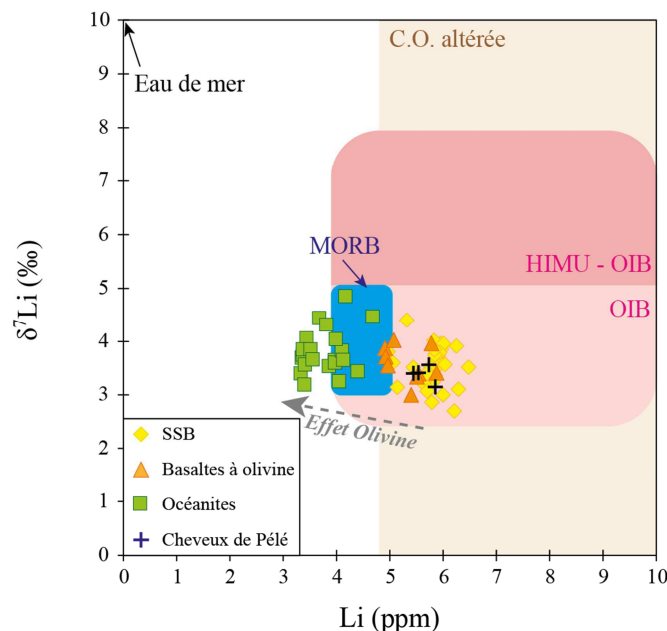


Figure I.12: Variations de δ^7_{Li} en fonction des teneurs en Li dans les laves récentes du Piton de la Fournaise (1998-2008; Vlastélic et al., 2011) et données non-publiées. Les champs de compositions des MORB, des OIB et de la croûte océanique altérée sont aussi reportées (p.e., Chan and Frey, 2003; Ryan and Kyle, 2004; Nishio et al., 2005; Halama et al., 2007, 2008; Aulbach et al., 2008; Vlastélic et al., 2009b; Krienitz et al., 2012).

Les laves récentes du Piton de la Fournaise montrent des signatures isotopiques en Li ($+2,7 < \delta^7\text{Li} < +4,9 \text{ ‰}$; figure I.12) dans la gamme observée pour les OIB dont les sources n'ont pas été affectées par du matériel de type "HIMU". Le Li étant un élément modérément compatible dans l'olivine, les variations de concentrations et de compositions isotopiques du Li dans les basaltes Réunionnais dépendent essentiellement de la proportion de phénocristaux d'olivines: (1) les teneurs en Li dans les roches totales sont plus élevées dans les SSB que dans les laves les plus magnésiennes; et (2) les signatures isotopiques augmentent avec la quantité de phénocristaux, l'olivine ayant des concentrations en Li inférieures au liquide parent des laves mais des rapports $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ plus élevés (environ $\sim 1,8 \text{ ppm}$ et $+5,2\text{‰}$, respectivement) que le liquide parent des laves ($\sim 6 \text{ ppm}$ et $+3,2\text{‰}$) (Vlastélic et al., 2011 et données non publiées). Il est possible de s'affranchir de cet effet de dilution par l'olivine: pour les teneurs en Li des océanites, en normalisant à la concentration moyenne en Ni des SSB (cf. §I.1.4.3), et pour les compositions isotopiques du Li, en considérant que la signature isotopique des laves les plus magnésiennes résulte d'un mélange entre le liquide parent des SSB et les olivines cumulatives: $\delta^7\text{Li}_{\text{éch}} = (\delta^7\text{Li}_{\text{SSB}} \times \text{Li}_{\text{SSB}} \times x_{\text{SSB}}) + (\delta^7\text{Li}_{\text{ol}} \times \text{Li}_{\text{ol}} \times x_{\text{ol}})$. En utilisant les compositions moyennes du magma parent et des olivines, il est possible de prédire l'effet de l'ajout d'olivine cumulative sur les rapports isotopiques du Li (Figure I.13). Les océanites du Piton de la Fournaise montrent entre 40 et 60% de phénocristaux d'olivines, ce qui implique un fractionnement entre 0,3 et 0,6‰.

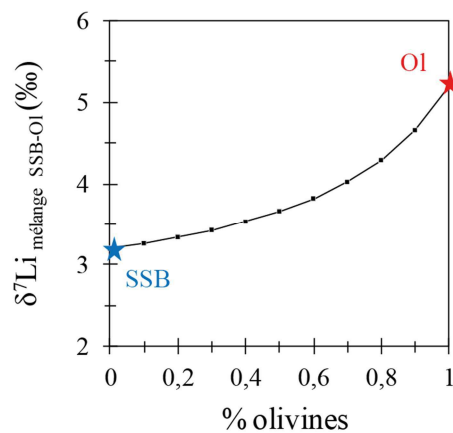


Figure I.13: Effet de l'ajout d'olivine cumulative sur la composition isotopique du Li des SSB:
 $\delta^7\text{Li}_{\text{mélange SSB-ol}} = (\delta^7\text{Li}_{\text{SSB}} + \text{Li}_{\text{SSB}} \times x_{\text{SSB}}) + (\delta^7\text{Li}_{\text{ol}} + \text{Li}_{\text{ol}} \times x_{\text{ol}})$

I.1.6. Compositions des émissions de gaz

Bien que le Piton de la Fournaise soit l'un des volcans les plus actifs au monde en termes de fréquence éruptive et des quantités importantes de lave produites, son activité est contrastée avec l'absence apparente d'émissions de gaz pendant les périodes de repos (Baubron and Toutain, 1993). D'importantes quantités de gaz sont mesurées pendant les épisodes éruptifs puis disparaissent à la fin de ceux-ci, de sorte qu'il est quasiment impossible de prélever des gaz en dehors des périodes d'éruptions. Le dégazage passif serait pourtant l'un des principaux mécanismes de pertes de gaz des volcans basaltiques (p.e., Stromboli, Etna; Tamburello et al., 2012). Cette absence de fuite de gaz a été interprétée par Toutain et al. (2002) comme la conséquence des ruissellements importants des eaux de pluie à la surface de l'édifice.

Les connaissances actuelles sur les compositions en éléments volatils des gaz magmatiques du Piton de la Fournaise reposent principalement sur des prélèvements de gaz pendant les éruptions importantes (p.e., éruption de décembre 1983; Lénat et al., 1989) et sur l'analyse d'inclusions vitreuses (p.e., Bureau et al., 1998b, 1999). Ces études montrent que les gaz émis par le Piton de la Fournaise sont majoritairement constitués de H₂O, CO₂ et SO₂ avec des rapports S/C de l'ordre de 1 et des rapports H/C de 10 environ.

I.2. Le Lascar (22°22'S, 67°44'O, 5592 m a.s.l.)

Le Lascar est l'un des volcans composites les plus actifs du Nord du Chili. Il est situé dans le désert d'Atacama, l'un des endroits les plus hauts et les plus arides de la planète. Depuis sa découverte au XIX^e siècle, une activité fumerollienne soutenue au fond du cratère actif génère la présence permanente d'un panache de vapeur au-dessus du cratère actif (Figures I.14a et c) et une trentaine d'éruptions vulcaniennes à pliniennes ont été reportées (Tableau I.1). L'éruption la plus importante (IEV = 4) a été observée en Avril 1993. Elle a produit un panache de cendres s'élevant à plus de 25 km (Figure I.14c).

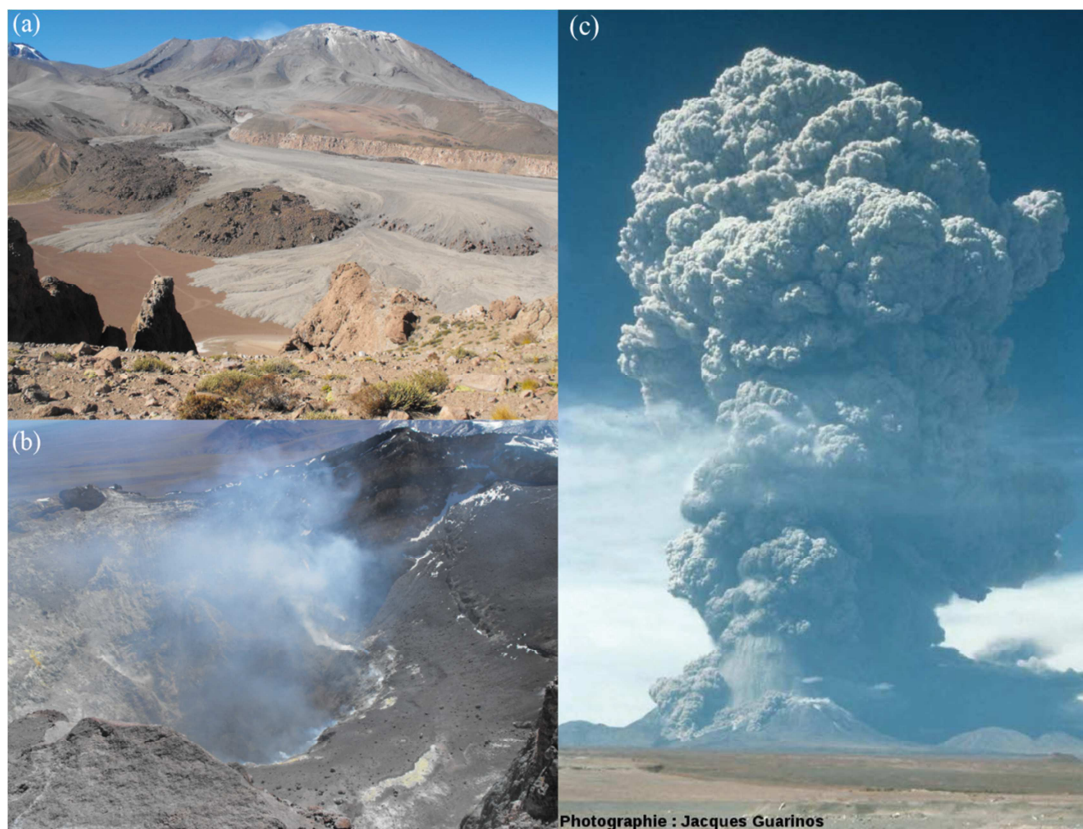


Figure I.14: (a) Photographie prise au sud du volcan Lascar montrant les deux cônes, le panache volcanique ainsi que la trace des écoulements pyroclastiques de l'éruption d'Avril 1993; (b) Cratère actif du Lascar vu de la bordure sud (mission d'échantillonnage d'Avril 2011); (c) Panache plinien émis lors de l'éruption du 19 avril 1993; (Photographies: G. Menard et J. Guarinos).

Bien que le Lascar soit régulièrement actif, il a fait l'objet de très peu d'études volcanologiques dans le passé. La raison principale est son éloignement rendant l'accès difficile. Par ailleurs, il ne constitue pas un véritable risque humain et/ou matériel comme par exemple la Montagne Pelé (Martinique), la Soufrière (Guadeloupe) ou le Piton de la Fournaise (Réunion) pour ne citer que les volcans français, puisqu'il ne se situe pas dans une région densément peuplée. Les villages les plus proches, localisés à une vingtaine de kilomètres comptent à peine une centaine d'habitants, et le village le plus important de la région est localisé à environ 70 km (San Pedro de Atacama). Du fait de sa situation reculée, son activité régulière et la présence permanente d'un panache volcanique, le Lascar constitue pourtant un site idéal pour étudier les processus de dégazage superficiels des volcans d'arc. Des conditions météorologiques optimales et un accès relativement facile au volcan permettent l'utilisation simultanée de plusieurs techniques d'analyse des gaz (de télédétection, de prélèvement direct ou filtration du panache; cf. §IV.2). Par ailleurs, les faibles

précipitations et son éloignement de la mer limitent les recharges possibles du système hydrothermal par des sources extérieures.

Tableau I.1 : Synthèse des éruptions du Lascar reportées depuis 1848 (Global Volcanism Program, <http://www.volcano.si.edu>).

Début éruption	Fin éruption	Certitude	IEV*
1848	inconnue	confirmée	2
20 janvier 1854	30 janvier 1854	confirmée	1
Avril 1858	Décembre 1858	confirmée	2
1875	inconnue	confirmée	2
1883	1885	confirmée	2
1898	1900 (?)	confirmée	2
1902	inconnue	confirmée	2
9 octobre 1933	Décembre 1933	confirmée	2
1940	inconnue	confirmée	2
Novembre 1951	19 février 1952	confirmée	2
Juin 1954	Juillet 1954	confirmée	2
Novembre 1959	31 janvier 1968	confirmée	2
16 mai 1969	inconnue	confirmée	
1972	inconnue	incertaine	2
Juillet 1974	Septembre 1974	incertaine	1
Décembre 1984	Juillet 1985	confirmée	0
14 septembre 1986	16 septembre 1986	confirmée	3
Novembre 1987	6 avril 1990	confirmée	3
24 novembre 1990	24 novembre 1990	confirmée	1
21 octobre 1991	23 mai 1992	confirmée	2
30 janvier 1993	Août 1993	confirmée	4
17 décembre 1993	27 février 1994	confirmée	2
20 juillet 1994	26 juillet 1994	confirmée	2
13 novembre 1994	20 juillet 1995	confirmée	2
18 octobre 1996	18 octobre 1996	confirmée	2
20 juillet 2000	18 janvier 2001 (?)	confirmée	2
17 mai 2001 (?)	5 juillet 2001 (?)	incertaine	
26 octobre 2002	27 octobre 2002	confirmée	2
9 décembre 2003	9 décembre 2003	incertaine	1
4 mai 2005	4 mai 2005	confirmée	3
18 avril 2006	18 juillet 2007	confirmée	3
2 avril 2013	4 avril 2013	confirmée	1

I.2.1. Contexte géodynamique et géologique

La cordillère des Andes se développe sur la marge active du continent Sud-Américain depuis la fin du Paléozoïque, en réponse à la subduction des plaques Nazca et Antarctique sous la plaque Sud-Américaine (Figure I.15). Cet arc volcanique qui s'étend du Venezuela jusqu'à la Terre de Feu, est le plus long (> 7500 km) et le plus haut (altitudes moyenne et

maximum de 4000 m et 6292 m, respectivement) de la planète. C'est également l'un des plus actifs, avec plus de 200 volcans quaternaires et douze vastes systèmes de caldeiras potentiellement en activité (Stern, 2004). Le volcanisme des Andes est discontinu sous le continent Sud-Américain et se répartit en quatre grandes provinces volcaniques (les Zones Volcaniques Nord, Centrale, Sud et Australe; Figure I.15a).

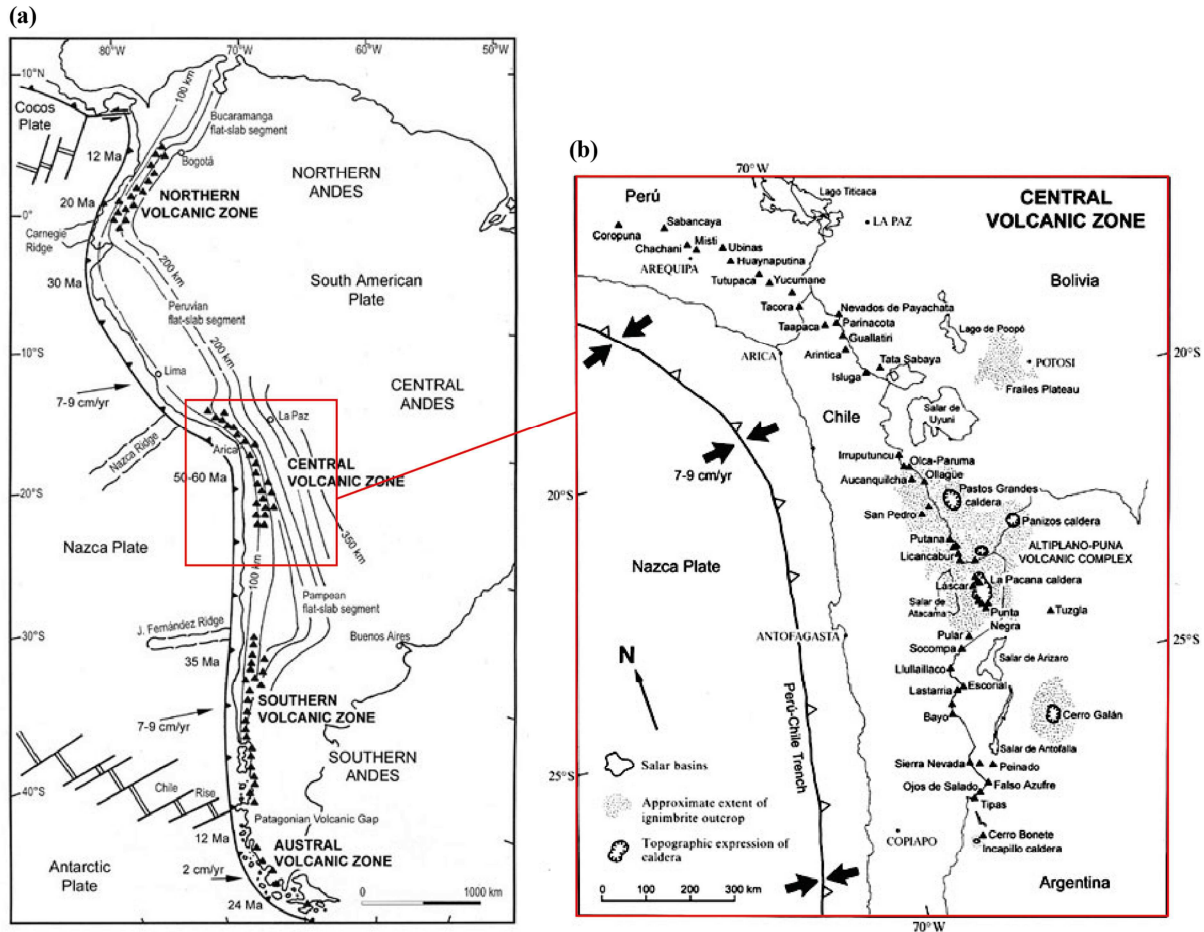


Figure I.15: Cartes schématiques (a) du contexte tectonique et volcanique des Andes et (b) de la Zone Volcanique Centrale (modifiée d'après Stern, 2004).

La Zone Volcanique Centrale (ou CVZ, pour l'anglais Central Volcanic Zone) recouvre une partie du Pérou, de la Bolivie, de l'Argentine et du Chili (Figure I.15b). Elle compte actuellement une quarantaine de volcans composites potentiellement actifs, dont une dizaine caractérisée par un dégazage fumerollien permanent (p.e., DeSilva and Francis, 1991; Gonzáles-Ferrán, 1995; Stern, 2004). Sous cette vaste province volcanique, la plaque Nazca (< 60 Ma) s'enfonce rapidement (vitesse de convergence des plaques de 7-9 cm/an) sous la plaque Sud-Américaine, selon un pendage du plan de Wadati-Benioff d'environ 25°, jusqu'à

une profondeur supérieure à 400 km (données de tomographie sismiques; Dorbath and Paul, 1996).



Figure I.16: Vue satellite du volcan Lascar montrant les deux cônes tronqués ainsi que les cinq cratères imbriqués alignés suivant une direction ENE-OSO (données Google Earth®). Les écoulements pyroclastiques de l'éruption 1993 sont particulièrement bien visibles au nord et au sud de l'édifice volcanique.

I.2.2. Edification et évolution du Lascar

Le Lascar est un stratovolcan calco-alcalin formé de deux cônes tronqués et de cinq cratères imbriqués de direction ENE-OSO (Figure I.16), témoins d'une évolution magmatique complexe et des migrations de l'activité volcanique au cours du temps (Matthews et al., 1997).

Le cratère actuellement actif (800 m × 400 m) est localisée dans la partie orientale de l'édifice. Les données géochronologiques indiquent que l'édification du Lascar a débuté au cours de la dernière période de glaciation, il y a moins de 43 ka (Gardeweg et al., 1998). Le volcan repose sur des soubassements volcano-sédimentaires pré-cénozoïques à cénozoïques (Andres et al., 1991; Gardeweg et al., 1998).

Sur la base de critères stratigraphiques et morpho-structuraux, Gardeweg et al. (1998) a découpé l'évolution du Lascar en quatre phases principales:

- La phase I (< 43 ka) s'est déroulée dans la partie Est de l'édifice à l'emplacement actuel du cratère actif (Figure I.16). Elle est marquée notamment par la formation d'un stratocône et la production de coulées de laves andésitiques et de dépôts d'écoulements pyroclastiques (Unité Chaile y Saltar).
- Au cours de la phase II (> 26,5-19,2), l'activité a migré dans la partie occidentale de l'édifice. Elle est caractérisée par l'éruption de laves de compositions andésitiques à dacitiques et d'importantes coulées pyroclastiques (Unités Piedras Grandes et Soncor).
- La phase III (19,2-9,1 ka) est marquée par la formation d'un stratocône à dominante andésitique à dacitique à l'ouest de l'édifice et par des coulées de scories (Unité Tumbres).
- La phase IV a débuté il y a environ 7,1 ka (Unité Tumbres-Talabre) et continue aujourd'hui. L'activité a migré dans la partie Est du volcan, formant trois cratères imbriqués par effondrements successifs. Les produits éruptifs sont des laves andésitiques à deux pyroxènes et des coulées pyroclastiques dans lesquelles la présence de bombes composées de bandes de ponces claires et de scories sombres est commune.

Les principales caractéristiques pétrologiques et géochimiques des produits éruptifs ont été présentées en détails par Matthews et al. (1994, 1999).

I.2.3. Activité volcanique récente

Depuis au moins 1848, année de sa découverte, l'activité volcanique est caractérisée par des émissions fumerolliennes permanentes au fond du cratère actif, et plus d'une trentaine d'éruptions vulcaniennes à pliniennes ont été reportées (Tableau I.1). L'explosion la plus violente, le 19 Avril 1993, a produit un panache volcanique s'élevant à plus de 25 km d'altitude (Figure I.14c), dont l'effondrement a conduit à des coulées pyroclastiques qui se sont épanchées jusqu'à 8,5 km du sommet (Figure I.16; Gardeweg and Medina, 1994).

L'activité volcanique est suivie régulièrement depuis 1984, suite à la découverte d'une anomalie thermique importante au fond du cratère actif (Francis and Rothery, 1987; Glaze et al., 1989; Oppenheimer et al., 1993). Après l'apparition de cette anomalie, le Lascar est entré dans une période d'activité cyclique pendant 9 ans (Matthews et al., 1997). Quatre cycles ont été enregistrés pendant cette période, chacun commençant par la croissance et l'effondrement d'un dôme de lave et se terminant par une éruption vulcanienne pour les cycles 1 (Septembre 1986), 2 (Février 1990) et 4 (Décembre 1993), et plinienne pour la fin du cycle 3 (19-20 Avril 1993). Ces évènements ont été interprétés comme le résultat d'une augmentation importante de la pression dans le conduit magmatique en réponse à la subsidence des dômes de lave. Ils sont précédés de plusieurs mois d'une diminution importante de l'activité de dégazage en raison de l'obturation progressive des conduits des gaz qui conduit à l'accumulation des gaz en profondeur. Des explosions mineures ont aussi été observées entre les grandes éruptions vulcaniennes. Elles sont reliées à des épisodes d'effondrement discrets des bordures du cratère qui peuvent bloquer pendant plusieurs jours les gaz à faible profondeur dans le conduit (Matthews et al., 1997). Après l'éruption de décembre 1993, le Lascar a changé profondément de style éruptif, probablement à cause de l'intensité de l'explosion d'Avril 1993 (plus de 0,1 km³ de matière éjectée, Smithsonian Institution, 1994) qui a modifié la géométrie du système d'alimentation superficiel (Matthews et al., 1997). Plus aucun dôme de lave n'a été observé dans le cratère actif et les flux de SO₂ émis en période de repos ont nettement diminué (Rodriguez, 2007). Les éruptions vulcaniennes sont cependant toujours fréquentes (Tableau I.1) et précédées plusieurs mois avant d'une diminution importante des émissions de gaz (p.e., Aguilera et al., 2006a,b) et de l'apparition d'une anomalie thermique à faible profondeur dans le conduit (Oppenheimer et al., 1993; Wooster and Rothery, 1997; Wooster, 2001) en réponse à une surpression du système en profondeur. De petites explosions liées à des effondrements des bordures du cratère actif sont aussi régulièrement observées avant les éruptions de plus grande ampleur.

La dernière éruption du Lascar a eu lieu le 4 avril 2013 (SERNAGEONIM 2013). Entre les missions d'échantillonnage d'avril 2011 et de novembre 2012, nous avons pu constater une nette diminution de l'intensité du panache et des changements morphologiques importants du cratère actif (Figure IV.5, article soumis à JVGR). A la suite de l'éruption, l'activité de dégazage a repris et le cratère est resté incandescent pendant une douzaine de jours (Figure I.17). Des survols du volcan de nuit par les volcanologues du SERNAGEONIM ont démontré l'absence de lave récente au fond du cratère, mais ont mis en évidence la décharge de gaz de

très haute température (600°C max.) attestant la présence d'une source magmatique à faible profondeur dans le système.

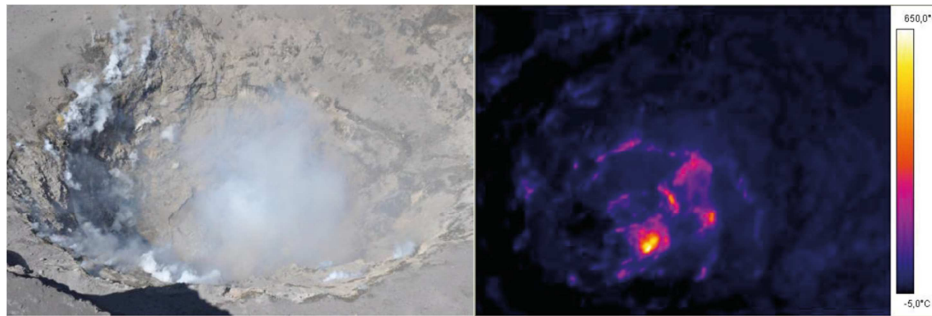


Figure I.17: Photographie et image thermique du cratère actif du Lascar le 9 avril 2013 (Images: Observatorio Volcanológico de los Andes del Sur, OVDAS - SERNAGEOMIN).

II.2.4. Structures profondes et stockage des magmas

Comme pour la plupart des volcans de zones de subduction, peu de choses sont connues sur la partie profonde de l'édifice. L'absence d'évidences géophysiques d'un grand réservoir magmatique (Díaz et al., 2012) suggère que le système d'alimentation est dominé par des réservoirs de petites tailles. Ces réservoirs seraient localisés à deux niveaux dans le système magmatique (Matthews et al., 1994, 1999): les plus superficielles, entre 2 et 3 km de profondeur, nourrissent les éruptions les plus récentes et produisent les laves et ponces de composition andésitique, et les plus profondes (entre 7 et 10 km), sont à l'origine des grandes coulées dacitiques du stade III.

I.2.5. Activité magmatique superficielle

Le panache de vapeur du Lascar est alimenté en continu par une centaine de petits événements fumerolliens (1-2 cm de diamètre), localisés principalement à l'intérieur du cratère actif (cf. photographies du cratère, Figures I.14b, I.17 et IV.5). Quelques fumerolles sont également observables au niveau des fractures concentriques dans les cratères voisins depuis l'éruption de 1993 (Gardeweg and Medina, 1994). Contrairement à d'autres volcans composites de la CVZ (p.e., Lastarria, Irruputuncu, Putana), les fumerolles du Lascar ne déposent pas de grandes quantités de soufre. En contexte volcanique, les fumerolles sont

l'expression en surface de systèmes hydrothermaux superficiels qui interagissent avec les gaz magmatiques ascendants et les roches encaissantes (Hochstein and Browne, 2000). Hellweg (1999b, 2000) est le premier à avoir mentionné la présence d'un système hydrothermal à faible profondeur. Il montre que lorsque le volcan est au repos, les mouvements des fluides dans l'aquifère génèrent des tremors "harmoniques" qui sont bien distinguables des tremors engendrés par la remontée du magma lors d'une éruption. Par la suite, Tassi et al. (2009) ont mené une étude géochimique et isotopique sur les gaz fumerolliens émis au niveau du cratère actif (cf. §I.2.6). Dans leur modèle (Figure I.18), trois sources contribuent à alimenter les fumerolles du Lascar: (1) la source magmatique en train de dégazer dans le conduit actif, (2) l'eau hydrothermale contenue dans l'aquifère superficiel, qui est réchauffée par le corps magmatique, et (3) des apports météoritiques pour les fumerolles les plus excentrées, probablement à cause de la présence de couche de neige éternelle sur les flancs du volcan.

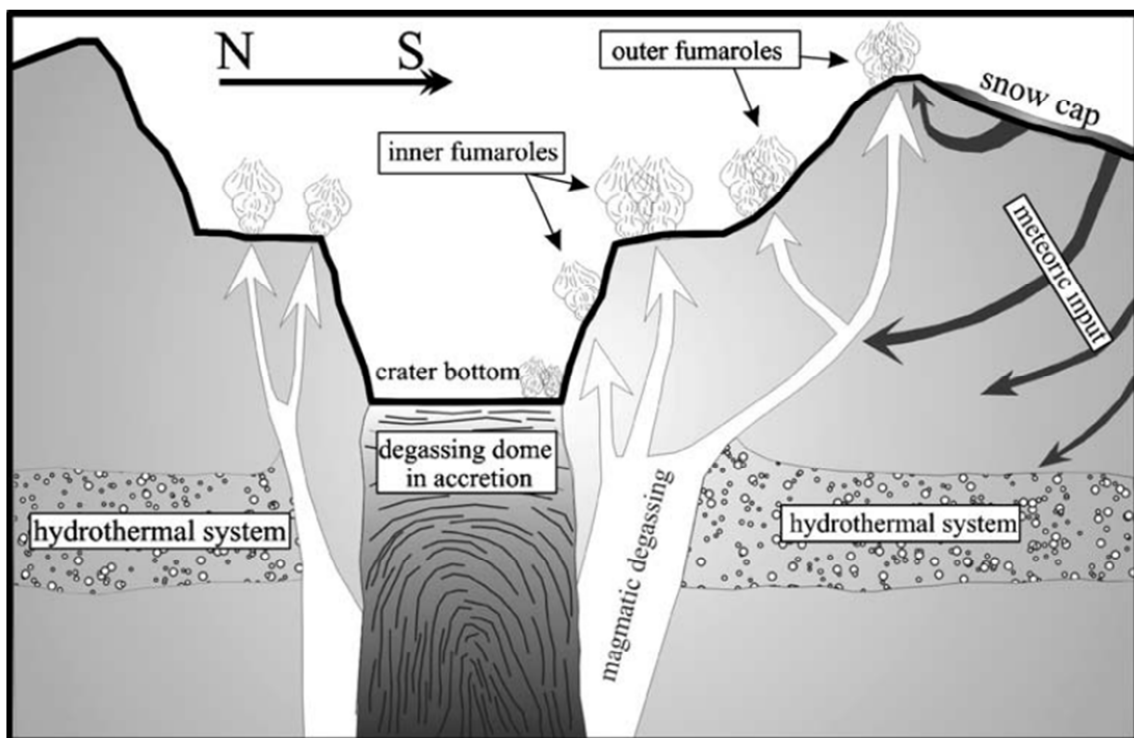


Figure I.18: Coupe schématique N-S et modèle géochimique conceptuel de la partie sommitale du cratère actif du volcan Lascar (d'après Tassi et al., 2009).

I.2.6. Géochimie des gaz

I.2.6.1. Compositions chimiques et isotopiques des fumerolles du Lascar

Tassi et al. (2009) ont analysé les abondances des constituants majeurs (H_2O , CO_2 , SO_2 , HCl , HF) et mineurs (N_2 , O_2 , H_2 , He , Ar , Ne , CH_4 et hydrocarbures légers) des gaz émis par différents événements fumerolliens localisés en pourtour du cratère actif (Figure I.19) ainsi que les compositions isotopiques de l'oxygène ($\delta^{18}O$) et de l'hydrogène (δD) dans des condensats.

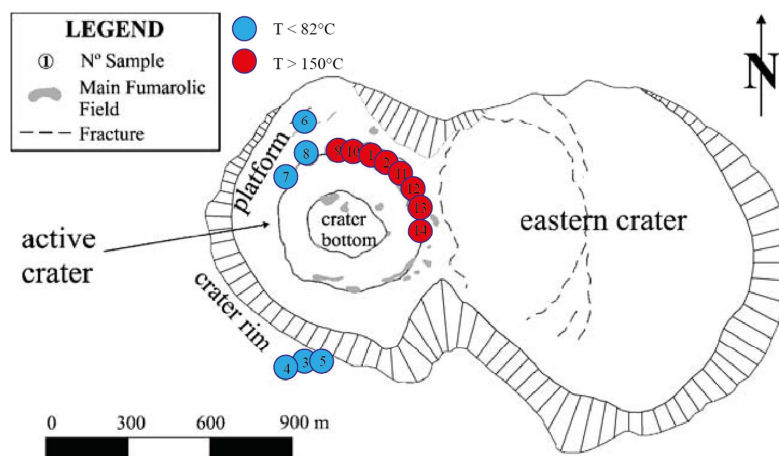


Figure I.19: Carte schématique du cratère actif du Lascar extraite de Tassi et al. (2009) montrant la position des échantillons.

Les gaz ont été prélevés au cours de trois missions d'échantillonnage: novembre 2002 (échantillons 1 et 2), mai 2005 (3-5) et octobre 2006 (6-14). Ceux de 2005 ont été collectés à la sortie d'une fracture temporaire apparue peu de jours avant sur la bordure sud du cratère lors de l'éruption du 4 mai 2005 (BGVN 2005a, b; Aguilera et al. 2006a). Les fumerolles de cette étude peuvent être réparties en deux groupes suivant leur température et leur répartition spatiale: les températures à la sortie des événements localisés sur la bordure interne NE du cratère (en rouge, Figure I.19) varient entre 150 et 385°C, alors qu'elles ne dépassent pas les 82°C pour ceux situés sur la plateforme NO ou sur la bordure externe (en bleu sur la Figure I.19). Les résultats de cette étude révèlent que les émissions de gaz du Lascar sont majoritairement constituées de H_2O , suivi de CO_2 , SO_2 , HCl , H_2S et HF . Les concentrations élevées en gaz acides sont en faveur du dégazage d'une source magmatique profonde (Giggenbach, 1996), ce qui est cohérent avec l'activité éruptive fréquente du volcan. Les compositions isotopiques

$\delta^{18}\text{O}$ et δD des condensats prélevés à la sortie des fumerolles 1 (2,6‰ et -45,6‰ V-SMOW, respectivement) et 2 (4,3‰ et -43,7‰ V-SMOW, respectivement) (Figure I.20a) se placent le long d'une ligne de mélange entre de l'eau d'origine magmatique ("andésitique") qui représente les gaz de haute-température de magmas d'arc volcanique (Taran et al., 1989; Giggenbach, 1992) et de l'eau d'origine météorique, dont la signature isotopique est caractéristique de l'Altiplano du Nord du Chili et du sud de la Bolivie (Chaffaut et al., 1998).

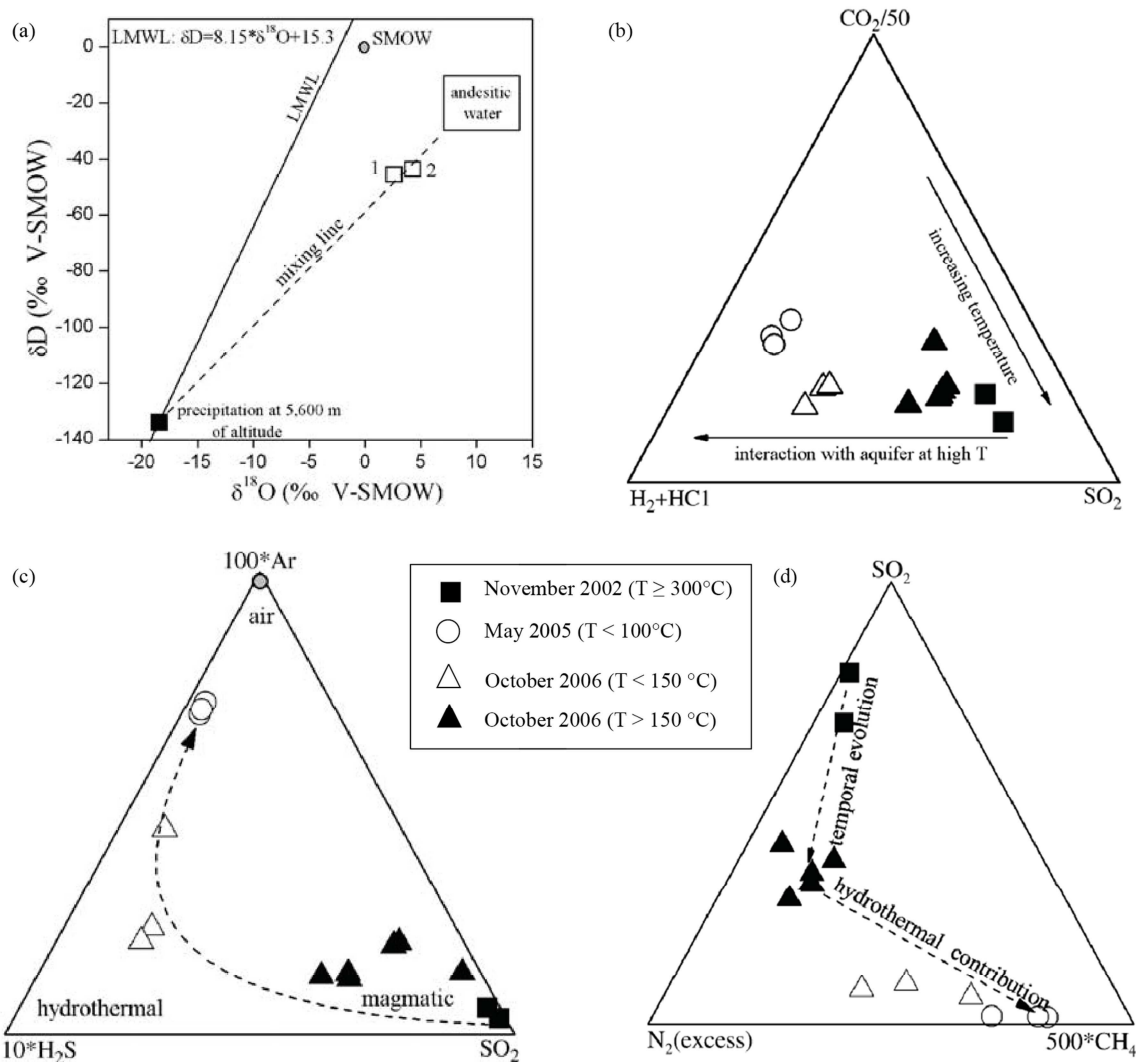


Figure I.20: Compositions isotopiques et chimiques des fumerolles du Lascar (figures extraites de Tassi et al., 2009). Les positions distinctes entre les fumerolles qui montrent les plus hautes températures à la sortie ($> 150^\circ\text{C}$) et celles qui présentent des températures nettement plus basses ($< 82^\circ\text{C}$) dans les différents diagrammes ternaires sont attribuées à la contribution d'au moins trois sources à l'origine des gaz (magmatique, hydrothermale et atmosphérique). $\text{N}_2(\text{excess})$ est la fraction de N_2 de chaque échantillon de gaz qui n'est pas lié à l'air: $\text{N}_2(\text{excess}) = \text{N}_2(\text{mesuré}) - (\text{N}_2/\text{Ar}) \times \text{Ar}(\text{mesuré})$.

Par ailleurs, les gaz émis par les fumerolles de plus haute-température ($> 150^{\circ}\text{C}$) montrent des compositions bien distinctes des fumerolles de basse-température ($< 82^{\circ}\text{C}$) dans différents diagrammes ternaires (Figures I.20b à c), impliquant au moins trois sources à l'origine des gaz (magmatique, hydrothermale, atmosphérique). Au-dessus de 150°C , les teneurs plus élevées en SO_2 sont attribuées à la décharge directe de gaz magmatiques, alors qu'en-dessous de 82°C , les enrichissements plus importants observés en H_2 , HCl , H_2S , Ar et CH_4 reflètent la contribution croissante des deux autres pôles (hydrothermal et air) en s'éloignant du cratère actif. Enfin, la diminution des teneurs en SO_2 observées dans les fumerolles de plus haute température ($> 150^{\circ}\text{C}$) entre 2002 et 2006 peut refléter une variation temporelle de la composition magmatique avec en 2002 un magma moins dégazé, enrichi en espèces les plus solubles.

I.2.6.2. Flux des émissions gazeuses

Le dégazage passif du volcan Lascar est une source importante de SO_2 . Les flux mesurés par différentes techniques de télédétection (p.e., COSPEC, DOAS) varient entre 200 et 2300 t/j (Andres et al., 1991; Mather et al., 2004; Rodriguez et al., 2005; Rodriguez, 2007; Henney et al., 2012; Tamburello et al., 2014) et sont comparables à ceux d'autres volcans de subduction qui dégazent en continu et à conduit "ouvert" (p.e., Masaya, ~ 790 t/j; Stromboli, ~ 730 t/j; Ruiz, ~ 1900 t/j; cf. Tableau 4 de Shinohara; 2008). L'importante variation temporelle des flux de SO_2 est cohérente avec des interactions variables entre les vapeurs magmatiques ascendantes et les fluides hydrothermaux (p.e., Oppenheimer, 1996) en raison des variations de pression importantes dans le système (Tassi et al., 2009). Le volcan émet également d'importantes quantités d' H_2O et de CO_2 (~ 4400 t/j and ~ 470 t/j, respectivement en 2011; Tamburello et al., 2014), ainsi que d' HCl et d' HF (~ 600 t/j et ~ 390 t/j en 2003; Mather et al., 2004).

Chapitre II : Techniques analytiques

Cette partie présente les différentes procédures analytiques utilisées dans le cadre de cette étude (principes, acquisition et validités des données). La technique analytique la plus utilisée au cours de cette thèse a été la spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif (ou ICP-MS pour l'anglais "Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry") pour le dosage des éléments traces dans les échantillons de roches totales, les aérosols volcaniques, les incrustations fumerolliennes et les minéraux séparés. Les teneurs en bore ont été déterminées sur le même instrument mais séparément des autres éléments, suivant une méthode de dilution isotopique développée au cours de cette thèse (Menard et al., 2013; cf. chapitre V). Par ailleurs, les compositions isotopiques en plomb et lithium de quelques échantillons chiliens ont été mesurées avec des spectromètres de masse à source plasma et multi-collections (MC-ICP-MS). Enfin, cette étude a fait appel à d'autres techniques analytiques, comme la chromatographie ionique pour l'analyse des anions majeurs (SO_4^{2-} , Cl^- et F^-), et le microscope électronique à balayage (MEB), pour la caractérisation chimique des sublimés de gaz.

II.1. Analyses multi-élémentaires par ICP-MS

II.1.1. Préparation chimique des échantillons

Les analyses multi-élémentaires de cette étude ont été réalisées en mode solution sur un ICP-MS Quadripolaire (Q-ICP-MS) après préparation chimique des échantillons en salle blanche. Les procédures chimiques utilisées, qui diffèrent suivant la nature de l'échantillon, sont schématisées dans la Figure II.1.

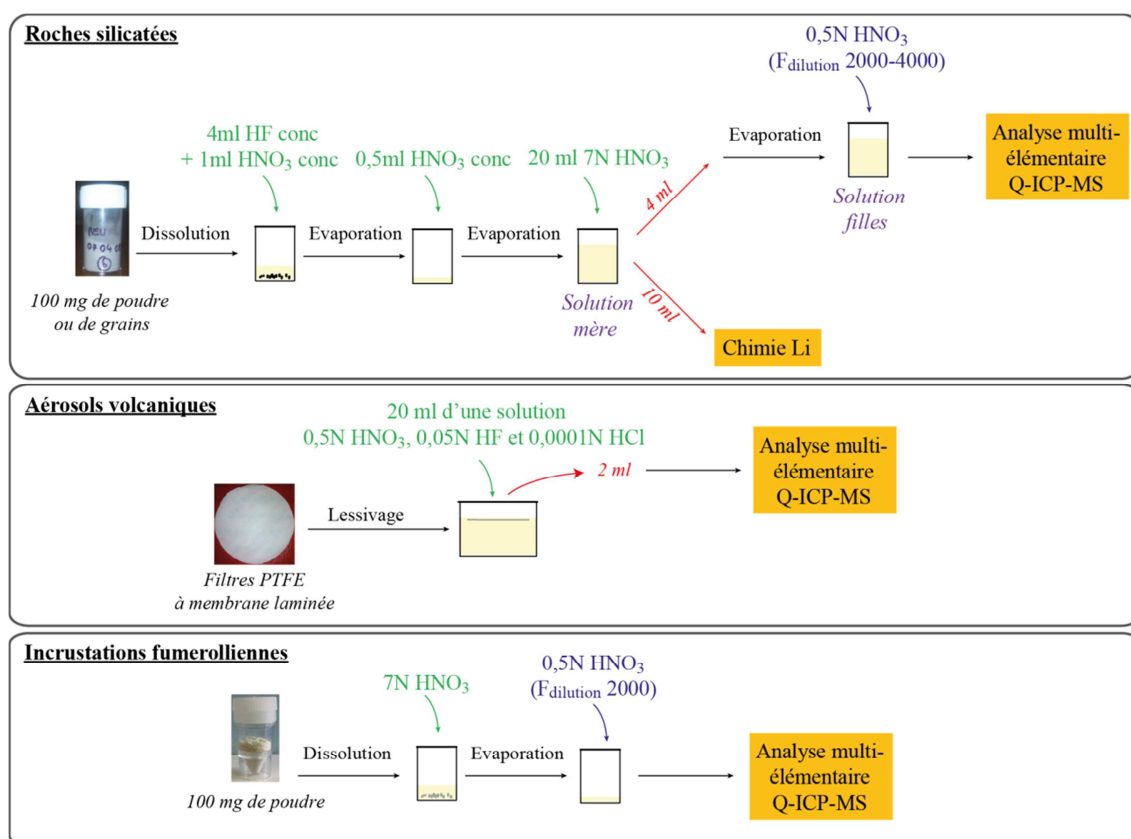


Figure II.1: Procédures de mise en solution des échantillons pour le dosage des éléments traces par ICP-MS.

II.1.1.1. Les roches silicatées

Après s'être assuré qu'ils ne contiennent pas de zones altérées susceptibles de modifier les compositions chimiques initiales, les échantillons de roches silicatées sont d'abord sciés

puis broyés grossièrement dans un concasseur à mâchoires en acier trempé. Un broyeur en agate est ensuite utilisé pour obtenir une poudre très fine et homogène représentative de nos échantillons. Les minéraux séparés sont triés méticuleusement sous la loupe binoculaire et "leachés" quelques minutes à température ambiante avec de l'acide chlorhydrique dilué (HCl 0,5N) mais ne sont pas broyés.

Environ 100 mg de poudre ou de grains sont pesés et dissous dans un mélange d'acides fluorhydrique (HF 29N) (~4 ml) et nitrique (HNO₃ 7N) (~1 ml) distillés sur plaque chauffante. Après 48h et un passage au bain à ultrasons, les solutions d'attaque sont doucement évaporées ($T_{\text{plaque}} \sim 65^{\circ}\text{C}$) pour éviter de perdre les complexes fluorés volatils (p.e., AsF₃, volatil à 60°C) puis les résidus secs sont repris avec 0,5 ml de 14N HNO₃ sur plaque chauffante pendant une journée pour parfaire la dissolution. L'acide nitrique concentré est évaporé et le résidu redissous dans 20 ml de 7N HNO₃. Notons que si les solutions mères obtenues à ce stade ne sont pas complètement limpides, il est très important de réitérer cette dernière étape. Pour l'analyse multi-élémentaire par Q-ICP-MS, environ 4 ml des solutions mères sont prélevés et les résidus secs après évaporation sont dissous avec un volume nécessaire d'HNO₃ dilué (~0,5N) pour atteindre un facteur de dilution compris entre 2000 et 4000.

II.1.1.2. Les aérosols volcaniques

Les aérosols volcaniques sont collectés sur des filtres en PTFE (i.e. Polytetrafluoroethylene) à membrane laminée (d: 47mm, taille des pores: 1µm; Sterlitech®). La méthode d'échantillonnage est décrite dans le chapitre IV. Une fois au laboratoire, les filtres sont lessivés avec 20 ml d'un mélange 0,5N HNO₃, 0,05N HF et 0,0001N HCl pendant une dizaine de jours à température modérée (~70°C) puis quelques millilitres sont prélevés et directement introduits dans le Q-ICP-MS pour le dosage des éléments traces.

II.1.1.3. Les incrustations fumeroliennes

Les incrustations fumeroliennes sont généralement très hétérogènes et peuvent contenir différentes phases minérales. Dans un premier temps, les grains doivent donc être méticuleusement triés sous loupe binoculaire, puis ils sont broyés avec un mortier en agate.

Pour l'attaque, environ 100 mg de poudre sont dissous dans 3 ml de 7N HNO₃ pendant plusieurs jours sur plaque chauffante (~60°C), et pour parfaire la dissolution, les solutions d'attaque sont régulièrement passées au bain à ultrasons. Les solutions sont ensuite évaporées quasiment à sec et à ~60°C pour éviter des pertes en B (cf. §II.2), et les résidus sont repris avec du 0,5N HNO₃ pour atteindre un facteur de dilution d'environ 2000 pour les analyses multi-élémentaires.

II.1.2. Analyse multi-élémentaire par Q-ICP-MS

La spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif est une technique instrumentale simple et rapide permettant le dosage simultané de plus d'une cinquantaine d'éléments chimiques (du ⁷Li au ²³⁸U, Figure II.2) dans des échantillons géologiques de natures diverses (p.e., silicates, carbonates, eaux). Elle offre la possibilité de mesurer avec précision et exactitude des concentrations inférieures à 1 ppm (µg/g) (dans les roches) avec une limite de détection donnée de l'ordre du ppb (ng/g).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Ha	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
* Lanthanides		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
** Actinides		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figure II.2: Tableau périodique de Mendeleïev montrant les éléments chimiques dosables par Q-ICP-MS (en gris). Le bore est mesuré séparément suivant la méthode décrite dans Menard et al. (2013).

II.1.2.1. Principe de fonctionnement

Les analyses multi-élémentaires ont été réalisées sur un Q-ICP-MS de type Agilent 7500 Series, au Laboratoire Magmas et Volcans (Figure II.2).

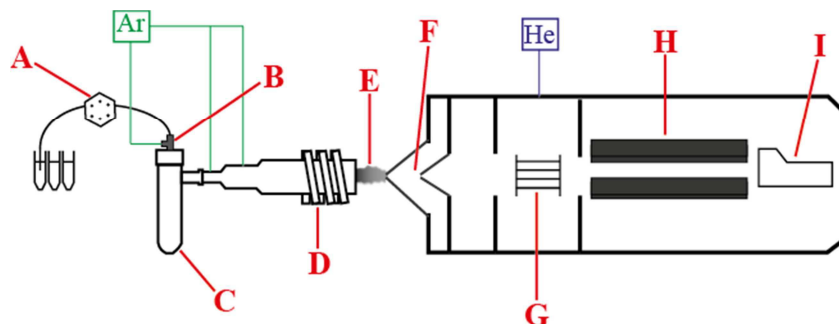


Figure II.3: Schéma fonctionnel du Q-ICP-MS Agilent 7500. A: pompe péristaltique, B: nébuliseur, C: chambre de nébulisation, D: torche à plasma, E: plasma, F: interface et optique ionique, G: cellule de collision, H: quadripôle, I: multiplicateur d'électrons (détecteur).

Pour des analyses en mode solution, l'introduction des échantillons dans l'instrument se fait grâce à un *passer automatique intégré* et une *pompe péristaltique*. Les solutions sont d'abord injectées dans le *nébuliseur* et transformées en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes. Les fines gouttelettes formées sont triées dans la chambre de nébulisation et une petite quantité (~1-2%) (Browner, 1999) est envoyée dans la *torche à plasma d'argon* avec un débit de 15 l/min. Ce plasma d'argon est auto-induit par un générateur RF (i.e. radiofréquence). La température du plasma varie entre environ 4000 et 10000°C, permettant la désolvation, la vaporisation, l'atomisation et l'ionisation d'une grande partie de l'échantillon. 80% des éléments du Tableau périodique s'ionisent avec un rendement supérieur à 75% pour donner des ions positifs mono-chargés. Le Q-ICP-MS comporte ensuite une *interface* pour passer de la pression atmosphérique à la pression du spectromètre de masse ($\sim 10^{-5}$ Pa). Elle est constituée de deux cônes en nickel, le "sampler" et le "skimmer" et d'une chambre de pompage intermédiaire entre les deux. Le premier cône permet d'extraire les ions du plasma, et le second réalise le prélèvement du centre du faisceau d'ion. Un système de vide différentiel accélère ensuite les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques (aussi appelé *l'optique ionique*) qui va extraire les ions chargés positivement et les orienter vers l'entrée du filtre en masse. Le *quadripôle* va ensuite séparer les ions selon leur rapport masse/charge (m/z) et le signal est détecté et transformé grâce à un détecteur de type

multiplicateur d'électrons. La réponse de l'instrument pour chaque élément dosé est mesurée en coups par seconde (cps). Pour supprimer les interférences spectrales (cf. §II.1.4), le système est également muni d'une chambre collision, ou *octopôle*, située entre l'optique ionique et le quadripôle.

II.1.2.2. Conditions opératoires de l'ICP-MS et paramètres d'acquisition

Les conditions opératoires de l'ICP-MS ainsi que les paramètres d'acquisition utilisés pour le dosage des éléments traces sont reportées dans le Tableau II.1¹. L'analyse multi-élémentaire est réalisée en mode semi-quantitatif, et soixante-trois masses différentes sont mesurées simultanément. Pour supprimer les interférences poly-atomiques (cf. §II.1.2.3), l'octopôle (mode He) est utilisé de la masse 45 (Sc) à la masse 77 (Se). La détection se fait par comptage des ions et les signaux obtenus sont en cps.

Pour contourner le problème des effets de matrice et s'affranchir d'une éventuelle dérive de l'appareil au cours la session d'analyse, les analyses des échantillons sont calibrées en externe par "standard bracketing". Cette méthode consiste à encadrer la mesure des échantillons par des mesures régulières de standards et de blancs (i.e. solution d'analyse ne contenant pas d'échantillon) (Figure II.4).

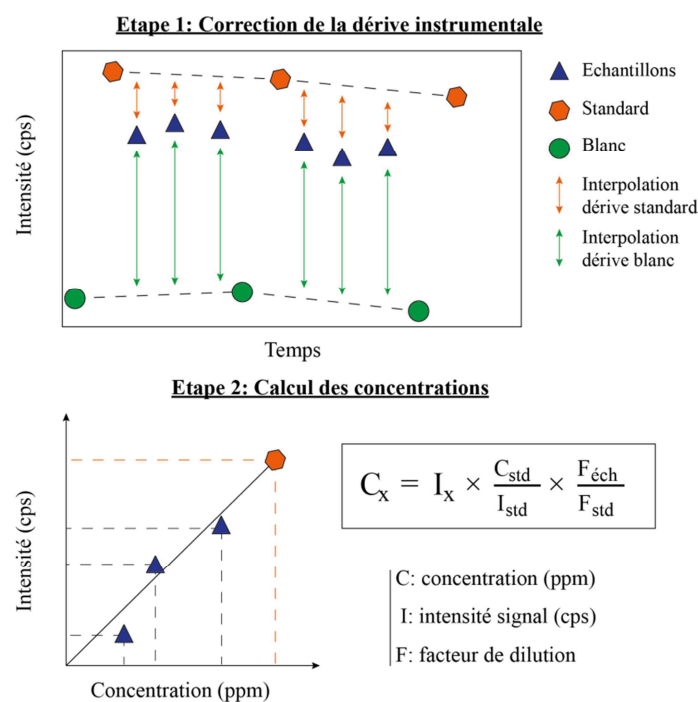


Figure II.4: Calibration externe par "standard bracketing". La détermination des teneurs dans les échantillons se fait en deux temps: (1) les dérives temporelles sur les signaux du standard et du blanc sont extrapolées aux échantillons puis (2) les concentrations pour chaque élément trace sont calculées en prenant en compte la concentration certifiée dans le standard et le signal mesuré correspondant, ainsi que les facteurs de dilution

¹ Pour rappel, les grandes tables de données citées dans ce manuscrit sont présentées dans l'annexe 2.

II.1.2.3. Les interférences et la cellule de collision-réaction

La principale limite des techniques ICP-MS est l'occurrence pendant la mesure d'un certain nombre d'interférences qui peuvent entraîner une surestimation des concentrations en certains éléments. Ces interférences sont de deux types, non spectroscopique et spectral (Evans and Giglio, 1993).

Les interférences non spectroscopiques sont principalement dues à des effets de matrice. Elles peuvent être liées à sa viscosité, aux effets d'espace de charge (i.e. les ions légers sont plus défocalisés que les lourds) ou aux changements du degré d'ionisation des éléments (i.e. suppression de l'ionisation des analytes par des éléments majeurs qui s'ionisent facilement). Différents moyens permettent de s'en affranchir au maximum comme la dilution de l'échantillon, l'analyse d'un autre isotope libre d'interférents, la désolvation de l'échantillon, ou encore la correction du signal par calibration interne (i.e. ajout d'une quantité connue et unique, dans tous les étalons et échantillons, d'un élément servant de référence durant l'analyse) ou par calibration externe (i.e. chaque mesure d'un échantillon est encadrée par la mesure d'un standard dont la concentration est précisément connue).

Les interférences spectrales surviennent quand deux espèces différentes ont des rapports m/z similaires. On parle d'interférences *isobariques* quand les signaux de deux éléments possédant un même isobare sont superposés à la même masse (p.e., ^{115}In et ^{115}Sn), et d'interférences *poly-atomiques* quand elles proviennent de la combinaison d'ions provenant du plasma, du système d'introduction de l'échantillon et de la matrice (p.e., la mesure de $^{56}\text{Fe}^+$ est interférée par l'oxyde d'argon $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ qui est formé par la combinaison de l'argon du plasma et de l'oxygène du solvant; Figure II.3). Des ions doublement chargés peuvent aussi se former dans le plasma en plus des espèces mono-chargées majoritaires pour les éléments dont le potentiel de deuxième ionisation est inférieur au potentiel d'ionisation de l'Ar (15,76 eV) et sont détectés à leur masse divisé par 2 (p.e., la mesure de ^{119}Sn est interférée par le di-cation $^{238}\text{U}^{2+}$ dans une matrice très chargée en uranium). On parle alors d'interférences de *double charge*. Enfin, des interférences d'*oxydes* sont aussi fréquemment observées (par exemple $^{162}\text{Dy}^{16}\text{O}$ interfère la mesure de ^{178}Hf).

Pour s'affranchir des interférences poly-atomiques, le Q-ICP-MS est équipé d'une cellule de collision (ou octopôle, Figure II.3), placée entre les lentilles électrostatiques et l'analyseur. Le principe de ce dispositif (Figure II.5) est basé sur la différence de rayon

ionique entre les ions analytes, monoatomiques, et les ions interférents, qui sont polyatomiques. Il consiste à injecter un gaz inerte (généralement He) qui va interagir par un processus physique avec les ions présents dans le plasma avant qu'ils ne soient transmis au quadripôle. Les interférents étant plus volumineux que les analytes, ils vont subir plus de collisions avec l'He présent dans l'octopôle et ainsi ne plus avoir l'énergie suffisante pour atteindre l'analyseur (p.e., Yamada et al., 2002).

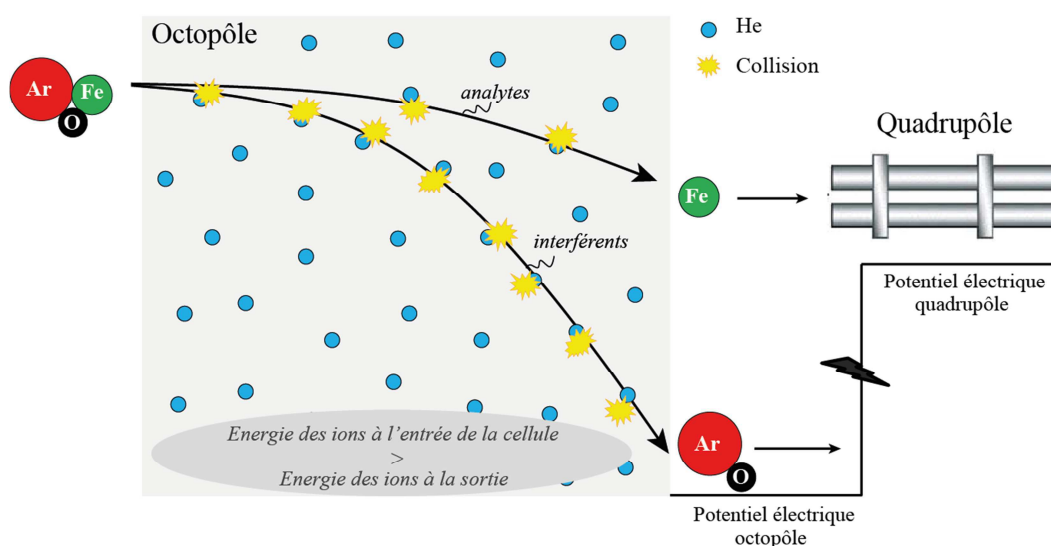


Figure II.5: Processus de suppression des interférences poly-atomiques en mode He ; exemple du ^{56}Fe qui est interféré par $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ (modifiée d'après Darrouzès and McCurdy, 2006).

II.1.2.4. Validité des données

Différents moyens permettent de s'assurer de la bonne qualité des données. Par exemple, les mesures répétées d'une même solution au cours d'une session d'analyse permettent d'évaluer la reproductibilité interne, c'est-à-dire l'erreur liée à la dérive de l'instrument. Elle prend en compte l'écart-type et la moyenne des n mesures, alors que la mesure d'un standard (nouvelle dissolution) à chaque session d'analyse permet d'apprécier la reproductibilité externe, c'est-à-dire les incertitudes liées à la préparation des échantillons. Elle est calculée de la même façon que la reproductibilité interne. Enfin, l'analyse de standards fournit des informations sur la justesse d'une méthode, c'est-à-dire l'écart entre les valeurs certifiées et les valeurs mesurées.

Différents tests de reproductibilité et de justesse ont été réalisés sur le standard de roche BHVO-2 lors de nos analyses (Tableau II.2). La reproductibilité interne, estimée à partir de 5 mesures d'une même solution au cours d'une même session, est meilleure que 5% (2σ) pour la plupart des éléments, et l'analyse de 5 solutions de BHVO-2 préparées à partir d'attaques différentes donne une reproductibilité externe inférieure à 10% (2σ) pour la plupart des éléments, exceptés pour quelques chalcophiles et sidérophiles pour qui un certain nombre d'interférences a été identifié. Enfin, l'écart obtenu entre la concentration moyenne de BHVO-2 sur 5 sessions différentes et les valeurs certifiées (données GeoRem, <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>) ne dépassent généralement pas 10% (2σ), à l'exception de certains éléments chalcophiles pour qui les valeurs recommandées doivent être prise avec précaution.

II.2. Dosage du bore par DI-ICP-MS

L'utilisation du bore en Sciences de la Terre a été largement entravée dans le passé par de nombreux problèmes liés aux procédés de dissolution des échantillons et la faible précision des techniques analytiques (p.e., Anovitz and Grew, 1996; Palmer and Swihart, 1996). Malgré les progrès analytiques considérables grâce de la spectrométrie de masse ces dernières années, la mesure de faibles teneurs en B (0,1-10 ppm) dans les roches silicatées reste problématique. Il en va de même à fortiori pour les compositions isotopiques (cf. annexe 1).

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons développé une nouvelle technique (Menard et al., 2013, cf. chapitre V) pour déterminer très précisément par dilution isotopique les teneurs en B des laves du Piton de la Fournaise (~2-4ppm de B). Dans ce paragraphe, nous présentons les différentes étapes qui nous ont permis d'aboutir à cette méthode.

II.2.1. Les différentes façons de procéder

De par ces propriétés géochimiques remarquables (cf. avant-propos du chapitre V), le bore est depuis longtemps utilisé en Géosciences pour mieux comprendre les interactions entre les différents réservoirs terrestres et de nombreuses techniques ont été développées dans

le passé pour mesurer les concentrations d'échantillons géologiques de natures diverses et variées.

Les premières méthodes apparues sont des méthodes spectrophotométriques de *colorimétrie* (p.e., Naftel, 1939; Isozaki and Utsumi, 1967; Coradossi and Vaselli, 1988; Vale, 1997) et des méthodes nucléaires par *spectrométrie de rayonnement gamma* (Gladney et al., 1976, 1984) ou par *activation neutronique* (Mortier et al., 1982). Les méthodes colorimétriques ont l'avantage d'être très rapides puisqu'il suffit de faire réagir l'échantillon à analyser avec un indicateur coloré (principalement carmin, bleu de méthylène, azométhine-H) et à déduire la concentration de l'élément suivant la couleur des produits de réaction, l'intensité de la coloration étant directement proportionnelle à la quantité de l'élément à doser. Une sensibilité trop faible et un certain nombre d'interférences (notamment avec des majeurs (Fe, Al; p.e., Jaksic, 2005) les rendent cependant inutilisables pour des échantillons peu enrichis en B ou présentant des matrices complexes. Les méthodes nucléaires présentent quant à elles l'avantage d'être non-destructives puisqu'elles ne demandent pas de préparation préalable des échantillons mais elles nécessitent que les mesures soient réalisées dans un réacteur nucléaire. Leur principe consiste à mesurer l'énergie et à compter le nombre de photons γ émis durant ou après l'irradiation de l'échantillon par des protons ou des neutrons.

Tableau II.3: Comparaisons entre différentes méthodes de détermination des concentrations en B dans des échantillons de roches silicatées. Pour chaque méthode sont reportés le procédé de dissolution des échantillons, les gammes de concentrations ainsi que la reproductibilité externe (2σ).

Méthodes	Références	B ppm	2σ %
Bleu de méthylène	<i>Isozaki and Utsumi, 1967</i>	0,5 - 100	~10
Azométhine-H	<i>Coradossi and Vaselli, 1988</i>	1 - 20	> 30
Activation neutronique	<i>Mortier et al., 1982</i>	2 - 25	15 - 45
ICP-AES	<i>Ryan and Leeman, 1993</i>	1 - 30	10 - 50
ICP-AES	<i>Rosner and Meixner, 2004</i>	5 - 160	5 - 20
DI-ICP-MS	<i>Makishima et al., 1997</i>	1 - 30	2 - 6
DI-ICP-MS	<i>D'Orazio, 1998</i>	1 - 30	2 - 6
DI-ICP-MS	<i>Menard et al., 2013</i>	0,1 - 30	1 - 4

Depuis les années 80, des progrès analytiques considérables dans le domaine de la spectrométrie à source plasma ont permis le développement de techniques plus précises (Tableau II.3). Certaines utilisent la *spectrométrie optique par torche à plasma* (généralement appelée ICP-OES ou ICP-AES) qui repose sur la capacité des atomes à émettre de la lumière

(des photons) quand ils passent de l'état excité à l'état fondamental (p.e., Rosner and Meixner, 2004), alors que d'autres préfèrent la *spectrométrie de masse* (p.e., Makishima et al., 1997; D'Orazio, 1998). En raison de nombreux problèmes de pertes par évaporation (Feldman, 1961) ou de contaminations (Rosner et al., 2005) pouvant survenir lors de la préparation chimique des échantillons, ainsi que de nombreuses difficultés à maîtriser pendant la mesure (effets mémoires, problèmes de bruit de fond), l'utilisation de la spectrométrie à source plasma pour doser le B est encore limitée pour les échantillons peu enrichis.

II.2.2. Développement de la méthode

Nous avons choisi de doser le bore par ICP-MS car c'est la technique qui montre les meilleures sensibilités et limites de détection (Tableau II.3). Les procédures classiques utilisées pour doser la plupart des éléments traces (cf. §II.1) ne sont cependant pas adaptées pour le B:

- ✓ L'analyse des teneurs en B par ICP-MS nécessitent une dissolution préalable de l'échantillon soit par attaque acide (p.e., Ishikawa and Nakamura, 1990, 1993; Nakamura et al., 1992; You et al., 1995), soit par fusion alcaline ou carbonate (Na_2CO_3 ou K_2CO_3) (p.e., Owens et al., 1982; Vengosch et al., 1989; Ryan and Langmuir, 1993; Tonarini et al., 1997). Cette étape est critique car le B est un élément facilement contaminable et omniprésent en salle blanche (Rosner et al., 2005) et (2) des quantités importantes peuvent être perdues sous forme de composés volatils (p.e., BCl_3 ou BF_3) au-dessus de 70°C (Feldman, 1961).
- ✓ Lors d'une analyse multi-élémentaire classique en 0,5N HNO_3 , le bruit de fond instrumental étant très élevé (>3000 cps sur la masse 11, Tableau II.4), il ne faut pas diluer trop les solutions d'échantillons si l'on veut pouvoir distinguer le signal de l'échantillon du bruit machine. L'analyse de solutions acides trop concentrées en B engendre cependant un effet-mémoire important sur la verrerie de l'ICP-MS (probablement dû à l'incorporation de B dans le verre).

Plusieurs protocoles (Figure II.6) ont été testés avant d'arriver à une méthode satisfaisante, c'est-à-dire à la fois juste et précise. En parallèle, nous avons également réalisé

un certain nombre d'expériences pour mieux contraindre le comportement du B lors de l'évaporation de solutions acides.

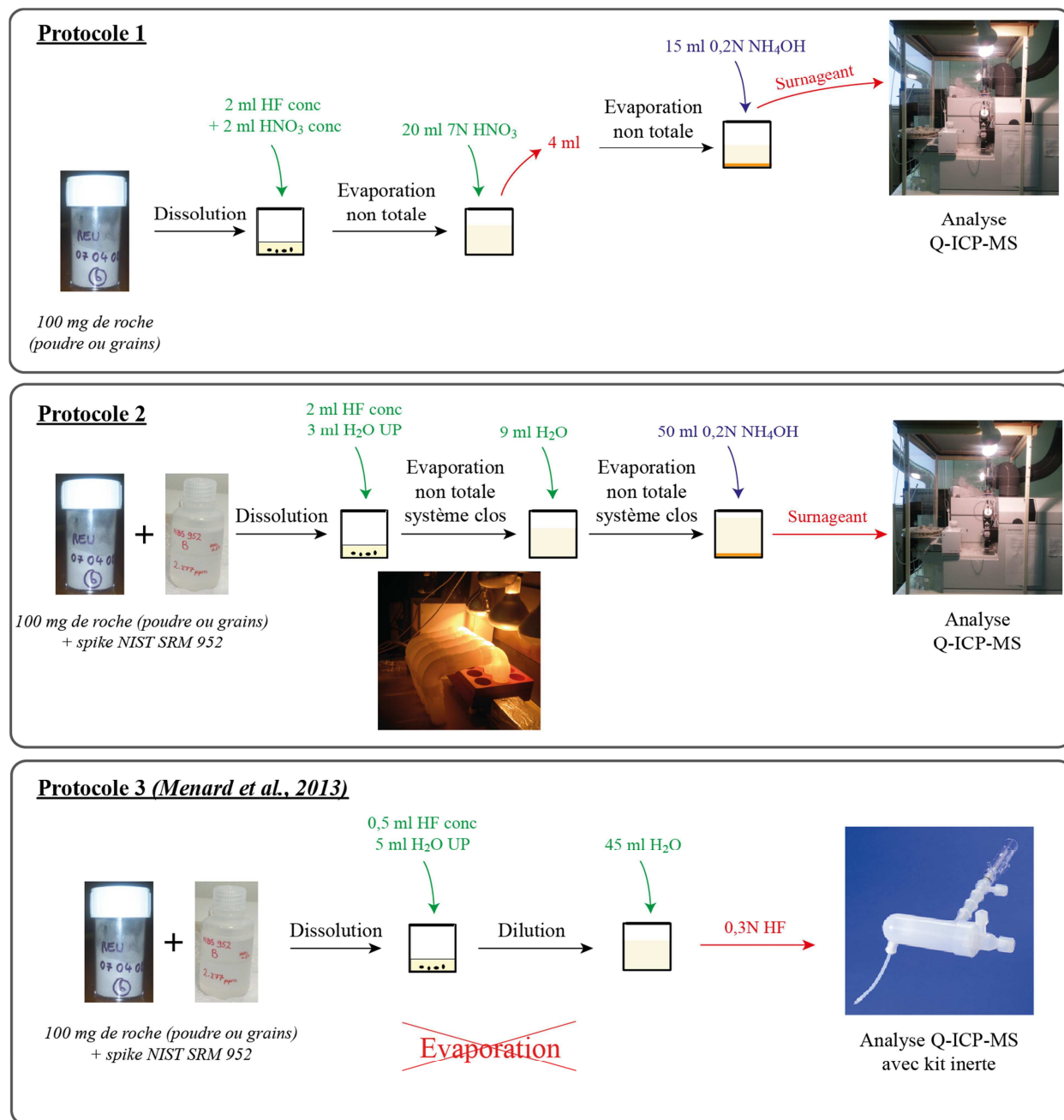


Figure II.6: Synthèse des différents protocoles testés pour la détermination des concentrations en B dans des échantillons de roches silicatées.

II.2.2.1. Protocole 1

Le premier protocole mis au point a été légèrement modifié par rapport à celui utilisé pour le dosage des éléments traces dans les roches silicatées (Figure II.6). Nous avons dès le

début opté pour une procédure d'attaque à l'acide plutôt qu'une méthode de fusion alcaline car, bien qu'elle requière des phases d'évaporation des solutions acides, elle présente l'avantage de n'utiliser qu'une petite quantité de réactifs (cf. §II.2.2.3).

Environ 100 mg de poudres (ou de grains) sont d'abord dissous dans 2 ml d'HF concentré et 2 ml d' HNO_3 concentré pendant plusieurs jours à 60°C , puis les solutions d'attaque sont évaporées à la même température jusqu'à ce qu'il ne reste qu'un résidu visqueux au fond du bécher (cf. §II.2.2.1), que l'on redissout dans 20 ml de HNO_3 7N. Environ 4 ml de cette solution sont ensuite prélevés, évaporés jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une goutte minuscule ($\varnothing \approx 1$ mm) au fond du bécher, puis repris avec 15 ml de NH_4OH 0,2N. Lors de l'ajout de l'ammoniaque, une réaction acido-basique va se produire et un précipité orange se forme. Après décantation, le surnageant est pipeté puis introduit dans le Q-ICP-MS pour la détermination des teneurs en B. Lors de la mesure, une solution CMS contenant environ 2 ppb de B (également en milieu NH_4OH 0,2N) est utilisée pour calibrer le signal en externe et le lavage se fait en NH_4OH 0,2N.

Travailler en milieu basique présente deux avantages: (1) le B est séparé efficacement des constituants majeurs de la matrice, puisque seuls le B, les alcalins et les alcalino-terreux restent dans le surnageant lors de la réaction acido-basique; (2) utiliser NH_4OH 0,2N comme solution de reprise et de lavage plutôt que HNO_3 0,5N permet d'augmenter le signal sur les échantillons tout en réduisant considérablement le bruit de fond (Tableau II.4) et le lavage de la verrerie de l'ICP est beaucoup plus efficace. Le blanc de procédure n'est en revanche pas très bon (< 10 ng), et après plusieurs analyses ($n=12$) du standard BHVO-2, des problèmes de reproductibilité évidents sont apparus (erreur externe $2\sigma > 20\%$, Figure II.7), même si la moyenne des mesures répétées donne une concentration moyenne (2,77 ppm) proche des valeurs publiées dans la littérature (2,8-3,12 ppm; <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>).

Tableau II.4: Comparaison des signaux obtenus avec le Q-ICP-MS pour une analyse en HNO_3 0,5N et une analyse en NH_4OH 0,2N.

	0,5N HNO_3	0,2 N NH_4OH
Signal ^{11}B blanc	> 3000 cps	~ 500 cps
Signal ^{11}B CMS 2 ppb	~ 10000 cps	~ 25000 cps
Signal BHVO-2 ($F_{\text{dilution}} \approx 2000$)	~ 7000 cps	~ 15000 cps
$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	4,89	4,35
Concentration B BHVO-2	2,45 ppm	2,50 ppm

II.2.2.2. Protocole 2

Dans l'hypothèse que ces problèmes soient liés à des problèmes de contamination et/ou de perte de B pendant la préparation des échantillons, plusieurs modifications ont été apportées au protocole 1 (Figure II.6):

- ✓ les évaporations sont toujours non totales mais réalisées en système clos, en utilisant des coudes en téflon pour l'évaporation (cf. §II.2.2.4).
- ✓ l'attaque se fait avec 2 ml d'HF concentré et 3 ml d'eau désionisée,
- ✓ la méthode de dilution isotopique est utilisée pour améliorer la précision de nos mesures (cf. III.2.2.5). 200 µl d'une solution d'acide borique synthétique (NBS SRM 952, National Bureau of Standard) qui contient 2,276 ppm de B et qui est enrichie en ^{10}B sont ajoutés lors de la pesée des échantillons.

Après plusieurs tests de mesures sur le standard BHVO-2 (Tableau II.7), l'erreur externe associée ($< 3\%$, 2σ) et le blanc (3-4 ng) sont meilleurs qu'avec le premier protocole mais les concentrations estimées pour BHVO-2 sont trop basses par rapport aux valeurs publiées. Cette perte systématique suggère une perte de B à l'évaporation, avant d'arriver à sec.

II.2.2.3. Protocole final

Dans le protocole final, qui est présenté en détail dans l'article inséré dans le chapitre V, les analyses sont réalisées en HF 0,3N car le bruit de fond et les signaux mesurés pour les échantillons sont comparables aux analyses en NH_4OH 0,2N et parce que cela permet de supprimer les phases d'évaporation. Le système d'injection classique de l'Q-ICP-MS n'étant pas adapté pour des analyses en HF dilué, nous avons fait l'acquisition d'un kit inerte en Téflon® PFA (Perfluoroalkoxy) de chez Savillex®, spécialement conçu pour cet usage. Les fluorures insolubles pouvant contenir une grande quantité de B, les quantités d'HF à l'attaque ont également été réduites au maximum en utilisant seulement la quantité suffisante pour détruire les liaisons silicatées. En considérant l'équation chimique $\text{SiO}_2 (\text{s}) + 6 \text{HF} (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6] (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$, on peut estimer en effet que seulement 330 µl d'HF concentré suffisent pour attaquer 100 mg de SiO_2 .

Les blancs de procédure (n=8) de ce protocole sont bien meilleurs (< 0,5 ng de B) et les analyses répétées de plusieurs standards de roches, de composition basaltique à andésitique (gamme de concentrations 0,1-30 ng) donnent une reproductibilité externe à 2σ comprise entre 1 et 3% (Tableau V.3).

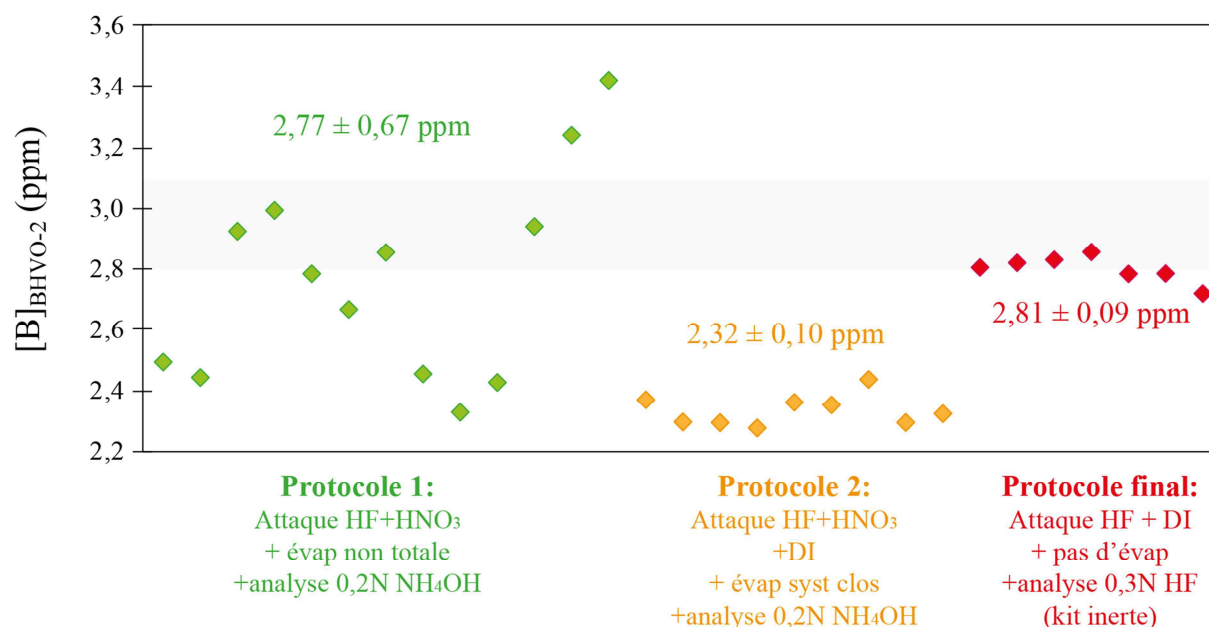


Figure II.7: Résultats des mesures répétées du standard de roche BHVO-2.

Les conditions opératoires et les paramètres d'acquisition des données (cf. chapitre V) diffèrent sur quelques points de ceux choisis pour les analyses multi-élémentaires. Les solutions sont injectées dans le Q-ICP-MS par aspiration libre et l'acquisition des données se fait en mesurant le signal sur les masses des deux isotopes du B. La cellule de collision n'est pas utilisée car bien que le petit isotope ^{10}B puisse être interféré par $^{40}\text{Ar}^{4+}$, l'analyse répétée du mélange NIST SRM 951-952 montre que cette interférence n'a pas d'influence sur la masse 10 dans les conditions opératoires choisies.

II.2.2.4. Expériences d'évaporation/sublimation

Le point le plus critique étant la volatilité du bore au-dessus de 70°C lorsqu'il est sous la forme d'acide borique, plusieurs expériences d'évaporation/sublimation ont été menées pour s'assurer qu'aucune perte de B ne survenait pendant la préparation chimique de nos échantillons.

Les premiers tests ont été réalisés sur quatre solutions obtenues à partir d'une même attaque du standard BHVO-2. Environ 100 mg de poudre ont d'abord été dissous avec un mélange HF-HNO₃ concentrés pendant 2 jours à 60°C. La solution a été évaporée à la même température jusqu'à ce qu'il ne reste qu'un minuscule résidu visqueux au fond du bécher, et le résidu repris avec 20 ml de HNO₃ 7N. Quatre aliquotes de 4 ml ont ensuite été pesées et évaporées différemment à 60°C:

- ✓ Aliquote 1: évaporation non totale, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une petite goutte ($\varnothing \approx 1$ mm) au fond du bécher,
- ✓ Aliquote 2: évaporation totale mais en prenant soin de stopper l'évaporation seulement quelques minutes après que le résidu soit complètement devenu sec,
- ✓ Aliquote 3: évaporation totale en laissant le résidu à sec pendant plus de 6h,
- ✓ Aliquote 4 comme l'aliquote 3 mais avec en plus du mannitol. Ce polyalcool serait capable de complexer le B en milieu acide et donc d'empêcher sa volatilisation (Feldman, 1961; Ishikawa and Nakamura, 1990).

Les quatre solutions ont ensuite été reprises avec 15 ml de NH₄OH 0,2N, centrifugées et les surnageants ont été analysés par Q-ICP-MS. Les résultats (Tableau II.5), montrent (1) qu'aucune perte de B ne survient si les solutions ne sont pas évaporées complètement alors qu'une quantité importante de B est perdue dès que le résidu est laissé à sec même quelques minutes, et (2) que le mannitol limite les pertes de B mais ne les évite pas, comme déjà suggéré par Hemming and Hanson (1992) et Gaillardet et al. (2001). Lors des premiers tests de mesure (protocole 1), nous avons donc pris soin d'évaporer les solutions au maximum mais jamais complètement.

Tableau II.5: Résultats des expériences d'évaporation

BHVO-2	Evaporation	B (ppm)	Rendement (%)
Aliquote 1	non totale	3,0	100
Aliquote 2	totale, temps laissé à sec < 15mn	2,9	98
Aliquote 3	totale, temps laissé à sec ~6h	1,5	50
Aliquote 4	totale + mannitol, temps laissé à sec ~6h	1,8	60

Par la suite, des blancs de B ont été mesurés dans différents endroits de la salle blanche. Dans les boîtes d'évaporation notamment, ces blancs excédant 100 pg/h/cm², nous avons

continué à ne jamais venir à sec mais en travaillant en système clos (protocole 2; Figure II.6), pour éviter les contaminations lorsque le bécher est ouvert. Les évaporations totales cependant ne sont pas reproductibles car il est impossible de reproduire exactement la même taille de goutte à chaque fois. Dans la procédure finale, nous avons donc supprimé complètement les phases d'évaporation.

Des expériences de sublimation ont également été réalisées à l'ICP-MS. Le dispositif est présenté sur la Figure II.8a. Nous avons relié au système d'introduction du Q-ICP-MS un bécher contenant un résidu d'évaporation visqueux. Le bécher est placé sur une plaque chauffante pour finir l'évaporation, et la composition de la phase sublimée est analysée en simultanée. Nos résultats montrent une augmentation drastique du signal du B dès que le résidu arrive à sec, ce qui confirme les observations de Gaillardet et al. (2001): une perte significative de bore se produit par sublimation si le résidu est abandonné après évaporation.

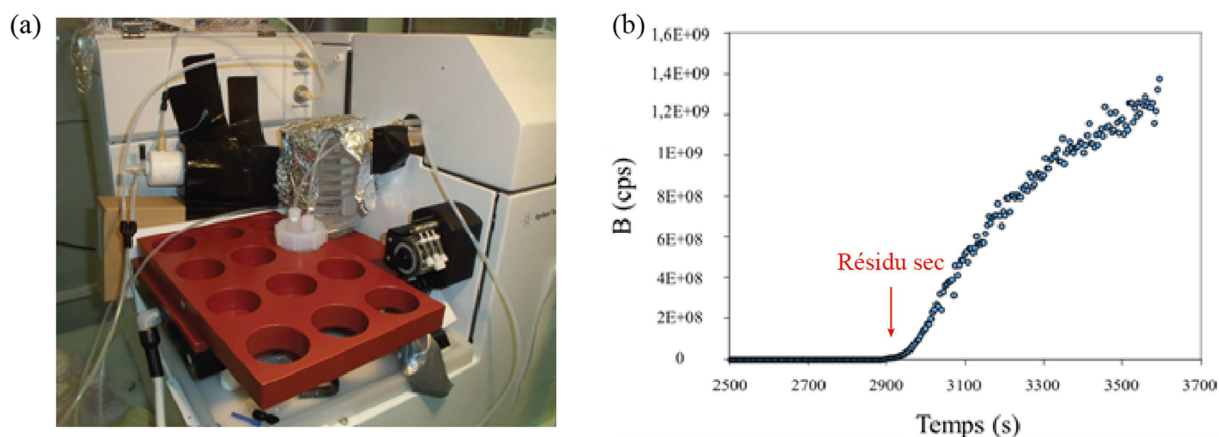


Figure II.8: (a) Photographie du dispositif utilisé pour l'expérience de sublimation à l'ICP-MS; (b) Signal de B (cps) mesuré au cours de l'expérience dans la phase sublimée.

II.2.3. La dilution isotopique

La dilution isotopique est une technique de dosage élémentaire qui consiste à ajouter à l'échantillon une solution (on parle de traceur ou de "spike") dont le rapport isotopique est connu très précisément et est très éloigné de la gamme observée dans les échantillons naturels. Pour le bore, nous utilisons une solution diluée enrichie en ^{10}B ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B} = 18,80 \pm 0,02$) que nous avons soigneusement préparée à partir du standard d'acide borique NBS SRM

952. Avant l'attaque, les échantillons sont soigneusement pesés puis spikés de sorte à se rapprocher d'un rapport $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ optimum de 2,16 ($= \sqrt{[(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{spike}}/(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{échantillon}}]}$).

Il suffit ensuite de mesurer le rapport isotopique du mélange spike/échantillon pour déterminer par bilan de masse la concentration de l'élément dans l'échantillon suivant la relation:

$$C_E = C_S \times \frac{m_S}{m_E} \times \frac{M_E}{M_S} \times \frac{Ab_S^{11}}{Ab_E^{11}} \times \frac{R_S - R_{\text{mél}}}{R_{\text{mél}} - R_E}$$

avec E: Échantillon, S: Spike, mél: mélange, C: Concentration ($\mu\text{g/g}$), m: masse (g), M: Masse molaire (g/mol), R: Rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ et Ab: abondance isotopique.

En considérant $M_E = Ab_E^{11} \times 11 + Ab_E^{10} \times 10$ et $M_S = Ab_S^{11} \times 11 + Ab_S^{10} \times 10$, et en prenant $Ab_S^{10} = 0,9495$, $Ab_S^{11} = 0,505$, $Ab_E^{10} = 0,1982$, $Ab_E^{11} = 0,8017$, $R_S = 18,80$, $R_E = 0,2473$ et $C_S = 2,277$ ppm, cela revient pour nos échantillons à:

$$C_E = 0,1541 \times \frac{m_S}{m_E} \times \frac{18,8 - R_{\text{mél}}}{R_{\text{mél}} - 0,2473}$$

Lors de la mesure, le fractionnement isotopique instrumental est calibré en externe avec une solution de standard dont la concentration et la concentration isotopique sont aussi parfaitement connues. Nous utilisons un mélange des deux solutions standards d'acide borique – NIST SRM 951 et NIST SRM 952 – qui contient 10 ppb de B et qui a un rapport $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ de B de 0,488 (déterminé gravimétriquement).

La dilution isotopique est une méthode robuste particulièrement adaptée pour déterminer des faibles teneurs en B (cas de petits échantillons ou échantillons pauvres en B). Elle permet également d'évaluer avec une très grande précision la contamination en B lors de la procédure de mise en solution des échantillons. La quantité de B dans les blancs de procédure est déterminée suivant la relation:

$$m_B = 0,1541 \times m_S \times \frac{18,8 - R_{\text{mél}}}{R_{\text{mél}} - 0,2473}$$

II.3. Analyses des isotopes du Li et du Pb par MC-ICP-MS

II.3.1. Traitement chimique des échantillons

Les analyses des isotopes du lithium et du plomb par MC-ICP-MS nécessitent au préalable une mise en solution des échantillons ainsi qu'une séparation chimique par chromatographie sur colonnes des autres éléments de la matrice pour éviter des interférences pendant la mesure. Les protocoles utilisés sont schématisés en Figures III.9 et III.10.

II.3.1.1. Procédés de dissolution

- Les laves

Deux procédés de dissolution différents ont été utilisés pour le lithium (Figure II.9): (1) soit on prélève et on évapore environ 10 ml des solutions mères préparées pour les analyses multi-élémentaires (soit l'équivalent de 50 mg de roches; Figure II.1), (2) soit on réalise une attaque avec un mélange HF : HClO₄ concentrés (1:0,3 ml) à ~80°C pendant 48h et on amène les solutions à sec, à faible température d'abord pour ne pas perdre trop vite l'acide fluorhydrique, puis à 110°C pour évaporer l'acide perchlorique. Dans les deux cas, les résidus secs sont ensuite redissous dans 1 ml de HCl 6N sur plaque chauffante pour être convertis en chlorures, réévaporés et enfin repris avec 1 ml de HCl 0,5N pour le chargement sur la colonne.

Pour le Plomb (Figure II.10), environ 150 mg d'échantillons sont dissous avec un mélange HF concentré : HNO₃ concentré (2:1 ml) pendant deux jours sur plaque chauffante (~ 100°C), puis les solutions sont évaporées. Pour éliminer au maximum les fluorures qui peuvent contenir beaucoup de Pb, les résidus secs sont repris avec 0,2 ml de HNO₃ concentré pendant une journée à chaud. L'acide nitrique est ensuite évaporé et repris avec 1 ml de HCl 6N pendant quelques heures à ~100°C pour la conversion en chlorures, puis l'on répète le procédé avec 0,5 ml d'HBr concentré pour la conversion en bromures. Enfin, après une dernière étape d'évaporation, les résidus secs sont repris avec 1 ml d'un mélange HBr 0,2N - HNO₃ 0,4N et les solutions sont chargées sur les colonnes après centrifugation.

- Les aérosols volcaniques

Pour la détermination des compositions isotopiques en Li et Pb des aérosols volcaniques, deux aliquotes sont prélevées dans les solutions de lessivage (cf. §I.1.1) et évaporées, puis les résidus secs sont repris avec un faible volume de HCl 6N et suivent jusqu'au chargement sur les colonnes la même procédure que les silicates.

II.3.1.2. Séparation du lithium

La purification du Li par chromatographie sur résine échangeuse d'ion présente deux difficultés. Tout d'abord, la chimie du Li requiert un rendement de 100% car le passage sur les colonnes chromatographiques entraîne un fractionnement isotopique important – le ^6Li est fixé plus efficacement que le ^7Li sur la résine – qui peut modifier drastiquement la composition isotopique de l'échantillon (p.e., Taylor and Urey, 1938; Oi et al., 1991; Tomascak, 2004). La deuxième difficulté est de séparer parfaitement le Li du Na, ces deux métaux alcalins ayant des comportements très semblables sur la résine cationique en milieu acide (p.e., Tomascak et al., 2008). Un moyen efficace est d'utiliser un mélange acide/méthanol (ou acide/éthanol) pour l'élution (p.e., Magna et al., 2006). Cette technique présente l'inconvénient cependant de dégrader la résine et par conséquent d'en altérer sa capacité. Une solution alternative est de faire l'élution avec de l'HCl dilué (James and Palmer, 2000), en utilisant des colonnes fines et longues pour augmenter le nombre de paliers d'équilibre et séparer ainsi au mieux Li et Na. C'est la méthode que nous utilisons dans cette étude. La procédure est schématisée dans la Figure II.9.

Développée au LMV par Vlastélic et al. (2009b), cette technique utilise deux jeux de colonnes pour s'assurer d'une séparation parfaite. Les colonnes sont calibrées avant et après chaque nouvelle étude (soit environ une fois par an) et la résine est changée tous les deux ans. La calibration des colonnes se fait avec des échantillons de roches et des solutions synthétiques CMS (Figure II.9). Lors de cette étape, on s'assure que la récupération du Li chargé sur la colonne est effective à 100% et on détermine les volumes d'élution nécessaires pour extraire tout le lithium sans récupérer du sodium.

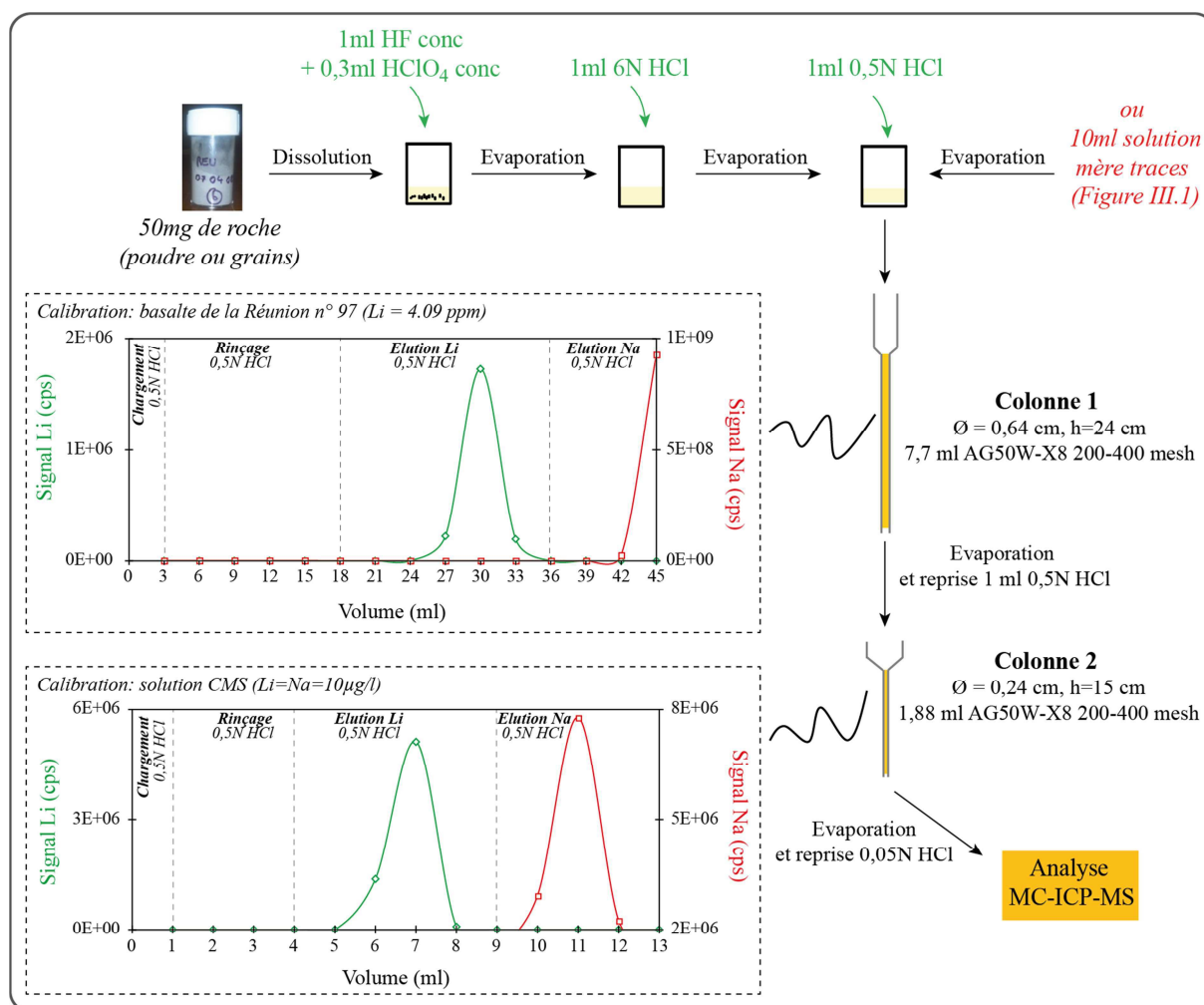


Figure II.9: Protocole de séparation et purification du Li (adapté de James and Palmer, 2000). Les résultats de calibration des colonnes sont aussi reportés.

II.3.1.3. Séparation du Plomb

Le Plomb est un élément très sensible à la contamination et des précautions particulières doivent être prises lors de la phase de purification. Les réactifs sont de haute qualité et ont été distillés deux fois, et le matériel utilisé est dédié aux chimies Pb (bêchers, pissettes, colonnes, supports de colonnes, ...). Par ailleurs, les réactifs sont ajoutés avec des compte-gouttes en téflon et non avec une pipette pour éviter toute contamination par les embouts, la résine est changée et les solutions diluées d'éluion préparées avant chaque nouvelle chimie. Les colonnes sont stockées dans un mélange dilué HNO₃-HBr après chaque manipulation. Par ailleurs, des blancs Pb sont mesurés régulièrement dans la salle blanche et des blancs de procédure sont analysés fréquemment.

Les méthodes d'extraction du Pb reposent sur la très forte affinité du plomb avec la résine anionique AG1-X8 dans l'acide bromhydrique dilué (PbBr_4^{2-}) (Strelow, 1978; Manhès et al., 1984). Dans cette étude, le plomb est séparé et purifié sur résines anioniques en utilisant une procédure HNO_3 -HBr modifiée de Lugmair and Galer (1992) (Figure II.10): le plomb est fixé sur la résine avec une solution diluée (solution A) contenant plus d'HBr que celle utilisée pour le relâcher (solution B). Un très bon rendement d'extraction est nécessaire étant donné les fractionnements isotopiques importants se produisant au cours de l'élution (Blichert-Toft et al., 2003; Baker et al., 2004;).

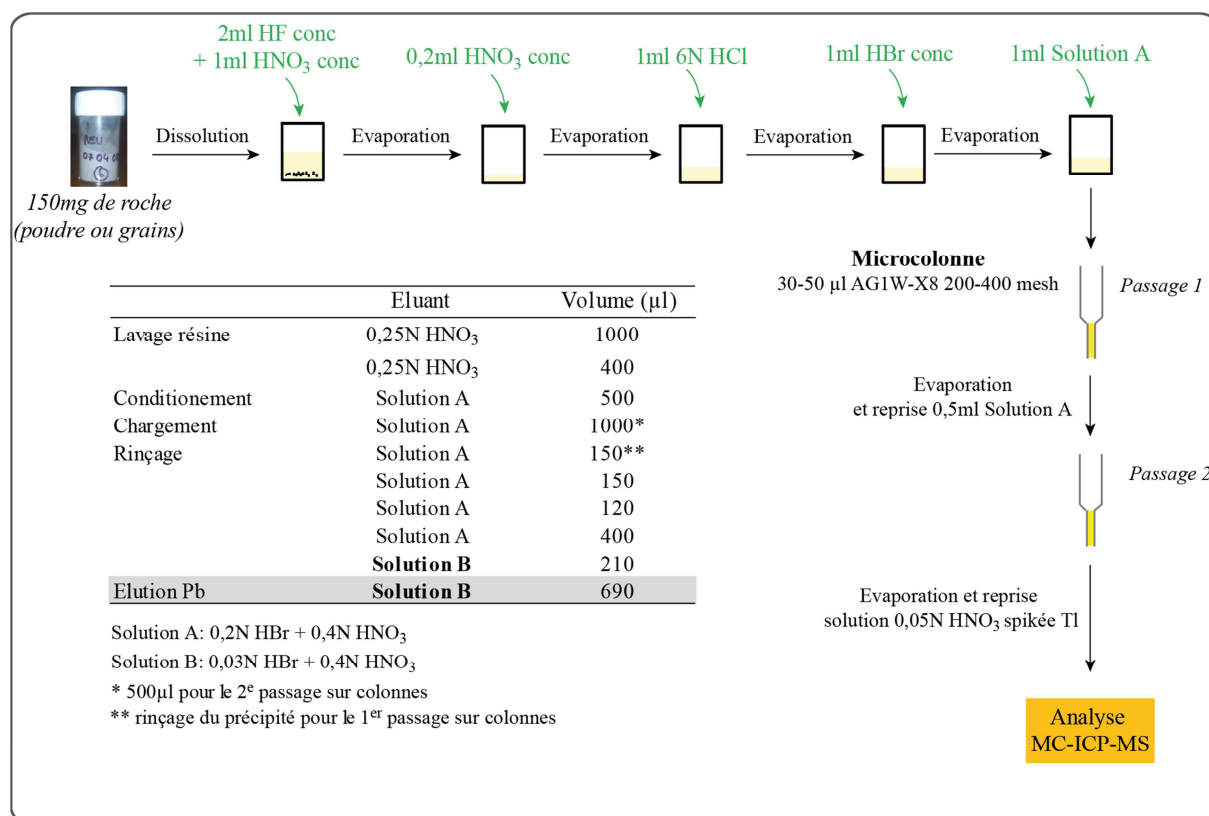


Figure II.10: Protocole d'extraction du Pb par chromatographie sur résine anionique (adapté de Lugmair and Galer, 1992).

II.3.2. Analyses par MC-ICP-MS

Les mesures des compositions isotopiques ont été réalisées par spectrométrie de masse à source plasma multi-collection (MC-ICP-MS). Dans le cadre de cette étude, deux instruments ont été utilisés: le Nu plasma 500 (Nu Instruments®) de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon

(Li et Pb) et le Neptune Plus (ThermoFisher®) du Laboratoire Magmas et Volcans (Pb). Le Neptune Plus est un MC-ICP-MS de dernière génération (installation Juin 2013).

II.3.2.1. Principe de fonctionnement des MC-ICP-MS

Le principe de fonctionnement de ces instruments repose sur la séparation physique d'isotopes au sein d'un faisceau ionique par double focalisation, grâce à l'association d'un filtre en énergie (Electrostatic Analyser, ESA) et d'un filtre de masse (aimant). L'échantillon est d'abord aspiré en phase liquide dans une chambre de nébulisation grâce à un passeur automatique, puis les aérosols sont introduits dans un désolvateur (DSN-100 pour le Nu 500 et ARIDUS pour le Neptune Plus). Ce système permet de réduire sensiblement les interférences poly-atomiques tout en augmentant la sensibilité du signal. Les éléments présents dans l'échantillon sont ensuite ionisés dans un plasma d'Argon à une température de 7000°C et les ions formés sont extraits et orientés par une série de cônes dans l'interface vers la fente d'entrée de l'analyseur. La "Jet Interface" du Neptune Plus permet une meilleure extraction des ions et donc un gain de sensibilité important entre les deux instruments. Une fois dans l'analyseur, un système de double focalisation va permettre la séparation en masse des différents isotopes avant les collecteurs: un champ électrostatique contrôle la dispersion énergétique des faisceaux ioniques à la sortie du plasma puis un champ magnétique sépare les ions en fonction de leur masse avant qu'ils soient collectés dans des cages de Faraday. Les systèmes de détection des deux instruments sont un peu différents. Le Nu 500 possède onze cages de Faraday fixes et un quadrupole ("zoom lens") focalise la trajectoire des faisceaux. Sur le Neptune Plus, les neuf cages peuvent être ajustées suivant la trajectoire des ions puisque huit d'entre elles sont mobiles.

II.3.2.2. Conditions de mesures

Les échantillons étant introduits en phase liquide dans les MC-ICP-MS, il faut dans un premier temps évaporer les éluats de chimie puis reprendre les résidus secs de Li et de Pb dans de l'acide nitrique dilué (0,05N pour l'analyse). Les volumes de reprises sont adaptés pour optimiser l'intensité du signal pendant la mesure (entre 2 et 3V). Sur le Nu 500, il faut compter environ 70 ng de Li et 40 ng de Pb pour une bonne mesure, et environ 10 ng de Pb sur le Neptune Plus. L'analyse répétée d'une solution standard en début de séquence va

permettre de régler le spectromètre (p.e., flux de gaz, position de la torche à plasma) pour optimiser le signal.

Les rapports isotopiques de Li et Pb obtenus correspondent à la moyenne d'au moins 40 mesures par échantillon, permettant d'atteindre une précision sur la mesure à $\pm 2\sigma$ sur la troisième décimale. Pour être exploitables, ces rapports doivent subir un certain nombre de corrections.

- Correction de la dérive instrumentale

Un fractionnement de masse dépendant de la masse se produit inévitablement lors de la mesure de plusieurs isotopes d'un même élément par MC-ICP-MS. Ce biais de masse résulte de l'extraction et la transmission préférentielle des ions les plus lourds à la sortie du plasma (White, et al., 2000).

Le biais instrumental et sa dérive au cours du temps peuvent être corrigés facilement puisque chaque isotope d'un même élément va fractionner de la même façon. On utilise pour cela la loi exponentielle définie par Russell et al., (1978):

$$f = \frac{\ln \frac{\text{rapport isotopique}_{\text{mesuré}}}{\text{rapport isotopique}_{\text{vrai}}}}{\ln (\text{rapport de masse des isotopes})}$$

Quand un élément analysé possède des rapports constants d'isotopes, il est possible d'utiliser ce coefficient de fractionnement pour corriger d'autres rapports isotopiques du même élément ($\text{rapport isotopique}_{\text{vrai}} = \text{rapport isotopique}_{\text{mesuré}} \times f$). Quand ce n'est pas le cas, comme pour le Li et le Pb, la correction de la dérive instrumentale se fait par standard-bracketing en intercalant un standard tous les deux échantillons (respectivement IRMM-016 et NBS 981 pour le Li et le Pb). Pour le Pb, ce fractionnement est aussi corrigé en interne en spikant avant la mesure avec un élément de masse comparable, le Tl. Ce spike est préparé à partir du standard de Tl NBS 997. Lors de l'analyse, les masses 203 et 205 du Tl sont mesurées en plus des masses 204, 206, 207 et 208 du Pb, puis la variation observée sur le rapport $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ est reportée sur les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en supposant que $f_{\text{Tl}}=f_{\text{Pb}}$ (White et al., 2000).

- Interférences isobariques

Certains éléments ont naturellement des isotopes de masses semblables à l'élément que l'on souhaite mesurer et cela peut engendrer des interférences isobariques. C'est le cas par exemple entre le plomb (^{204}Pb) et le mercure (^{204}Hg). Les purifications chimiques préalables avant la mesure ont justement pour objectif de pallier ce problème. Des traces de ces isobares peuvent toutefois être encore présentes après l'étape de séparation ou être introduites par le gaz, comme c'est le cas pour Hg, et cela doit être contrôlé et le cas échéant corrigé pendant l'analyse. Dans le cas du Pb, l'apport du Hg sur la masse 204 est vérifié par la mesure du rapport $^{202}\text{Hg}/^{204}\text{Hg}$. En cas d'interférence avec le ^{204}Hg , on revient à la quantité vraie de ^{204}Pb par la relation: $^{204}\text{Pb}_{\text{vrai}} = 204_{\text{Total}} - (^{202}\text{Hg}) \times (^{204}\text{Hg}/^{202}\text{Hg})_{\text{naturel}}$. Pour le Li, aucune correction d'interférence n'est nécessaire.

- Ecart par rapport au standard

Comme pour les autres isotopes stables, les fractionnements isotopiques du Li sont relativement faibles et on utilise la notation δ pour les exprimer plus simplement. La composition isotopique du Li d'un échantillon se note en déviation relative (en ‰) par rapport à la valeur d'un standard suivant la relation:

$$\delta^7\text{Li} (\text{‰}) = \left[\left(\frac{^7\text{Li}}{^6\text{Li}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{^7\text{Li}}{^6\text{Li}} \right)_{\text{standard}} - 1 \right] \times 10^3$$

Le standard de référence utilisé dans notre étude est l'IRMM-016. Il a un $\delta^7\text{Li}$ de 0‰ par définition mais un rapport absolu $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ de 12,1773.

Les compositions isotopiques du Pb d'un échantillon en revanche sont reportées en rapports absolus. Pour pouvoir être comparées aux données publiées dans la littérature, les rapports une fois corrigés du biais en masse et des interférences doivent encore être normalisés aux rapports attendus du standard NBS 981. Pour le Pb, plusieurs valeurs de références peuvent être utilisées (cf. Hamelin et al., 1985; Woodhead et al., 1996; Todt et al., 1996; Galer and Abouchami, 1998).

II.4. Analyses de SO_4^{2-} , Cl^- et F^- par CI

Les anions majeurs SO_4^{2-} , Cl^- et F^- ont été mesurés par chromatographie ionique (CI) sur l'instrument Dionex 320 de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF).

II.4.1. Traitement des filtres avant échantillonnage

Les filtres en cellulose utilisés pour le piégeage du SO_2 et des halogènes (HCl et HF) (cf. Section IV.2.2.1) doivent au préalable être imprégnés dans un mélange 10% glycérol - 10% NaHCO_3 (p.e., Faivre-Pierret, 1983). Pour la solution d'imprégnation, 100 mg de glycérol et 100 mg de NaHCO_3 (sous forme de sels) sont d'abord dissous dans 500 ml d' H_2O désionisée puis l'on complète jusqu'à 1000 ml avec du méthanol. Cette solution est ensuite répartie dans deux récipients. Les filtres imprégnés sont d'abord plongés dans le premier bac pendant 1 à 2 mn, puis plongés dans le deuxième bac pendant environ 1h en prenant soin de remuer de temps en temps. A l'aide d'une pince propre, les filtres sont ensuite déposés sur un plateau et laissés sur plaque chauffante à environ 30-40°C pendant environ 1h, et enfin sont stockés dans des boîtes propres. Notez qu'après imprégnation, il est important que les filtres restent au maximum dans un endroit frais.

II.4.2. Préparation des filtres pour analyse

Les deux filtres imprégnés utilisés par cartouche filtrante pour le piégeage des gaz acides dans le panache volcanique du Lascar (cf. §IV.2.2.1) sont stockés dans le même tube à centrifuger après le prélèvement. Au retour des missions d'échantillonnage, il suffit d'ajouter 20 ml d' H_2O désionisée pour désorber les espèces piégées sur les filtres. Chaque paire de filtres est lessivée pendant plusieurs jours à température ambiante, puis un volume est prélevé et dilué pour la mesure. Avant la mesure, les échantillons sont ensuite dilués avec de l'eau désionisée pour optimiser le signal afin d'obtenir des pics mesurables sur les chromatogrammes.

II.4.2. Analyses par CI

Le principe de fonctionnement de la CI est le même que celui utilisé pour séparer les éléments sur colonnes puisqu'il repose sur la rétention sélective de composés ioniques sur une résine échangeuse d'ions. Les ions sont d'abord fixés sur une colonne anionique ou cationique, puis on fait circuler un éluant qui va faire progressivement décrocher les espèces qui nous intéressent en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. Chaque espèce ionique est ainsi séparée. En sortie de colonne, un suppresseur neutralise les ions de l'éluant puis un conductimètre détecte le signal de conductivité de chaque espèce ionique ainsi séparée. L'amplitude du signal dépend de la concentration de l'ion dans l'échantillon. Dans le cadre de cette étude, cette technique a été utilisée pour doser le fluorure (F^-), le chlorure (Cl^-), le nitrate (NO_3^-) et le sulfate (SO_4^{2-}). Avant l'analyse des échantillons, l'appareil doit au préalable être calibré avec des standards pour déterminer les temps de rétention des différentes espèces anioniques (Figure II.11a) et construire les courbes d'étalonnage qui vont nous permettre de relier l'aire des pics sur le chromatogramme aux concentrations dans nos échantillons (Figure II.11b). Chaque échantillon a été analysé au moins deux fois pour pouvoir estimer l'incertitude des mesures. Elle est en générale meilleure que 10% (2σ) pour les quatre espèces analysées.

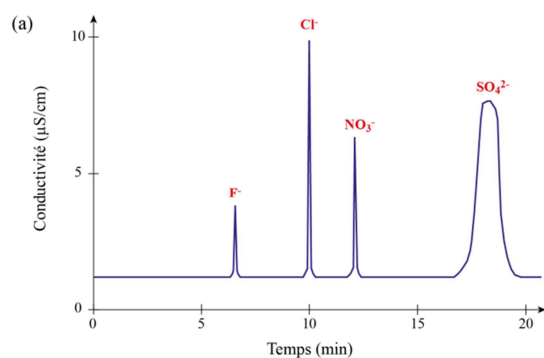
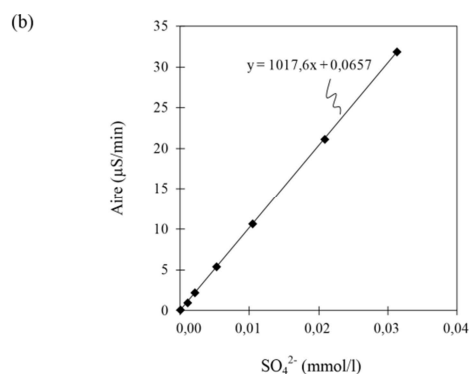


Figure II.11: (a) schéma d'un chromatogramme montrant les temps de rétention des différentes espèces anioniques analysées dans cette étude; (b) Courbe d'étalonnage du sulfate (SO_4^{2-}).



II.5. Caractérisation des incrustations fumerolliennes par MEB

La minéralogie de dépôts fumeroliens a été déterminée par microscope électronique à balayage (MEB) au Laboratoire Magmas et Volcans. L'appareil utilisé est un Jeol JSM-5910 LV équipé d'un système de microanalyse EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) qui contient un détecteur de type PGT. Les analyses chimiques quantitatives et semi-quantitatives EDS sont gérées par le logiciel Spirit.

Les minéraux fumeroliens ont d'abord été séparés en plusieurs groupes en fonction des différentes teintes de couleur puis des images MEB ont été réalisées en électrons rétrodiffusés (BSE pour Backscattered Electrons) sur les différentes séries de grains. Cette technique, qui permet l'analyse des éléments de masse supérieure à celle du bore, donne des informations sur la composition chimique et donc la minéralogie des échantillons en s'appuyant sur les différences de contraste chimique entre les phases : plus une phase apparaît foncée plus la moyenne des numéros atomiques z qui la composent est faible. En complément, nous avons aussi réalisé quelques cartographies chimiques élémentaires EDS. Ces analyses chimiques reposent sur le principe que chaque élément chimique est caractérisé par une énergie de photons qui lui est propre, permettant de déterminer les formules chimiques des différentes phases qui composent nos échantillons. Quelques images MEB ont également été obtenues sur deux filtres PTFE afin d'avoir des informations sur la taille et la répartition des aérosols émis par le Lascar.

Chapitre III: Approche basée sur la phase résiduelle – les laves du Piton de la Fournaise: Dégazage magmatique au cours de l'éruption d'Avril 2007

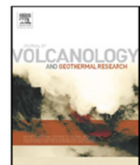
Journal of Volcanology and Geothermal Research 254 (2013) 94–107



Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](http://SciVerse.ScienceDirect)

Journal of Volcanology and Geothermal Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jvolgeores



Magma degassing during the April 2007 collapse of Piton de la Fournaise: The record of semi-volatile trace elements (Li, B, Cu, In, Sn, Cd, Re, Tl, Bi)

I. Vlastélic ^{a,*}, G. Menard ^a, A. Gannoun ^a, J.-L. Piro ^a, T. Staudacher ^b, V. Famin ^c

^a Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont Université, Université Blaise Pascal, CNRS UMR 6524, IRD R 163, France

^b Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise, Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, CNRS UMR 7154, France

^c Laboratoire GéoSciences Réunion, Université de la Réunion, Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, CNRS UMR 7154, France

Ce chapitre présente les résultats d'une étude menée sur les dynamiques pré-éruptives et les processus de dégazage magmatique qui ont conduit à l'éruption spectaculaire d'Avril 2007 du Piton de la Fournaise. Cette étude est basée sur une approche originale puisqu'elle ne s'appuie pas sur l'analyse directe d'échantillon de gaz comme au Lascar (cf. chapitre IV), mais sur l'analyse des phases résiduelles après dégazage, les laves. Contrairement aux espèces volatiles majeures (CO₂, H₂O, S, Cl, F), les éléments traces volatils ne vont pas complètement quitter le magma pendant l'exsolution des gaz. L'étude des variations chimiques dans les laves émises avant, pendant et après un événement éruptif peut donc permettre de suivre des changements de compositions en lien avec l'activité éruptive en surface et ainsi d'apporter des contraintes sur les cinétiques de dégazage qui contrôlent les styles éruptifs.

L'éruption d'Avril 2007 du Piton de la Fournaise est la plus intense observée depuis au moins un siècle avec environ $240 \times 10^6 \text{ m}^3$ de laves émis et des taux d'émissions magmatiques records (moyenne $52 \text{ m}^3/\text{s}$, maximum $200 \text{ m}^3/\text{s}$ durant la phase paroxysmale) (Vlastélic et al., 2009; Staudacher et al., 2009). Peu de jours après le début de l'éruption, le cratère du Dolomieu - alors complètement rempli par des coulées mises en place entre août 2006 et janvier 2007 - s'est effondré sur lui-même en moins de 24h, formant une caldeira d'environ 340 m de profondeur (Staudacher et al., 2009) pour un volume de $90 \times 10^6 \text{ m}^3$ (Urai et al., 2007). Cet événement a été interprété comme le résultat d'une chute de pression importante dans la chambre magmatique en réponse à la vidange latérale du magma initiée le 2 avril (Figure III.1b; Michon et al., 2007; Staudacher et al., 2009). Il a fait l'objet de beaucoup d'études volcanologiques car il est très rare d'assister quasiment en direct à la formation d'une caldeira.

En comparant les premières laves émises au cours de l'éruption majeure d'Avril 2007 à celles des éruptions précédentes, Vlastélic et al. (2011) ont mis en évidence des pertes anormales en Li quelques jours avant l'effondrement du cratère du Dolomieu. Cet élément étant très sensible au transfert de vapeur à basse pression (p.e., Berlo et al., 2004; Kent et al., 2007), ces pertes suggèrent que des conditions de dégazage exceptionnelles au sein du réservoir superficiel en début d'éruption, en réponse à l'accumulation du magma, et par conséquent des gaz, à très faible profondeur dans le système. Dans cette première étude, nous avons étendu la comparaison aux autres traces à la recherche de signaux géochimiques précurseurs, et nous nous sommes rendus compte que d'autres éléments au comportement volatil sont anormalement appauvris (B, Cu, Tl) ou enrichis (Cd, Bi, In, Tl) quelques jours

avant la phase paroxysmale. En considérant la possibilité que les premières laves émises aient enregistré les processus pré-éruptifs qui ont affecté le réservoir magmatique superficiel, ces anomalies sont utilisées pour reconstruire la chronologie des évènements qui ont précédés la formation de la caldeira.

III.1. Préambule: l'éruption d'avril 2007 et l'effondrement du cratère du Dolomieu

La séquence des événements qui ont conduit à l'activité exceptionnelle observée au début du mois d'Avril 2007 comprend trois phases éruptives (Figure III.1a; Staudacher et al., 2009). La première phase s'est déroulée au sommet du volcan. Après une éruption longue de 4 mois (30 août 2006 – 1^{er} janvier 2007) relativement productive ($20 \times 10^6 \text{ m}^3$; Peltier et al., 2009b), le cratère du Dolomieu est complètement rempli. A partir de la fin de cette éruption et jusqu'à 30 mars 2007, une inflation importante du sommet du volcan est enregistrée par les instruments de l'OVPF, témoignant de la préparation d'une nouvelle éruption (Peltier et al., 2009b). Après une crise sismique de 27 mn sous le cratère du Dolomieu, l'activité éruptive a repris brièvement dans la journée du 18 février (volume de lave $< 1 \times 10^6 \text{ m}^3$) mais l'inflation sommitale a continué. La deuxième phase a débuté le 30 mars 2007 avec un séisme de 145 mn enregistré sous le sommet, suivi d'une petite éruption proximale (1900 m d'altitude, Figures III.1a) qui prendra fin le lendemain. Le volume de lave émis est peu important ($< 1 \times 10^6 \text{ m}^3$). Lors de la crise sismique qui a précédé l'éruption, les GPS situés dans l'Enclos Fouqué se sont inversés et ont commencé à enregistrer une déflation importante du sommet alors que ceux placés à la base du cône indiquaient un gonflement du flanc sud-est (Peltier et al., 2009b; Staudacher et al., 2009). Ces déformations ont été interprétées par Peltier et al. (2009b) comme le résultat de l'injection d'un dyke qui a alimenté d'abord l'éruption de mars puis celle d'avril 2007 (Figure III.1a). A partir du 31 mars, la sismicité et les déformations se sont intensifiées et une troisième phase éruptive a commencé le matin du 2 avril, à seulement 590 m d'altitude (Figure III.1a), soit à peu près au même niveau que la chambre magmatique superficielle (Figure I.4b). La chronologie des événements et la relation temporelle entre le retrait de magma et l'effondrement du cratère au sommet sont connus en détails (Michon et al., 2007; Peltier et al.; 2009b; Staudacher et al., 2009).

L'effondrement du cratère du Dolomieu a été attribué à rapide dépressurisation dans réservoir magmatique superficiel en réponse à la vidange latérale des magmas amorcée le 2 avril (Figure III.1b; Michon et al., 2007; Staudacher et al. 2009). Les volumes de laves produits entre le 2 et le 10 avril sont estimés à $130 \times 10^6 \text{ m}^3$, dont $90 \times 10^6 \text{ m}^3$ pendant l'effondrement du cratère (Staudacher et al., 2009), ce qui implique que les magmas, et par

conséquent les gaz, étaient stockés à très faible profondeur dans le système avant l'éruption d'Avril 2007. L'accumulation pré-éruptive d'une phase vapeur au sommet de la chambre magmatique est un donc un des scénarios possibles pour expliquer le déclenchement de cette éruption majeure (Berlo et al., 2004; Kent et al., 2007; Rowe et al., 2008).

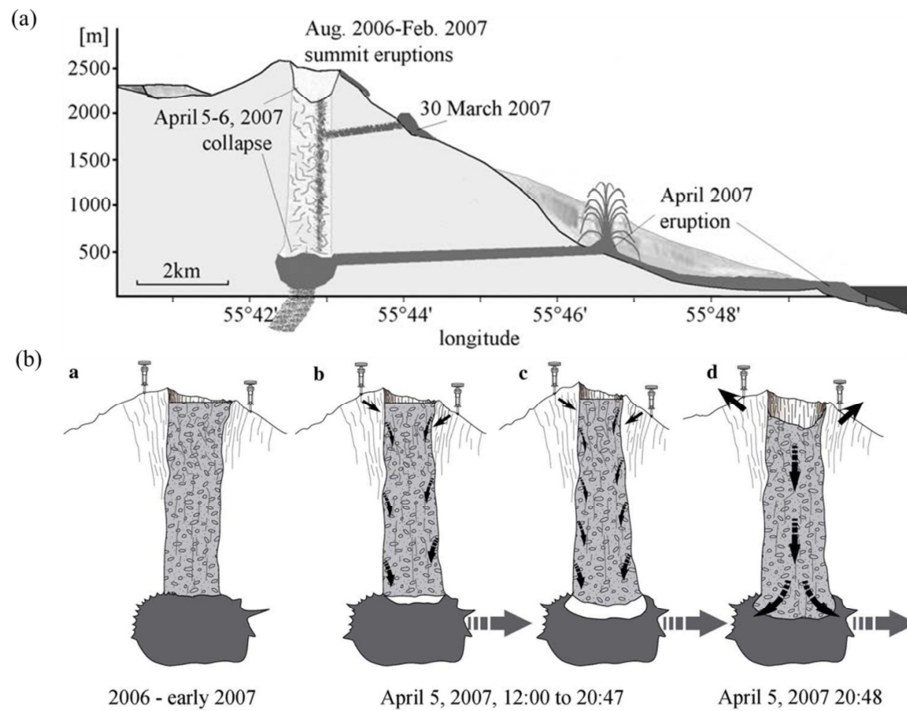


Figure III.1: (a) Succession des événements intrusifs et éruptifs entre Août 2006 et Avril 2007, et (b) scénario de l'effondrement du cratère du Dolomieu (extraites de Staudacher et al., 2009).



Figure III.2: Vue sur la fissure éruptive située à 590 m d'altitude le 4 avril 2007 au matin (photographie: L. Ferlicot).

III.2. Article publié dans Journal of Volcanology and Geothermal Research

**Magma degassing during the April 2007 collapse of Piton de la
Fournaise: The record of semi-volatile trace elements (Li, B, Cu, In, Sn, Cd,
Re, Tl, Bi)**

Vlastélic I., Menard G., Gannoun A., Piro J.-L., Staudacher T., Famin V.

(article accepté dans *Journal of Volcanology and Geothermal Research* en décembre 2012)

La version pdf de l'article est disponible en ligne à:

<http://dx.doi.org/biblioplanets.gate.inist.fr/10.1016/j.jvolgeores.2012.12.027>

Abstract

This study reports the concentrations of trace elements, including fluid mobile and semi-volatile species (e.g., Li, B, Cu, Re, In, Sn, Cd, Tl, Bi) in lavas erupted before and during the April 2007 collapse of the Piton de la Fournaise summit. Lavas erupted just prior to the collapse (April 5) display anomalous abundances in semi-volatile elements, with both depletion in Li, Cu and Tl (mostly on April 2) and enrichment in Cd, Bi, In and Sn (on April 3 and 4). These transient anomalies are thought to record unusual degassing conditions. Between March 30 and April 2, static decompression caused by magma withdrawal from the shallow magma reservoir might have triggered massive exsolution of a H₂O- and S-rich phase in which Li and Cu might have partitioned. Alternatively, the Li-Cu depletion could record the degassing of a magma body that intruded at shallow depth during the same period. The Bi-Cd-In-Sn enrichment observed in the April 3-4 magmas requires conditions that prevent magma outgassing. In the absence of evidence for the pressurization of the reservoir or the onset of collapse before April 5, it is suggested that the occurrence of less degassed lavas on April 3 and 4 reflects a high rate of magma transfer from the shallow magma reservoir to the eruption site just prior to summit collapse.

The kinetic (diffusive) fractionation of elements accounts for the observed anomalies. The short time-scales required to fractionate Li from Cd diffusively (minutes to hours) and Cd from Bi (few hours to two days) support the idea that the magmas underwent rapid pressure variations a few days before the summit collapse.

Keywords: semi-volatile elements; magma degassing; summit collapse; caldera; Piton de la Fournaise

1. Introduction

Réunion Island ($60 \times 40 \times 3$ km) is located in the Indian Ocean at $21^{\circ}10'S$, $55^{\circ}30'E$ (Figure III.3). It is the emergent part of a basaltic cone of $240 \times 200 \times 7$ km. The island is the present location of the hotspot that created the Deccan Traps, the Chagos-Maldives-Laccadive ridge, the Mascarene Plateau and Mauritius Island. The island is presently composed of two main volcanoes, the extinct Piton des Neiges in the NW and the active Piton de la Fournaise in the SE (Figure III.1b). Piton de la Fournaise has been regularly active since at least 530 ky (Gillot and Nativel, 1989) and is still presently in its shield building stage. Three major events, either collapses or landslides, marked the growth history of the volcano 250, 35 and 4.7 ky ago (Gillot et al., 1994). The result is three concentric calderas or depressions, the most recent of which (the Enclos Fouqué) is U-shaped (8×13 km) and open to the sea on its eastern side (Figure III.3c). A 400 m high cone with two coalescent summit craters (Bory and Dolomieu) rises inside the Enclos Fouqué.

Although collapse calderas are relatively common features of basaltic volcanoes, very few have been observed during their formation. The collapse of the Piton de la Fournaise summit in April 2007 is one of these formations. Due to the advanced monitoring network, the timing of the events and the temporal relationship between the magma withdrawal from the shallow reservoir and the collapse of the summit crater in particular are known in detail (Michon et al., 2007; Staudacher et al., 2009). Since 1977, the emitted lavas have been sampled regularly during the course of the eruption, providing a unique opportunity to track compositional changes that may be linked to caldera-forming processes. Previous geochemical studies of the April 2007 samples (Villemant et al., 2009; Vlastélic et al., 2009;

Collins et al., 2012) have discussed general issues related to the magma source, magma differentiation and degassing trends, but none of them focused on the temporal compositional evolution of the lavas erupted during, or just before, this major event, which is the object of this paper. This study focuses on trace elements, including fluid mobile and semi-volatile species (e.g., Li, B, Re, In, Cd, Tl, Bi). In particular, volatile trace metals are used to reconstruct the degassing history of this exceptional eruption, which is constrained from remote observations (Bhugwant et al., 2009; Gouhier and Coppola, 2011; Tulet and Villeneuve, 2011).

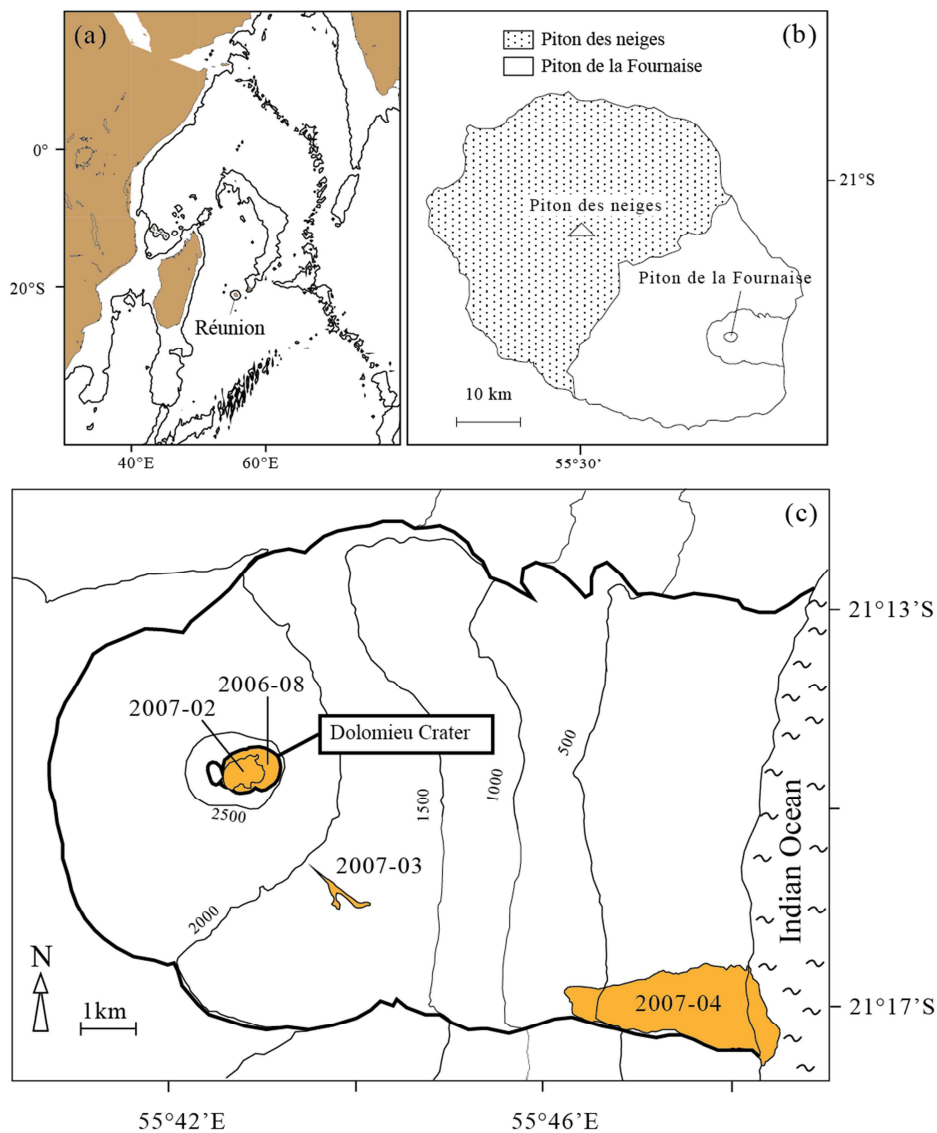


Figure III.3: Location maps. (a) Map of the Western Indian Ocean showing the location of Réunion Island. The 3000m depth contour is indicated. (b) Map of Réunion Island showing the location of Piton des Neiges and Piton de la Fournaise. (c) Map of the Piton de la Fournaise volcano showing the lava flows produced during the eruptions of August-December 2006, February 2007, March 2007 and April 2007.

We first address the question of whether this exceptional caldera forming eruption was preceded by geochemical precursors. Thus, we investigate the previous eruptions of 2006 and 2007. Then, we consider the possibility that the temporal-compositional evolution of the April 2007 lavas recorded the processes that affected the shallow magma reservoir shortly before, or even during, the eruption. These processes potentially include (1) pre-eruptive vapor transfer and accumulation at the top of the magma column, which could play a role in triggering major eruptions (Berlo et al., 2004; Kent et al., 2007; Rowe et al., 2008); (2) massive volatile exsolution in response to static decompression of the magma reservoir as magma drained to feed lateral eruptions (Johnson, 1992; Poland et al., 2009); (3) the rapid crystallization of clinopyroxene and plagioclase microlites, depending on the thermal state of the shallowest magma reservoir and the dynamics of magma transfer to the eruption site (Welsch et al., 2009); and (4) magma contamination during storage. Interaction with or assimilation of oceanic crust or edifice material could occur as magma accumulates before high-flux eruptions (Vlastélic et al., 2005, 2007) or when volcanic activity resumes after a long period of quiescence, as in 1998 (Salaün et al., 2010). The scenarios of submarine collapse (Kent et al., 1999) and hydrothermal caldera (Merle et al., 2010) also raise the possibility of the entrainment of hydrothermally altered material that may compose the interior of the volcano (Lénat et al., 2000). These different possibilities are discussed in light of the trace element data presented.

2. Eruptive background

The Piton de la Fournaise volcano is very frequently active, but most eruptions are of small volume and short duration. Amongst the 105 eruptions estimated to have occurred between 1920 and 2007 (Stieltjes and Moutou, 1989; Peltier et al., 2009a), only four produced more than $50 \times 10^6 \text{ m}^3$ of lava, and only two more than $100 \times 10^6 \text{ m}^3$. These two most voluminous eruptions (July 1931 and April 2007) caused major summit collapses. Unlike in 1931, the eruptive history prior to the April 2007 eruption is known in great detail, especially since 1972. This recent history is first marked by an unusually long quiet period, between 1992 and 1998, which ended with a no-less unusual long eruption (March-September 1998). This eruption led to the suggestion that the volcano had entered a new, major eruptive sequence in 1998 (Staudacher et al., 2001). Perhaps more importantly, the behavior of the

plumbing system changed markedly in 2000, as evidenced by the reappearance of olivine-rich lavas after more than 20 years of absence. From 2000, the volcano also showed repeated short-term eruptive cycles, each being characterized by (1) decreasing elevation of the eruptive vents, (2) increasing abundance in cumulative olivine, (3) summit inflation and (4) deepening of dyke roots (Peltier et al., 2008). Based on these criteria, Peltier et al. (2009a) identified five cycles between the end of 2000 and April 2007 (end of 2000-January 2002, November 2002-January 2004, May 2004-February 2005, October 2005-December 2005 and July 2006-April 2007). To explain the change of eruptive regime in 2000, the authors also proposed that magma recharge and the drainage of the shallow reservoir were balanced before 2000. After 2000, the increasing magma flux from the depth possibly led to magma accumulation at shallow depths. Since 2007, the volcanic activity progressively vanished (very small eruptions occurred between 2008 and 2010, and no eruption occurred in 2011 and 2012).

3. The July 2006-April 2007 eruptive cycle

The sequence of events that led to the April 2007 paroxysmal activity started in July 2006. Following a modest eruption in July ($2.8 \times 10^6 \text{ m}^3$), a four-month long eruption (August 30, 2006 to January 1, 2007) filled the Dolomieu Crater with circa $20 \times 10^6 \text{ m}^3$ of lava. The summit eruptive activity resumed briefly in February 18, 2007 ($< 10^6 \text{ m}^3$). As the volcano continued to inflate, an eruption occurred on March 30 at 1900 m along the south-east flank and produced again a small volume of lava ($< 10^6 \text{ m}^3$). The subsequent April events are described in detail by Staudacher et al. (2009), Michon et al. (2007) and Peltier et al. (2009b). Briefly, the eruption started on April 2, at 590 m above sea level (a.s.l.), 7 km away from the summit along the south-east rift zone (Figure III.3c). The seismic tremor, the thermal anomaly, and the height of lava fountains all indicated that the rate of magma production increased drastically until the summit Dolomieu crater collapsed in the night of the 5 to 6 April, forming a caldera of $90 \times 10^6 \text{ m}^3$. Staudacher et al. (2009) noted that the maximum tremor occurred during the day of April 6, 12 to 24 hours after the main collapse event. Following the paroxysmal phase, the eruption continued at this more or less regular, but elevated, rate until May 1. The total volume of lava produced, initially estimated to be approximately $130 \times 10^6 \text{ m}^3$ (Staudacher et al., 2009), has been re-evaluated to be 240×10^6

m³. The eruption rate was 52 m³/s on average but most likely exceeded 200 m³/s during the paroxysmal phase. Thermal monitoring from space revealed that the magma output rate increased from 55 to 75 m³/s between April 3 and 4 (Coppola et al., 2009). These rates are typically one order of magnitude higher than those estimated for normal eruptions. Based on the satellite data, the degassing paroxysm (1800 kg/s of SO₂) occurred in the morning of April 6 (Tulet and Villeneuve, 2011). Summit emanations during collapse exceeded those expected from lava effusion, possibly as a result of opening of the hydrothermal system (Gouhier and Coppola, 2011). The summit collapse was ascribed to a sub-surface pressure drop caused by rapid, lateral withdrawal of magma from the shallow reservoir (Staudacher et al., 2009).

The lavas emitted until April 4, 2007 are poorly phyrific transitional basalts with little compositional variability, often referred to as steady-state basalts. The amount of olivine crystals increased drastically between April 4 and 5 (one day before the summit collapse) and remained elevated (≥ 50 wt. %) until the end of the eruption. Because no geochemical study focused on this period, chemical data are sparse. Naturally quenched samples (Pélé's hairs) from the early stage of the April 2007 eruption show melt compositions (MgO up to 8.6 wt. %) amongst the most primitive ever measured at Piton de la Fournaise (Villemant et al., 2009). The Pb isotopic compositions of April 2007 lavas are indistinguishable from previous eruptions (2005-2007), with the exception of an unradiogenic anomaly (April 5) coinciding with the paroxysmal phase of the eruption (Vlastélic et al., 2009).

4. Methods

Lava samples were collected during the course of the eruptions. Some were quenched in deionized water (see Table III). The major element concentrations were measured on fused beads by X-ray fluorescence (XRF) spectrometry at Laboratoire GéoSciences Réunion. A subset of samples was analyzed for the total S, Cl, F and H₂O (Service d'Analyse des Roches et Minéraux, CRPG, Nancy). Sulphur converted to SO₂ was measured by IR spectrometry. The water content was determined by volumetric Karl Fisher titration. The chlorine content was determined by a spectrophotometric method based on the formation of ferrithiocyanate, and the F content was determined by potentiometry using an ion-selective electrode (Vernet et al., 1987). Trace element analyses were performed on powders made by crushing rock chips

in an agate mortar. Handpicked chips, including interstitial glass from an olivine-rich sample (070420-2) and Pélé's hairs and tears (070405-2), were also analyzed. The boron concentration was determined using the new direct isotope dilution method of Menard et al. (2013), where the B isotopic compositions of HF-digested rocks are measured by ICP-MS without any evaporation step. The rhenium concentration was measured by isotope dilution and ICP-MS following the method described in Schiano et al. (2012). Other trace elements were measured more classically using external calibration. Approximately 100 mg of the sample were dissolved in 2 ml of 28M HF and 1 ml of 14M HNO₃ in a Savillex beaker for 36 hours at 70°C. The solutions were evaporated to near dryness at 65°C (to prevent the loss of the volatile fluoride species, such as AsF₃). After the addition of a few ml of 7M HNO₃, solutions were evaporated to near dryness, and clear solutions were obtained by adding 20 g of 7M HNO₃. These solutions were diluted with deionized water by a factor of 20 to 10 to reach rock dilution factors ranging from 4000 to 2000. The trace element abundances were determined by quadrupole ICP-MS (Agilent 7500, Laboratoire Magmas et Volcans). Given the instrumental detection limit of typically 1 ppt, it is possible to analyze elements that are present at the ppb level in rocks (e.g., Bi, Tl, Cd). The analyses were performed in plasma robust mode (1550 W). The reaction cell (He mode) was used to reduce interferences on masses ranging from 45 (Sc) to 75 (As). The signal was calibrated externally (every 4 samples) with a reference basaltic standard (USGS BHVO-2, batch 759) dissolved as samples and using the GeoRem recommended values (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>). The BHVO-2 standard was used because the trace element contents are very similar to those of Réunion basalts. For elements that are not well characterized (As, Mo, Sb, Sn, Cd, In, Bi, Tl), or which obviously show heterogeneity (e.g., Pb) in BHVO-2 powder (Chauvel et al., 2010), the signal was calibrated using the certified concentrations of a synthetic standard, which was also repeatedly measured. The concentrations of non-conventional elements obtained for the BHVO-2 standard are listed in Table III.1 instead of the GeoRem information values. The values generally agree well with previously published values except for Cd (0.12 against 0.06 ppm). Samples were measured in a random order, and most solutions were measured twice. The external reproducibility (2σ error) of the method, as estimated by repeatedly dissolving and analyzing BHVO-2 as an unknown, is < 9% for most elements, 11% for Be, B and Bi, 15% for Pb, 26% for As and 38% for Mo (Table III.1). The low reproducibility of Pb, and possibly As and Mo, could reflect the heterogeneity of the BHVO-2 powder. Because of error correlation during the ICP-MS measurement (instrumental drift affecting similarly different masses), the precision of the trace element ratios is often better than the precision of the

concentration data, which is especially true for ratios involving elements belonging to the same family and/or with small differences of atomic masses. For instance, the precision (2σ error) of the La/Sm, Nb/Zr and Bi/Cd ratios are better than 2%, 5% and 10%, respectively.

The accuracy of the method was checked by measuring different standards (BCR-2, BIR and BEN). For most elements, the differences with respect to recommended values were less than 20%. Chemistry blanks were systematically checked and were found to be negligible compared to the natural abundances of elements in lava samples.

5. Results

5.1. Volatile and semi-volatile element systematics in Piton de la Fournaise lavas (1977-2010)

Whole-rock S, Cl, F and H₂O concentrations of recent (1977-2007) basalts of Piton de la Fournaise (Supplementary Table A) do not exceed 400 ppm, 285 ppm, 600 ppm and 0.26%, respectively. Sulphur and H₂O are much less abundant than in melt inclusions (1000-2000 ppm and ca. 1%, respectively (Bureau et al., 1999), indicating that the lavas are extensively degassed with respect to major volatile species.

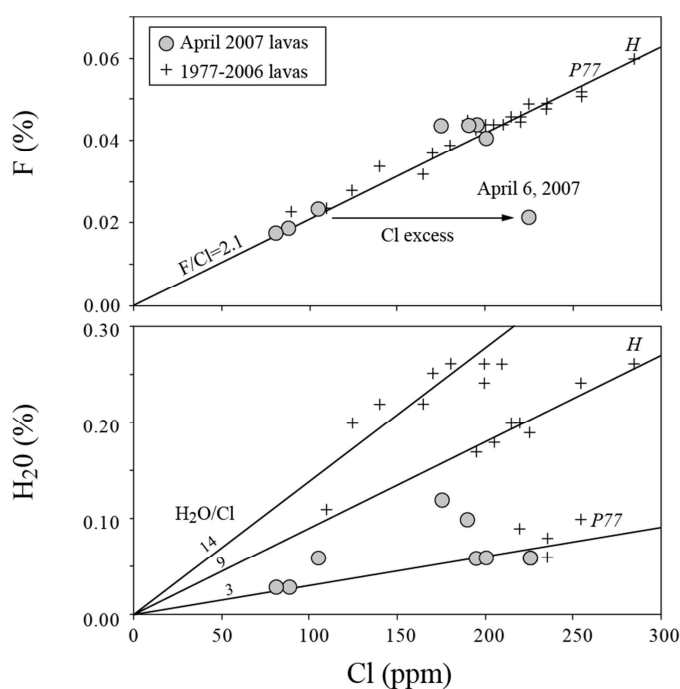


Figure III.4: Variations of Cl, F and H₂O concentrations in recent lavas (1977-2007) of Piton de la Fournaise. Data are from Supplementary Table III. A. “P77” designates a pumice (77-14) erupted in 1977. The lava from April 6, 2007, has excess Cl.

The lowest F and Cl concentrations are found in the olivine rich samples while the highest concentrations are found in the 1998 Hudson lava (986-115) and in the 1977 pumice (77-14) (Figure III.4). The F/Cl ratio is constant at 2.1, except for one sample erupted on April 6, 2007, which has excess Cl. In contrast, H₂O/Cl varies widely between 2.6 and 16. The April 2007 eruption displays amongst the lowest H₂O/Cl ratios.

Trace element data are reported in Table III.1 (2006 and 2007 eruptions) and Supplementary Table B (1977 to 2010 eruptions). The boron data for the 1977 to 2010 eruptions are reported in Menard et al. (2013). Too few samples have been analyzed for both major gaseous species (S, Cl, F and H₂O) and semi-volatile elements to infer any robust relationship between the two types of data. All semi-volatile elements investigated in this study (Li, B, As, Cu, Sn, Sb, In, Cd, W, Re, Pb, Bi, Tl) decrease with Ni, indicating that all are incompatible in olivine (Figure III.5). However, unlike non-volatile elements, they show large variations at a given Ni content. According to the composition of the high-temperature (400°C) gas sublimates (Vlastélic et al., 2011), Cd, Bi, and Tl are the most volatile trace elements at Piton de la Fournaise. These elements are enriched in tephros and a few lava samples (e.g., the 1998 Hudson lava, and lavas from the early stage of the April 2007 eruption). Lithium and B as well as Cu, In and Sn have a more complex behavior, in particular during the April 2007 eruption where they show both transient enrichments or depletions. The relationships between Bi, Tl, In and Cd are investigated in more detail in Figure III.6. Given that Bi and Tl are respectively slightly less and slightly more volatile than Cd at Piton de la Fournaise (Vlastélic et al., 2011), the lavas have slightly higher Bi/Cd and slightly lower Tl/Cd compared to the gas sublimates. Because In is markedly less volatile than Cd, In/Cd in lavas is much higher than in the gas phase. Artificially quenched lavas do not display a distinctive Bi-Cd-In-Tl signature compared to lavas that were sampled after cooling, suggesting that late stage degassing is not significant for these elements. However, naturally quenched samples (Pélé's hairs and tears, ashes), the 1977 pumice, and the 1998 Hudson lava generally have elevated Bi/Cd and Bi/Tl ratios and low In/Cd and In/Tl ratios, while Tl/Cd is not significantly different from common lavas (with the possible exception of Hudson lava with a clear Tl enrichment). The excess of Bi in these samples is not consistent with the incorporation of gas sublimates.

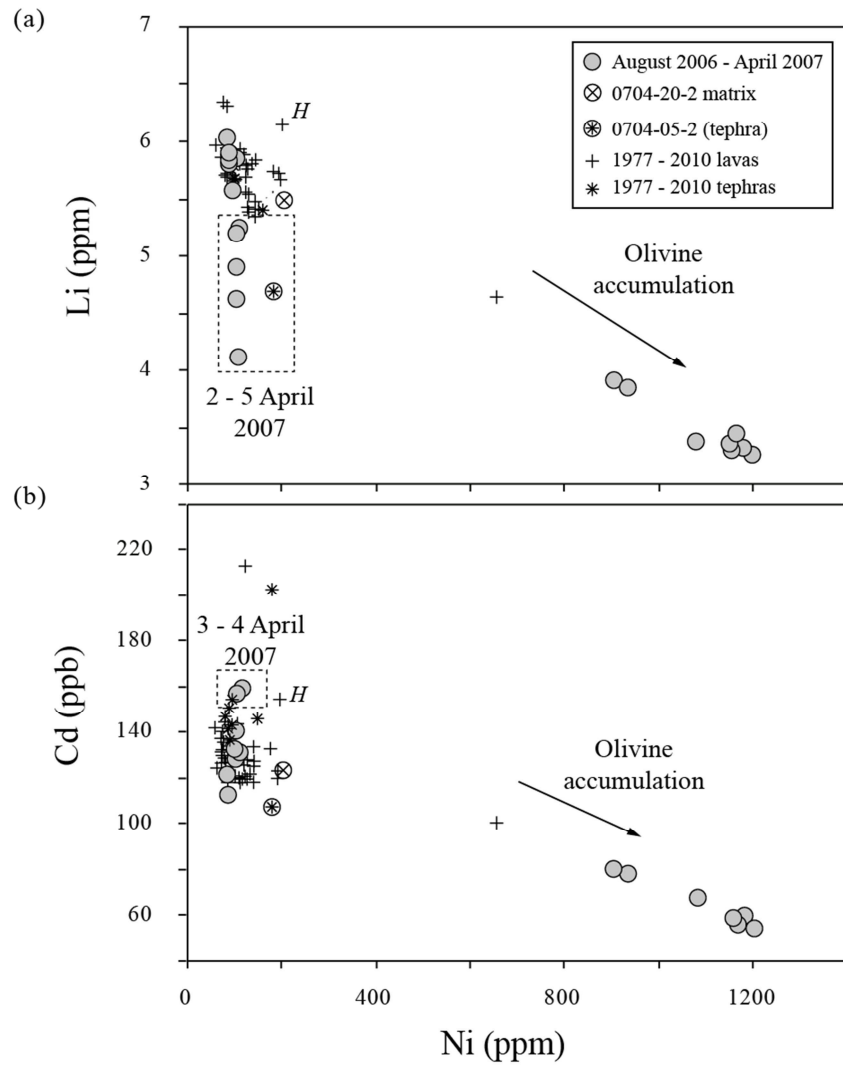


Figure III.5: Li and Cd versus Ni. Li and Cd are both incompatible in olivine, and both decrease with Ni (a proxy for olivine accumulation). These plots show the Li depletion and the Cd enrichment of the early stage lavas of the April 2007 eruption. The slopes of the Li-Ni and Cd-Ni arrays are used to correct whole-rock Li and Cd concentrations for the influence of olivine accumulation (see Figure III.7 and Figure III.8).

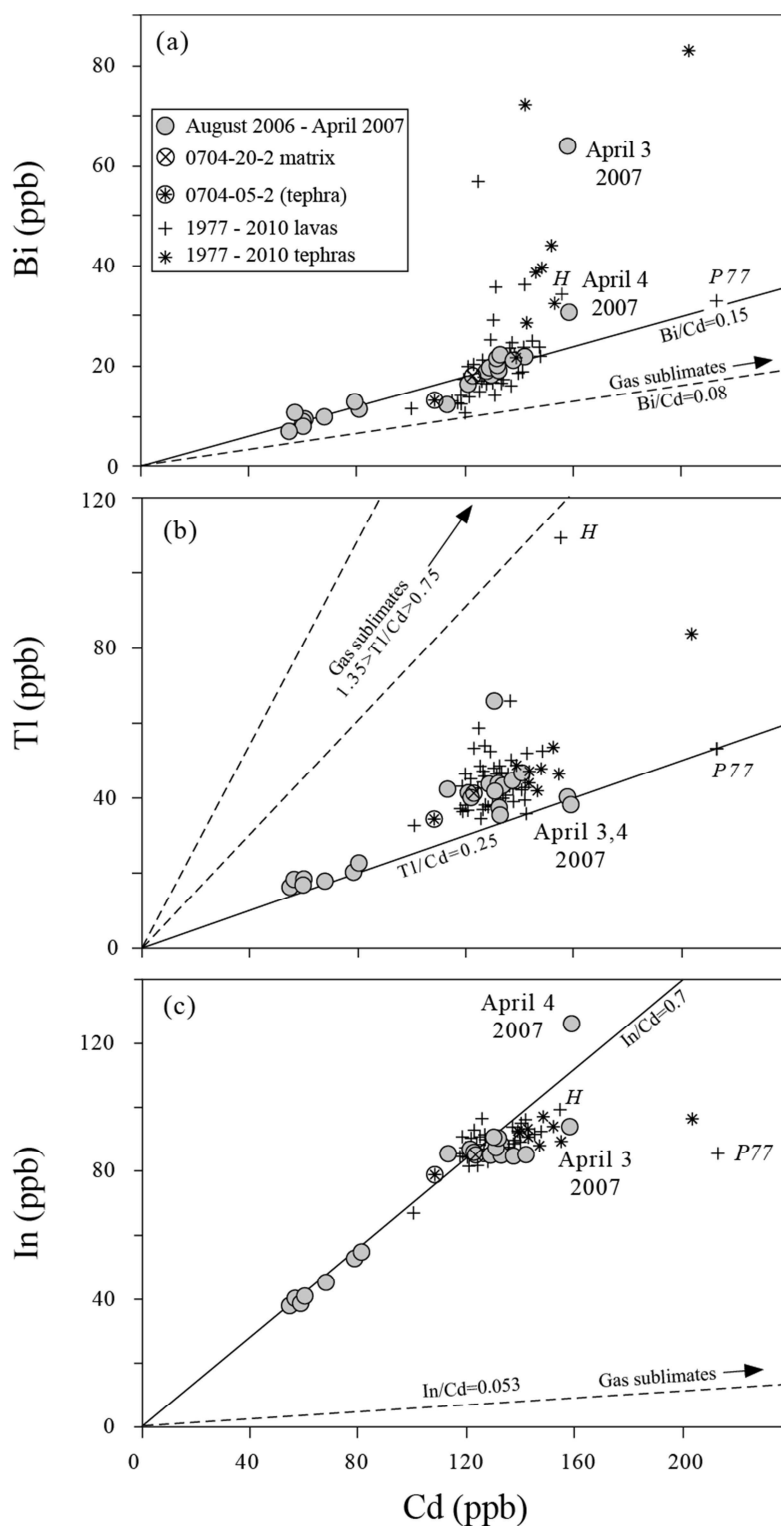


Figure III.6: Bi-Tl-In-Cd covariations in recent lavas (1977-2010) of Piton de la Fournaise. Data are from Table III.1 (August 2006 to April 2007 eruptions) and Supplementary Table B (other eruptions). “H” designates the Hudson lava erupted in March 1998. “P77” designates a pumice (77-14) erupted in 1977. Arrows point toward the composition of high temperature (400 °C) gas sublimates from Piton de la Fournaise (Vlastélic et al., 2011).

5.2. The 2006-2007 time evolution

The lavas erupted between July 2006 and March 2007 show little compositional variation, most trace element variations being within analytical error (Table III.1 and Vlastélic et al., 2007). The exceptions are spikes in some volatile trace elements. Thallium is elevated in the first lavas of the August-December 2006 eruption (66 ppb against 40-45 ppb in subsequent lavas). Molybdenum and rhenium are both enriched (by a factor of two at least) in sample 0702-18-3 from February 2007. Such coupled enrichments suggest the occurrence of rhenian molybdenite ((Mo,Re)S₂), a gas sublimate mineral that has been essentially described at the Kudryavy volcano, Kurile Islands, Russia (Tessalina et al., 2008). The following activity, in April 2007, is first marked by a transition from steady-state basalts to olivine-rich basalts between April 4 and 5. This event is recorded in whole-rock compositions by a drastic increase in the concentration of elements that are compatible in olivine (Ni, Co and Cr) (Figure III.7) and a corresponding decrease in moderately (e.g., Yb, Li) to highly (e.g., La, Th, Nb) incompatible elements. A detailed inspection of Ni (or La) temporal trend reveals that the transition was initiated as early as February 2007. The tight negative correlations between Ni and refractory incompatible elements (not shown) indicate that olivine accumulation is the cause of much of the chemical variability seen in whole-rock samples and thus that the melt composition changed little over that period. The interstitial glasses from the olivine-rich tephra (070405-2) and the oceanite sample 0704-20-2 have similar compositions as steady-state basalts, although with higher Ni (180-200 ppm against 90-110 ppm) and lower incompatible element contents. This difference may reflect either a more primitive composition or the occurrence of very small olivine crystals in the handpicked silicate glass. The features described above are rather common for Piton de la Fournaise, however. The April 2007 eruption stands out from previous eruptions in showing chemical anomalies that occurred successively during the first few days of the eruption.

- (1) Semi-volatile elements display anomalous behaviors between April 2 and 6. On the one hand, Li, Cu and Tl show low concentrations that cannot be explained by olivine accumulation (Figures III.5a and III.7). Menard et al. (2013) also note that these early stage lavas have abnormally low B/Nb ratios. The most pronounced depletion is found in the first lavas erupted on April 2 (by a factor of 0.70, 0.76 and 0.82 for Li, Cu, and Tl, respectively, taking for reference the average composition of 2006 eruptions). The

interstitial glass from the olivine-rich tephra produced on April 5 is also depleted in Li and Cu, even when its higher Ni content is taken into account (Figure III.5a). These observations agree with the recent identification of Cu depletion in olivine-hosted melt inclusions from the same eruption (Collins et al., 2012). Coupled Li-Cu anomalies, including both enrichments and depletions, were previously described in phenocrysts (plagioclase and amphibole) from the early stages of paroxysmal eruptions of Mount St. Helens (Berlo et al., 2004; Kent et al., 2007; Rowe et al., 2008). It is noteworthy that the April 2007 samples depleted in Li show Li isotopic compositions ($4.0 < \delta^7\text{Li} < 4.5\text{‰}$) that are slightly heavier than the average signature of steady-state basalts ($\delta^7\text{Li} = 3.6 \pm 0.4$ (1 σ), $n = 27$; Vlastélic et al., 2011), although the difference is barely significant. On the other hand, Bi, Cd, In and Sn are enriched (by a factor of 1.85, 1.23, 1.28 and 1.10, respectively) during the same period (Figures III.5b and III.8), although there is a short (1-2 days) time offset between the Li-Cu depletion (mostly on April 2) and the Bi-Cd-In-Sn enrichment (April 3 and 4). Such enrichment does not seem to occur for Tl, Pb, As, Re and B. In detail, Bi, Cd, In and Sn show contrasting responses over these two days, the Bi concentration increasing first (dominant anomaly on April 3), followed by Cd (similar anomalies on April 3 and 4) and In-Sn (anomaly on April 4). The samples from April 3 and 4 have thus anomalously high Bi/Cd and In/Cd ratios, respectively (Figure III.6). A chlorine excess occurred slightly later, during the eruption paroxysm on April 6 (Figure III.4). The chlorine most likely originates from the huge steam plume that formed when the lava flow entered the sea (Staudacher et al., 2009).

- (2) Coinciding with the summit collapse and the eruption paroxysm (April 5 and 6), the ratios of trace elements that are more versus less incompatible (e.g., La/Sm or Nb/Zr) are anomalously low (Figure III.9). On April 6, La/Sm decreases down to 2.77, which is the lowest value measured in recent lavas of Piton de la Fournaise (Vlastélic et al., 2005, 2007 and Supplementary Table B).

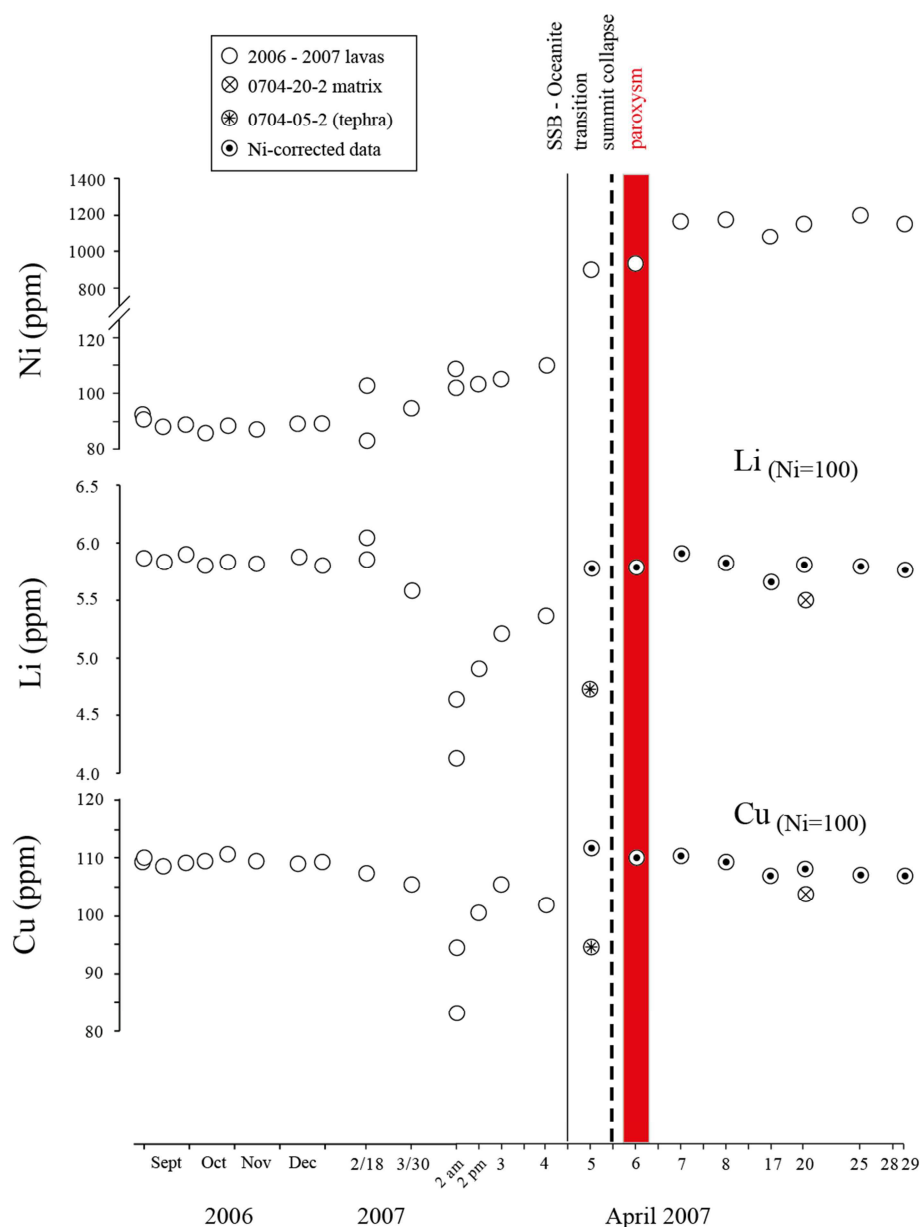


Figure III.7: Concentration of Ni, Li and Cu plotted versus time. Different scales of time are used along the “x” axis to emphasize the rapid chemical variations occurring during the very first days of the April 2007 eruption. The transition from steady-state basalts to olivine-rich lavas (also referred to as oceanites), the summit collapse (main event) and the eruption paroxysm (maximum tremor, highest lava fountains and degassing peak) are indicated. The lithium and Cu contents of the olivine-rich samples were corrected for olivine accumulation with 100 ppm Ni as reference: $[X]_{Ni=100} = [X]_{sample} - S_{X-Ni} \cdot ([Ni]_{sample} - 100)$, where S_{X-Ni} is the slope of the linear regression line through data points in X versus Ni plot. S_{X-Ni} was inferred using the data given in Table III.1, removing the anomalous concentrations from the early stage of the April 2007 eruption (April 2 to 4). Slopes of -0.0023 and -0.0593 were calculated for Li and Cu, respectively (see also Figure III.5). Distinctive symbols are used for concentrations corrected for olivine accumulation (circle with a dark dot), for the handpicked interstitial glass from sample 0704-20-2 (circle with a cross), and for the tephra collected on April 5 (circle with a star).

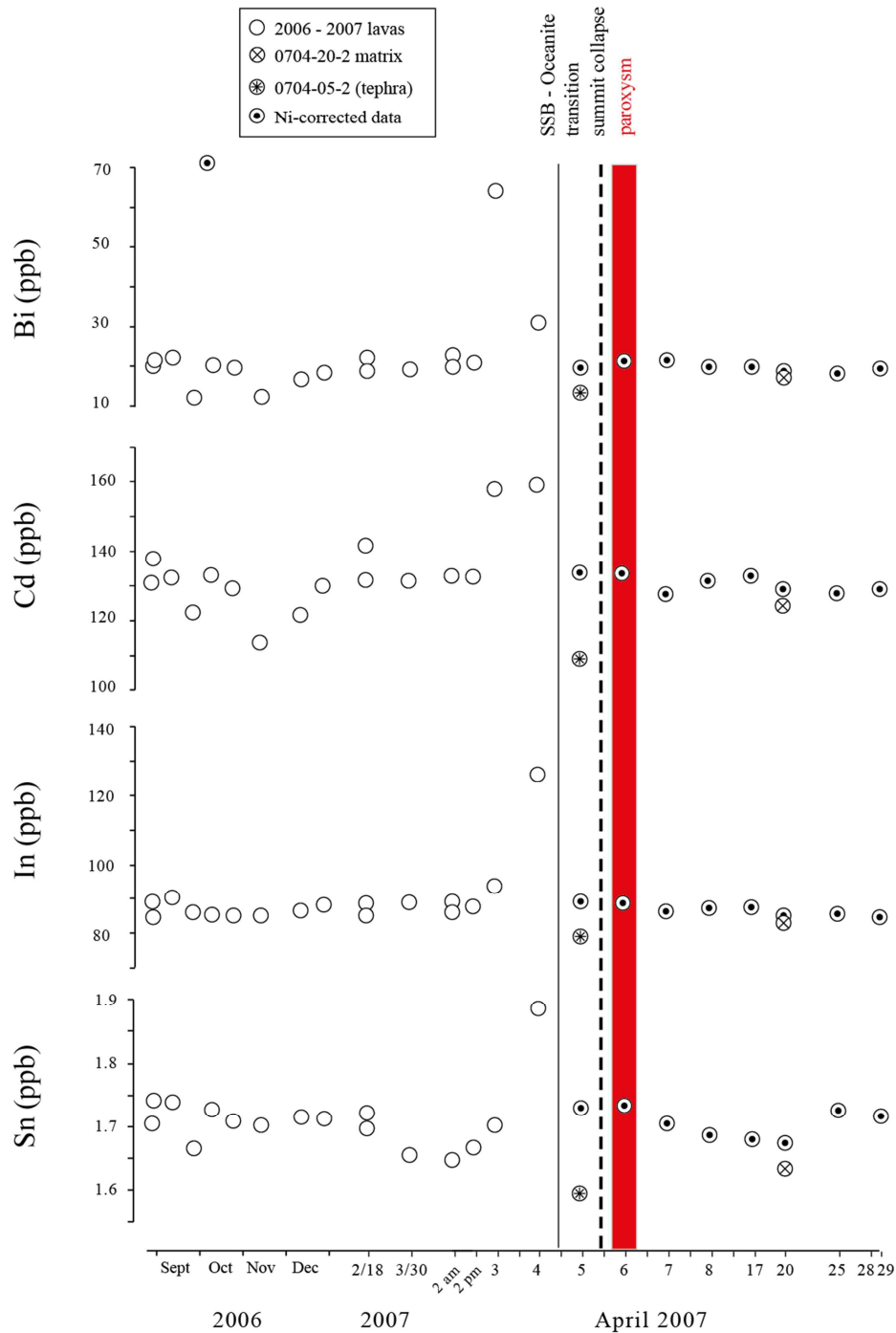


Figure III.8: Concentration of semi-volatile elements (Bi, Cd, In, Sn) plotted versus time. Bi, Cd, In and Sn contents of olivine-rich samples were corrected for olivine accumulation as described in the caption of Figure III.5, with $S_{Bi-Ni} = -1.00 \times 10^{-5}$, $S_{Cd-Ni} = -6.67 \times 10^{-5}$, $S_{In-Ni} = -4.32 \times 10^{-5}$ and $S_{Sn-Ni} = -9.35 \times 10^{-4}$. Distinctive symbols are used for concentrations corrected for olivine accumulation (circle with a dark dot), for the handpicked interstitial glass from sample 0704-20-2 (circle with a cross), and for the tephra collected on April 5 (circle with a star).

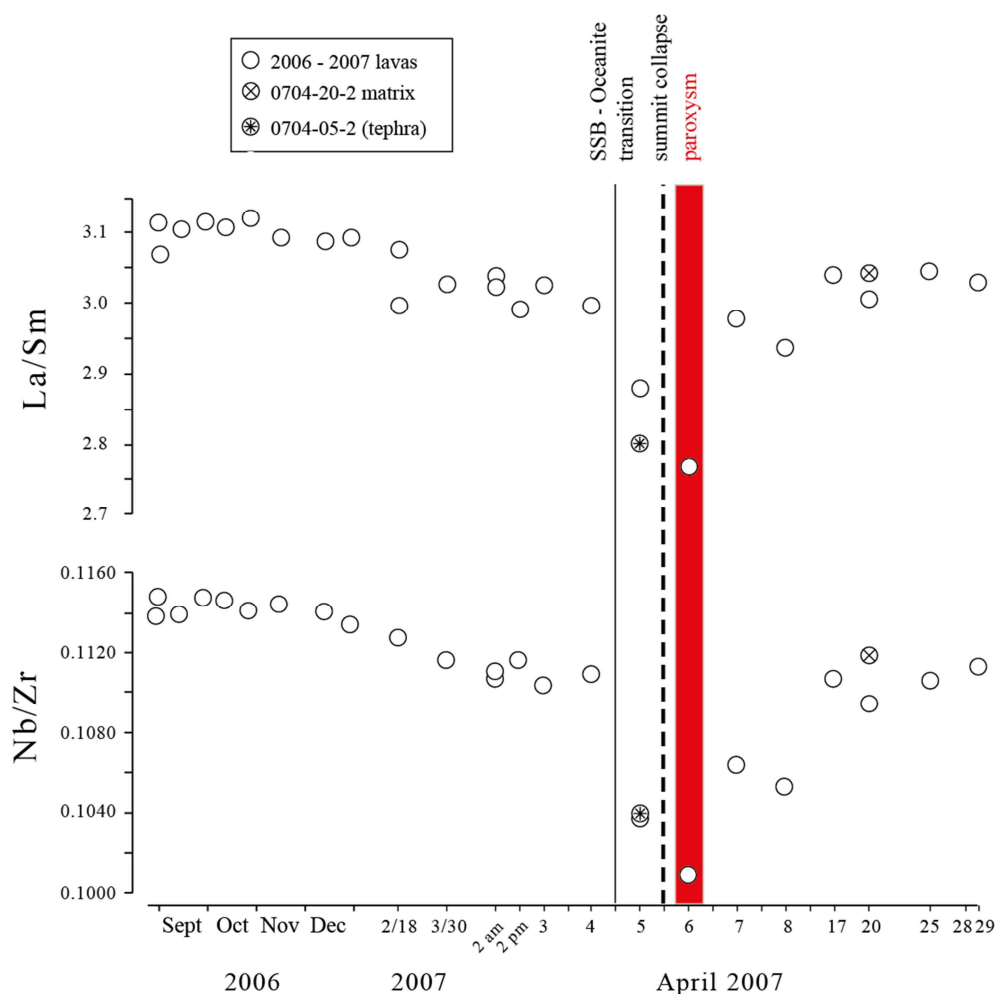


Figure III.9: Trace element ratios (La/Sm and Nb/Zr) plotted versus time. Distinctive symbols are used for the handpicked interstitial glass from sample 0704-20-2 (circle with a cross) and for the tephra collected on April 5 (circle with a star).

6. Discussion

The geochemical evolution of lavas in 2006 and early 2007 does not show strong precursors to the April 2007 events. The most significant signal is the trend of increasing compatible element concentration (e.g., Ni) and decreasing ratios of elements that are more versus less incompatible (e.g., La/Sm or Nb/Zr) (Figs. 5 and 7). This trend, initiated in February 2007, may reflect the increasing contribution of a less differentiated melt, which has been previously identified in April 2007 glassy samples on the basis of major elements (Villemant et al., 2009). The coincidence of a depleted trace element signature with the eruption paroxysm raises the possibility that fast rising magma undergoes limited

crystallisation during its transfer to the eruption site. The following discussion will focus on the degassing history of the April 2007 magmas as recorded by semi-volatile elements.

6.1. Origin of Li, Cu and Tl depletions (April 2 to 4)

The depletion of Li, Cu and Tl in the first lavas of the April 2007 eruption is difficult to explain by crystal fractionation because no mineral, or simple mineral assemblage, contains all three elements. The entrainment or the assimilation of hydrothermally altered material is also unlikely because the samples are fresh and do not show a systematic fractionation of fluid-mobile elements (e.g., Rb, U, Pb). Instead, Li, Cu and Tl could be lost during magma degassing (Berlo et al., 2004; Kent et al., 2007; Rowe et al., 2008). However, these elements are only moderately volatile, and only a very small fraction of Li, Cu and Tl (0.02, 1 and 0.22%, respectively) is expected to ultimately leave magmas (Rubin, 1997). The observed loss, in the range of 15-30%, thus requires abnormal degassing conditions.

The unique properties of Li, including a high affinity for aqueous fluids and a high diffusivity in silicate melts, raise the possibility of Li transport in a H₂O-rich phase rapidly exsolving at shallow depth. Vapor transfer may result in Li depletion at the bottom of the magma chamber and the accumulation of Li at the top (Berlo et al., 2004). The complementary enriched Li reservoir was not found in April 2007 products and could have been lost either as vapor, brines or phreatic ash during the major degassing event of the summit, between April 6 and April 14 (Gouhier and Coppola, 2011). Nevertheless, the hypothesis of a pre-eruptive exsolution of a Li-bearing aqueous phase agrees with (1) the evidence for shallow magma storage prior to the April 2007 eruption. The lack of deep pre-eruptive seismic activity, as well as the large volume of magma produced over a relatively short time-period ($240 \times 10^6 \text{ m}^3$ in 3 weeks), suggest that the April 2007 magmas were stored approximately at the level of the main vent (590 m above sea level), where a magma reservoir was previously identified (Peltier et al., 2007). On this basis, the April 2007 eruption stands out from the previous voluminous eruption of March 1998, which sampled progressively ($60 \times 10^6 \text{ m}^3$ in 6 months) a magma reservoir located at least 5 km below sea level (Battaglia et al., 2005). The first lavas produced in March 1998 showed no chemical anomaly, neither in Li nor in any other semi-volatile elements (Supplementary Table B). (2) It is generally recognized that, unlike CO₂, water solubility in basaltic magmas barely decreases with

decreasing pressure until 200-100 MPa and decreases subsequently. Recent decompression experiments simulating magma degassing in a closed-system suggest that H₂O solubility drops at even lower pressure, near 50 MPa (Lesne et al., 2011). This pressure corresponds to a basaltic column of 1800 m (with a density of 2700 kg/m³), which is approximately the depth of the shallow magma reservoir below the summit crater (2500 m above sea level). At such a shallow depth, the fluid phase is typically composed of 85% H₂O, 10% CO₂, and 5% S (mol %). (3) A large amount of lithium could be lost in equilibrium degassing conditions. For instance, the 2007 eruption also emitted a small volume of differentiated lava that most likely underwent closed system degassing (Vlastélic et al., 2011). The extreme Li depletion (> 90%) in these silicic differentiates suggests a vapor-melt partition coefficient of Li (D^{V-M}) greater than 60. Koga et al. (2008) measured a Li depletion of 43% near bubbles of an experimentally degassed sample and estimated D^{V-M} up to 30.

Copper and Tl volatilize as sulphide and chloride complexes (Churakov et al., 2000). Like water solubility, sulphur solubility in melts drops at low pressure while chlorine solubility remains unchanged (Lesne et al., 2011). The partitioning of Cu and Tl in a sulphur-rich phase could thus explain why they are lost as Li. Yet, unlike H₂O, S makes only a small fraction (< 7 mol %) of the shallow fluid phase. Only elements with the highest affinity for gaseous sulphur are thus expected to significantly leave the magma. Considering a shallow gas phase with a H₂O/S ratio of 17, the partition coefficient of Cu between sulphur vapor and magma must be 17 times that of Li between H₂O vapor and magma to yield losses of similar magnitude. Collins et al. (2012) noted that Cu has less affinity for vapor than for sulphide melt, which is the dominant form of dissolved S at Réunion (Métrich et al., 2009). They suggested that Cu could be trapped in sinking sulphides prior to being lost to the gas phase. However, because melt inclusions from the April 2007 eruption are undersaturated in S, they acknowledge that S loss by degassing must also be important. Another possibility is that Cu hydrosulphide complexes that may form in reducing conditions partition to high temperature aqueous supercritical fluids (Sun et al., 2004).

6.2. Origin of Bi, Cd, In and Sn enrichments (April 3 and 4)

Overlapping with the Li-Cu depletion (April 2 to 5), elevated concentrations of Bi, Cd, In and Sn occurred on April 3 and 4. Such excesses in elements that are dominantly

chalcophile can either reflect the entrainment of dense sulphide melts, the incorporation of microscopic gas sublimates as lavas interact with the gas plume, the eruption of less-degassed magmas, incomplete degassing during eruption, or combinations of these different causes.

The entrainment of sulphide melts is expected to yield systematic enrichments of chalcophile elements, which is not observed. The presence of gas sublimates (minerals formed directly from the gas phase) is possible in the case of small magma products (ashes, Pele's hairs) (Moune et al., 2007) but is not expected in the case of massive lava samples such as those studied here. In addition, the incorporation of gas sublimates would decrease Bi/Cd while the opposite trend is observed (Figure III.6a). Our current understanding of the behavior of semi-volatile elements does not allow us to distinguish degassing at depth from sub-aerial degassing. The lack of semi-volatile element enrichment in artificially quenched samples only tells us that semi-volatile elements are lost prior to the final stages of lava cooling. The variable but generally high Bi/Cd ratio that characterizes tephtras appears as a fingerprint of less degassed melts (Figure III.6a). The explanation most likely lies in the difficulty of the slow diffusing Bi (Johnson and Canil, 2011) in reaching the melt-gas interface in the case of rapidly cooling samples undergoing incomplete degassing. However, the fact that some massive lava samples also display elevated Bi/Cd suggests that this signature is not only due to the quenching rate but must also reflect to some extent the eruption of less degassed magma.

It remains unclear why Bi and Cd fractionate so much despite similar volatilities (Vlastélic et al., 2011) and why less volatile elements (In, Sn) are enriched while more volatile elements (e.g., Tl) are not. Regarding the first issue, it can be argued that Cd is a more robust tracer of magma degassing than Bi, which can be variably enriched in undegassed magmas (Norman et al., 2004). Indium and Sn are significantly less volatile than Bi and Cd at Piton de la Fournaise (Vlastélic et al., 2011), and, consistently, are not significantly enriched in tephtras (Figure III.8c). The In-Sn excess in the April 4 sample is unique in the Piton de la Fournaise basalts analyzed so far and requires abnormal conditions in the shallow magma reservoir just before summit collapse.

6.3. Kinetic fractionation of semi-volatile elements: constraints on degassing time-scales

The equilibrium partitioning of elements between melts and fluids clearly fails to explain the systematic of semi-volatile elements in April 2007 lavas. For instance, B is not depleted as Li, although B has higher emanation coefficient (Rubin, 1997). Similarly, Tl and Re are not enriched as Cd and Bi while less volatile In is. Given the short time-periods involved, kinetic (diffusive) fractionation might control the final concentration of semi-volatile elements in the lavas.

The lithium diffusivity in silicate melts, on the order of $10^{-8.1}$ m²/s (Richter et al., 2003), is at least two orders of magnitude higher than that of other semi-volatile elements (Cd, Tl, Re, Bi, As, Pb), in the range of $10^{-10.8}$ - $10^{-13.6}$ m²/s (MacKenzie and Canil, 2008; Johnson and Canil, 2011). Amongst the chalcophile elements, Tl diffuses much faster ($10^{-10.8}$ m²/s) than Bi ($10^{-13.6}$ m²/s) and Cd ($10^{-12.6}$ m²/s). Little is known about Cu diffusion, but Johnson and Canil (2011) observed the absence of a diffusion profile during degassing experiments.

Figure III.10 compares the diffusion length scale of elements to the half distance between gas bubbles inferred from Bubble Number Density (BND) (Toramaru, 2006; Bai et al., 2008). It is assumed that an element can leave the melt phase significantly only if it diffuses sufficiently fast to reach bubbles before they segregate. This simple statistical approach does not need to define the geometry nor the boundary conditions of the degassing system. To explain the selective degassing of Li and Tl while preserving the elevated concentration in Cd and Bi (what happened between April 2 to 4), Li and Tl must diffuse over distances longer than the half distance between bubbles while Cd and Bi must diffuse over shorter distances. Given a typical BND of 10^{12} /m³ for basalts (Bai et al., 2008), this condition is fulfilled for time scales ranging from a few minutes to a few hours (Figure III.10). Following the same reasoning, the elevated Bi/Cd observed on April 3 (and in many tephras from previous eruptions) can be explained by the preferential loss of Cd over Bi, which occurs when the bubble residence time in the melt ranges from a few hours to two days. These estimated degassing time-scales strikingly coincide with the time offsets of typically 1-2 days

observed between the different chemical anomalies, strongly supporting the model of the diffusive fractionation of elements.

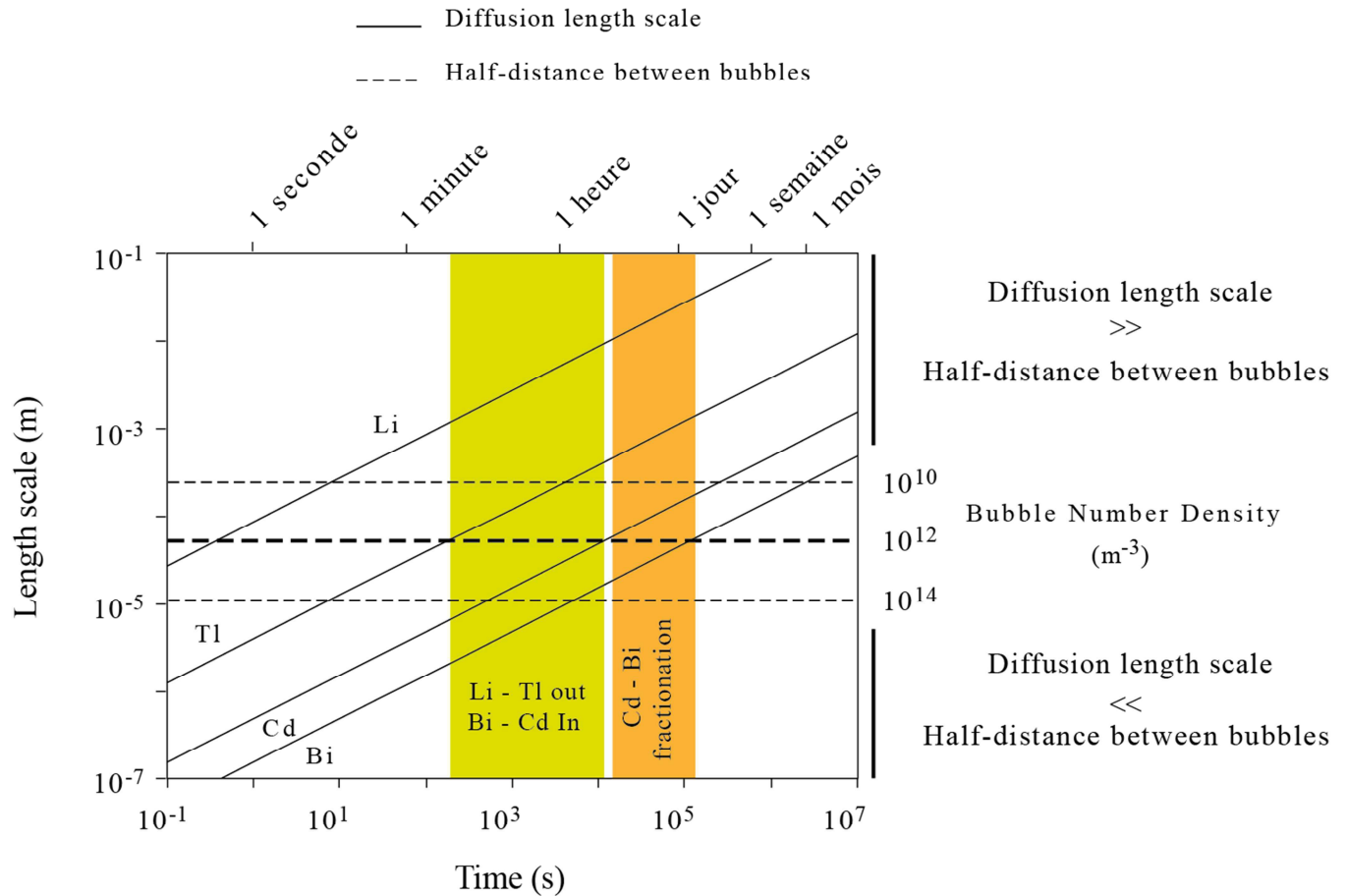


Figure III.10: Comparison between the diffusion length scale of elements and the half distance between gas bubbles. The diffusivity (D) of Li, Tl, Cd, and Bi in silicate melts are $10^{-8.1} \text{ m}^2/\text{s}$, $10^{-10.8} \text{ m}^2/\text{s}$, $10^{-12.6} \text{ m}^2/\text{s}$ and $10^{-13.6} \text{ m}^2/\text{s}$, respectively (Richter et al., 2003 and Johnson and Canil, 2011). The diffusion length-scale (in meter) is given by $(D.t)^{0.5}$, where t is time (in second). The half distance between gas bubbles is inferred from the Bubble Number Density (BND) (Toramaru, 2006). The BND is typically 10^{12} bubbles per cubic meter in basaltic melt (Bai et al., 2008). With such a BND value, the selective degassing of Li and Tl, while Cd and Bi remain in magmas, occurs for time-scales ranging from minutes to hours (green field). The selective degassing of Cd while Bi remains in magmas occurs for degassing durations ranging from a few hours to two days (orange field).

6.4. Reconciling Li-Cu depletion and Bi-Cd enrichment with the events that led to summit collapse

Two degassing scenarios may explain the early depletion in Li-Cu. (1) The very short degassing time scales estimated above raise the possibility of magmas degassing during their transport to the eruption site. According to Staudacher et al. (2009), the eruption drained a shallow magma reservoir through a 7 km long, sub-horizontal conduit. This conduit was first modeled as a $7 \times 10^6 \text{ m}^3$ dyke (1000 m high and 1 m thick) (Staudacher et al., 2009) before interferometric data allowed the identification of a sill of comparable size that emplaced between March 30 and April 2 (Froger et al., 2010). This size of the magma conduit roughly corresponds to the volume of lava produced during the first 1-2 days of the eruption ($4.5 \times 10^6 \text{ m}^3$ of lava being produced in 24 hours at a rate of $52 \text{ m}^3/\text{s}$) and, thus, to the volume of lava showing the most depleted Li signature (April 2 and 3), which suggests that fast diffusing elements exsolved during this early, sub-horizontal channeling of magma. (2) Alternatively, depressurization may have occurred in the shallow magma chamber in response to magma withdrawal to feed a lateral intrusion or the forthcoming eruption. As proposed for recent eruptions of Kilauea volcano, Hawaii (Johnson, 1992; Poland et al., 2009), such a static decompression event can trigger the massive exsolution of H_2O and SO_2 . Lithium and Cu could have been lost at this stage. In this case, depressurization must have occurred between March 30 and April 2.

The following Bi-Cd enrichment requires conditions that prevent magma outgassing. Transient pressurization of the shallow magma reservoir as the overlying rock column started to collapse is one possibility. However, there is no evidence for pressurization of the system or the onset of collapse before April 5 (Michon et al., 2011). Alternatively, the increasing rate of magma transfer on April 4 (Coppola et al., 2009) could have prevented the loss of semi-volatile elements such as Bi and Cd. Whatever the exact scenario of early degassing, the short time-scales required to fractionate Li from Cd (minutes to hours) and Cd from Bi diffusively (a few hours to two days) support the idea that the shallow magma reservoir underwent rapid pressure variations a few days before summit collapse.

7. Conclusion

Lavas erupted during the first few days of the April 2007 eruption show a transient depletion in Li, Cu and Tl (mostly on April 2) and an enrichment in Bi, Cd, In and Sn (on April 3 and 4). Both anomalies are ascribed to unusual degassing conditions that prevailed within the shallow magma plumbing system a few days before the summit collapse. The first anomaly could reflect the degassing of a magma intrusion that emplaced a shallow depth between March 30 and April 2 (Froger et al., 2010) and subsequently sampled on April 2. Alternatively, it could record the static decompression of the magma reservoir as magmas drained to feed the lateral intrusion or the forthcoming eruption. The second anomaly must result more or less directly from a transient pressurization of the system, even though such an event was not recorded by geophysical data (Michon et al., 2011). The increasing rate of magma outflow just prior to collapse (Coppola et al., 2009) could also have prevented the loss of semi-volatile elements such as Cd and Bi.

The short, transient anomalies in the semi-volatile elements are consistent with kinetic rather than equilibrium fractionation. By comparing the diffusion length-scale of the semi-volatile elements to the distance between gas bubbles, it is estimated that the selective loss of fast diffusing elements (Li and Tl), while not mobilizing slow diffusing elements (Bi and Cd), occurs for time-scales ranging from minutes to hours. Similarly, the selective enrichment of a very slowly diffusing element such as Bi, which occurred on April 3, 2007, as well as in many tephra from recent eruptions, requires degassing time-scales ranging from a few hours to two days. These very short durations are consistent with rapid changes in the shallow magma plumbing system a few days before summit collapse.

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2012.12.027>.

Acknowledgements

This paper benefited from the constructive comments of A. Kent and an anonymous reviewer. Thanks to M.J. Rutherford for handling this manuscript. The SARM (CRPG Nancy) is thanked for carrying out S, Cl, F and H₂O analyzes. This work benefited from the financial support from the CNRS (Institut National des Sciences de l'Univers) and the Agence Nationale de la Recherche (DEGAZMAG project, contract no. ANR 2011 Blanc SIMI 5-6 003). This study is a Laboratory of excellence ClerVolc contribution no 50.

*Chapitre IV : Approche directe –
caractérisation géochimique du
panache volcanique du Lascar*

Article accepté dans Journal of Volcanology and Geothermal Research:

Gas and aerosol emissions from Lascar volcano (Northern Chile): insights into the origin of gases and their links with the volcanic activity

*Menard G., Moune, S., Vlastélic I., Aguilera, F., Valade, S., Bontemps, M.,
González, R.*

Ce chapitre est consacré au dégazage passif du volcan Lascar (Chili). Le dégazage passif est parfois la seule expression visible en surface de volcans endormis (Oppenheimer et al., 2003), les volcans pouvant émettre des grandes quantités de gaz d'origine magmatique (CO_2 , SO_2) en continu pendant plusieurs années sans entrer en éruption (p.e., Andres and Kasgnoc; 1998; Shinohara; 2008). Les panaches des volcans qui dégazent "passivement" sont très étudiés pour deux raisons principales: d'une part ils peuvent fournir des informations essentielles sur le système en profondeur, et permettre d'identifier des signes précurseurs d'éruptions (e.g. Symonds et al., 1994; Allard et al., 2005), et d'autre part, ils permettent d'estimer l'impact environnemental des émissions volcaniques, qui sont l'une des principales sources naturelles de composés métalliques dans l'atmosphère (Nriagu, 1989).

Notre étude a porté sur la caractérisation géochimique des gaz et des aérosols du panache en termes de gaz acides (SO_2 , HCl, HF) et d'éléments traces. Les données de trois campagnes d'échantillonnage réalisées entre 2009 et 2012 sont utilisées pour discuter la volatilité et les flux des éléments traces au Lascar ainsi que l'origine des gaz (magmatique vs. hydrothermale) et identifier des signaux géochimiques précurseurs de changements d'activité. Afin de mieux caractériser l'origine des gaz, des incrustations fumerolliennes ont également été collectées en Novembre 2012. A la fin de ce chapitre, les teneurs en éléments traces sont comparées à celles des aérosols collectés à 1 m de l'évent.

IV.1. Préambule

IV.1.1. Composition des panaches volcaniques

Les panaches qui s'échappent des volcans, que ce soit en période éruptive ou de repos (i.e. dégazage passif), représentent des mélanges physiques complexes de gaz et de particules, qui interagissent avec l'air ambiant au fur et à mesure qu'ils sont transportés dans l'atmosphère (refroidissement, condensation, dilution, dissolution). La phase gazeuse est principalement constituée de vapeur d'eau (H₂O, 50 à 99%) puis, par ordre d'abondance, de dioxyde de carbone (CO₂, 5-25%), de composés gazeux du soufre (SO₂, H₂S), de gaz acides halogènes (HCl et HF), d'azote (N₂), de gaz rares (Ar, He, Ne), de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrocarbures (CH₄). Les gaz peuvent contenir également un grand nombre d'éléments traces (p.e., Krauskopf, 1957; Zoller et al., 1974), complexés principalement sous la forme d'halogénures, sulfures, sulfates et/ou espèces métalliques (Bernard and Le Guern, 1986; Le Guern and Bernard, 1982; Gemmel, 1987; Symonds et al., 1987, 1992; Moune et al., 2006, 2010). La présence de ces composés dans les gaz dépend des proportions de S, Cl et F dissous dans le magma ainsi que de la température magmatique qui doit être suffisamment élevée pour permettre la volatilisation de ces composés (Symonds et al., 1994; Delmelle and Stix, 2000). Une fois dans l'atmosphère, les constituants qui ne sont pas volatils à température ambiante vont immédiatement condenser sous la forme de très fines gouttelettes ou de particules solides (< 0,1 µm) – les aérosols – qui vont rester en suspension dans l'air et s'agglutiner pour former des particules submicroniques (0,1-2 µm) (Whitby, 1978). La phase particulaire peut également contenir une quantité variable d'aérosols silicatés (Varekamp et al., 1986), apportées par le vent ou générées par l'activité volcanique (i.e. tephras). Ces particules, qui présentent généralement des tailles supérieures aux aérosols volcaniques (> 2 µm; Whitby, 1978), contribuent à enrichir le panache en éléments non volatils (p.e., Toutain et al., 1995). La distribution de la taille des aérosols dans un panache de gaz dépend des conditions météorologiques (vent, taux d'humidité), de la distance à l'événement ainsi que de l'activité volcanique (p.e., Hobbs et al., 1982; Rose et al., 1980, 1982). Lors de grandes éruptions explosives, le panache volcanique contient plus de particules grossières à cause de la fragmentation intense du magma et la projection de gaz et de tephras, alors qu'en période d'inactivité, il est dominé par des particules de petites tailles.

Les connaissances actuelles sur les compositions chimiques des gaz magmatiques et leur évolution du magma jusqu'à l'atmosphère reposent essentiellement sur des approches thermochimiques via l'analyse de sublimés et de condensats de gaz naturels (p.e., Stoiber and Rose, 1974; Oskarsson, 1981; Gemmel, 1987; Symonds et al., 1987, 1994; Quisefit et al., 1989; Africano and Bernard 2000; Taran et al., 2001) ou recueillis dans des tubes de silice pour s'affranchir des effets liés aux interactions des gaz avec les parois des conduits ou des mélanges avec l'air ambiant (p.e., Le Guern et Bernard, 1982; Toutain et al., 1985; Bernard et al., 1986; Symonds et al., 1987, 1992; Quisefit et al., 1989; Taran et al., 1992, 1995; 2001; Cheynet et al., 2000; Churakov et al., 2000; Africano et al., 2002; Wahrenberger et al., 2002; Zelenski et al., 2013). Ces études indiquent que les gaz magmatiques de haute-température sont principalement composés de sulfates, de chlorures, de fluorures, d'oxydes, de sulfures et d'éléments natifs (p.e., soufre), alors que dans les panaches volcaniques, les éléments traces sont majoritairement transportés sous la forme de chlorures à l'exception de quelques éléments qui peuvent être émis sous forme gazeuse (p.e., As, Se) (p.e., Symonds et al., 1987). Par ailleurs, elles ont permis de mettre en évidence que de nombreux processus physico-chimiques peuvent contribuer au développement de particules (p.e., Figure IV.1; extraite de Mather et al., 2003) et donc affecter la composition chimique d'un gaz au cours de son transfert du magma vers l'atmosphère, comme par exemple: (1) interactions entre les gaz ascendants et les parois des conduits (p.e., Stoiber and Rose, 1974; Symonds et al., 1992; Africano and Bernard, 2000); (2) interactions entre les gaz et des fluides hydrothermaux, d'origine météorique, magmatique ou marine (p.e., Giggenbach, 1986, 1996); (3) dépôt de sublimés et condensats dans les conduits des gaz (p.e., Africano et al., 2002); (4) interactions entre le panache et l'air ambiant (p.e., refroidissement, dilution et oxydation des gaz) (p.e., Symonds et al., 1992); (5) absorption et possible dissolution des gaz et particules par les particules silicatées (p.e., Oskarsson, 1980; Spadaro et al., 2002; Witham et al., 2005) et (6) dissolution des particules dans une phase aqueuse atmosphérique (vapeur, pluie, neige) (p.e., Rose et al., 1995; Moune et al., 2006). Tous les éléments chimiques n'ayant pas la même affinité pour les fluides silicatés ou aqueux, l'étude de la composition chimique d'un panache volcanique peut par conséquent apporter des informations essentielles sur les conditions physico-chimiques d'un système magmatique en profondeur et donc sur l'origine des gaz et l'état d'activité du volcan.

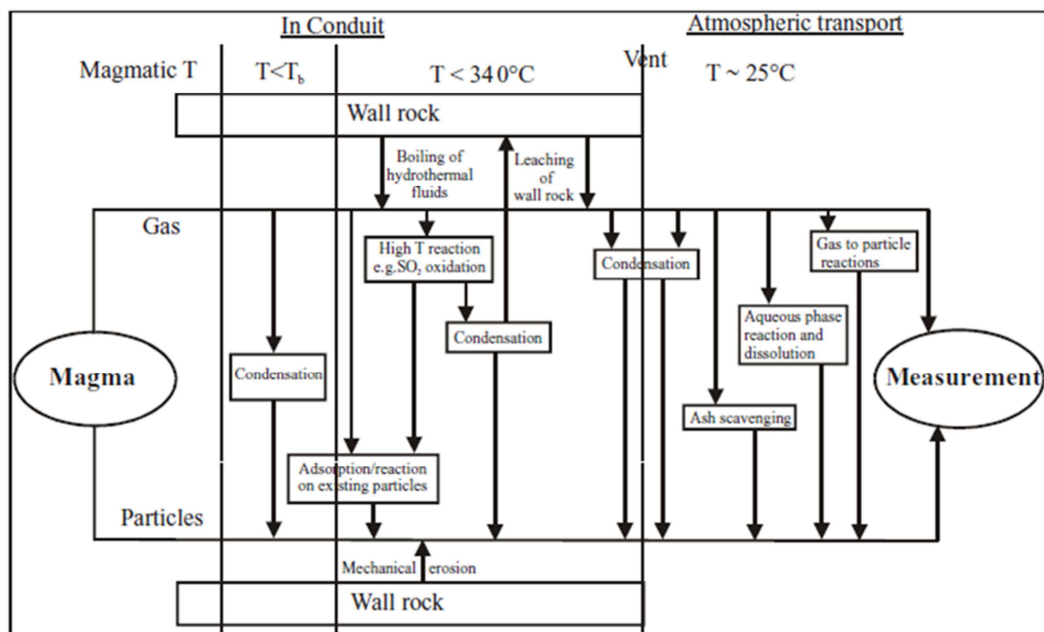


Figure IV.1: Schéma extrait de Mather et al. (2003) montrant les différents processus physico-chimiques qui peuvent influencer la composition des gaz et particules prélevées du panache. Ces processus dépendent de la nature du système volcanique et de son style éruptif (T_b représente la température d'ébullition des différentes espèces gazeuses).

IV.1.2. Précédentes études sur les aérosols volcaniques

Les premières analyses géochimiques des panaches volcaniques ont mis en évidence qu'un certain nombre d'éléments traces étaient considérablement enrichis dans les panaches volcaniques par rapport à la composition globale des magmas (Duce et al., 1975; Lepel et al., 1978; Phelan et al., 1982; Zoller et al., 1983; Lambert et al., 1986; Quisefit et al., 1988). Afin de distinguer les éléments volatils transportés par les gaz des éléments non-volatils apportés par les particules silicatées, ces études ont introduit le concept de facteur d'enrichissement (EF):

$$EF = (X_G/Y_G)/(X_L/Y_L)$$

où X représente la concentration de l'élément étudié, Y est celle d'un élément de référence, et G et L se réfèrent aux gaz et lave, respectivement. Si $EF = 1$, l'élément provient de la fraction silicatée, si $EF > 1$, il a été émis partiellement ou complètement sous une forme volatile. L'élément de référence choisi doit être faiblement volatil dans l'environnement volcanique considéré, comme Al (Zoller et al., 1983; Toutain et al., 1995; Symonds et al., 1996), Mg

(Symonds et al., 1987), Ti (Symonds et al., 1987), Sc (Kotra et al., 1983; Olmez et al., 1986), Be (Moune et al., 2006, 2010) ou encore Th (Calabrese et al., 2011).

La volatilité relative des éléments a été déterminée pour de nombreux volcans (p.e., Etna, Varekamp et al., 1986; Pennisi et al., 1988; Gauthier and Le Cloarec, 1998; Aiuppa et al., 2003; Allen et al., 2006; Martin et al., 2008; Calabrese et al., 2011; Stromboli, Allard et al., 2000; Vulcano, Cheynet et al., 2000; Fulignati et al., 2006; Kilauea, Crowe et al., 1987; Mather et al., 2012; Masaya, Moune et al., 2010; Martin et al., 2012; Mount Erebus, Zreda-Gostynska et al., 1997; Erta Ale, Zelenski et al., 2013). L'ordre observé peut différer quelque peu suivant le système étudié, mais dans l'ensemble les EF des éléments traces (et par conséquent leur volatilité) tendent à augmenter des éléments les plus réfractaires (Ti, Co, Sc, Y, HREE, HFSE) aux éléments attendus pour être volatils à des températures magmatiques (p.e., chalcophiles, B) (Symonds et al., 1987).

IV.2. Le panache volcanique du Lascar

IV.2.1. Introduction

Malgré une activité intense et régulière, peu de données sont disponibles dans la littérature sur le système magmatique-hydrothermal du Lascar (cf. chapitre I). Les travaux de Tassi et al. (2009) ont montré que la surveillance des gaz émis par les fumerolles pouvait fournir des informations essentielles sur l'activité volcanique et l'état du volcan en profondeur (Giggenbach, 1996). Depuis 2009, nous surveillons les variations de compositions chimiques en termes de volatils et d'éléments traces du panache du Lascar ainsi que les flux de SO₂ afin (1) de mieux comprendre les processus de dégazage superficiels, (2) d'identifier des signes géochimiques précurseurs de changements d'activité, et (3) d'évaluer l'impact du dégazage continu de ce volcan sur son environnement local, et notamment l'eau des rivières, qui est la principale ressource en eau (potable et d'irrigation) du Nord du Chili.

Nous présentons ici les résultats de trois missions d'échantillonnage effectuées en Avril 2009, Avril 2011 et Novembre 2012. Les données sont utilisées pour discuter (1) la signature du panache du Lascar dans un contexte global, à savoir la volatilité relative des éléments, les

flux ainsi que l'impact du dégazage passif de ce volcan sur son environnement; (2) les origines des gaz (magmatique vs. hydrothermale) en identifiant des signatures en majeurs et éléments traces des deux composants; et (3) les changements de compositions du panache dans le temps, leur lien avec l'activité éruptive récente, et les implications sur l'évolution du volcan.

IV.2.2. Techniques d'échantillonnage utilisées dans cette étude

Au cours des trois missions d'échantillonnage, deux techniques ont été utilisées en simultané: les gaz et les aérosols volcaniques ont été collectés par filtration directe du panache dilué à l'aplomb du cratère actif, et les flux de SO₂ mesurés à distance par spectroscopie d'absorption UV (DOAS).

IV.2.2.1. Filtration des gaz et particules

L'échantillonnage des gaz acides et des aérosols volcaniques s'effectue à distance sur les lèvres du cratère par filtration du panache volcanique dilué en prenant soin de se placer dans la direction du vent (p.e., Allen et al., 2000). Le dispositif est très simple. Il se compose d'un porte-filtre (ou cartouche filtrante) reliée à une pompe, qui est alimentée grâce à une batterie de 12V (Figure IV.2). Les porte-filtres possèdent trois niveaux dans lesquels trois filtres sont disposés en série : le premier, en téflon PTFE, sert à piéger les fines particules ($\text{\O} < 1\mu\text{m}$) pour le dosage des éléments traces, alors que les deux suivants, sont des filtres en cellulose, préalablement imprégnés dans un mélange 10% glycérol - 10% NaHCO₃ pour le piégeage du SO₂ et des halogènes (HCl et HF) respectivement (p.e., Faivre-Pierret, 1983). Trois portes-filtres ont été utilisés par journée d'échantillonnage. L'accès au cratère actif étant trop dangereux, tous les prélèvements ont été réalisés sur sa bordure sud (Figure IV.2). Par ailleurs, tous les filtres ont été collectés le matin, le froid et surtout les vents violents empêchant de travailler dans des bonnes conditions le reste de la journée.

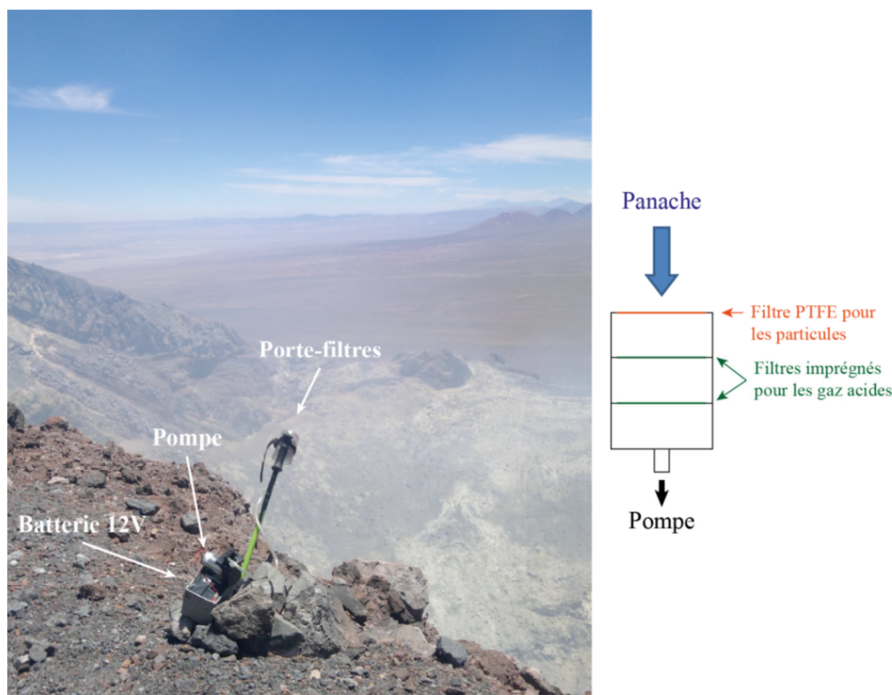


Figure IV.2: Echantillonnage à distance des aérosols volcaniques et des gaz acides par filtration à distance du panache volcanique dilué.

IV.2.2.1. Mesures des flux de SO₂ par DOAS

Les flux de SO₂ au cours des trois campagnes de terrain ont été mesurés à distance en utilisant un spectromètre d'absorption optique différentiel (ou DOAS pour Differential Optical Absorption Spectroscopy) de type Ocean Optic USB2000. Le principe de cette technique est bien connu (cf. Platt, 1994): l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec un mélange de molécules gazeuses actives dans l'UV et le visible produit des raies d'absorption dont la longueur d'onde et l'intensité dépendent spécifiquement de l'identité et de la concentration des molécules présentes. L'enregistrement dans l'UV et le visible permet la détection du SO₂ ainsi que de toutes les espèces azotées (NO_x et NO_y) des émissions magmatiques et volcaniques, mais également de l'ozone (O₃). Le dispositif contient un télescope qui recueille la lumière UV du Soleil, une fibre optique, le spectromètre et un régulateur de température. Tout ceci est intégré dans une unité d'environ 20 x 40 cm, alimentée via le port USB d'un ordinateur portable, qui prend également en charge le transfert de données (Galle et al., 2002). Le spectromètre USB4000 est caractérisé par une fente de 50 μm et sa configuration permet d'obtenir des résultats pour des longueurs d'ondes comprises entre 280 et 422 nm.

Au cours de nos missions d'échantillonnage, nous avons utilisé cette technique pour estimer les flux de SO₂ émis par le Lascar. Les mesures ont été réalisées par S. Moune en 2009 et F. Aguilera en 2011 à une dizaine de kilomètres au sud du volcan, à partir d'une position fixe en scannant le panache horizontalement ou verticalement suivant sa configuration (Figure IV.3). Dans la plupart des cas, les scans ont été effectués de façon horizontal juste au-dessus du cratère. La technique est décrite en détails dans Platt (1994), Galle et al. (2002), McGonigle et al. (2002) et Edmonds et al. (2003). Les concentrations en SO₂ ont été acquises avec le logiciel DOASIS JScripts (Krauss, 2006; Tsanev, 2008) et les flux estimés en intégrant la vitesse du panache qui a été quantifiée visuellement en suivant les nuages de gaz au-dessus du cratère.



Figure IV.3: Système de mesures à distance des flux de SO₂ au Lascar (Photographie: F. Aguilera).

Les larges erreurs obtenues sur les estimations ($\pm 50\%$) sont principalement dues à des incertitudes sur la vitesse et la géométrie (largeur du nuage et azimuth) du panache, sur la diffusion et l'absorption de la lumière UV par d'autres constituants du panache (multiples effets de diffusion), ainsi qu'aux conditions météorologiques pendant la mesure (i.e. vent, nuages) (p.e., Edmonds et al., 2003; Mather et al., 2006).

IV.2.3. Article accepté dans Journal of Volcanology and Geothermal Research

Gas and aerosol emissions from Lascar volcano (Northern Chile): insights into the origin of gases and their links with the volcanic activity

Menard G., Moune, S., Vlastélic I., Aguilera, F., Valade, S., Bontemps, M., González, R.

(Article accepté dans *Journal of Volcanology and Geothermal Research* en septembre 2014)

La version pdf de l'article est disponible en ligne à:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0377027314002832>

Abstract

This study focuses on the chemical compositions of volcanic gases and aerosols emitted by Lascar volcano (Northern Chile). The sustained volcanic plume was sampled in April 2009, April 2011 and November 2012 through filter packs and analyzed for major gaseous species (SO₂, HCl, and HF) and trace elements. During fieldwork, SO₂ flux measurements were also performed by UV spectrometry (DOAS). The Lascar volcano is a significant and sustained emitter of SO₂ (between 150 and 940 t/d), HCl (between 170 t/d and 210 t/d) and HF (up to 100 t/d). Combining the SO₂-normalized trace element concentrations and the SO₂ emission rates, we evaluate that the quiescent degassing of Lascar is an important local source of trace metals to the atmosphere with contributions to global volcanic fluxes generally less than 2%.

Our data were used to infer the origin of the gas emitted at Lascar. Two major degassing sources were identified: a deep magmatic reservoir and a shallow hydrothermal system. The variable interaction between these two sources is the most likely scenario for explaining the compositional ranges in acid gases but also in a volatile and fluid-mobile trace element such as B. These variations are related to changes in volcanic activity: extensive interaction between the hot ascending magmatic gases and the shallow aquifer occurred in 2009, possibly due to a long period of quiescence, before magmatic activity renewed in 2011 and 2012. Our

study highlights, therefore, that filter-pack measurements may be used to study changes in subsurface processes that probably play a key role in triggering volcanic eruptions.

Keywords: Lascar volcano, volcanic plume, acid gases, aerosols, volatiles, trace elements

1. Introduction

Plumes of active volcanoes represent complex mixtures of gases and particles (condensation aerosol and tephra) (e.g., Mather et al., 2003). They are considerably enriched in acid gases (SO₂, HCl, HF) as well as in numerous trace elements (e.g., Zoller et al., 1974). In magmatic systems, since most of the plume's constituents are supposed to have been released directly from the magma (e.g., Symonds et al., 1987), their study may yield important insights into the dynamics of eruptive processes and the mechanisms that control subsurface degassing activity (e.g., Symonds et al., 1994; Oppenheimer, 1996; Allard et al., 2005; Martin et al., 2009). In case of a strong hydrothermal component, plume's constituents may also originate from the interaction of the rising magmatic gas with hydrothermal fluids (e.g., Truesdell et al., 1989; Taran et al., 1992; Martini et al., 1993; Symonds et al., 2001). Hence, tracing the chemical signature of volcanic plumes may also provide informations about the interaction processes affecting the composition of gases during their ascent. Furthermore, volcanic emissions are one of the most important natural sources of trace metals in the atmosphere (e.g., Cadle, 1980; Nriagu, 1989; Hinkley et al., 1999) and may affect the chemical composition of the ambient air and the environment at a local (e.g., Calabrese et al., 2011 and reference therein) as well as a global scale during major eruptions (e.g., Rampino and Self, 1992; Thordarson et al., 2001). Characterization of gas and particle chemistry in volcanic plumes is essential for estimating their effects on atmospheric composition, ecosystems and human health (e.g., Delmelle, 2003; Mather et al., 2003; Robock and Oppenheimer, 2003).

Gas and aerosol measurements using filter packs are widely carried out to study the transport of trace elements in volcanic plumes and to estimate elemental fluxes to the atmosphere (e.g., Varekamp et al., 1986; Pennisi et al., 1988; Zreda-Gostynska et al., 1997; Gauthier and Le Cloarec, 1998; Allard et al., 2000; Allen et al., 2000; Cheynet et al., 2000;

Aiuppa et al., 2003; Mather et al., 2003; 2012; Fulignati et al., 2006; Martin et al., 2008, 2012; Calabrese et al., 2011; Moune et al., 2010; Zelenski et al., 2013). These studies have highlighted that, depending on volcano activity, various processes may be responsible for aerosol formation, such as magma fragmentation, condensation of volatile species emitted directly from magmas, incorporation of silicate particles from the vent walls or carried by the wind, or even interaction with water (meteoric or from another origin). Geochemical investigations on gas and aerosol compositions of volcanic plume also provide useful information about processes occurring once the vapor exits the vent and cools in the atmosphere, such as mixing (i.e. dilution) with the ambient air and condensation (e.g., Aiuppa et al., 2007).

Here, we present results of filter-pack sampling carried out at Lascar volcano (23°22'S, 67°44'W, 5,592 m a.s.l.; Figure IV.4a and 1b) during three field campaigns (April 2009, April 2011 and November 2012). Lascar is considered to be the most active volcano of the Central Volcanic Zone (CVZ), with about 30 explosive eruptions since the nineteenth century (Francis and Rothery, 1987; Gardeweg et al., 1998). Its activity is characterized by permanent fumarolic emissions which generate a persistent gas plume above the Active crater (Figure IV.4c). The SO₂ flux measured by correlation spectrometry (COSPEC; Andres et al., 1991) and differential optical absorption spectroscopy (DOAS; Mather et al., 2004; Rodriguez et al., 2005; Henney et al., 2012; Tamburello et al., 2014) for this plume ranges from 200 to 2,300 t/d. Chemical and isotopic compositions of gas discharge from the Active crater (Tassi et al., 2009) show that three components contribute to Lascar's degassing: (1) a magmatic source, (2) a shallow boiling aquifer, and (3) meteoric water (possibly hydrothermal). Due to the arid climate of the area (about 10 mm rainfall per year, mainly distributed over the summer months; DGA, 2013), and its distance from the sea and densely populated regions, which limit external input of water and pollutants, this volcano provides a suitable environment to improve our understanding of the different parameters involved in quiescent degassing processes of subduction-related volcanoes, and to assess their environmental impact.

In this study, major gaseous species (SO₂, HCl and HF) and trace element data obtained through filter-pack measurements in the Lascar plume are used to: (1) discuss the chemical features of its quiescent degassing in a global context (i.e. relative volatility, fluxes of trace elements to the atmosphere and environmental impacts); (2) identify the components involved in the degassing processes (i.e. magmatic versus hydrothermal contribution); and (3) investigate the relation between the gas composition changes and the recent volcanic activity.

2. Geological context: recent volcanic activity at Lascar

The CVZ, located at the western margin of the South American subduction zone, is the biggest active volcanic province in the Andean system, covering a wide region straddling southern Peru, southwestern Bolivia, northwestern Argentina, and northern Chile. At least 44 volcanoes have been recognized as being potentially active along the CVZ (de Silva and Francis, 1991; Stern, 2004), and many of them display hydrothermal activity (e.g., Capaccioni et al., 2011; Tassi et al., 2011).

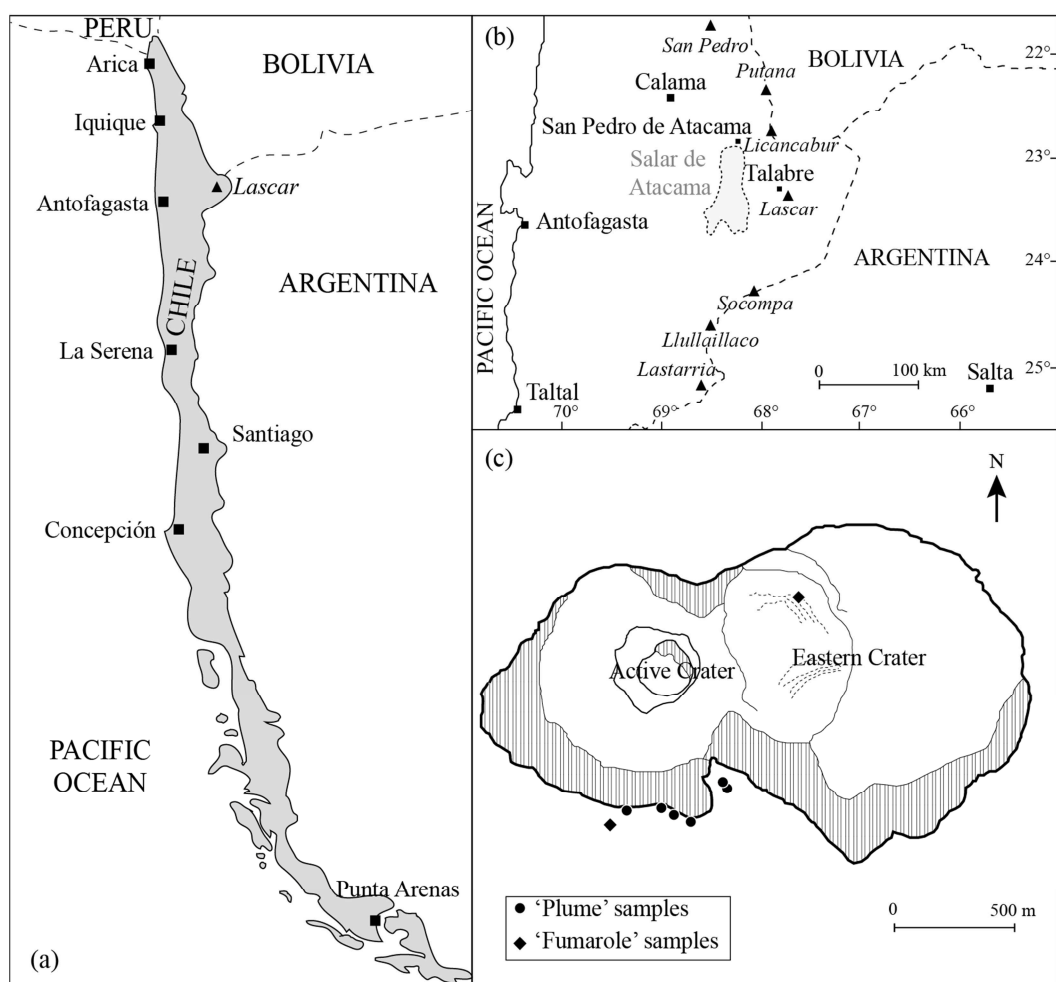


Figure IV.4: Location maps. (a) Map of Chile showing the location of Lascar volcano; (b) Map of the Antofagasta region showing the location of Lascar and other volcanoes of the Central Volcanic Zone; (c) Map of the eastern part of the Lascar edifice showing the three nested craters, including the Active crater, and the sample locations (circles: 'plume' samples, diamonds: particles collected directly at the outlet of fumarole vents).

Lascar volcano is an andesitic-to-dacitic composite stratovolcano located in the Antofagasta Region of Chile, about 70 km SE of San Pedro de Atacama, on the eastern border of the Atacama Basin (Figure IV.4b). The edifice is formed of two truncated cones with five ENE-WSW-oriented nested craters (Figure IV.4c). Lascar has been active for almost 220 kyr. Its volcanic history has been divided into four stages (Gardeweg et al., 1998), during which activity migrated continuously from one crater to another. The activity shifted to the eastern part of the volcano 7.1 kyr ago, marking the start of the current stage (stage IV; Gardeweg et al., 1998). Successive collapses formed the three E-W-oriented nested summit craters. The recent activity is located in the most westerly of these craters (“Active Crater” on Figure IV.4c). Between 1986 and 1994, it was related to lava dome growth-and-collapse cycles (Oppenheimer et al., 1993; Matthews et al., 1997; Wooster and Rothery, 1997). The largest historical eruption occurred on 19-20 April 1993, with a 25 km-high sub-plinian ash column whose collapse generated pyroclastic flows up to 8.5 km NW from the summit (Gardeweg and Medina, 1994; Sparks et al., 1997). Since December 1993, Lascar has been characterized by an irregular cycle of passive degassing occasionally interrupted by minor explosions and Vulcanian eruptions (e.g., Aguilera et al. 2006a). Fumarolic emissions and the permanent gas plume are due to the presence of approximately one hundred gas vents located mainly in the Active crater, with a few on concentric fractures in the central nested crater.

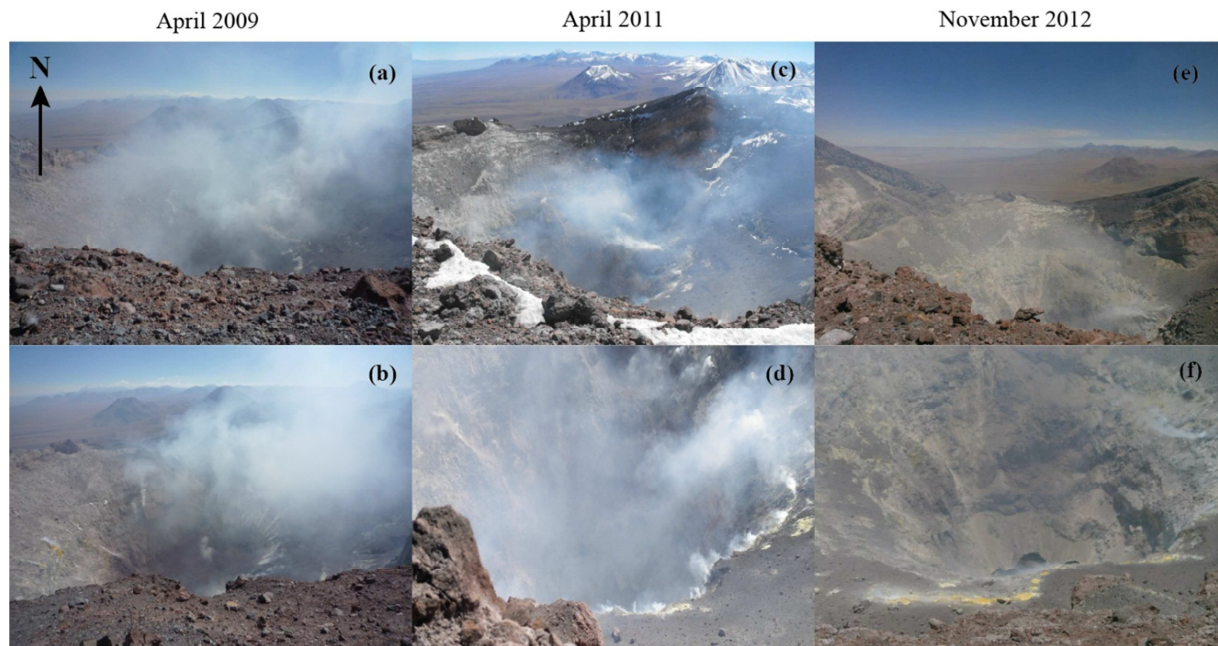


Figure IV.5: Pictures taken from the southeast side of the Active Crater in (a) and (b) April 2009, in (c) and (d) April 2011, and in (e) and (f) November 2012, showing changes in plume intensity (relative humidity was fairly constant during the three fieldwork seasons), along with changes in crater morphology, due to continuous rockfalls from its rims.

Several studies (Matthews et al., 1997; Aguilera et al., 2006a, b; BGVN 2005a, b) reported that Vulcanian eruptions at Lascar are generally preceded several months before, in response to the sealing of the degassing pathways, by (1) a decrease in gas output and consequently plume intensity, (2) continuous rockfalls from the inner, Active crater walls, and (3) the occurrence of minor explosions. During our fieldwork from 2009 to 2012, in addition to a minor explosion which occurred during the 2009 sampling campaign, we observed that the crater floor was still collapsing and that its morphological changes seemed to be accompanied by a decrease in plume intensity (Figure IV.5). These observations are consistent with the occurrence of a small eruption in April 2013 (SERNAGEOMIN 2013b, c).

3. Sampling and analytical methods

3.1. Filter-pack sampling

Filter-pack sampling of the Lascar plume (detailed in Table IV.1) was performed on the south-west rim of the Active crater (Figure IV.4c), always in the morning and downwind to reduce air contamination. Ambient temperature and relative humidity were fairly constant during the three fieldwork seasons (about 10-20°C and 10-15%, respectively), although some measurements were performed in the fall and others in the spring. The same technique was also used to collect gas and aerosols directly at the outlet of two fumaroles (Figure IV.4c): (1) the first, in April 2009 (named LA-16; Table IV.1), was discharging from a new fracture located on the crater rim and likely triggered by a minor explosion that occurred on the previous day; (2) the second, in November 2012 (named Las 18; Table IV.1), was located on a concentric fracture in the neighboring crater. The temperature of the latter, measured using a thermal infrared camera (S. Valade, pers. comm.), was relatively high (> 300°C) compared to an expected value (i.e. < 100°C, Tassi et al., 2009). Finally, the background air (named B1; Table IV.1) was also sampled outside the influence of the volcanic plume, near Talabre, a small village (50 inhabitants) located 17 km W of the volcano (Figure IV.4b).

Filter packs were composed of three filters in series: one Sterlitech® polytetrafluoroethylene (PTFE) laminated membrane filter to collect the particulate phase (d:

47 mm, pore size: 1 μm), followed by two Whatman® filters previously impregnated with a mixture of 10% glycerol - 10% NaHCO_3 to trap major gaseous species (SO_2 , HF and HCl). This method has been widely described in Allen et al. (2000). Flow rate, sampling duration and total air volume filtered for each sample are given in Table IV.1. In 2011 and 2012, PTFE filters were pre-washed with dilute HCl acid to reduce blank contribution. The chemical composition of the unwashed and acid-washed Sterlitech filters (named 'blank filter' and 'blank filter*', respectively) are reported in Table IV.3.

Once back in the laboratory, the impregnated filters were washed with 20 ml of deionized water (18.2 $\text{M}\Omega$ cm resistivity) at ambient temperature. After a few days, the extract solutions were diluted and sulfate (SO_4^{2-}) and halide (Cl^- and F^-) ion concentrations were subsequently determined by ion chromatography (Dionex ICS-1500, ICCF, Clermont-Ferrand, France). These data enabled us to calculate sulphur dioxide (SO_2) and hydrogen halide (HCl and HF) abundances, using the molar masses of the different species. Some measurements were duplicated to estimate the reproducibility of the method, yielding an error of about 10% for the three analyzed species.

PTFE filters were first washed with 20 ml of a dilute solution of mixed HNO_3 , HF and HCl (respectively 0.44 M, 0.05 M and 0.0001 M) for a week at moderate temperature ($\sim 70^\circ\text{C}$). The solutions obtained were then introduced directly into a quadrupole ICP-MS (Agilent 7500 Series, Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France) to measure trace element compositions. The reaction cell (He mode) was used to reduce interferences on masses ranging from Sc (45) to As (75), and the signal was calibrated externally with a synthetic solution. The external 2σ reproducibility of the method, as estimated by repeatedly analyzing the synthetic solution as an unknown, was better than 9% for most trace elements. Boron concentrations were determined separately by isotope dilution-ICP-MS with an external precision of about 3% (see method in Menard et al., 2013). Chemistry blanks (not shown) were checked and were found to be negligible for all the elements studied. The detection limits of measurements were also assessed from repeated analysis of the acid solution used to leach filters (Table IV.3).

3.2. Lavas

Additionally, in order to calculate enrichment factors (see Section 5.1.2.1), we analyzed four lava samples representative of the ongoing eruptive cycle. These samples are lava dome fragments collected from the pyroclastic flow deposits of the April 1993 eruption. The bulk major element chemistry was determined by ICP-AES. Trace element and B analyses were performed by quadrupole ICP-MS using the procedures described in Vlastélic et al. (2013) and Menard et al. (2013), respectively. The external 2σ reproducibility, as estimated by repeated analyses of rock standards including BHVO-2 (USGS) and JA-1 (JSG), was about 5% for lithophile elements, 10-15% for chalcophile and siderophile elements and less than 3% for boron.

3.3. Talabre water

In November 2012, we also collected a water sample from a stream issuing from the NW side of the volcanic edifice and flowing through Talabre (Figure IV.4b). The sample was immediately acidified with a few drops of 7M HNO₃ to prevent the development of bacteria as well as trace element precipitation and adsorption on container walls. Trace element concentrations were determined in 0.4M HNO₃ on the same quadrupole ICP-MS and following the same methods as for the aerosol filters.

3.4. SO₂ fluxes

SO₂ flux measurements were performed in April 2009 and April 2011 by a thermally stabilized Ocean Optics USB4000 spectrometer using DOASIS JScripts (Krauss, 2006; Tsanev, 2008). Four scan profiles of the plume were made during these two field campaigns, mostly horizontally, by scanning the plume at a level just above the crater. Plume column cross sections were subsequently combined with plume speed estimates (determined by visually tracking plume puffs) to calculate fluxes. A description of the theory (e.g. Galle et al., 2002; McGonigle et al., 2002) and of the data treatment (e.g. de Moor, 2013) can be found elsewhere. Errors associated with our flux measurements (following Mather et al., 2006 method) are estimated at $\pm 50\%$.

4. Results

4.1. Major gaseous species

Table IV.2 reports abundances of sulphur dioxide (SO₂) and hydrogen halides (HCl and HF) measured on the impregnated filters as well as the equivalent SO₂/HCl, SO₂/HF and HCl/HF molar ratios (calculated from the mass ratios) for comparison with other volcanoes worldwide (see Section 5.1.1) as well as with previous studies (see Section 5.3). SO₂, HCl and HF display a broad range of compositions in the Lascar plume over the observation period (from 112 to 3520 mg/m³, from 16 to 935 mg/m³ and below detection limits to 494 mg/m³, respectively). The samples of the two first days of April 2011 have the highest SO₂ and HCl concentrations of the dataset, but not the highest HF contents, which are measured in the samples collected on April 19, 2009. In the SO₂-HF-HCl ternary diagram (Figure IV.6), ‘plume’ data seem to follow a well-defined trend from a SO₂-rich and halogen-poor composition to a SO₂-poor and halogen-rich one. SO₂/HCl, SO₂/HF and HCl/HF molar ratios estimated for the Lascar plume over the 2009-2012 period (from 0.29 to 2.70, from 0.21 to 125 and from 0.71 to 90.0, respectively) are comparable to those measured from 2002 to 2006 by Mather et al. (2004) and Tassi et al. (2009) (SO₂/HCl from 0.83 to 7.11, SO₂/HF from 1.95 to 55.0 and HCl/HF from 5.76 to 12.9) as well as those acquired in December 2012 by Tamburello et al. (2014) (SO₂/HCl of ~1.4, SO₂/HF of ~16 and HCl/HF of ~11). Table IV.3 and Figure IV.6 highlight an upward trend of the SO₂/HCl, SO₂/HF and HCl/HF ratios between April 2009 and November 2012.

Regarding the two ‘fumarole’ samples (also reported in Table IV.2 and plotted in Figure IV.6), the gas composition of LA-16 is close to that measured in the plume in April 2009, whilst that of Las 18 stands out due to its very elevated HCl (4 to ~ 270 times greater than ‘plume’ samples) and is characterized by the lowest SO₂/HCl ratio of the dataset (2 to 20 times lower than in the plume). None of the three gaseous species are detected in the background sample.

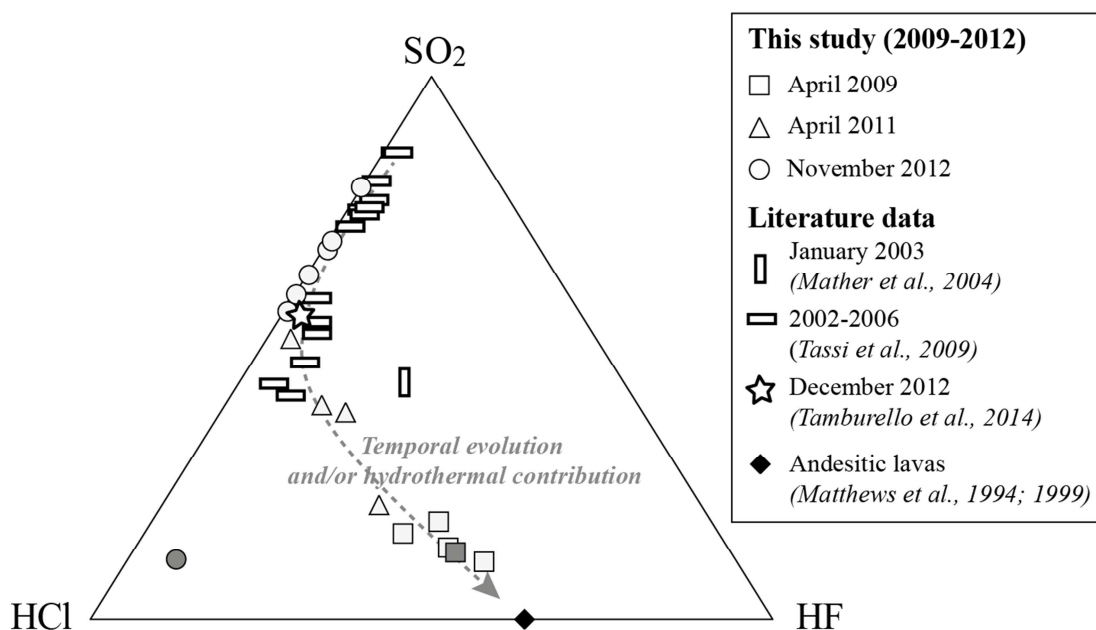


Figure IV.6: SO₂-HF-HCl ternary diagram. 'Plume' samples are represented in light-grey whereas 'fumarole' ones are indicated in dark grey. Literature data on Lascar including other gas data (Mather *et al.*, 2004; Tassi *et al.*, 2009; Tamburello *et al.*, 2014) as well as the mean composition of andesitic lavas (Matthews *et al.*, 1994; 1999) are also shown.

4.2. Trace element concentrations in volcanic aerosols

Trace element concentrations measured on PTFE filters, including the two 'fumarole' (LA-16 and Las 18) and the background (B1) samples are shown in Table IV.3. No blank corrections were made since the chemical compositions of the unwashed (for 2009 filters) and acid-washed (for 2011-2012 filters) blank Sterlitech filters (also reported in Table IV.2) were found to be negligible for all the elements studied in comparison to the detected levels in the samples.

The most abundant trace elements in the 'plume' filter samples are As, Ti and B, with average concentrations higher than 100 ng/m³; they are followed by Zn, Ba, Cr, Sr, Cu, Pb and Zr (between 10 and 100 ng/m³). Other trace elements, including alkali metals (Li, Rb, Cs), Rare Earth Elements (REE), U and Th have low concentrations (< 10 ng/m³). The 'plume' PTFE filters exhibit large variations in trace element concentrations from year to year, as well as from day to day, and even within a single day (see Table IV.3). The relative standard deviation (RSD = 100*standard deviation/mean 2009-2012) varies from 73% (Se) to

207% (B). The 2011 filters show the largest compositional range, and the samples from the two first days likewise have the highest concentrations of the dataset.

Two clusters of trace elements with strong mutual correlations were identified by multivariate analysis. The first group includes lithophile elements (e.g., REE, Rb, Cs, Ba, Sr, Nb, U, Th), which display tight linear arrays ($R^2 \geq 0.90$) passing through the origin when plotted against Ti, which is both lithophile and refractory (e.g., Figure IV.7a). The second group is composed of chalcophile elements (Te, Bi, Pb, Cd), which correlate tightly ($R^2 \geq 0.90$) with Tl (e.g., Fig. 4b). The elements of the first group are expected to be non-to-poorly volatile in volcanic environments whilst those of the second group are known to be moderately-to-highly volatile (e.g., Symonds et al., 1987, 1994; Rubin 1997). These tight correlations thus suggest two possible distinctive sources supplying trace elements to the Lascar plume (e.g., Aiuppa et al., 2003; Mather et al., 2003; and references therein). (1) Lithophile elements seem to be transported almost entirely by silicate particles originating from conduit wall erosion, or remobilized by the wind. This is supported by parallel chondrite-normalized REE patterns for Lascar's andesitic lavas and the aerosol sampling filters (not shown). The compositional ranges observed for these elements thus probably reflect variable amounts of coarse wind-blown soil dusts. (2) Due to their volatile behavior, chalcophile elements from the second group most likely have a magmatic origin. They were mainly carried by condensation aerosols, formed by a gas-particle conversion process, upon cooling of magmatic gases once they are injected into the ambient air. The broad range of concentrations for the relatively uniform ratios noted for these elements may be related at first glance to variable dilution (mixing, condensation) of the plume into the atmosphere (e.g., Aiuppa et al., 2007). However, these rules did not apply to all the trace elements investigated in this study (e.g., Fig. 4c and d), some elements showing two different trends (B, As, Cu, Se, Sn, Li) when plotted against both Tl and Ti. These tendencies could reflect the involvement of at least one other source for these trace elements.

A multivariate analysis was also performed in order to identify systematic correlations between trace elements (i.e. PTFE filters) and major volatiles (impregnated filters). Trace elements from clusters 1 and 2 display positive correlations when plotted against SO_2 and HCl concentrations, with generally higher correlation coefficients with SO_2 ($0.80 < R^2 < 0.98$), whilst some poor correlations are still noticed with some trace elements such as B, As, Cu, Sn and Li. The linear correlations observed for most trace elements considered in this work are in good agreement with variable dilution of the volcanic plume (e.g., Moune et al., 2006).

However, since major anion measurements were not performed on PTFE filters, these correlations cannot provide tight constraints on the forms in which trace elements were preferentially complexed in the Lascar plume (e.g., sulfates, chlorides).

The trace element concentrations of the two 'fumarole' samples (Table IV.3) generally fall within the range of 'plume' filters, except for higher abundances of As, Cd (sample LA-16) and Se (Las 18) and lower content of In (Las 18). In comparison, the abundances measured on the background filter are generally low, and similar to the least enriched 'plume' filters of the dataset (Table IV.3).

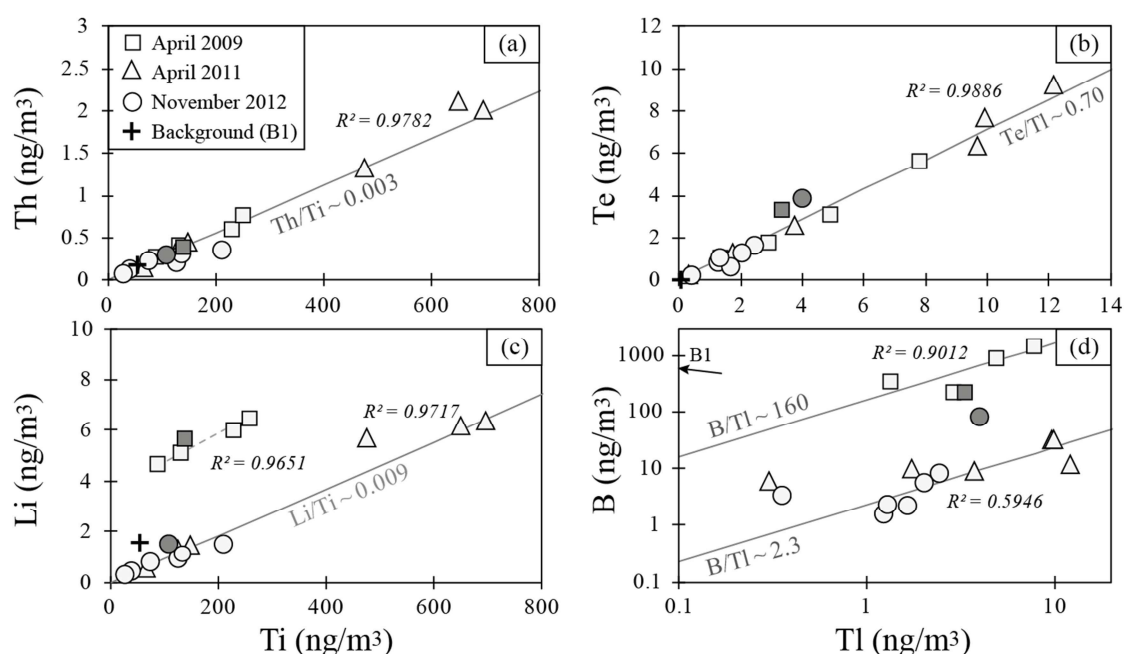


Figure IV.7: Results of multivariate analysis. 'Plume' samples are represented in light-grey whereas 'fumarole' ones are indicated in dark grey. Elements of cluster 1 are best correlated with Ti (Fig.a) while those of cluster 2 display good correlation with Tl (cluster 2; Fig.b). These trends suggest that the elements from the cluster 1 are mainly transported by silicate particles whereas elements from the cluster 2 are transported with condensate aerosols. A third group of trace elements, showing two different trends when plotted against both Tl and Ti (Fig.c and d), has been identified. Additional trends can indicate the existence of an additional source for these elements.

4.3. Lavas

Major and trace element concentrations of the four lava dome fragments from the April 1993 eruption are presented in Table IV.4. Lava samples are very homogenous and display

characteristic features of arc-related magmas. According to their SiO₂ (58.0-58.4 wt %) and total alkali (Na₂O+K₂O, 5.12-5.28 wt %) contents, these lavas represent calc-alkaline medium-K andesites, whose compositions are very similar to those analyzed by Matthews et al. (1994, 1999), and commonly observed in Quaternary volcanic centers of the CVZ (e.g., Davidson et al., 1991). In terms of trace elements, they normally have elevated concentrations of numerous water-soluble elements (Sr, Ba, Rb, B, Li) relative to High Field Strength Elements (HFSE, Zr, Nb) (e.g., Noll et al., 1996; Breeding et al., 2004). S, Cl and F have not been measured in the lava samples. Matthews et al. (1994, 1999) showed that the andesitic products of Lascar are also characterized by a homogeneous composition in major volatiles, with very high F and Cl abundances (about 900 and 500 ppm, respectively) for low S concentrations (about 1.7 ppm). Major and trace element geochemistry of Lascar lavas are beyond the scope of this paper. For further details, see Matthews et al. (1994, 1999).

4.4. Talabre water

Trace element concentrations in the Talabre water (in µg/l) are given in Table IV.3. The most abundant elements in this water sample, not surprisingly, are fluid-mobile elements. In order of decreasing abundance they are B (> 1000 µg/l), Sr (> 100 µg/l), Li, As, V, Mo (>100 µg/l), Ba, Rb and Ti (>1 µg/l). No measurements of major anions were acquired for this sample.

4.5. SO₂ fluxes to the atmosphere

Fluxes of SO₂ from Lascar were estimated in April 2009 and April 2011 at 152 t/d and 396 t/d, respectively. Due to instrumental problems during the 2012 field campaign, no usable SO₂ flux measurements were acquired that year. In order to calculate elemental fluxes for 2012 (see Section 5.1.1 and 5.1.2.2), we used the mean SO₂ flux of 940 t/d estimated in April 2013 by the SERNAGEOMIN (SERNAGEOMIN 2013c). They also mentioned in an earlier report (SERNAGEOMIN 2013a) that a group of German scientists had measured SO₂ emission rates reaching up to 1500 t/d in late 2012.

These estimates provide an average SO₂ flux at Lascar from 2009 to 2012 of about 500 t/d, which is similar to measurements by Rodriguez et al. (2005), Henney et al. (2012) and

Tamburello et al. (2013, 2014) (~ 500 t/d) but much lower than values measured by Andres et al. (1991) and Mather et al. (2004) (~ 2400 t/d). Following the reasoning of Oppenheimer (1996), the increase of gaseous SO₂ emissions observed over the 2009-2012 period may be related to a decrease in interaction between magmatic vapors and hydrothermal fluids.

5. Discussion

5.1. Chemical features of the lascar plume

5.1.1. Major gas composition

5.1.1.1. Major gas ratios

SO₂/HCl, SO₂/HF and HCl/HF molar ratios vary broadly in our 'plume' sample-suite due to the significant variations observed in sulphur dioxide and hydrogen halide abundances in the gas phase between April 2009 and November 2012 (Table IV.2 and Figures IV.6 and IV.8). The range of SO₂/halogen and HCl/HF ratios found at Lascar since 2002 (data from Mather et al., 2004; Tassi et al., 2009 and Tamburello et al., 2014 are also plotted) is similar to those measured in the plume of other volcanoes worldwide (see references in the caption of Fig.IV.8). Lascar, such as other arc volcanoes (e.g., Villarrica, Popocatépetl, Masaya, Kudryavy), is characterised by lower SO₂/HCl and SO₂/HF ratios and higher HCl/HF ratios than hot-spot (Kilauea) or rift (Erta Ale) volcanoes. This discrepancy between subduction-related volcanoes and those from other tectonic settings reflects the high halogen composition – and particularly the high Cl composition – of the magma sources of arc volcanoes due to the slab dehydration and/or crustal recycling processes in subduction zones (e.g., Aiuppa, 2009; Pyle and Mather, 2009; and reference therein).

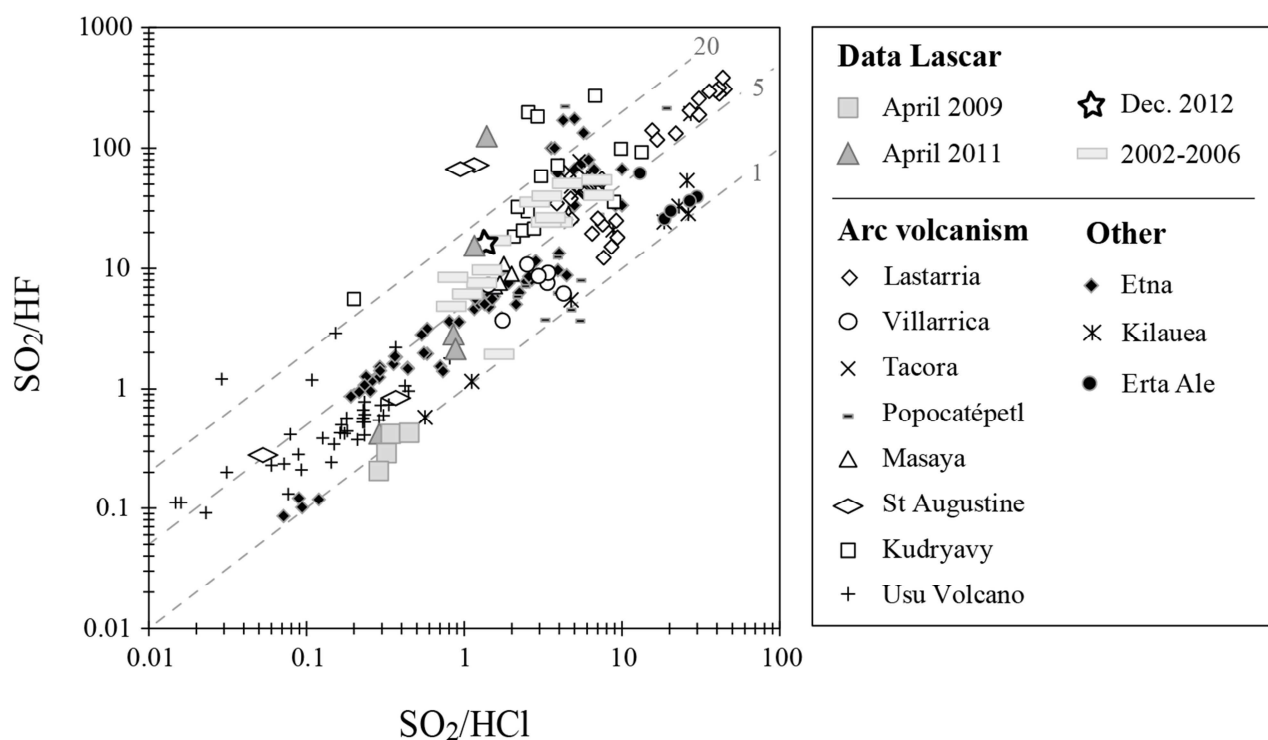


Figure IV.8: Plot of SO_2/HF versus SO_2/HCl molar ratios comparing Lascar data to other volcanoes worldwide from different tectonic settings including arc (Lastarria: Aguilera et al., 2012; Villarrica: Sawyer et al., 2011; Tacora: Capaccioni et al., 2011; Popocatépetl: Goff et al., 2001; Stremme et al., 2011; Masaya: Martin et al., 2010; St Augustine; Symonds et al., 1992; Kudryavy, Taran et al., 1995; Fisher et al., 1998; Usu: Symonds et al., 1994), hot-spot (Kilauea: Edmonds and Gerlach, 2007; Mather et al., 2012), rift (Erta Ale: Sawyer et al., 2008; Zelenski et al., 2013) and Italian (Etna: Aiuppa et al., 2002; 2004a, b) volcanoes. The grey dashed diagonal lines correspond to HCl/HF ratios of 1, 5 and 20, respectively.

5.1.1.2. Sulphur dioxide and hydrogen halide emission rates

Combining SO_2 emission rate measurements with filter-pack sampling leads to estimate the fluxes of other gaseous species (by multiplying the mass ratios, X/SO_2 , by the corresponding SO_2 emission rate; e.g., Mather et al., 2004). In terms of acid gases, Lascar produces significant but variable amounts of SO_2 , HCl and HF (from ~150 to ~940 t/d, from ~170 t/d to ~210 t/d, and from undetectable fluxes to 100 t/d, respectively). The mean SO_2 flux of ~500 t/d is comparable to those of other open-vent volcanoes such as Villarrica (Sawyer et al., 2011) and Kilauea (Mather et al., 2012) but it is small in comparison to those of Popocatépetl (Grutter et al., 2008), Masaya (Martin et al., 2010) or Etna (Caltabiano et al., 2004) (Figure IV.9a). It accounts for 5 to 8% of the annual flux estimated for South American volcanoes and for about 1% of the annual global volcanic fluxes (data from Halmer et al., 2002). Mean HCl and HF fluxes (~200 t/d and ~75 t/d, respectively) are lower than those

estimated by Mather et al. (2004) in early 2003 (~830 t/d and ~ 390 t/d, respectively). These values are elevated in comparison to hot-spot volcanoes such as Kilauea (Mather et al., 2012) but are similar to those measured at other volcanoes situated along volcanic arcs, such as Villarrica (Sawyer et al., 2011) and Popocatépetl (Stremme et al., 2011) (Figure IV.9a). The HCl and HF contributions of Lascar to the annual global fluxes estimated for subduction-related volcanoes (data from Pyle and Mather, 2009) are less than 2% and about 5%, respectively.

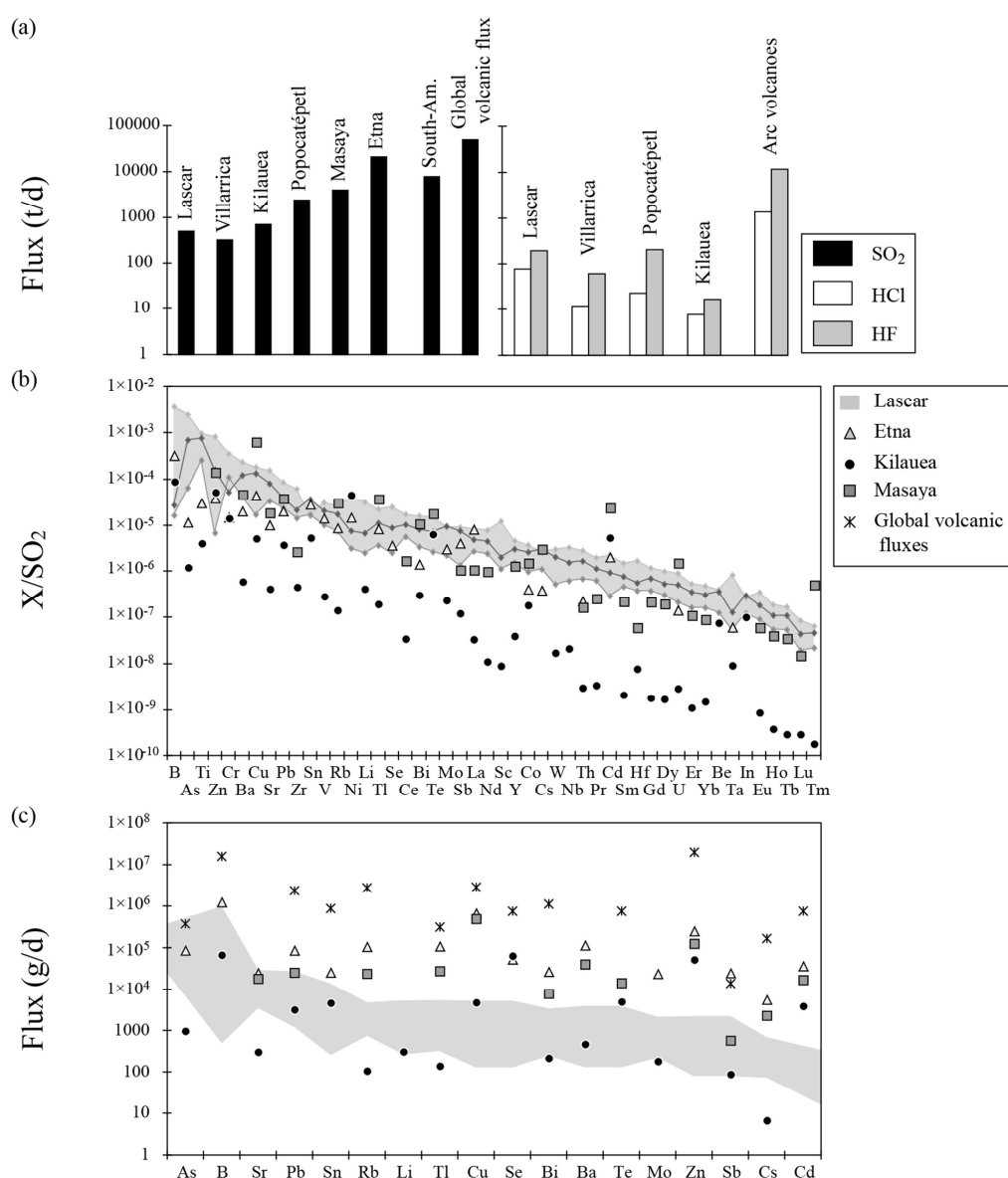


Figure IV.9: Comparison of (a) the average SO₂, HCl and HF fluxes estimated at Lascar from 2009 to 2012 with those of other volcanoes worldwide as well as global annual volcanic flux estimates; (b) X/SO₂ ratios for trace elements in the Lascar plume with corresponding ratios in gases emitted on Masaya, Etna and Kilauea; (c) some trace element emission rates at Lascar (this study), Masaya, and Etna, Kilauea, and global annual volcanic fluxes. See references in text.

5.1.2. Particle emissions

5.1.2.1. Trace element enrichment factors

Trace element enrichment factor (EF) is usually determined relative to lavas using a reference element (e.g., Lepel et al., 1978; Zoller et al., 1983):

$$(1) EF = (X_A/Y_A)/(X_L/Y_L)$$

where X represents the concentration of the element of interest, Y represents the concentration of the reference element, and A and L refer to aerosol and lava, respectively. According to previous work (e.g., Vié le Sage, 1983), elements with EFs close to 1 are transported solely as silicate aerosols, whereas elements with a higher EF are emitted partially or almost completely in a volatile form (i.e., condensation aerosol). We used the average trace element compositions of the four lavas of the April 1993 eruption (Table IV.4) for normalization, while Ti was chosen as the reference element to calculate EFs due to its very low volatility in volcanic environments (e.g., Symonds et al., 1987) and its high concentration in filter samples and lavas (Tables IV.3 and IV.4).

The average EFs for the three years are plotted from low to high values in Figure IV.9; the mean EFs estimated in the Lascar plume for each field season are given in Table IV.5. At Lascar, only Co and V were characterized by EFs lower than 1. These low values probably relate to condensation effects more than analytical issues. Based on the subtle breaks of slope observed in the bulk pattern of EFs (Figure IV.10), trace elements at Lascar can be sorted into three groups: (1) with mean EFs lower than 5, lithophile trace elements (i.e., Co, V, Sc, REE, Y, HFSE, Th, U, alkali-earth and alkaline metals) appear to be little volatile (group I), which is consistent with their relationship with Ti (Figure IV.7a); (2) group II includes some chalcophile (Cu, In, Sn, Pb) and siderophile (W, Cr, Mo) elements that are considered to be moderately volatile, with mean EFs ranging from 10 (Cu) and 72 (Pb); (3) other chalcophiles (Zn, Cd, Tl, Sb, Bi, Se, As and Te) and B seem to be highly volatile, with mean EFs varying from 180 (Zn) to almost 300,000 (Te) (group III). Note that the extreme EFs calculated for Te are probably related to its very low content in Lascar lavas (Table IV.4).

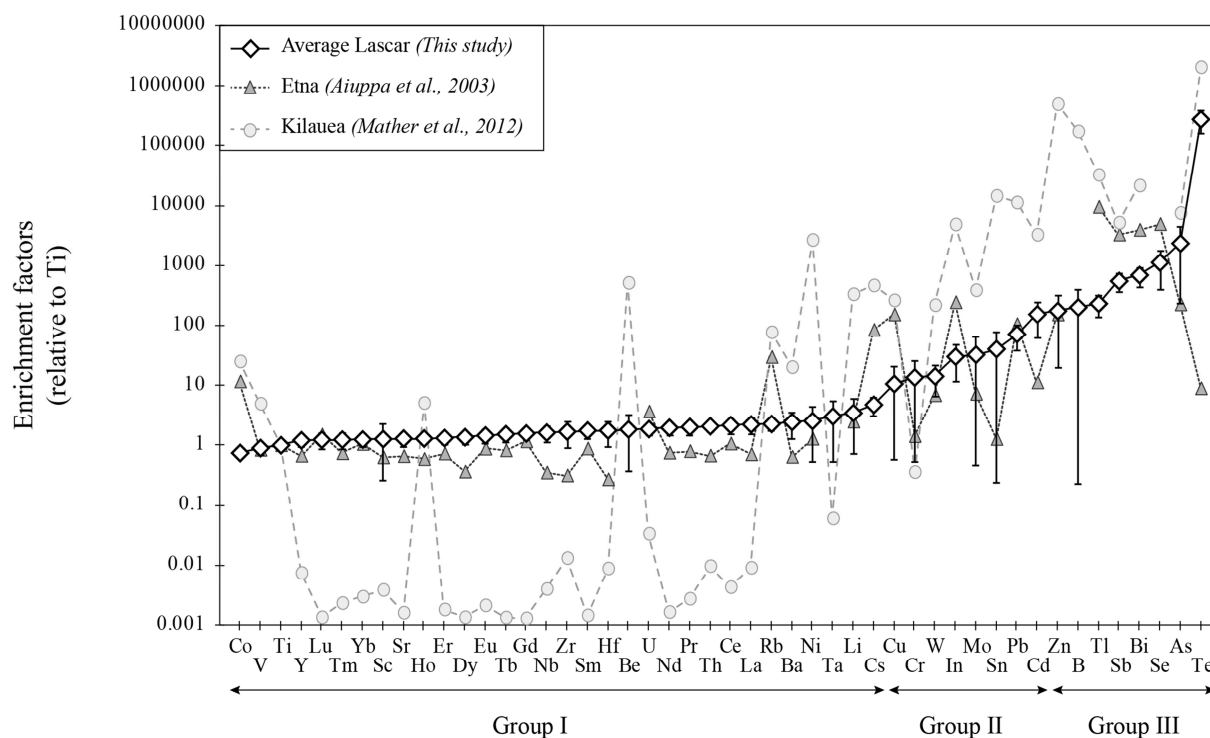


Figure IV.10: Comparison between the enrichment factors of trace elements in the Lascar plume calculated for the 2009-2012 period and those estimated for two other volcanoes worldwide: Etna and Kilauea (see reference in the text). Trace elements are sorted arranged from low to high enrichment factors at Lascar.

The broader concentration ranges observed for some trace elements (e.g., As, B, Sn, Cu, Li; Figure IV.10) are attributed to significant variations in plume composition from year to year (Table IV.5) with greater enrichment in the aerosol phases collected in 2009 compared to 2011 and 2012. As suggested by the multivariate analysis (Figure IV.7), the range of concentrations shown by these elements cannot be explained solely by variable dilution/condensation of the volcanic plume or by input of small quantities of spattered materials on PTFE filters and the contribution of a third process. Since these trace elements are known to be volatile but also fluid-mobile to some degree, their anomalous distribution relative to most other volatile elements could reflect variation in the magmatic source's composition (e.g., replenishment) or variable contribution of the shallow hydrothermal system.

The two 'fumarole' samples are characterized by EFs (Table IV.5) within the range of 'plume' samples for most trace elements except for some chalcophile (e.g., Te, Se, As, Bi, Sn, Cd, Pb) and siderophile trace elements (e.g., Mo, W, Cr). These EF variations may reflect a variable degree of dilution/condensation of the gas phase in contact with the atmosphere but

also a difference in the gas phase composition away from the Active crater due to a potentially higher hydrothermal contribution, as suggested by Tassi et al. (2009).

EFs of trace elements at Lascar is compared in Figure IV.10 to those estimated for two other open-vent volcanoes (Etna, Aiuppa et al., 2003; Kilauea, Mather et al., 2012) on the basis of filter-pack measurements. Even though some marked differences exist between the volcanoes, overall the order of EFs remains similar. While the patterns of EFs of Etna and Lascar are rather close, there are some discrepancies between Kilauea and Lascar (e.g., alkalis, alkali-earths, Ta, Cr), which could be explained by difference of concentrations of major gas species as well as trace element concentrations in magma. Moreover, the observed variations point out that the enrichment factor of a given trace element may vary significantly from one volcano to another depending (1) the volcanic activity during sampling (i.e., eruptive activity at Etna and Kilauea, quiescent degassing at Lascar); (2) the extent of dilution of the volcanic plume and/or the amount of silicate aerosol; or (3) the contribution of surface waters to degassing which seems higher at Lascar, as suggested by the greater number of fumarole vents.

5.1.2.2. Trace element to SO₂ ratios, metal emissions rates and environmental impacts

The average X/SO₂ ratios for trace element (where X is any trace element) vary also significantly between April 2009 and November 2012 (Table IV.6 and Figure IV.9b). Both ratios involving a refractory element (group of EFs I; Figure IV.10) or an element thought to be volatile in the Lascar plume (groups II and III; Figure IV.10) are systematically lower in 2011 which can be related to the high absolute SO₂ contents measured that year (Table IV.2). Most of the trace elements measured in the Lascar plume have 1.5 to 4 times higher average X/SO₂ ratios in 2009 in comparison to 2012 (Table IV.6). The only element with distinctly higher X/SO₂ ratio in April 2009 is B. In comparison to other volcanoes worldwide (Figure IV.9b), the average X/SO₂ ratios at Lascar are similar to those estimated at Masaya (Moune et al., 2010) and at Etna (Calabrese et al., 2011) and about two orders of magnitude than those measured at Kilauea (Mather et al., 2012).

Trace element fluxes are likewise usually determined by multiplying the mass ratios, X/SO₂ (Table IV.6) by the corresponding SO₂ emission rates (e.g., Zelenski et al., 2013 and references therein). Here, we estimate only the emissions of volatile trace elements (i.e.

groups of EFs II and III) since those of the group I are considered to mostly originate from spattered materials. Due to the large range of both X/SO_2 ratios (Table IV.6 and Figure IV.9b) and SO_2 fluxes observed between the three field missions, the metal emission rates appear to vary significantly from a year to year (Table IV.6). The average elemental fluxes estimated from the 2009 to 2012 period range from 12 kg/yr (In) to 135 t/yr (B). The mean total daily emission of trace elements is about 900 kg/d, including 370 kg/d of B, 220 kg/d of As, 70 kg/d of Zn, 20 kg/d of Cu and 10 kg/d of Pb. Assuming a steady-state degassing at Lascar, the total outputs of volatile trace elements between 2009 and 2012 were estimated (Table IV.6). For instance, ~ 380 tons of As and 165 tons of B were released by Lascar during this period. As shown in Figure IV.8b, trace element fluxes at Lascar are similar to those found for Kilauea (Mather et al., 2012) whilst generally 1.5-3 orders of magnitude lower than those found at Masaya (Moune et al., 2010) or Etna (Calabrese et al., 2011), which are considered as important emitters of metals injected into the atmosphere. This difference despite similar X/SO_2 ratios (Figure IV.9b) is attributed to the lower SO_2 flux measured at Lascar compared to those of Etna and Masaya (Figure IV.9a). Contributions to global volcanic fluxes (data from Gauthier and Le Cloarec, 1998; Hinkley et al., 1999) are generally less than 2% except for some elements such as As and Sb (Figure IV.9c) for which mean contributions appear to be unrealistically elevated. This suggests that the database compiled by Hinkley et al. (1999) could be not representative of the global volcanic fluxes mainly because it is based on a limited number of volcanoes.

Our estimates of X/SO_2 ratios and elemental fluxes (Table IV.6) show that the continuously quiescent degassing activity at Lascar is a significant local source of metals to the atmosphere. Thus it represents a source of pollutants that may have potential impacts on the local environment. Indeed, even if most elements are probably extensively scavenged from the plume in the immediate surroundings of a volcano (e.g., Hinkley et al., 1991), some may be dispersed on a regional scale (e.g., Calabrese et al., 2011), affecting the composition of the local air as well as the surrounding rivers. The enrichment in B and some chalcophile elements (e.g., Te, B, As, Sb, Bi, Cd) in the background air and water samples (Table IV.4) could be consistent with the transport of numerous trace elements over distances greater than 20 km, with important amounts being scavenged from the plume and ending up in the surrounding rivers through surface runoff. Among these elements, some such as As or Cd are known to be highly toxic (Allen et al., 2000) and may represent a real hazard for the

population living around the volcano, since rivers and streams are the main source of fresh water in northern Chile (Queirolo et al., 2000).

5.2. Origin of gases

This work highlights a decoupling between, on one hand, the April 2009 and the 'fumarole' filters and, on the other hand, those collected in April 2011 and November 2012, which is revealed not only by major element ratios (e.g., SO_2/HCl , SO_2/HF and HCl/HF ; Figures IV.6 and IV.8) but also by trace element ratios involving a highly water-soluble element, such as B, over an element which is not (e.g., B/Tl , B/Ti ; Figure IV.7). The most likely scenarios for explaining this discrepancy could be (1) a renewing of the magmatic supply and/or (2) secondary water-rock interaction processes due to the variable interaction of the hot magmatic gases with the shallow aquifer, as previously proposed by Tassi et al. (2009). These scenarios are supported by several arguments:

- (1) Figure IV.6 and IV.8 highlight significant fractionations between sulphur and halogen abundances in the Lascar plume. Based on the widely accepted sequence of solubility of major volatiles in magmas ($\text{S} < \text{Cl} < \text{F}$, e.g., Carroll and Webster, 1994), the trend from a SO_2 -rich and halogen-poor composition toward a halogen-rich and SO_2 -poor composition could reflect solubility-controlled degassing processes due to the presence of a more degassed (i.e. volatile-poor) magma body at depth in 2009 (Aiuppa et al., 2002, 2004a), or more likely, since measurements were carried out during quiescent degassing periods, a period of reduce magma supply at this time (Aiuppa, 2009). On the other hand, the variations of sulphur to halogens observed at Lascar could also reflect variations of the permeability of the system through time. Data from April 2011 and November 2012, together with 2002-2012 data (Mather et al., 2004; Tassi et al., 2009; Tamburello et al., 2014), plot along the HCl-controlled trend, the HCl-rich gas escaping from the eccentric fumarole being an end-member of that trend. According to Tassi et al. (2009), this trend may be attributed to a variable contribution from the shallow hydrothermal source that increases with distance from the Active crater. Furthermore, the HF-controlled trend drawn by 2009 clearly points toward the elevated halogen composition of Lascar's andesitic lava (estimated from data in Matthews et al., 1994, 1999). This could be related to a higher degree of interaction of magmatic gases with the shallow hydrothermal system

at that time. The interaction of gas with hydrothermal fluids is expected to efficiently scrub halogen species, and, to less extent, SO₂ from the gas phase due to their high water solubility (e.g., Truesdell et al., 1989; Taran et al., 1992; Martini et al., 1993; Giggenbach, 1996; Symonds et al., 2001). However, these authors also demonstrated that, if the hydrothermal contribution is predominant, the mixing of hot magmatic gases with hydrothermal fluids may result in decrease of the temperature, thus favoring reaction with wall-rocks and the subsequent enrichment of the steam in water-soluble and rock-forming elements such as halogens. We propose that the lowest SO₂/HCl and SO₂/HF ratios measured in 2009 (Table IV.2), together with the lowest SO₂ fluxes (about 150 t/d), result from the late stage evolution of a batch of gas extensively dissolving into hydrothermal fluids and reacting with wall-rocks. The increase of the SO₂/HCl, SO₂/HF and HCl/HF ratios (i.e. increase of SO₂ over HCl and HCl over HF) with the increase of SO₂ fluxes (with maximum values in November 2012 reaching ~940 t/d) noted in the subsequent years may indicate a renewal of the magmatic supply, with a possible relative decrease of the hydrothermal contribution until 2012.

- (2) The relationship between Tl, B and Ti abundances (Figure IV.11) suggests that at least three distinctive processes contribute to the trace element budget of the Lascar plume. Tl is thought to originate almost solely from magmatic degassing, based on its elevated EFs in aerosols (Figure IV.9 and Table IV.5) and its low content in Lascar lavas (Table IV.4). In contrast, Ti is one of the least volatile elements in volcanic environment and is supposed to be transported almost entirely by rock dust, which is consistent with the signature of the Lascar lavas in the plot. Figure IV.11 exhibits a clear "mixing" trend between the magmatic (i.e., condensate aerosols) and the rock components (i.e., silicate particles) to explain the 2011 and 2012 data. Another trend can be traced from the former "mixing" line toward the B corner for 2009 and 'fumaroles' data. The presence of B in the Lascar plume is consistent with the degassing of a deep magmatic body since B is expected to be volatile under magmatic conditions (e.g., Zajacz et al., 2008; Menard et al., 2013). However, given its high solubility in high-to-moderate temperature aqueous fluids (e.g., Pokrovski et al., 2013) and its relatively high concentrations in lavas (Table IV.4) and in the water sample (Table IV.3), its occurrence in the plume could likewise originate in part from the shallow aquifer, the surrounding rocks, or both. Similar reasoning could be followed for explain the higher enrichments in As noticed in the plume in April 2009 and at the outlet of the two 'fumarole' vents.

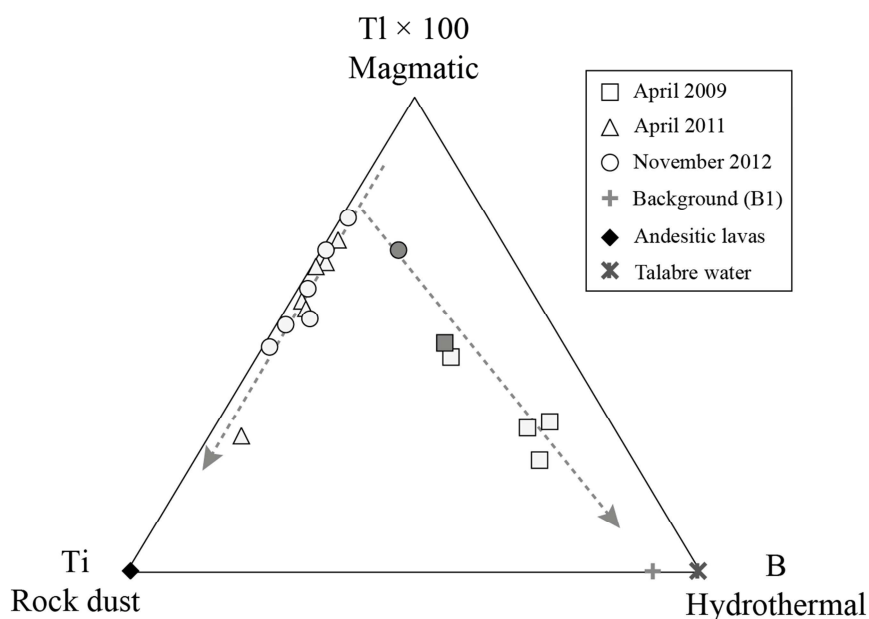


Figure IV.11: Tl-B-Ti ternary diagram. 'Plume' samples are represented in light-grey whereas 'fumarole' ones are indicated in dark grey. The compositions of the background filter (B1), the Lascar andesitic lavas and the water sample are also shown. According to this work, Tl originates almost solely from magmatic degassing whereas B is indicative of hydrothermal conditions and Ti is transported almost entirely by rock dust.

To test this hypothesis, the B/Tl and As/Tl mass ratios estimated for our samples, including the two 'fumarole' and the background samples, are compared in Figure IV.12 with water data from the El Tatio (Cortecci et al., 2005), a large geothermal field located about 150 km to the north of the study area. The mean composition of Lascar andesitic lavas and that of our water sample are also marked. The chemical and isotopic compositions of El Tatio thermal waters are mostly controlled by magma degassing and by water-rock interaction (Giggenbach 1978; Tassi et al., 2005; Cortecci et al., 2005; Capaccioni et al., 2009). The work of Cortecci et al. (2005) highlighted that these waters are particularly enriched in B and As (about 150,000 and 35,000 $\mu\text{g/l}$, respectively) compared to Tl (about 30 $\mu\text{g/l}$). As shown in Figure IV.12, Talabre water and El Tatio thermal springs are characterized by very high B/Tl and As/Tl ratios, while Lascar filter-samples display low (2009 and 'fumarole' samples) to very low (2011-2012) ratios. The fact that Lascar gas samples and the data from El Tatio plot along the same linear array in the B/Tl vs. As/Tl space indicates a possible involvement of similar processes. It can be proposed that low B/Tl and As/Tl ratios reflect magmatic degassing conditions whereas elevated ratios are characteristic of hydrothermal conditions. The lower B/Tl and As/Tl ratios determined in 2011 and 2012 suggest therefore that during these two field seasons

the main process influencing the plume composition was magmatic degassing, whereas the higher ratios in April 2009 imply a significant interaction of the gases with hydrothermal fluids at this time, and that appears to be greater than in the neighboring crater in November 2012 based on the position of the eccentric fumarole (Las 18) in Figure IV.12.

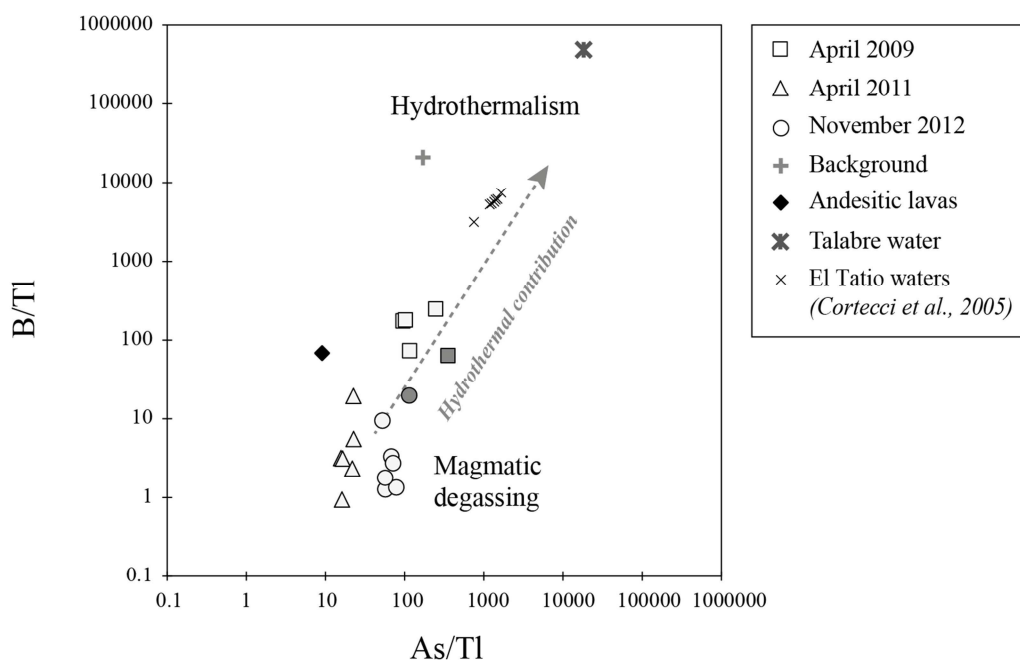


Figure IV.12: Plot of B/Tl versus As/Tl ratios of filter sample-suite. 'Plume' samples are represented in light-grey whereas 'fumarole' ones are indicated in dark grey. The mean composition of Lascar andesitic lavas and the water sample (this study) as well as data for water from the El Tatio geothermal field (Cortecci et al., 2005) are also reported.

(3) The multivariate analysis revealed that Li was also abnormally enriched in 2009 samples, and it seems to be unrelated to the presence of spattered materials on PTFE filters in comparison to 2011-2012 filters (Figure IV.7c). Magma degassing is also unlikely, as one would expect corresponding enrichment in Cs and Rb, which are normally more volatile than Li (e.g., Pennisi et al., 1988; Hinkley, 1994; Gauthier and Le Cloarec, 1998). A minor contribution of wall-rocks due to the higher involvement of hydrothermal fluids in 2009 is a more likely explanation for the selective enrichment in Li over Rb and Cs as regards the high Li content in Lascar lavas (Table IV.4) and the preferential partitioning of the lightest alkalis into low-to-moderate aqueous fluids (Giggenbach, 1988; Zajacz et al., 2008). This is supported by the high enrichment in Li relative to Rb and Cs (by a factor of 8-11) in the river issuing from the SW side of the volcano.

5.3. Temporal variability and its implications for the evolution of Lascar

volcano

The fluxes and ratios of gases with different solubilities in both magma and water are often used as a proxy for volcanic activity (e.g., Symonds et al., 2001; Taran et al., 2002; Duffell et al., 2003; Aiuppa et al., 2004b; Christopher et al., 2010). At Lascar, both major gas ratios and SO_2 flux seem to vary in response to changes in volcanic activity between 2009 and 2012 (Section 5.2). To further explore this possibility, the 2002-2012 temporal variations in SO_2 emission rates and in SO_2/HCl and HCl/HF molar ratios at Lascar volcano are portrayed in Figure IV.13.

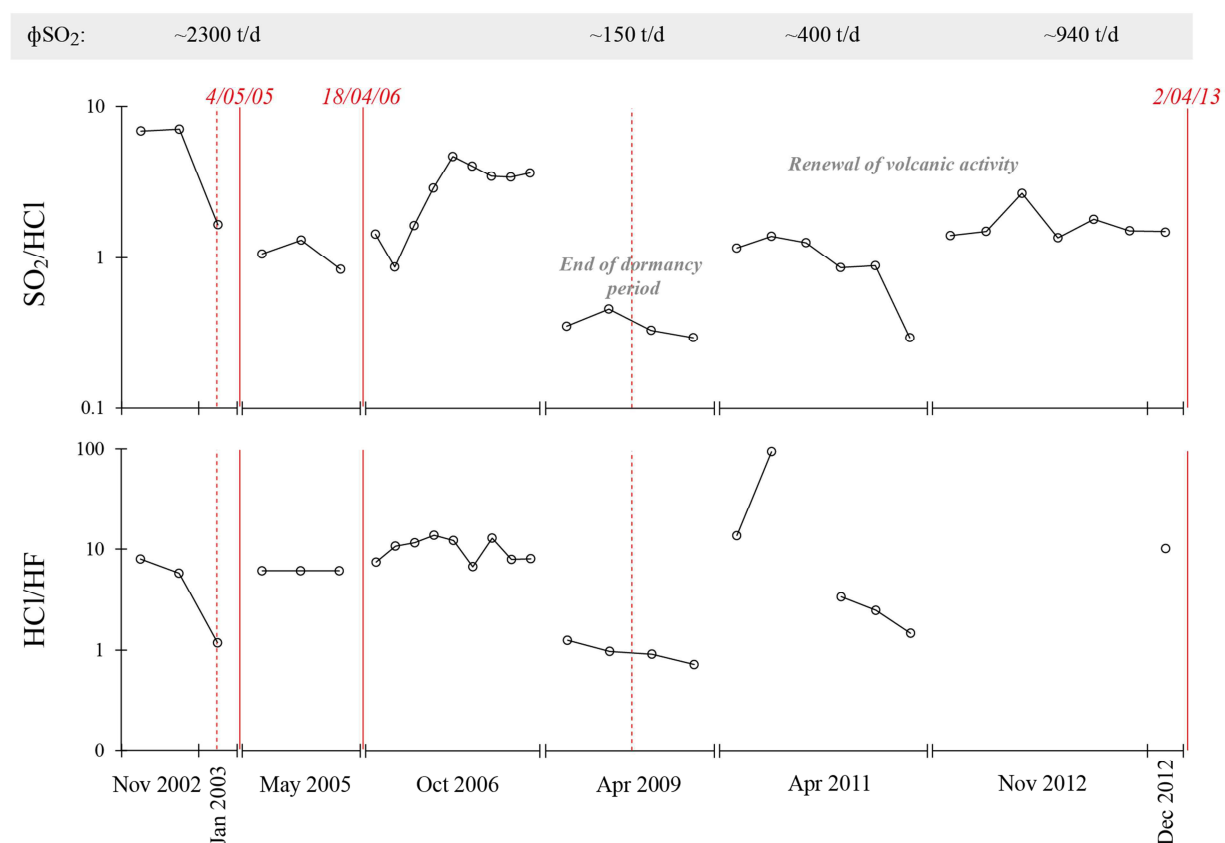


Figure IV.13: Temporal variation of the SO_2/HCl and HCl/HF molar ratios (impregnated filters) from November 2002 to November 2012. Data from the 2002-2006 period are from Mather et al. (2004) and Tassi et al. (2009) and those from December 2012 are from Tamburello et al. (2014). Eruptions and minor explosions are also shown (red continuous and dashed lines, respectively). SO_2 emission rates from Mather et al. (2004) and this study are also reported.

Before the May 2005 eruption, the high SO_2 flux support magmatic degassing (Mather et al., 2004). SO_2/HCl ratios are high but decrease slightly prior to the 2005 and 2006 eruptive events, which is consistent with a small increase in the hydrothermal system input in response to the sealing and pressurisation of the gas pathways, as previously suggested by Tassi et al. (2009). The increase in SO_2/HCl after the April 2006 eruption suggests the degassing system went back to the state that prevailed before 2003. No eruptive events were recorded between October 2006 and 2009. Thus, the low SO_2/HCl ratios together with the low SO_2 fluxes measured in April 2009 may be ascribed to a long period of dormancy, during which the hydrothermal contribution was predominant. The occurrence of a minor explosion in 2009 suggests that the activity stepped up again around this time. The subsequent increase in both gaseous SO_2 emissions and SO_2/HCl ratios observed from April 2009 to December 2012 are ascribed to a progressive increase of the magmatic gas contribution relative to the hydrothermal input up to the April 2013 eruption, which is consistent with conclusions drawn by Tamburello et al. (2014). We see from Figure IV.13 that HCl/HF ratios evolved differently and appear to be significantly lower during minor explosions than during eruptions. The cause of this is not clear and needs further investigation.

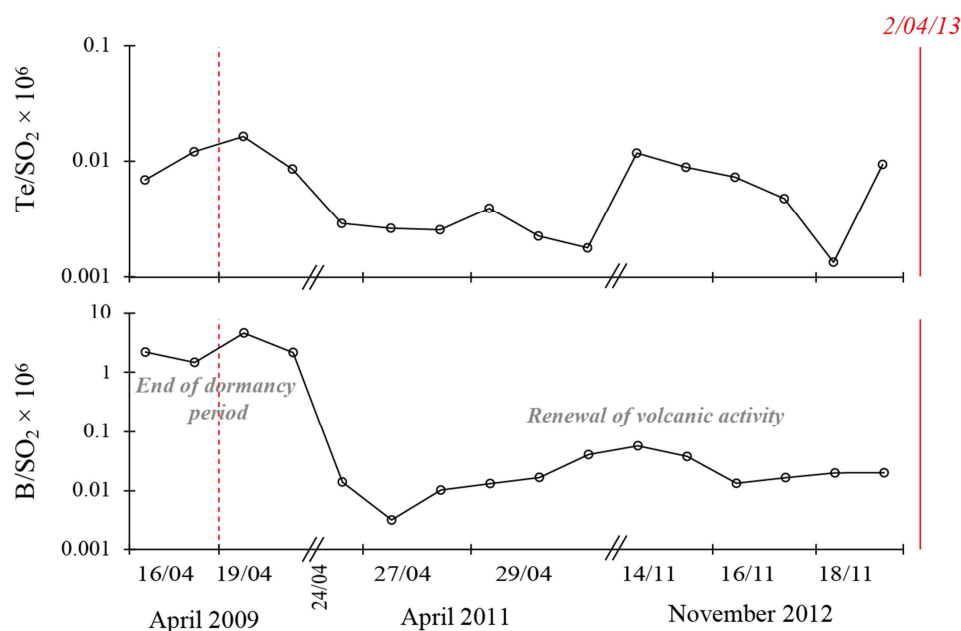


Figure IV.14: Temporal evolution of Te/SO_2 and B/SO_2 mass ratios in the Lascar plume from April 2009 to November 2012. The red dashed lines and continuous lines correspond to the explosion of 18 April, 2009 and to the eruption of 2 April, 2013, respectively.

As regards the temporal evolution of X/SO₂ ratios for trace element thought to be volatile at Lascar (e.g. Te/SO₂, Figure IV.14), it appears that their variations depend essentially on the variations of the SO₂ contents (Section 5.1.2.2). Moreover, the fact that these ratios are fairly similar in April 2009 and November 2012 suggests that they cannot be used to argue a possible magmatic evolution at depth during the observation period. Only B/SO₂ ratios are significantly higher in 2009 than in 2012 (Figure IV.14 and Table IV.6). In keeping with previous inferences based on SO₂/HCl, the significant decrease of B/SO₂ observed between these two sampling campaigns may be attributed to a decrease of the hydrothermal input since, as demonstrated above, B enrichments in the volcanic plume may be used as proxy of the interaction between the hot rising magmatic gases and the shallow aquifer.

6. Conclusions

This study presents the results of filter-pack sampling and DOAS measurements performed in the diluted plume of Lascar volcano (Northern Chile) during three field campaigns (April 2009, April 2011 and November 2012). The enrichment factors of trace elements at Lascar are similar to those observed in plumes of other volcanoes, with increasing values from refractory trace elements (Co, V, Sc, Y, HREE) to elements expected to be volatile at magmatic temperatures (in order of decreasing volatility: Te, As, Se, Bi, Sb, Tl, B, Cd, Zn, Pb, Sn, Mo, In, Cu, W). Lascar volcano is a sustained emitter of SO₂, HCl and HF (about 500 t/d, 200 t/d and 75 t/d, respectively), as well as a significant source of certain trace elements to the atmosphere, including B, As, Zn, Cu and Pb (mean daily emissions of about 370 kg/d, 220 kg/d, 70 kg/d, 20 kg/d and 10 kg/d, respectively).

Both major gaseous species and trace element concentrations in gases and aerosols collected in the plume over the period 2009 to 2012 suggest the involvement of two main degassing sources: a deep magmatic reservoir and a shallow hydrothermal system. This is in good agreement with previous studies. The contribution of these two sources has varied through time, and is in close connection with changes in volcanic activity. Indeed, data from April 2009 show an elevated role of hydrothermal fluids in Lascar emissions possibly due to a long period of dormancy, whereas data from April 2011 and November 2012 indicate the

renewal of activity with a decrease of hydrothermal input. This temporal evolution is recorded by well-known tracers such as SO₂ and HCl but also by volatile and highly fluid-mobile trace elements such as B.

Acknowledgments

The authors are grateful to three anonymous reviewers for their constructive comments and A. Aiuppa for handling this manuscript. We would like also to express our gratitude to people who helped us during the field mission: Inés Rodríguez (UCN-Chile), Manuel Inostroza and Cristobal González (UDA-Chile), Rolando Cortés and people from Talabre. G. Menard benefited from a grant from the Auvergne region. The field missions were mainly financed by collaborations between the IRD (Institut de Recherche pour le Développement) and the CONICYT (Government of Chile) (project no. 2009-147, resp. S. Moune and F. Aguilera, "Gas geochemistry as a useful tool to understand volcanic dynamic. Implications for Lastarria and Lascar volcanoes, northern Chile"), and between the IRD and the University of Chile (Santiago) (grant ECOS-sud no. C11U01, resp. R. Olivier and N. Yarko, "Hazard studies related to pyroclastic density currents and gas emissions of Chilean volcanoes"), and by the Universidad of Atacama (Internal project no. 221186, resp. F. Aguilera and collaborative researcher R. González, "Uso de la geoquímica de gases y la percepción remota como herramientas para el entendimiento de la dinámica de los sistemas volcánicos. Implicancias para los volcanes Lascar y Lastarria, Norte de Chile"). For analyses, this work also received financial support from the CNRS (Institut National des Sciences de l'Univers) and the Agence Nationale de la Recherche (DEGAZMAG project, contract no. ANR 2011 Blanc SIMI 5-6 003). This study is a Laboratory of excellence ClerVolc contribution no. *x*.

IV.3. Etude des incrustations fumerolliennes

IV.3.1. Introduction

Dans les événements fumerolliens, les gaz volcaniques vont progressivement se refroidir et s'oxyder en se mélangeant avec l'air ambiant, ce qui peut mener à des fractionnements importants des éléments chimiques par précipitation progressive de phases minérales. Ces dépôts fumerolliens ont des minéralogies souvent complexes comme l'atteste le nombre important de phases, leur hétérogénéité, leur distribution, et la très grande gamme de compositions chimiques (p.e., Naughton et al., 1974, 1976; Stoiber et Rose, 1974; Toutain et al., 1985). La raison principale est que, dans et à la sortie des événements fumerolliens, les vapeurs ascendantes et les produits dérivés de leur sublimation/condensation peuvent interagir significativement avec les roches des conduits et l'air ambiant (p.e., Bernard and Le Guern, 1986; Kodosky and Keskinen, 1990; Symonds et al., 1992; Getahun et al., 1996; Africano and Bernard, 2000; Williams-Jones and Heinrich, 2005). Ces incrustations fumerolliennes révèlent cependant des enrichissements en éléments traces volatils similaires à ceux observés dans les aérosols volcaniques (p.e., Taylor et Stoiber, 1972; Stoiber et Rose, 1974; Naughton et al., 1976; Symonds et al., 1987; Quisefit et al., 1989). Leur étude peut donc apporter des contraintes sur les fluides déchargés (i.e. nature, température), ainsi que sur les processus physico-chimiques superficiels qui peuvent modifier la chimie des gaz durant leur transport du magma vers la surface (p.e., interactions des gaz volcaniques avec des fluides hydrothermaux ou avec les roches), et donc aider à la compréhension du fonctionnement d'un système magmatique-hydrothermal.

Des incrustations fumerolliennes ont été prélevées en Novembre 2012 dans et à la sortie de l'événement fumerollien étudié dans Menard et al. (2014). La gamme de température d'échantillonnage varie de ~ 330 °C pour les phases minérales les plus profondes (~ 15 cm sous la surface) à ~ 10°C pour celles prélevées à la sortie de la fumerolle. La minéralogie de ces incrustations a été déterminée par analyse SEM-EDS et les compositions en éléments traces dosées par ICP-MS. Ici, nous comparons les enrichissements en éléments traces des incrustations à celles des aérosols recueillis à ~ 1m de l'événement pour apporter un complément à la discussion sur l'origine des fluides déchargés par cette fumerolle.

IV.3.2. Echantillonnage

Les incrustations ont été collectées en Novembre 2012 dans et à la sortie de l'évent fumerollien localisé dans le cratère adjacent au cratère actif (échantillon Las 18, Figure IV.4) Les températures d'échantillonnage ont été mesurées par caméra infrarouge thermique (modèle FLIR SC660). L'énergie infrarouge émanant de la surface observée est focalisée par l'optique de la caméra via un détecteur infrarouge et convertie en une image radiométrique dans laquelle chaque pixel correspond à une valeur de température. La caméra fonctionne dans la plage de 7-13 μm , produisant des images de 640×480 pixels avec une sensibilité à la température < 30 mK. L'absorption atmosphérique a été corrigée via le logiciel fourni avec l'appareil en utilisant la température de l'air, l'humidité relative et la longueur du trajet. Pour plus de détails sur cette technique, voir Sawyer et Burton (2006).

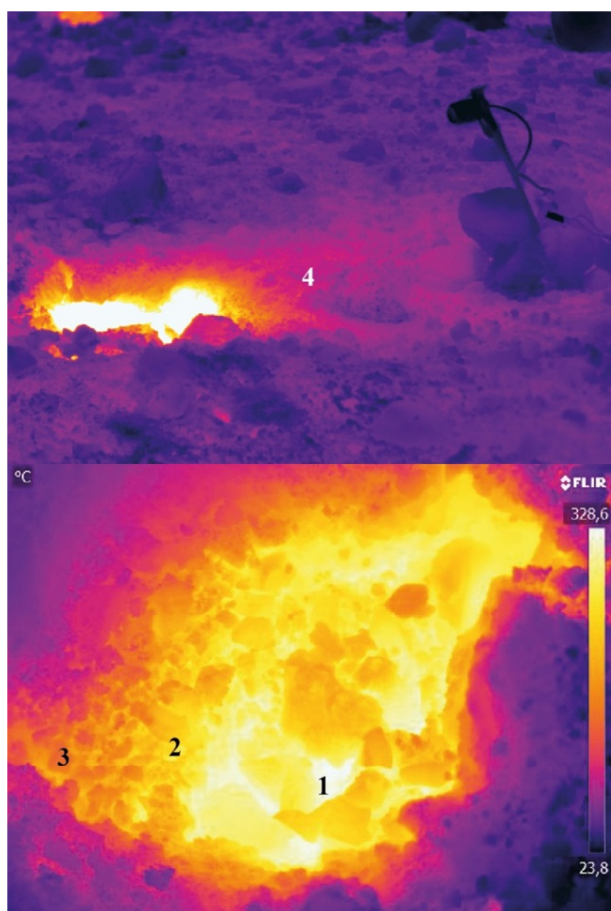


Figure IV.15: Images réalisées par caméra thermique (S. Valade, pers. Comm.) montrant (en haut) la position du porte-filtre par rapport à l'évent fumerollien de haute-température ($\geq 320^\circ\text{C}$) ainsi que les zones où nous avons collecté les différentes incrustations.

L'incrustation la plus chaude a été prélevée dans l'évent, sous un bloc rocheux (~ 15 cm de profondeur) à une température avoisinant les 330°C , celles montrant des températures

intermédiaires (~ 200°C et 100°C) ont été collectées sur les bordures du conduit et l'échantillon le plus froid a été ramassé à une dizaine de centimètres de la fracture. Ces incrustations apparaissent à l'œil nu très hétérogènes (couleurs, textures). Au préalable, chaque échantillon a été observé sous loupe binoculaire et plusieurs phases ont été isolées pour les analyses SEM-EDS et ICP-MS. Les caractéristiques des différentes phases séparées sont présentées dans le Tableau IV.7, et les méthodes d'analyses utilisées dans le chapitre II du présent manuscrit.

IV.3.3. Résultats et discussions

IV.3.3.1. Minéralogie des incrustations

Les résultats des analyses SEM-EDS sont compilés dans le Tableau IV.7 et quelques images sont présentées sur la Figure IV.16. Les encroûtements blanc-bleu¹ (1-1) et blanc-vert (1-4) prélevés vers 330°C sont composés de sulfates de Na (thénardite, Na₂SO₄) et de V (non-identifié). La thénardite est fréquemment observée dans les dépôts fumeroliens et peut précipiter entre 400 et 800°C suivant l'oxydation du système (p.e., Stoiber and Rose, 1974; Naughton et al., 1976; Oskarsson, 1981; Quisefit et al., 1989; Kodosky and Keskinen, 1990; Africano et al., 2002; Jakobsson et al., 2008). Les sulfates de V sont très rares et seulement deux formes ont été observées dans des condensats de gaz très oxydés: un minéral non nommé ((VO)₂SO₄) dans les condensats haute-température de Colima (Taran et al., 2001) et la paufleurite ((VO)SO₄) dans les condensats de Tolbachik (Krivovichev et al., 2007). Selon les modèles thermochimiques, en conditions oxydantes (VO)SO₄ précipite vers 400°C (Taran et al., 2001). L'échantillon bleu contient aussi par endroit des oxydes de Te (tellurite, TeO₂; Figure IV.16a-b). A notre connaissance, il n'existe pas de données thermochimiques dans la littérature pour cet oxyde. La présence de ces phases minérales est clairement en faveur d'une origine magmatique des gaz. Cependant, leur dépôt dans cette gamme de température (300-400°C) suggère que les gaz sont déjà très oxydés à cause du mélange avec l'air ambiant.

¹ La couleur bleue est apparue après quelques jours, probablement par oxydation (i.e. changement de valence) d'un métal de transition, peut-être le Mo au vue des enrichissements très élevés de cet élément dans cette phase (cf. Figure IV.18a).

Tableau IV.7: Caractéristiques des incrustations fumerolliennes

Nom échantillon	Température *	N° phases séparées	Description	Minéralogie **
Incrustation 1	~330°C	1 - 1	encroûtement blanc-bleuté	Thénardite, Tellurite, V-sulfate
		1 - 2	blanc sale, aspect crayeux	Alunite, Jarosite
		1 - 3	orange-marron	Anhydrite, Natroalunite
		1 - 4	encroûtement blanc-verdâtre	Thénardite, V-sulfate
Incrustation 2	~ 200°C	2 - 1	blanc, aspect crayeux	Ralstonite, Anhydrite
		2 - 2	blanc-orange pâle, aspect crayeux	Impure ralstonite (p.e., Boldyrévite)
Incrustation 3	~ 100°C	3 - 1	jaune pâle, aspect fibreux	Alunogène, Gypse
		3 - 2	blanc mat, aspect fibreux	Gypse, Natroalunite, Jarosite, K-sulfate
Incrustation 4	~ 10°C	4 - 1	encroûtement blanc	Alunogène, Al-fluorure
		4 - 2	encroûtement jaune pâle	Halite, Sylvite (KCl), Ralstonite, Mg-Fe sulfate
		4 - 3	encroûtement jaune orange	Halite, Ralstonite, Fe sulfate

* Température d'échantillonnage

** cette liste n'est probablement pas exhaustive, seules les phases minérales identifiées par analyses EDS ont été reportées

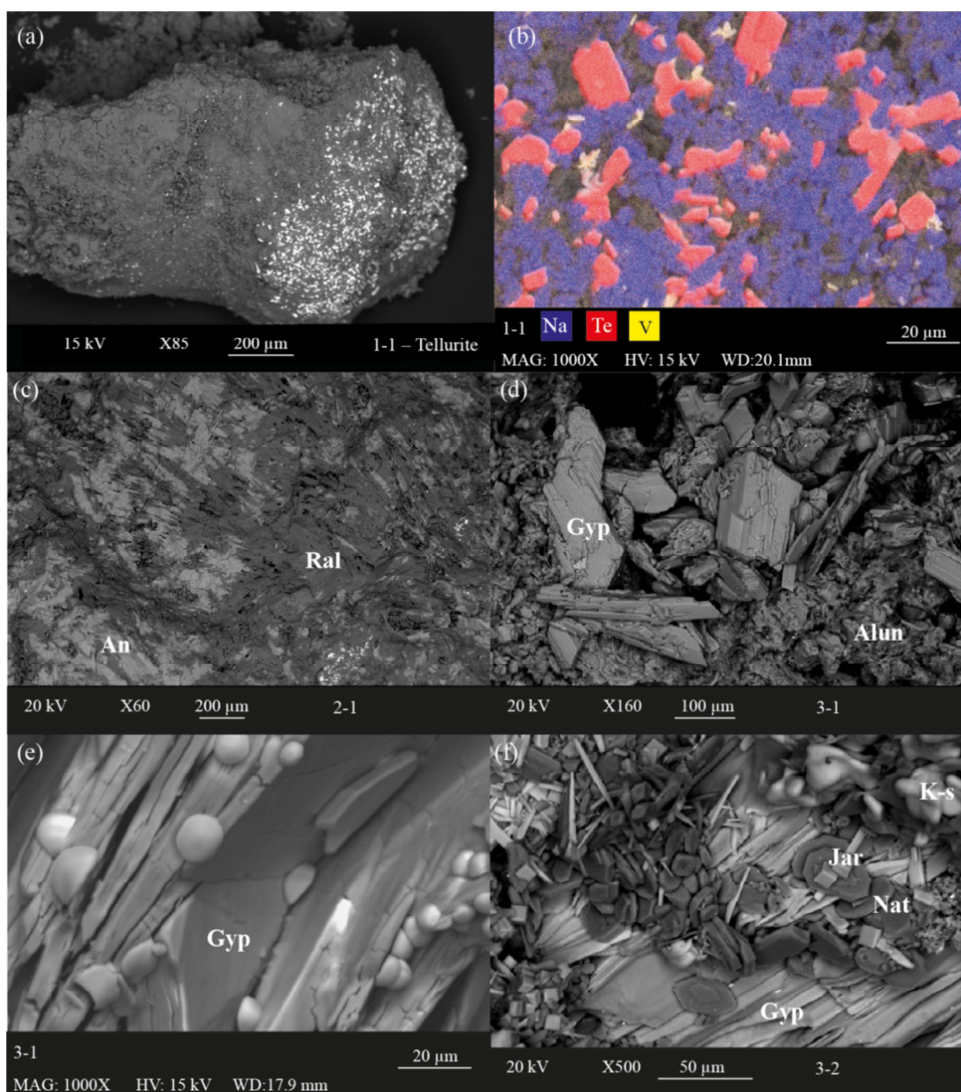


Figure IV.16: (a) et (b) images SEM et BSE de l'échantillon 1-1 montrant un grain composé principalement de thénardite sur lequel sont clairsemés des cristaux orthorhombiques de tellurite; (c) échantillon 2-1; (d) et (e) échantillon 3-1 et (f) échantillon 3-2. An: anhydrite, Ral: ralstonite, Gyp: gypse, Alun: alunogène, Nat: natroalunite, Jar: Jarosite, K-s: K sulfate.

Les autres phases minérales identifiées – dans cet échantillon ainsi que dans ceux prélevées à plus basses températures – sont secondaires et caractéristiques de l'altération des roches par les condensats acides formés lors du refroidissement et l'oxydation des gaz dans les événements (p.e., Kodosky and Keskinen, 1990; Symonds et al., 1992; Getahun et al., 1996; Africano and Bernard, 2000). Elles sont composées (1) de sulfates d'Al hydratés (alunite, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, natroalunite; $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, Figures IV.19b et c), (2) de sulfates de Ca (anhydrite, $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Figures IV.19a, b et c), (3) des fluorures d'Al, pures (AlF_3) ou contenant d'autres cations majeurs (ralstonite, $\text{Na}_x\text{Mg}_x\text{Al}_{2-x}(\text{F},\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ou impure ralstonite, $\text{NaCaMgAl}_3\text{F}_{14} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Figure IV.16c), (4) de sulfates de K, de Fe, de K-Fe ou de Mg-Fe (Figure IV.16f), et (5) de sels (halite, NaCl, sylvite, KCl). Dans la phase séparée 3-2 (Figure IV.16e), nous avons également observé des petites gouttelettes sur les cristaux de gypse qui pourrait correspondre à du soufre natif.

IV.3.3.2. Concentrations en éléments traces

Les concentrations en éléments traces mesurées par ICP-MS dans les incrustations fumerolliennes du Lascar sont présentées dans le Tableau IV.8 et comparées sur la Figure IV.17 à la composition moyenne des laves de 1993, précédemment décrites dans Menard et al. (2014). Comme attendu, les compositions chimiques dans les dépôts fumerolliens sont très hétérogènes, que ce soit d'une incrustation à l'autre ou au sein d'un même échantillon. L'incrustation la plus chaude est particulièrement enrichie (moyenne > à 1000 ppm) en Ti et Mo, et relativement enrichie (> à 100 ppm) en Sr, Ba, V, Te, As et Tl. Les coefficients de variations (RSD) les plus importants sont observés pour des éléments volatils et/ou mobiles dans l'eau: Mo 29%, Cu 106%, Cd 103%, W 99%, Be 98%, Te, 95%, du fait de teneurs significativement plus élevées dans les assemblages 1-1 et 1-4. Les enrichissements en Te et V sont cohérents avec la présence de tellurite et d'un sulfate de V identifiés par les analyses SEM-EDS. L'important enrichissement en Mo dans la phase bleutée pourrait refléter la présence d'oxydes de Mo, déjà observés dans des sublimés haute-température (Znamensky et al 1993; Taran et al., 1995) et qui peuvent être responsables de l'aspect bleuté de l'échantillon (Kavalieris, 1993). Par ailleurs, les compositions moyennes estimées dans cet échantillon sont pour la plupart des éléments traces très proches de la moyenne trouvée dans les laves, à l'exception des éléments volatils, à savoir les chalcophiles, B, Mo et W.

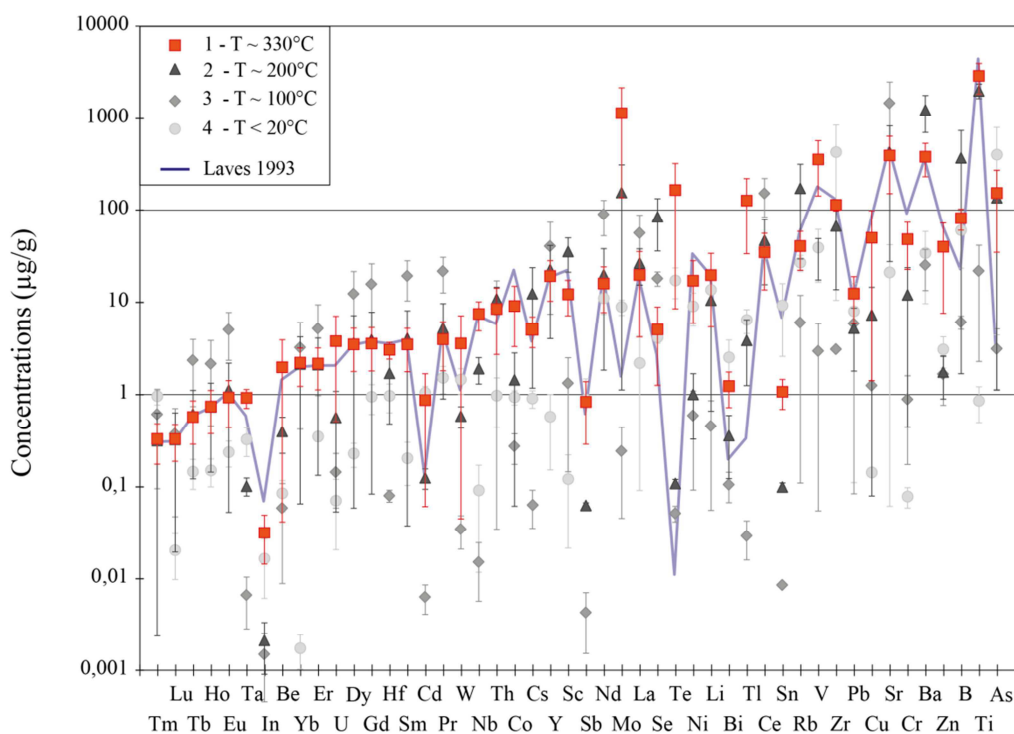


Figure IV.17: Concentrations moyennes et variations dans les différentes incrustations fumerolliennes du Lascar. Les éléments sont arrangés selon l'ordre observé dans le panache du Lascar (Figure IV.8). La composition moyenne des laves de 1993 (Table IV.4 de l'article) a également été reportée pour comparaison.

Les autres échantillons montrent moins de similitudes avec les laves et l'ordre des enrichissements est bien différent de celui observé dans le panache. L'échantillon 2, prélevé aux environs de 200°C (2) est fortement enrichi (> 1000 ppm) en Ti et Ba et très enrichi (> 100 ppm) en Sr, B, Rb, et Mo. Les deux phases ont des compositions très contrastées avec dans l'ensemble tous les éléments traces plus concentrés dans la phase colorée (2-2, ralstonite impure), à l'exception de Ba, Rb, Mo, As, Cs, Tl et Bi qui sont 2 à 7 fois plus enrichis dans la phase blanche (2-1, ralstonite et anhydrite). Dans l'incrustation 3, échantillonnée vers 100°C, tous les éléments traces montrent des teneurs inférieures à 100 ppm, à l'exception du Sr et des LREE. La phase blanche (3-2) est généralement plus enrichie que la phase jaune (3-1), avec notamment ~ 20 fois plus de Be, de Cu et de V, et ~10 fois plus de Li, Rb et Te que la phase 2-1. Enfin, l'incrustation 4, collectée à environ 1 m de la fracture, à température ambiante (< 20°C) ne montrent des concentrations élevées (> 100 ppm) qu'en Ti et B. La phase jaune vif (3-3) est plus enrichie que les deux autres (3-1 et 3-2) d'une part en B (11 à 21 fois), As (17 à 21 fois), Pb (6 à 21 fois), Sn (5 à 17 fois) et W (6 à 10 fois), et d'autre part en Ti (4 à 35 fois) et en HFSE (Hf et Zr, environ 10 à 40 fois pour Hf et Zr).

IV.3.3.3. Facteurs d'enrichissement

Afin de comparer les enrichissements en éléments traces dans les incrustations fumerolliennes prélevées à différentes températures à ceux des aérosols collectés à 1 m de l'évent (Figure IV.15), les facteurs d'enrichissements ont été calculés de la même façon que dans Menard et al. (2014), c'est-à-dire en normalisant par rapport à la moyenne des laves de 1993 (Table IV.4) et en utilisant Ti comme élément de référence. Les spectres d'enrichissements obtenus pour quelques assemblages de minéraux sont comparés aux facteurs d'enrichissements dans les aérosols collectés à la sortie de l'évent dans la Figure IV.18. Les éléments sont rangés suivant l'ordre de volatilité relative moyen défini dans le panache du Lascar (Figure IV.8 de l'article). Dans l'ensemble, tous les éléments traces analysés sont enrichis dans les incrustations par rapport aux laves ($EF > 1$), mais avec des enrichissements très différents suivant la température d'échantillonnage. Te, As et Se toujours significativement enrichis ($EF \geq 100$), et le B augmente avec la diminution de la température.

Au-dessus de 300°C, le spectre d'enrichissement de l'assemblage "thénardite – sulfate de V – tellurite" (échantillon 1-1, Figure IV.18a) est très comparable à celui des aérosols mesurés sur les filtres. Les deux montrent des enrichissements très importants en Te, Mo, Tl, Se et As ($EF > 100$), sont modérément enrichis en Cd, Bi et Sb ($10 < EF < 100$), et présentent un enrichissement anormal en V ($EF > 3$). Les enrichissements similaires dans ces deux phases, condensées à des températures différentes suggèrent que leurs compositions reflètent celle de la phase gazeuse (Symonds et al., 1987). Les enrichissements en éléments traces volatils d'origine essentiellement magmatique (i.e. Te, Tl, Cd, Bi) (p.e., Fulignati and Sbrana, 1998) observés à la fois dans les condensats de plus haute température et dans les aérosols sont en accord avec la décharge directe de gaz magmatique. Cependant, la composition des gaz émis à cette distance du cratère diffère de celle émise au niveau du conduit actif, avec notamment des enrichissements plus importants en éléments à la fois volatils et solubles dans l'eau (i.e., B, As, Mo, alcalins, alcalino-terreux). Ceci est cohérent avec des interactions importantes entre les gaz magmatiques et les fluides hydrothermaux à cette distance du cratère (Tassi et al., 2009). La concentration élevée en HCl mesurée dans le gaz à la sortie de l'évent implique que les fluides hydrothermaux sont très acides (Rowe et al., 1992) et qu'ils sont donc très réactifs. Ils peuvent par conséquent lessiver intensément les roches, et s'enrichir en éléments solubles dans l'eau qui sont présents en grande quantité dans les laves (e.g., B, As, Mo, alcalins, alcalino-terreux). L'interaction entre les vapeurs volcaniques ascendantes et l'eau en

ébullition transfèrent ensuite ces éléments dans les gaz magmatiques si la température est suffisamment élevée pour permettre leur exsolution.

Les spectres des phases secondaires collectées à des températures inférieures (Figures IV.17b-d) sont très différents du spectre des aérosols et des phases les plus chaudes, et particulièrement en dessous de 100°C, avec des forts enrichissements quasiment pour tous les éléments traces à l'exception des éléments très immobiles comme les HFSE. Ces enrichissements sont attribués aux lessivages des roches du conduit par les condensats acides formés lors du refroidissement et l'oxydation des gaz avec l'air ambiant. Les éléments remobilisés vont se lier avec les sulfates et les halogénures des condensats et précipiter sous la forme de minéraux secondaires dont les compositions vont dépendre des conditions de température et de fugacité d'oxygène (p.e., Kodosky and Keskinen, 1990; Delmelle and Bernard, 1994; Getahun et al., 1996; Africano and Bernard, 2000).

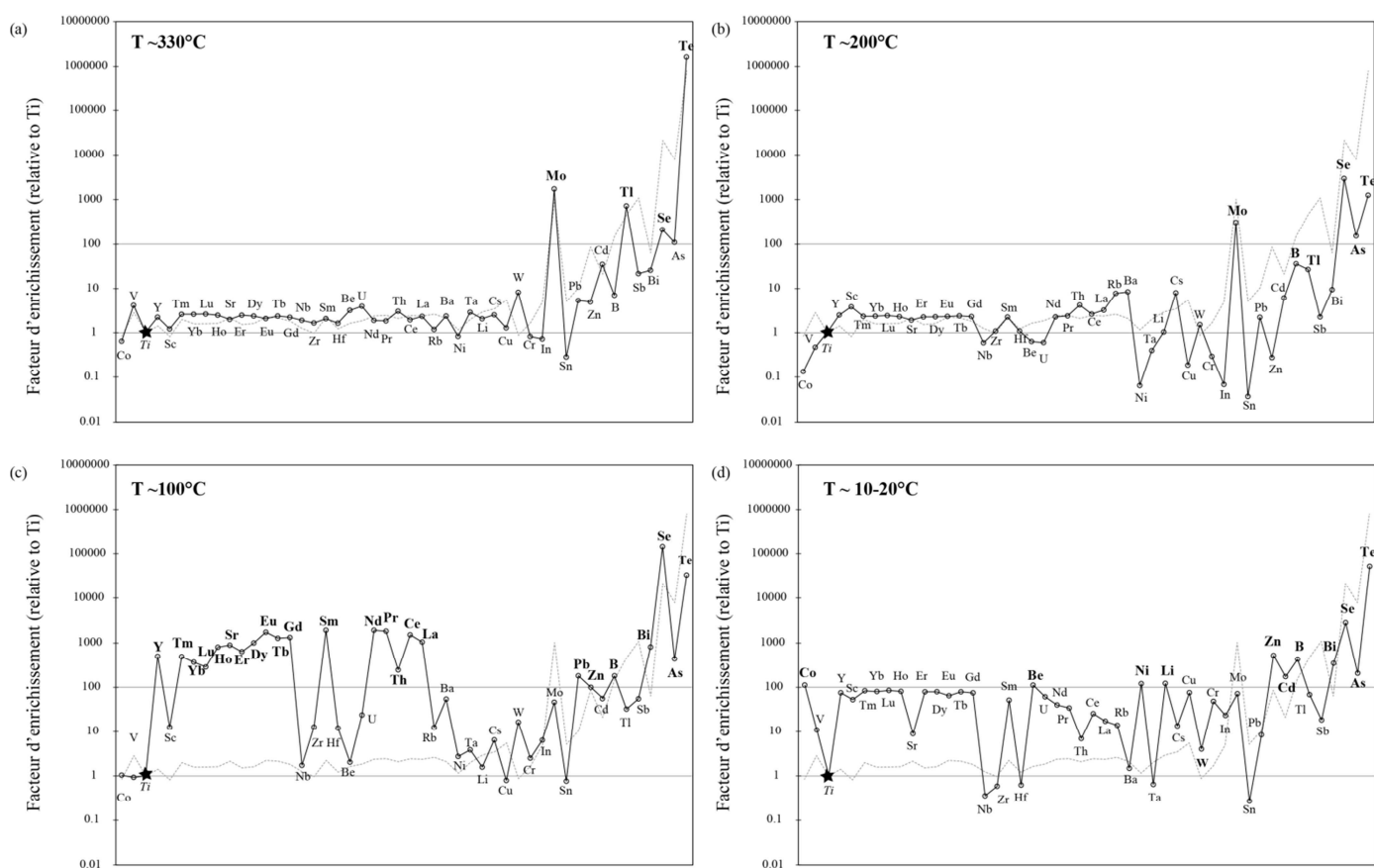


Figure IV.18: Variations des facteurs d'enrichissement en fonction de la température d'échantillonnage des incrustations (a) ~ 330°C: 1-1; (b) ~ 200°C: 2-1; (c) ~100°C: 3-1 et (d) ~10-20°C: 4-2 (cf. minéralogie Tableau IV.8). Le spectre d'enrichissement des aérosols prélevés à la sortie de la fumerolle est aussi reporté pour comparaison, et les éléments sont rangés suivant l'ordre de volatilité moyen défini dans le panache du Lascar (cf. Menard et al., 2014).

IV.3.4. Conclusion

La nature (thénardite - sulfate de V - tellurite) et les enrichissements en éléments traces volatils d'origine magmatique (p.e., Te, Tl, Bi, Cd) des condensats prélevés à plus de 300°C dans la fumerolle située dans le cratère adjacent au cratère actif (échantillon Las 18, cf. Menard et al., 2014) sont en accord avec la décharge de fluides magmatiques très oxydés. La signature de ces gaz diffère de celle émise au niveau du cratère actif avec des enrichissements plus importants en éléments très solubles dans l'eau (e.g., B, As, alcalins, alcalino-terreux). Ces enrichissements suggèrent une interaction importante des gaz avec les fluides hydrothermaux pendant leur ascension, ce qui est en bon accord avec l'enrichissement important en HCl mesuré à la sortie de l'évent fumerollien excentré. En plus d'enrichir les gaz en éléments très mobiles, les interactions avec les fluides hydrothermaux vont avoir pour effet de diminuer la température des gaz et favoriser l'oxydation des gaz (i.e. mélange avec l'air) et leur condensation dans les conduits des événements. Les autres phases minérales collectées à plus basse température (< 200°C) sont secondaires et caractéristiques des altérations des roches par les condensats acides (p.e., ralstonite, sulfate d'Al).

La température importante mesurée par caméra thermique à la sortie de l'évent (> 300°C) est surprenante et n'est pas cohérente avec le modèle de Tassi et al. (2009). A cette distance du cratère, nous nous attendions à trouver plutôt des fumerolles de basse température ($T < 100^{\circ}\text{C}$) en raison d'une forte influence du système hydrothermal superficiel. Cette température peut correspondre à (1) la présence de magma à faible profondeur dans le conduit, (2) une augmentation de la température de vaporisation de l'eau hydrothermale en réponse à l'augmentation de la pression dans le système avant l'éruption de 2013 (principe d'une cocotte-minute), ou (3) la déformation et la fracturation de l'édifice facilitant l'échappement de gaz profonds (e.g., Harris et al., 2012). Cette dernière hypothèse n'est pas exclue car beaucoup de séismes de type VT, liés à la fracturation de la croûte, ont été reportés au début de l'année 2012 (données du SERNAGEOMIN). Une étude plus approfondie de la composition chimique des gaz émis à cet endroit du cratère, avec notamment la collecte de condensats haute-température non contaminés par l'air ambiant pourrait fournir des informations sur la circulation des fluides à cette distance du cratère et ainsi permettre d'étendre le modèle de Tassi et al. (2009).

Chapitre V: Comportement et volatilité du bore au cours des processus magmatiques superficiels

Chemical Geology 354 (2013) 139–149



Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](#)

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo



Precise and accurate determination of boron concentration in silicate rocks by direct isotope dilution ICP-MS: Insights into the B budget of the mantle and B behavior in magmatic systems[☆]



G. Menard^{a,*}, I. Vlastélic^a, D.A. Ionov^b, E.F. Rose-Koga^a, J.-L. Piro^a, C. Pin^a

^a Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont Université, Université Blaise Pascal, CNRS UMR 6524, IRD R 163, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand, France

^b Université Jean Monnet (member of PRES – Université de Lyon), CNRS UMR 6524, 23 rue P. Michelon, 42023 Saint-Etienne, France

De par ses propriétés chimiques particulières, le bore constitue un outil unique pour comprendre les interactions entre les différents réservoirs terrestres. Son utilisation est cependant encore limitée à cause de problèmes de contamination des échantillons dans la nature et de nombreuses difficultés analytiques, et beaucoup d'incertitudes persistent sur son comportement lors des processus magmatiques superficiels, et notamment au cours des processus de dégazage. Ce chapitre s'intéresse à la mobilité et la volatilité du B dans les systèmes magmatiques du Piton de la Fournaise et du Lascar. La méthode de dosage du B développée au cours de cette thèse a été appliquée, d'une part, à des échantillons de laves du volcan réunionnais pour apporter des informations sur la volatilité du B lors des processus de dégazage magmatique, et, d'autre part, aux émissions gazeuses du volcan chilien, afin de comprendre comment se comporte le B dans un système plus complexe, où l'activité de dégazage est influencée par la présence d'un système hydrothermal superficiel au sein de l'édifice volcanique.

V.1. Avant-propos: état des connaissances sur la géochimie du bore

Le B constitue un traceur unique pour comprendre les processus de transferts et de mélange entre et au sein des différentes enveloppes terrestres (p.e., Anovitz and Grew, 1996; Leeman and Sisson, 1996) car il est (1) fortement incompatible dans les liquides silicatés lors des processus pétrogénétiques (p.e., Sun and McDonough, 1989; Ryan and Langmuir, 1993; Ryan et al., 1996; Brenan et al., 1998), et (2) particulièrement mobile lors des processus impliquant des fluides aqueux de températures modérées à élevées ($\leq 150^{\circ}\text{C}$; p.e., Seyfried et al., 1984; Morris et al., 1990; Brenan et al., 1998; Kasemann et al. 2004). Par ailleurs, d'importants fractionnements isotopiques sont observés dans la nature ($-37\text{‰} < \delta^{11}\text{B} < +60$; p.e., Barth, 1993; Palmer and Swihart, 1996;) du fait de la différence de masse relative très importante entre ses deux isotopes stables (^{10}B et ^{11}B). De par ses propriétés chimiques et isotopiques, le Bore permet donc d'étudier de nombreux aspects des cycles géochimiques.

Tableau V.1: Concentrations en B des différents réservoirs terrestres.

	Concentrations	Références
Croûte continentale	2 - 28 ppm	Harder, 1974; Leeman et al., 1992; Wedepohl, 1995; Rudnick and Gao 2004
Manteau supérieur	0,1 ppm	Chaussidon and Jambon, 1994; Chaussidon and Marty, 1995
MORB	0,2 - 2 ppm	Spivack and Edmond, 1987; Ryan and Leeman, 1993; Ridley et al., 1994; Chaussidon and Jambon, 1994
OIB	0,2 - 6 ppm	Ryan and Langmuir, 1993; West and Leeman, 1994; Gurenko and Chaussidon, 1995; Ryan et al., 1996
Laves d'arc	1 - 90 ppm	Morris et al., 1990; Ryan et al., 1995
Océans	4,5 ppm	Spivack and Edmond, 1987
Sédiments pélagiques	10 - 150 ppm	Ishikawa and Nakamura, 1993
Croûte océanique altérée	6 - 69 ppm	Spivack and Edmond, 1987
Serpentine	10 - 100 ppm	Vils et al., 2009; Pabst et al., 2011
Fluides hydrothermaux	3.8 - 6.1 ppm	Palmer, 1991
Rivières	0.2 - 1390 ppm	Vengosh et al., 1991, 1995
Atmosphère	1,4 - 223 ng/m ³	Fogg and Duce, 1985; Anderson et al., 1994

Le Tableau V.1 présente les gammes de concentrations – mesurées ou estimées – dans la nature¹. Le B étant de manière générale très mobile, les enveloppes terrestres montrent des

¹ Dans ce chapitre, nous ne parlons que de variations de concentrations en B. La variation des compositions isotopiques en B dans la nature est abordée dans l'Annexe I.

compositions chimiques en B qui sont très contrastées. La croûte continentale est le réservoir le plus important de la planète avec une concentration moyenne d'environ 10 ppm (Leeman et al., 1992), alors que le manteau supérieur (0,1 ppm; Chaussidon and Jambon, 1994) et le manteau inférieur ($\leq 0,1$ ppm; Ryan et al., 1996) à l'inverse sont extrêmement appauvris. La raison invoquée est que le B est fortement extrait du manteau lors de la formation de la croûte océanique et faiblement restitué dans les enveloppes profondes par subduction. Les MORB et OIB ont des compositions en B relativement basses (de l'ordre de quelques ppm) puisqu'elles sont issues de la fusion de réservoirs mantelliques appauvris (respectivement manteau supérieur et manteau profond). Les teneurs dans les laves d'arc en revanche peuvent varier grandement et atteindre la centaine de ppm, suivant l'enrichissement du matériel qui plonge au niveau des zones de subduction. Puisque le B est très sensible aux processus d'altération à basse température ($< 100^{\circ}\text{C}$), la croûte océanique et les sédiments qui composent la plaque plongeante peuvent être significativement contaminés par l'eau de mer (p.e., Seyfried et al., 1984; Ishikawa and Nakamura, 1992). Le B étant extrêmement mobile, il est efficacement extrait lors des processus de déshydratation du slab pour être incorporé au coin mantellique, source des magmas d'arc.

Les croûtes continentales ou océaniques montrent des compositions très hétérogènes en B car cet élément est particulièrement sensible aux processus d'altération des roches par des fluides aqueux et peut se retrouver concentré dans des argiles (de 50 à 250 ppm) ou les minéraux issus d'évaporation d'eau salée (les évaporites peuvent atteindre des concentrations de plusieurs ppm) (Leeman and Sisson, 1996). L'incorporation du B dans ces phases minérales dépend de nombreux facteurs qui contrôlent la spéciation et donc la réactivité du B: la température et le pH des fluides aqueux, la nature de la roche et le rapport eau/roche. Au-dessus de 150°C , le B est mobile et se comporte généralement comme un élément incompatible, c'est-à-dire qu'une fois libéré de la roche, il reste en solution (Seyfried et al., 1984). En-dessous de 100°C , il peut être absorbé et coprécipité dans des phases minérales secondaires, principalement des argiles et des carbonates (Palmer et al., 1987; Spivack et Edmond, 1987; Spivack et al., 1987; Ishikawa et Nakamura, 1992; Leeman et al., 1992) ou être adsorbé à la surface de sédiments apportés par l'érosion continentale (Lemarchand et al., 2002).

L'atmosphère constitue l'un des réservoirs de B les moins importants. Le B y est présent en trace sous forme d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ à l'état particulaire ou gazeux (10% et 90%,

respectivement; Fogg and Duce, 1985). La majeure partie du B atmosphérique provient de l'évaporation de l'eau de mer (embruns et aérosols; Duce, 1996; Rose et al., 2000) et des émissions volcaniques (Anderson et al., 1994; Duce, 1996). Les sources anthropiques (industrie, combustion fossile, agriculture) sont relativement mineures en comparaison (p.e., Duce, 1996; Vengosh et al., 2004).

VI.2. Volatilité du B au sein du système magmatique du Piton de la Fournaise

VI.2.1. Introduction

Dès le début de cette thèse, nous avons essayé d'analyser le B dans les laves du Piton de la Fournaise. Cependant, cet élément étant très incompatible lors des processus pétrogénétiques, il est peu enrichi dans les laves de la Réunion (~ 2-4 ppm) et ne peut être dosé précisément en même temps que les autres traces par ICP-MS (cf. chapitre II). Pour pouvoir résoudre des faibles variations (facteur 2), nous avons donc dans un premier temps travaillé sur le développement d'une méthode suffisamment précise et juste (Menard et al., 2013). Cette méthode a ensuite été appliquée aux laves des éruptions de 1998 et 2006-2007 (Hudson, scories, cheveux de Pélé), ainsi qu'à des échantillons de verres basaltiques – supposés moins dégazés que les coulées puisque trempés au contact avec l'air. Cela nous a permis de montrer que les premières laves de l'éruption d'Avril 2007, émises entre le 30 mars et le 6 avril 2007, sont également anormalement appauvries en B (surtout le 2 avril; Figure V.1), en réponse probablement à des conditions exceptionnelles de dégazage pré-éruptif (Vlastélic et al., 2013b), alors que les échantillons moins dégazés montrent des teneurs en B plus élevées que les coulées. En supposant que ces variations reflètent des conditions de dégazage différentes (dégazage diffus, pré- et post-éruptif), nous avons discuté les variations du rapport B/Nb entre ces échantillons et une inclusion magmatique – supposée refléter la composition du magma parent – pour estimer les quantités de B perdues par dégazage.

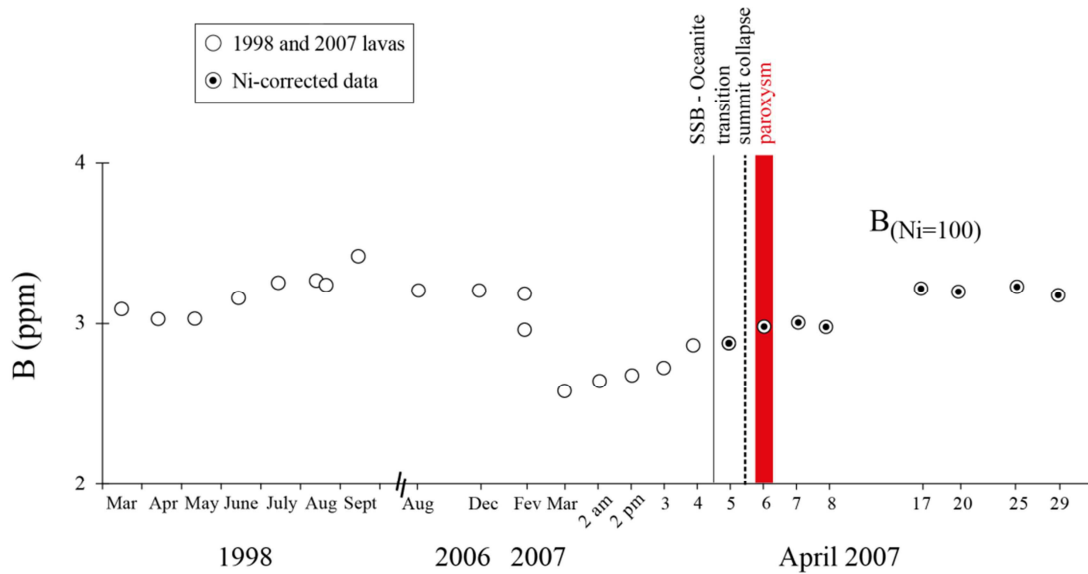


Figure V.1: Evolution temporelle des teneurs en B au cours des éruptions de 1998 et de 2006-2007. Pour s'affranchir des effets de dilution par l'olivine, les concentrations des océanites sont normalisées à la concentration moyenne en Ni des SSB (100 ppm; cf. §I.1.4.3).

La technique a également été appliquée à des péridotites fertiles et réfractaires, afin d'apporter des contraintes sur la composition des réservoirs mantelliques (manteaux primitif, supérieur et inférieur) et discuter l'appauvrissement en B des sources des volcans de point chaud (Ryan et al., 1996).

V.2.2. Article publié dans Chemical Geology

**Precise and accurate determination of boron concentration in silicate rocks
by Direct Isotope Dilution ICP-MS: insights into the B budget of the mantle
and B behavior in magmatic systems**

Menard G., Vlastélic I., Ionov D.A., Rose-Koga E.F., Piro J.-L., Pin, C.

(article accepté dans *Chemical Geology* en juillet 2013)

La version pdf de l'article est disponible en ligne à:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.06.017>

Abstract

We determine the bulk boron concentration of silicate rocks using a new method that does not require sample evaporation. After spiking (^{10}B enriched NIST SRM 952) and HF attack, the rock solution is directly aspirated into the ICP-MS, and B concentration is determined by isotopic dilution. This technique is applied to samples with B contents in the range of 0.1-30 ppm. The very low blank (< 0.5 ng B) makes this procedure particularly suitable for samples with low B content. Repeated analysis of the basaltic reference sample BHVO-2 yields a B concentration of 2.81 ± 0.09 ppm (2σ), giving a 3% relative error. This concentration, like those obtained for other basaltic and andesitic reference materials (BIR-1a, BCR-2, JB-1 and JA-1), agrees well with previously published values.

The method is applied to (1) peridotite xenoliths from Mongolia and Russia, and (2) fresh lavas from Piton de la Fournaise, the active volcano on Réunion Island. We use the xenolith data to examine the behavior of boron during mantle melting and enrichment processes (i.e. metasomatism), and to estimate the primitive mantle B content (0.26 ± 0.04 ppm), while the lava data allows us to quantify B loss due to magmatic degassing (between 10 and 30%), using the composition of a primitive melt inclusion as the reference for an initial

magma composition. Our knowledge of the degassing history of the samples allows us to quantify loss during lava emplacement and cooling (4-10%), continuous open-system degassing (10%) and shallow closed-system degassing (5-8%).

Our results indicate that (1) B abundances of ocean island basalts are ca. 60-75% less than estimates based on elements with similar incompatibility (e.g., Nb and Ta), (2) this deficiency could reflect source depletion and/ or magmatic degassing, and (3) magma degassing accounts for less than half of the inferred boron anomaly seen on primitive mantle-normalized patterns, implying that the mantle sources of ocean island basalts must be depleted in boron. The robust technique presented in this study could provide useful constraints on boron distribution within the Earth's mantle as well as on its behavior in magmatic systems.

Keywords: Boron, isotope dilution, ICP-MS, silicate rock, primitive mantle, magmatic degassing

1. Introduction

Boron is both highly incompatible in mafic silicate minerals and highly soluble in moderate to high-temperature (≥ 100 °C) aqueous fluids (Ryan and Langmuir, 1993; Chaussidon and Jambon, 1994; McDonough and Sun, 1995; Brenan et al., 1998; Ottolini et al., 2009). These geochemical properties make this element particularly useful in the study of transfer and mixing processes both at the Earth's surface and at depth (Palmer and Swihart, 1996). In particular, if boron is stripped from oceanic crust during subduction-related metamorphism, its abundances in oceanic basalts could be used to track mantle recycling processes (Ryan and Langmuir, 1993; Dostal et al., 1996; Marschall et al., 2007). However, uncertainties regarding B behavior in fluids and B volatility can complicate its use (You, 1994). The identification of boron anomalies in oceanic basalts is also hampered by uncertainties regarding (1) the primitive mantle B content used for normalization, which ranges from 0.10 to 0.50 ppm (Higgins and Shaw, 1984; Leeman et al., 1992; Chaussidon and Jambon, 1994; Leeman et al., 1996; Kamenetsky and Eggins, 2012), (2) the fraction of boron lost during magma degassing, estimated at $35 \pm 17\%$ (Rubin, 1997), and (3) B concentration in oceanic basalts. For example, the well-studied Hawaiian basalt BHVO has a B range of 2.4

to 3.6 ppm, which combined with the above mentioned uncertainties, could yield either a positive or negative B anomaly on primitive mantle-normalized trace-element patterns, as shown in Figure V.2. The aim of this paper is to reduce the sources of uncertainty at these three levels.

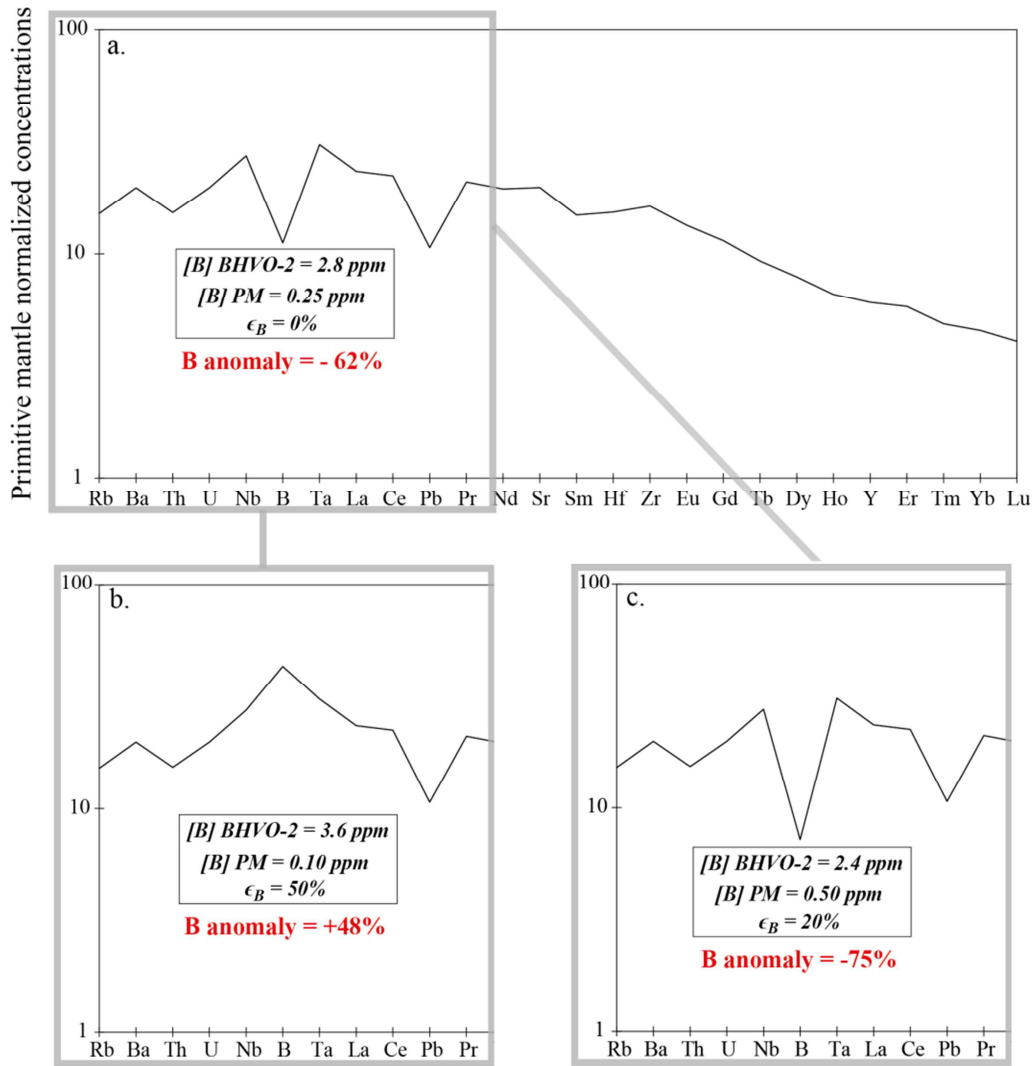


Figure V.2: Trace element patterns generated for the rock standard BHVO (Kilauea volcano, Hawaii) by varying the B concentration in the basalt, the B abundance in the primitive mantle (PM) and the amount of B lost during magma degassing (i.e. its absolute volatility, expressed through emanation coefficients in percents). The concentrations of other elements in the primitive mantle are from McDonough and Sun (1995) and the incompatibility sequence is from Sun and McDonough (1989). Based on the behavior of B in ocean island basalts worldwide (Ryan et al., 1996), we have placed B next to Nb in terms of incompatibility. (a.) Intermediate values of B concentrations for BHVO (2.8 ppm) and PM (0.25 ppm), with no B degassing. (b.) Upper bound of B in BHVO (3.6 ppm), lower bound of B in PM (0.10 ppm) and 50% B degassing. (c.) Lower bound of B in BHVO (2.4 ppm), upper bound of B in PM (0.50 ppm) and 20% B degassing.

Precise determination of B concentration in geological samples is difficult, firstly due to natural contamination (e.g., by B-rich seawater brines) which complicates the evaluation of B contents related to magmatic process, and secondly to potential contamination in the laboratory (e.g., via conventional clean room filters, Rosner et al., 2005), or during measurements by plasma source mass spectrometers (ICP-MS). Another analytical problem is that B is highly volatile above 70°C in acid solutions (Feldman, 1961). The isotope fractionation during volatilization could be high enough to affect the results of isotope dilution, the most robust method for the determination of trace element concentrations. The issue of B losses during evaporation has been extensively debated in the literature and potential solutions to this problem fall into two main categories. (1) Mannitol, a polyalcohol able to complex B, was initially used (Feldman, 1961; Ishikawa and Nakamura, 1990; Xiao et al., 1997). However, after different evaporation tests in our laboratory, we found, as already noted by other authors (Hemming and Hanson, 1992; Gaillardet et al., 2001), that mannitol does not completely suppress B volatilization, particularly when evaporation is continued through to dryness. (2) Given the growing evidence for sublimation being the main cause of B loss (Gaillardet et al., 2001), one solution could be to stop the process before the solution is fully evaporated. This approach requires low temperature, slow evaporation, may increase B contamination and yields poor reproducibility. From a practical point of view it is also very difficult to control evaporation in low-blank closed-system evaporation devices. This study investigates a third approach that does not involve sample evaporation. The concentration of boron in silicate rocks is measured by isotope dilution and direct aspiration of HF-digested rocks into an ICP-MS. To validate the method, we first analyzed several geochemical reference materials. After completion of this verification stage, the method was used to resolve small variations of B concentrations in mantle xenoliths from Central Asia and in recent basaltic samples from Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). These highly precise boron data provide us with the basis for a discussion on the boron budget in the mantle and the behavior of boron during magmatic processes, with particular emphasis on degassing.

2. Analytical methods

2.1. Sample preparation for analysis of boron concentrations

Before sample preparation, mineral separates were leached for several minutes in 6M HCl and rinsed in deionized water (18.2 M Ω cm resistivity). Approximately 50 mg of rock powder or 100 mg of mineral grains were weighed and immediately spiked with 100 μ l of the ^{10}B enriched NIST SRM 952 solution containing 2.276 ppm of B in 0.3M HNO₃. This sample/spike proportion yields an optimum $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ of 0.46 for rock with 2.7 ppm of B, and is adjusted for samples thought to be one order of magnitude more or less enriched in boron. Samples were then dissolved in 60 ml Savillex® Teflon beakers containing a slight excess of HF (e.g., 0.5 ml 30M HF for 50 mg rock powders) and 5 ml deionized water for between 48h to 72h, on a hot plate at a fairly low temperature (65-70°C). Before use, analytical grade HF was distilled once with a Savillex® DST sub-boiling device. To promote sample dissolution, beakers were placed in an ultrasonic bath during the acid digestion. Solutions were then directly diluted with 45 ml of deionized water. We did not try to dissolve insoluble fluorides, because these were found to contain only a very small fraction of B (<5 %). Even if B trapped in insoluble fluorides is isotopically highly fractionated (e.g., 50‰), the resulting isotopic shift in the solution remains small (2.6‰ in the above example), and does not significantly affect (< 0.4%) isotope dilution results. After centrifuging, the supernatants (ca. 0.3M HF) were analyzed directly by quadrupole ICP-MS, without prior chemical purification of boron. The total procedural blank, measured for each new sample batch was less than 0.5 ng (n = 8).

2.2. B isotope measurement by ICP-MS

The $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios of the spike-sample mixtures were analyzed by quadrupole ICP-MS (Agilent 7500 Series, Laboratoire Magmas et Volcans). Samples were transferred in polypropylene vials and placed in a closed automatic sampler. They were introduced into the plasma in free aspiration mode using a Savillex® PFA inert introduction kit to suppress memory effects and minimize blank contribution. The kit consists of a PFA double pass Scott-Type spray chamber, a 100 μ l C-Flow PFA nebulizer, and a quartz torch with a sapphire injector. Operating conditions are summarized in Table V.2. The instrumental mass bias and boron background signal were corrected by running, every four samples, a mixture of NIST SRM 951 and NIST SRM 952 with a $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio of 0.488 (gravimetrically determined),

close to the optimum $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio of 0.46 used as the target for samples. The precision of isotopic measurements is 1.5% (2σ error) or better (repeated analysis).

Table V.2: ICP-MS operating conditions

ICP-MS operating conditions		
ICP-MS instrument	Agilent 7500 Series	
RF power	Forward	1550 W
	Reflected	1 W
Octopole RF		150 V
Q-Pole parameters	AMU gain	130
Sample introduction system	Savillex PFA inert kit	
Argon gas flow	Carrier gas	0.85 L.min ⁻¹
	Makeup gas	0.30 L.min ⁻¹
Nebuliser	Savillex C-Flow PFA concentric	
Spray chamber	PFA double pass Scott-type	
Injector	Sapphire injector	
Sample uptake	Free aspiration mode	145 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Sampling & Skimmer cones	Nickel	
Data acquisition parameters	Acquisition mode	Isotope analysis - ^{10}B and ^{11}B
	Detection mode	Auto
	Points per mass	3
	Acquisition time	58 s (5.8 s \times 10 replicates)
	Washout time	240 s

The natural B isotopic compositions of the samples (generally reported as a δ notation relative to the NIST boric acid standard SRM 951) have not yet been measured and a $\delta^{11}\text{B}$ of zero was assumed in all cases. The occurrence of a potentially large isotope fractionation in natural samples (e.g., a $\delta^{11}\text{B}$ composition range of about 10‰ in oceanic basalts, Chaussidon and Marty, 1995), has negligible effect (about 0.1%) on the concentrations calculated by isotope dilution. As discussed by D'Orazio (1998), isobaric interferences can also be neglected. Since the sample matrix could alter the ICP-MS measurement of boron isotope ratios, even for dilute solutions (Gregoire, 1987), this was assessed by adding different major elements (Si, Ca, Al, Fe, Mg and Na) to a 10 ppb solution of the NIST SRM 951 standard. Two mixtures of these six elements were made to simulate the dissolution of 50 mg of basaltic and andesitic samples (BHVO-2 and JA-1 compositions, respectively) in 50 ml of 0.3M HF. Both doped NIST solutions were then analyzed several times ($n = 6$) with the pure NIST SRM 951 solution as the bracketing standard. The doped "BHVO-2-type" and "JA-1-type" solutions show $\delta^{11}\text{B}$ of -6.2‰ and -7.1‰ respectively, in agreement with similar experiments conducted on MC-ICP-MS (Guerrot et al., 2010). The propagated error on boron

concentration is small (<1%) and falls within the external reproducibility of the method (3%), suggesting that matrix effects can also be ignored.

Four different washing solutions (0.05M HNO₃, 0.5M HNO₃, 0.2M NH₄OH and 0.3M HF) were also compared for their cleaning efficiency after the injection into the plasma system of a 10 ppb boron solution (Figure V.3).

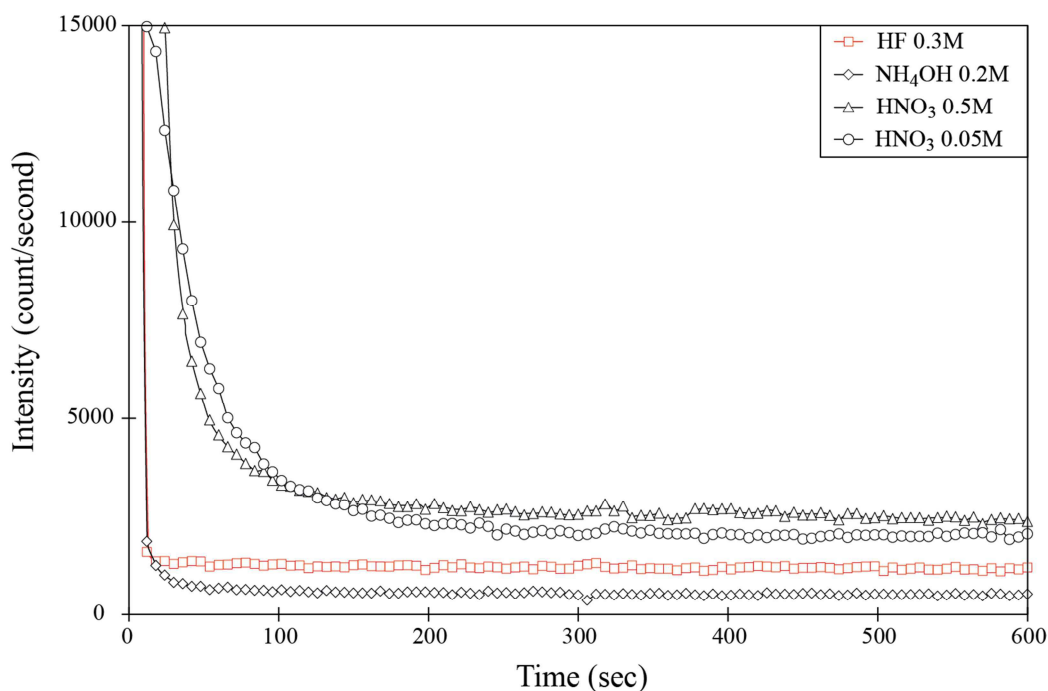


Figure V.3: Wash-out experiments. The cleaning efficiency was checked after the injection into the plasma system of a 10 ppb boron solution.

Dilute HNO₃ (0.5M), which is commonly used for ICP-MS measurements, showed a high background level (> 2000 cps), even with the Teflon introduction kit. After several trials, dilute NH₄OH appeared to be the most efficient washing medium, since it allowed the background signal to be kept below 1000 cps. However, prolonged use of it leads to deposition of ammonia salt on the instrument's cones and lenses. In the end, 0.3M HF was selected for the following reasons: (1) solutions obtained after HF dissolution of samples can be directly introduced into the ICP-MS without any evaporation step, (2) the washout is more efficient than with dilute HNO₃, and (3) the background signal is also better (about 1500-2000 cps). Moreover, the reproducibility of the isotopic ratios seems better when using the same media for sample analysis and washing.

2.3. Other trace elements

For other trace elements, between 50 and 100 mg of sample rock powders were dissolved in 3 ml 28M HF and 1 ml 14M HNO₃. Once digested, the solutions were evaporated to near-dryness and redissolved in 7M HNO₃. The aliquots of dissolved samples were then evaporated to near-dryness and subsequently diluted with 0.4M HNO₃ to reach a total dilution factor of 1500 to 4000, depending on the trace element concentration level in the sample. Solutions were analyzed using the same ICP-MS as for the boron measurements, but using a conventional glass introduction system. The reaction cell (He mode) was used to reduce interferences on masses ranging from 45 (Sc) to 75 (As). The signal was calibrated externally using the basaltic standard BHVO-2 (USGS) reference dissolved in the same way as the samples. The external 2 σ reproducibility of the method is about 5% for lithophile elements and about 15% for chalcophile and siderophile elements.

2.4. Olivine-hosted melt inclusion

The concentration of boron in an olivine-hosted melt inclusion was determined by SIMS (N. Shimizu, Woods Hole Oceanographic Institution), with an external precision of about 10%. Other trace element concentrations were measured using the Agilent 7500 ICP-MS coupled with a 193 nm Excimer laser Resonetics M-50E (Laboratoire Magmas et Volcans).

3. Samples

3.1. Rock standards

Six geochemical reference materials (BIR-1a, BHVO-2 and BCR-2 (USGS), JB-1 and JA-1 (GSJ), and Be-N (CRPG)) were analyzed using the method described above. The selected geostandards cover a broad range of B concentration (0.3 to 30 ppm).

3.2. Mantle xenoliths from central Asia

We analyzed thirteen whole-rocks (WR) and twenty-two pure mineral separates from fifteen peridotite xenoliths occurring in young alkali basaltic rocks from different localities of Central Asia: Tariat and Dariganga in Mongolia, and Vitim and Bartoy in southern Siberia (Russia). A large body of data for these mantle xenoliths is already available in the literature, including major and trace elements (Press et al., 1986; Ionov et al., 1994b, 1997; Ionov and Hofmann, 2007), radiogenic isotopes (Stosch et al., 1986; Ionov et al., 2005a, 2005b), stable isotopes (Ionov et al., 1992, 1994a; Jeffcoate et al., 2007; Pogge von Strandmann et al., 2011), thermo-barometry (Ionov et al., 1998) and redox conditions (Ionov and Wood, 1992). These samples can be grouped into three types: (1) fertile spinel and garnet lherzolites which show major oxide compositions similar to those of the primitive mantle (e.g., McDonough and Sun, 1995) (Mo101, MPH79-1, 53389, Vi 313-54, Vi 313-104, Vi 314-56); (2) spinel harzburgites and lherzolites which represent residues of moderate to high degrees of melt extraction (Mo103, Mo104, MPH79-1, 4500-18, 8530-18, 8505-02). Some clinopyroxene and WR samples show post-melting enrichment in incompatible elements (i.e. cryptic metasomatism); and (3) products of modal metasomatism containing volatile-bearing minerals (i.e. amphibole, phlogopite, apatite), including a spinel lherzolite containing about 1% of disseminated, texturally equilibrated phlogopite (4230-16) and veins in spinel peridotites (4334-1u, Vi 313-114, Bar7) (see Ionov et al., 1997).

3.3. Basaltic samples (Piton de la Fournaise, Réunion)

Twenty-three basaltic samples from eruptions between 1977 and 2008 at Piton de la Fournaise were selected based on the following criteria: (1) samples were collected during or shortly after eruption. They are very fresh and are uncontaminated by B-rich seawater brines; (2) they display minimal variations in Pb and Sr isotopes and no variation in Nd isotopes, which supports a co-genetic origin; (3) they display a range of petrographic and textural types that reflect variable eruption and degassing conditions: massive basalts with variable amounts of cumulate olivine (whole rock MgO contents vary from 6.1 to 29.2 wt.%) and naturally quenched samples (i.e. glassy materials rapidly cooled in contact with the atmosphere), including scoria and Pélé's hair, as well as a partially quenched lava sample (Hudson)

potentially representative of a less differentiated, less degassed magma, that rose rapidly up from mantle (Bureau et al., 1999; Sigmarsson et al., 2005). We focus especially on lavas erupted during two major eruptions. The March-September 1998 eruption marked the beginning of a new eruptive cycle, after an unusually long period of inactivity (1992-1997). This is the longest known historical eruption for Piton de la Fournaise and shows a subtle temporal-compositional evolution (Vlastélic et al., 2005; Salaün et al., 2010). During the early eruptive stage, two vents were active simultaneously, of which the short-lived Hudson vent produced lava with an unusual composition, being enriched in both compatible and incompatible trace elements (Vlastélic et al., 2005, 2007; Pietruszka et al., 2009). The April 2007 eruption marked the biggest eruption at Piton de la Fournaise in over 100 years in terms of lava volume and eruption rate. During the paroxysmal phase of the eruption (April 5th, 2007) the rock column beneath Dolomieu crater collapsed within less than 24h (see review of the eruption, Staudacher et al., 2009).

In addition, in order to better constrain the composition of the magma source, and thus better understand the variations of concentrations observed in lavas, we analyzed B and other trace element contents in a primitive olivine-hosted melt inclusion from the April 1977 eruption (REU 77). This sample is described in detail in Laubier (2006).

4. Results

4.1. Geochemical reference materials

In Table V.3 and Figure V.4, we report mean boron content for each standard analyzed, together with data found in recent literature (obtained by different techniques, or compiled "consensus" values in Govindaraju, 1994 and Imai et al., 1994). Our results generally fall within the range of literature values, except for JB-1. One possible explanation is that this rock standard includes two generations, JB-1a and JB-1b, which show slight differences in major and trace element contents. The stock of JB-1a is now exhausted and only JB-1b powder is available for purchase. Unfortunately, JB-1b has not yet been analyzed for its B content. In Figure V.4, we compare our results with JB-1a concentrations available in

literature. The overall external 2σ reproducibility of the method (Table V.3), as inferred from repeated analysis of the different basaltic and andesitic reference samples ranges from about 3% for the low-concentration standards BIR-1a ($n = 2$) and BHVO-2 ($n = 7$, Figure V.5) to 0.3% for JA-1($n = 2$).

Table V.3: Boron contents (ppm) of the six geochemical rock standards, this study and literature data. a: mean value, b: number of replicates. Literature data: recommended values: (1) Govindaraju (1994), (2) Imai et al. (1995); ICP-MS: (3) Mori et al. (2007), (4) Ram Mohan et al. (2008); D-ICP-MS: (5) D’Orazio (1998); LA-ICP-MS: (6) Kurosawa (2006); ID-ICP-MS (7) Lu (2007); for Be-N, no literature data are available.

		This work ^a	2σ	n ^b	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
USGS											
Bir 1	basalt	0.34	$\pm 0,01$	2	0.33						
BCR-2	basalt	4.61	$\pm 0,10$	3			4.1	4.7			
BHVO-2	basalt	2.81	$\pm 0,09$	7			2.8	3.12			2.5
CRPG											
Be-N	basalt	7.05	$\pm 0,26$	2							
GSJ											
JB-1	basalt	5.38	$\pm 0,19$	3		7.88			6.4	11.7	
JA-1	andesite	28.91	$\pm 0,41$	2	16	21				25.5	23.7

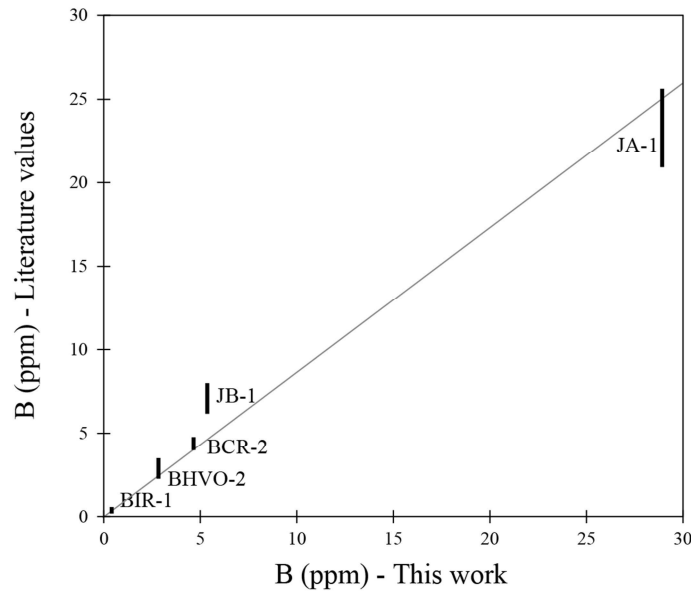


Figure V.4: Comparison between the boron concentrations of the geochemical reference materials analyzed in this study and values from the literature (from the GERM database, <http://earthref.org/GERM/>). Vertical segments for each rock standard join the maximum and minimum values from the literature.

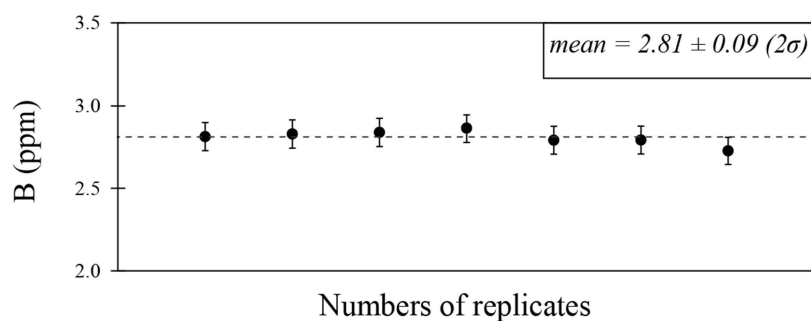


Figure V.5: Replicate analysis of the geochemical rock standard BHVO-2 (USGS). Error bars represent \pm the 2σ reproducibility on BHVO-2 ($n=7$).

4.2. Mantle xenoliths

Boron concentrations measured in whole-rock mantle xenoliths are reported in Table V.4 along with Mg numbers ($Mg\# = [Mg / (Mg + Fe)_{at}]$) and Al_2O_3 contents. Boron abundances in eight WR samples range from 0.17 ppm to 0.30 ppm, but are much higher and show a large spread in four other WR samples, from 0.58 ppm to 10.00 ppm. Each of these two groups includes fertile and refractory peridotites of garnet and spinel facies, demonstrating that higher B abundances in bulk rocks are not restricted to a particular rock-type. Boron concentrations determined in mineral separates are also presented in Table 3. Sixteen out of the seventeen major mineral (i.e. olivine, orthopyroxene and clinopyroxene) samples analyzed contain between 0.03 ppm and 0.29 ppm of B while a much higher B concentration (0.50 ppm) is found in the orthopyroxene Vi 313-54. The average contents for given minerals define a trend of increasing B abundance from olivine (0.07 ± 0.05 ppm, $n = 5$) through orthopyroxene (0.11 ± 0.05 ppm, $n = 4$) to clinopyroxene (0.17 ± 0.07 ppm, $n = 6$). A single garnet analysis yielded a B content of 0.13 ppm. The highest B values were obtained for phlogopite and amphibole with B abundance ranging from 0.81 to 1.32 ppm and 0.31 to 0.77 ppm, respectively.

4.3. Lavas from recent eruptions of Piton de la Fournaise

In Table V.5, we report B concentrations from basaltic samples of Piton de la Fournaise together with MgO, Nb and Ba data measured on the same powders (this study and Vlastélic et al., 2005, 2007). Boron concentration in lava samples varies from 1.15 to 3.98 ppm and correlates negatively with indices of olivine accumulation. Amongst the lavas, the Hudson

sample, the Pél e's hair and the scoria show the highest B contents, with 3.98, 3.57-3.27 and 3.44 ppm boron, respectively. The primitive olivine-hosted melt inclusion concentrations are also reported in Table V.5. With a B concentration of 4.2 ppm, this sample is the most enriched in B of the whole dataset.

5. Discussion

5.1. Residence and behavior of boron in the mantle

In order to evaluate the residence and the mass balance of boron in mantle rocks, we have compared its abundances as measured in WR samples with WR estimates, calculated from mineral analyses and modal compositions. The estimated WR values range from 0.10 to 0.21 ppm for four fertile peridotites (including the phlogopite-bearing lherzolite 4230-16) and are close to 0.05 ppm for two harzburgites; these values are 1.5 to 4 times lower than those measured in our "low-B" WR samples (0.17-0.30 ppm, Table V.4) and up to 100 times lower than those observed in the "high-B" bulk samples (0.6-10 ppm, Table V.4). These observations are consistent with conclusions from earlier work on mantle xenoliths from the same localities (Stosch et al., 1986; Ionov et al., 2005a) and elsewhere (Eggins et al., 1998; Bedini and Bodinier, 1999) that significant and variable proportions of incompatible trace elements in mantle xenoliths do not reside in the major minerals. For instance, Stosch et al. (1986) inferred that up to 20% of the La content in WR is "missing" and may occur as "grain boundary contamination" in fertile Tariat xenoliths (e.g., MHP79-1). By comparison, they estimated that up to 90-95% of La is "missing" from the WR balance of the moderately refractory xenoliths Mo103 and Mo104, which are enriched in light rare earth elements (LREE) even though their clinopyroxenes are depleted in LREE relative to heavy REE (HREE). Ionov et al. (1994b) later identified micro-granular interstitial apatite as the carrier phase of the LREE "contamination" in Mo104.

Boron is highly incompatible in mantle peridotites based on its experimentally determined clinopyroxene/melt partition coefficient (K_D), which is lower than for LREE, and similar to those for Nb and Ta (Brenan et al., 1998; Ottolini et al., 2009). Thus, in order to

account for the difference between the calculated and measured B abundance in bulk-rocks, it is likely that B in mantle rocks resides both in the major minerals and in inter-granular materials. Boron abundances in the main minerals in our samples (i.e. $[B]_{\text{cpx}} > [B]_{\text{opx}} > [B]_{\text{ol}}$) are consistent with the experimental K_D values and earlier data on natural peridotites (Ottolini et al., 2004). Olivine and orthopyroxene host larger amounts of B than clinopyroxene in our peridotites because of their higher modal abundances.

As far as we know, this work also provides the first data on B abundances in mantle amphibole and phlogopite. We show that these volatile-bearing minerals contain much more B than coexistent clinopyroxene ($[B]_{\text{phl}}/[B]_{\text{cpx}} \sim 17$ in the texturally and chemically equilibrated lherzolite 4230-16) and may thus be important carrier phases of boron in the mantle and mantle-derived magmatic rocks. However, where phlogopite is limited to being an accessory mineral ($\leq 1\%$), its presence has little effect on B concentration (e.g., the lherzolite 4230-16). Mantle phlogopite and amphibole are commonly enriched in Rb, Ba, Pb, Nb and Ta, but depleted in REE, Th and U (Ionov et al., 1997), which are instead concentrated in apatite and clinopyroxene. Hence, the behavior of B in phlogopite- and amphibole-bearing mantle rocks may be decoupled from that of LREE, for instance in the case of lherzolite sample Mo104, which is fairly low in B (0.22 ppm) but rich in LREE.

The very high B values measured in four WR peridotites (0.6-10 ppm) cannot be linked to mantle-derived interstitial carrier phases, which were not found during optical and chemical analysis of thin sections. Contamination of the WR xenoliths by host basaltic magmas during eruption can also be ruled out because of insufficient B concentrations in basaltic magmas. The most likely reasons for xenolith contamination are: (1) localized B transport in the volcanic edifice during and shortly after the eruption by degassing and hydrothermal activity, and (2) post-eruption alteration by groundwater. An additional factor could be B contamination during sample treatment (i.e. crushing, grinding), similar to the contamination of the surface of polished samples for SIMS analyses documented by Ottolini et al. (2004). In any case, the discussion below disregards the four high-B (0.6-10 ppm) WR samples and focuses instead on the WR values of the low-B samples (0.17-0.30 ppm) as well as the mineral data.

5.2. Boron abundances in the primitive mantle and in the depleted mantle

The six xenoliths from Tariat and Vitim are appropriate for placing constraints on the B abundance in the primitive mantle because they have experienced no or very low degrees of melt extraction (i.e. Mg# ~0.89, Al₂O₃ 4.1-4.7 wt. %, Table V.4) and show no evidence of metasomatic processes (Stosch et al., 1986; Ionov et al., 2005a, 2005b). The lower limit for the primitive mantle B concentration is provided by calculated WR abundances – based on analyses of leached major minerals – available for three fertile rocks, which range from 0.10 to 0.21 ppm, with an average of 0.14 ± 0.05 ppm. However, three fertile lherzolites with bulk B abundances of 0.22-0.30 ppm (average 0.26 ± 0.04 ppm) are not significantly contaminated and the difference between their measured and calculated WR abundances are related to the presence of a mantle-derived interstitial component enriched in B, as discussed in the previous section. Thus, our preferred estimate for B in the primitive mantle model is based on the average of the measured WR values (0.26 ± 0.04 ppm). This estimate is very similar to the value proposed earlier by Chaussidon and Jambon (1994) based on mass balance calculations using B estimates for global terrestrial reservoirs (i.e. continental and oceanic crust, depleted mantle, enriched mantle and remaining primitive mantle), and falls in the mid-range of other literature values, specifically from 0.10 ppm (Leeman et al., 1992; Leeman et al., 1996; Kamenetsky and Eggins, 2012) to 0.50 ppm (Higgins and Shaw, 1984).

The calculated WR boron abundances for harzburgite samples 4500-18 and 8505-2 are very similar (0.05 ppm), and are lower than those for the fertile rocks. They are consistent with efficient extraction of B during melting, leaving behind residues impoverished in B. Accordingly the value of 0.05 ppm can be used as a conservative estimate for B in the depleted mantle. Furthermore, assuming that some boron in these peridotites might also be hosted by interstitial materials, it provides a range of B concentration from 0.05 ppm to 0.10 ppm for the depleted mantle, which is very similar to the previous estimates of Ryan and Langmuir (1993).

5.3. Insights into boron volatility during Piton de la Fournaise lava degassing

Piton de la Fournaise lavas show relatively large variations of B concentration (1.15 to 3.98 ppm, Table V.5) that correlate negatively with MgO and positively with highly

incompatible element concentrations. It is now generally accepted that these correlations are initially driven by addition of cumulate olivine to a melt which has minor compositional variability (Villemant et al., 2009). During magmatic processes (i.e. partial melting and crystallization), boron is expected to behave as a highly incompatible element, such as Nb, Ba or Th (Ryan and Langmuir, 1993; Chaussidon and Jambon, 1994; McDonough and Sun, 1995; Brenan et al., 1998; Ottolini et al., 2009). When plotted against each other, these elements define tight linear arrays passing through the origin. Such arrays are indicative of constant incompatible element ratios (IER), and thus a homogeneous mantle source. For instance, the primitive olivine-hosted melt inclusion and all analyzed lavas show a uniform Ba/Nb ratio of about 6 (Table V.5, Figure V.6a).

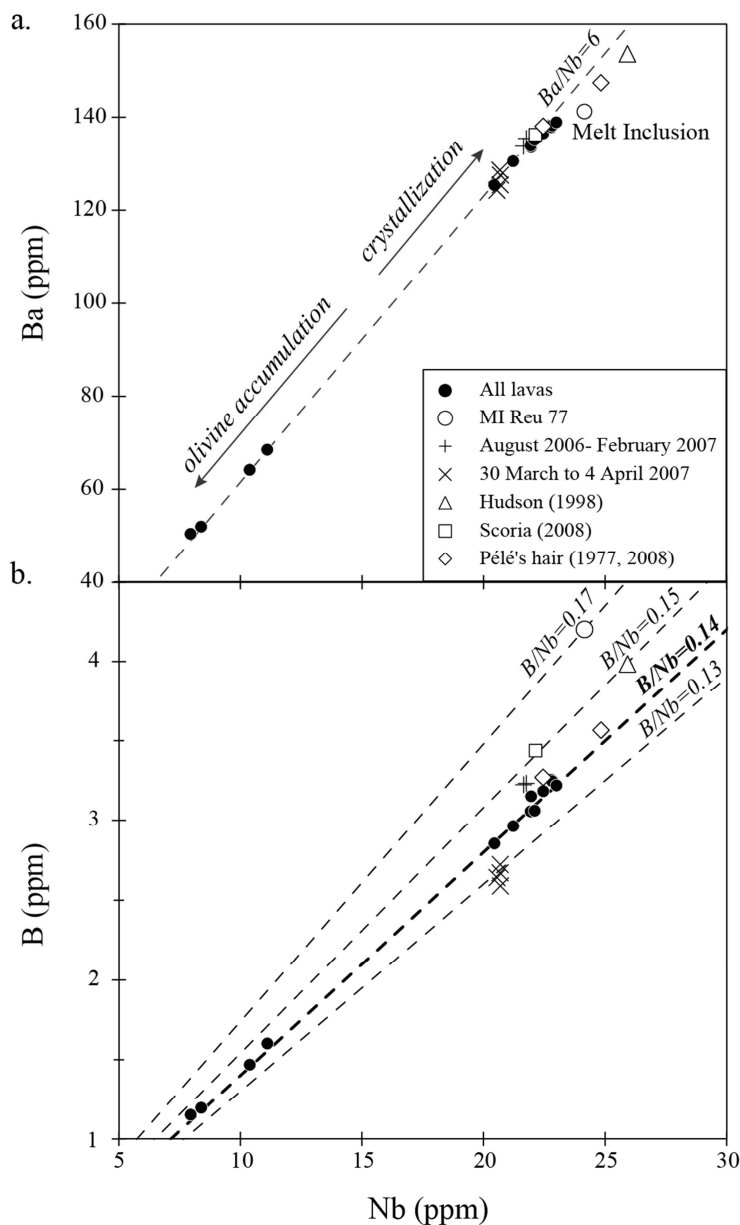


Figure V.6: Trace element covariation diagrams. (a.) Ba vs. Nb. (b.) B vs. Nb.

IER involving B (e.g., B/Nb, Table V.5) display small variations that are also indicative of a homogeneous mantle source, and provide information on the relative incompatibility of B, allowing the following order to be established: $D_{Th} < D_B \approx D_{LREE}, D_{Ba}, D_{Rb}, D_{Nb}, D_U, D_{Cs} < D_{HREE}, D_{Zr}, D_{Sr}$. However, a detailed look at the B-Nb relationship reveals some abnormal deviations to the well-defined array (Figure V.7b): while most lavas show uniform B/Nb ratios of 0.14, a few of the samples show anomalously high (quenched samples) or low (first lavas of the April 2007 eruption) B/Nb ratios (Figure V.6b). As these samples have normal Ba/Nb ratios, it appears that the B/Nb variations reflect anomalous B behavior. Because selected samples are fresh and unaltered and do not include exotic minerals potentially hosting B, and because B is one of the most volatile elements during mafic subaerial eruptions (Rubin, 1997), we interpret these variations as being related to degassing processes. It is known that significant amounts of boron can leave the host magma during degassing processes (Koga et al., 2008; Mather et al., 2012). One way to estimate B volatility during Piton de la Fournaise eruptions is to determine the emanation coefficient, defined as:

$$(1) \quad \epsilon_B = (B_i - B_f) / B_i$$

where B is the concentration of boron in the lava and i and f refer to the initial (i.e. before degassing) and final (i.e. post-eruption) B concentrations, respectively. For ϵ_B equal to 0, no loss of B occurred during magmatic degassing while ϵ_B equal to 1 shows that 100% of the initial B content has been incorporated into the vapor phase. B_f is measured in each individual sample, while B_i is inferred from the melt inclusion B/Nb ratio, which is assumed to represent an undegassed melt composition common to all our samples (Eq. 2). It is also assumed that no other processes (e.g., magma crystallization or contamination) apart from magma degassing modified the B/Nb ratio.

$$(2) \quad B_i = (B/Nb)_{MI} * Nb_f$$

As shown in Figure V.7, B losses vary between 10% ($\epsilon_B = 0.10$) for less degassed samples (Hudson lava and the 2008 scoria) and nearly 30% ($\epsilon_B = 0.30$) for the early stage lavas of the April 2007 eruption. All studied lavas have lost at least 10% of their initial B contents, which implies that magma first losses B before reaching the surface, in agreement with the idea of continuous open-system degassing through a permeable pile (Bureau et al., 1999). In addition to this process, the difference in ϵ_B between naturally quenched samples (Hudson lava and the 2008 scoria) and massive lava flows indicates that syn- and post-eruptive B degassing (which

depends on the dynamics of lava emplacement and cooling, Kuritani and Nakamura, 2006) accounts for about 4 to 10% of additional B loss, giving a total average B loss of 18%. This result is in good agreement with the 13-18% boron depletion measured in natural samples that underwent bubble nucleation experiments (Koga et al., 2008). Lastly, only the first lavas of the April 2007 eruption have lost more than 20% B ($\epsilon_B \geq 0.20$). These lavas also display unusual depletions in other fluid-mobile and semi-volatile species, such as Li, Cu and Tl, which have been ascribed to the partitioning of these elements into a H₂O-rich vapor phase that accumulated at the top of the magma chamber (Vlastélic et al., 2013b). Such a vapor accumulation would result from pre-eruptive storage of magmas at very shallow depth just prior to the major April 2007 eruption. A similar process could explain the boron depletion as well. This sub-surface closed-system degassing would be responsible for additional B losses of 5 to 8%, implying a total B loss of almost 30% for the more degassed lavas.

These estimates of B volatility must be viewed in the light of a number of uncertainties: (1) the B abundance of the olivine-hosted melt inclusion has been determined by SIMS within a precision of 10%. Moreover, we assume in our study that this sample is representative of the undegassed parental melt of all the analyzed lava samples. If this melt was partially degassed before being trapped in the olivine, then ϵ_B values will be underestimates. (2) Boron addition (for instance in the form of microscopic sublimates) could occur as long as samples interact with the gas plume. (3) As shown by Kuritani and Nakamura (2006), segregation veins may alter the B distribution within a lava flow during emplacement and cooling. Thus, the B concentration measured in the massive basalt samples does not necessarily reflect the average B content of the whole lava flow. (4) The applicability of these results to other volcanic settings is unknown.

Emanation coefficients can be used to estimate element fluxes to the atmosphere. Taking the value of 18%, inferred for the most common type of lava, and a mean magma production rate since 1930 of 0.5 m³/s (Vlastélic et al., 2009), we estimate a mean gaseous B emission rate from Piton de la Fournaise of about 30 t/y. This rate may be highly variable and could reach 8.5 t per day during high flux eruptions (52 m³/s in April 2007, Staudacher et al., 2009). However, it is still very small compared to the global gaseous B flux of 2 to 5×10⁶ t/y estimated for aerial volcanism (Fogg and Duce, 1985), and may be comparable to gaseous boron resulting from seawater evaporation (Rose et al., 2000), although the rate of evaporation is difficult to estimate.

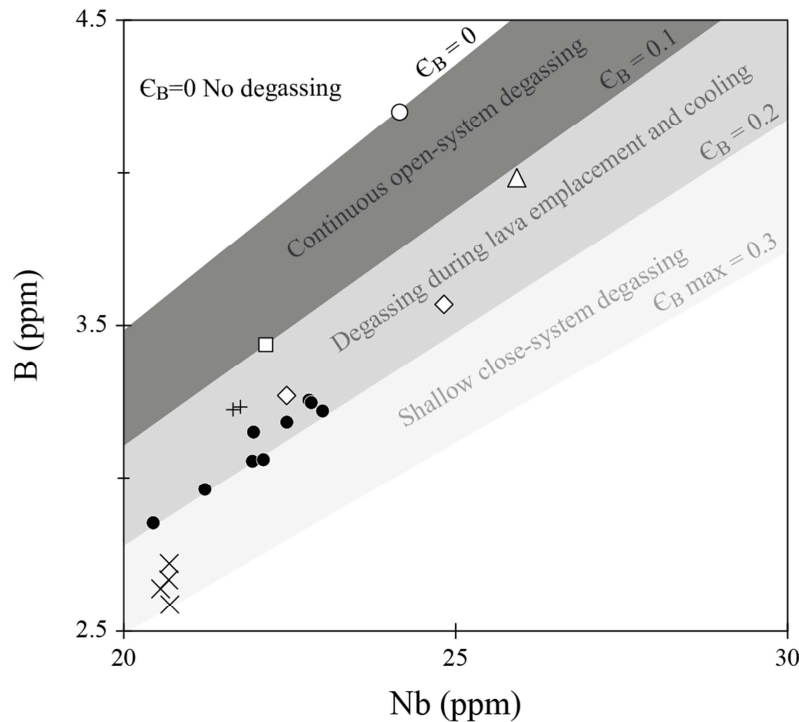


Figure V.7: Enlargement of B vs. Nb plot. Symbols are the same as in Figure V.7. The three gray fields express the percentage of B loss during degassing events. If the B emanation coefficient ϵ_B is equal to 0, no loss of B occurred during magmatic degassing, whereas if ϵ_B is equal to 1, 100% of the initial B budget escaped the magma. B losses vary between 10% ($\epsilon_B = 0.10$) for less degassed samples (Hudson lava and the 2008 scoria), to almost 30% ($0.25 < \epsilon_B < 0.28$) for the early stage lavas from the April 2007 eruption. These results imply that all studied lavas have lost at least 10% of their initial B contents during continuous open-system degassing in the magma chamber. Degassing due to lava emplacement and cooling accounts for additional B losses of about 4 to 10%, giving a total mean B loss of 18% for massive lavas flows. In addition, the first lavas of the April 2007 eruption also show evidence of sub-surface closed-system degassing, responsible for further B losses of 5 to 8%.

5.4. Boron in Ocean Island mantle sources (Réunion, Hawaii, Iceland)

In Figure V.8, boron concentrations obtained for Piton de la Fournaise lavas (Réunion) and for the rock standard BHVO-2 (Kilauea, Hawaii) are reported in primitive-mantle normalized trace element patterns, in order to discuss the B budget in the mantle sources of ocean islands. The normalizing primitive mantle concentrations are from this study (for B) and from McDonough and Sun (1995) (for other elements). Following global scale systematics (Ryan et al., 1996) and because we found that B behaves in the same way as the most incompatible elements during magmatic processes (see Section 5.3), we position B between Nb and Ta in the sequence. In Figure V.8, we also plot the trace element pattern of Icelandic basalts (Askja volcano, Kuritani et al., 2011), and the average OIB pattern (from Sun and McDonough, 1989) with a B content estimated from the GEOROC database

(<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de>). In all cases, boron shows a negative anomaly relative to elements of similar bulk distribution coefficients, in the same manner as Pb. Whereas the Pb anomaly predominantly reflects source depletion (the amount of Pb lost during magma degassing is no more than 1%, Rubin, 1997), the B anomaly could reflect B loss during degassing and/or source depletion. The boron anomaly, as monitored from $[B]_N/(([\text{Nb}]_N+[\text{Ta}]_N)/2)$, ranges from 0.25 to 0.44 (i.e. 56-75% depletion). This anomaly cannot be explained solely by B degassing, which we constrain in Section 5.3 as being less than 30%, and thus requires a pre-existing B depletion in the mantle sources of ocean islands. Considering a mean B degassing of 18%, B depletion ranges from 48 to 70%. This depletion is comparable to that of Pb (50 to 64% inferred from $[\text{Pb}]_N/(([\text{Ce}]_N+[\text{Pr}]_N)/2)$, Figure V.9). The positive correlation between B/Nb and Pb/Ce also suggests that B and Pb depletions may have the same origin. Conversely, the trace-element pattern of the bulk continental crust (not shown) presents positive anomalies for both B and Pb. Overall, these results strongly support the model of Ryan et al. (1996) in which subduction processes control the distribution of B between the mantle and continental crust, as previously proposed for Pb by Hofmann et al. (1986).

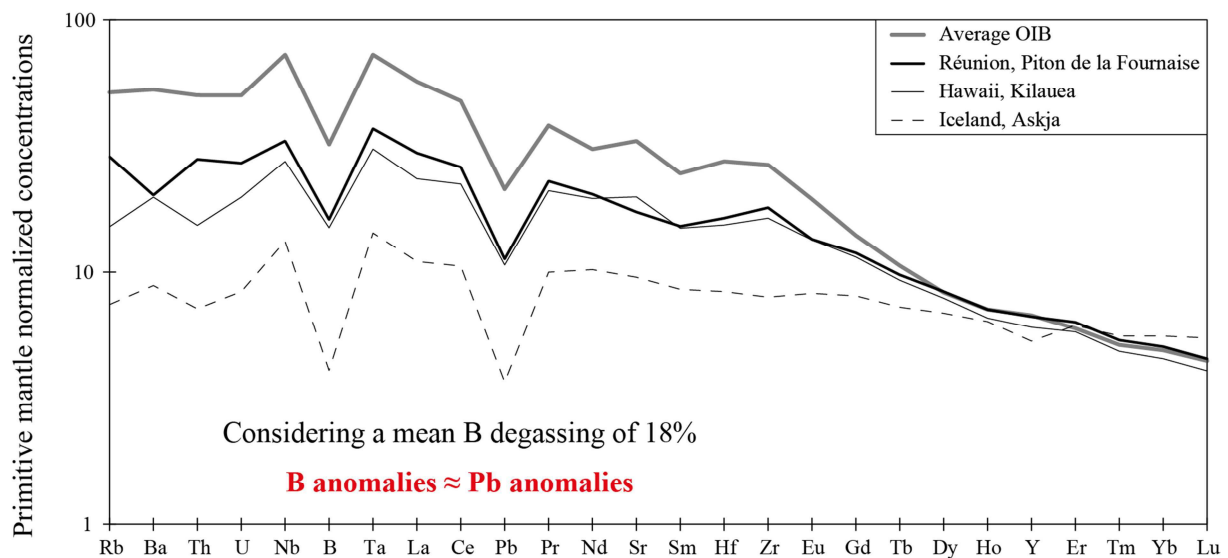


Figure V.8: Trace element pattern of Piton de la Fournaise lavas (Réunion) compared to those from Kilauea volcano (Hawaii, rock standard BHVO-2), Askja volcano (Iceland, Kuritani et al., 2011) and the average OIB pattern (Sun and McDonough, 1989). The primitive mantle composition is from McDonough and Sun (1995), with the exception of the B normalizing value (0.26 ppm) which is from this study. Considering a mean B loss of 18% during magma degassing, the B anomalies observed on these patterns – as represented by $[B]_N/(([\text{Nb}]_N+[\text{Ta}]_N)/2)$ – correspond to a B depletion in OIB sources ranging from 48% (Hawaii) to 70% (Iceland). For comparison, the Pb anomalies – as inferred from $[\text{Pb}]_N/(([\text{Ce}]_N+[\text{Pr}]_N)/2)$ – show Pb depletion varying from 50% (average OIB) to 64% (Iceland).

6. Conclusions

A robust low-blank method for boron determination in silicate rocks based on isotope dilution ICP-MS has been set up and applied to samples with low B content (< 4 ppm). Based on the analysis of fertile peridotite xenoliths (whole rocks and mineral separates), we discuss the behavior of B during mantle partial melting and enrichment processes, and estimate a primitive mantle B content of 0.26 ppm and a depleted mantle abundance ranging from 0.05 to 0.10 ppm. We also resolve small variations in B concentration in lavas from the active Piton de la Fournaise volcano. These data constrain the amount of B lost during magma degassing (10-30%) and its dependency on degassing conditions.

Taken together, these data can be used to investigate the behavior of boron in the mantle, including processes such as partial melting, metasomatic enrichment and generation of the parental magmas of oceanic basalts. Boron degassing accounts for no more than half of the negative boron anomaly seen on the primitive mantle-normalized patterns, implying that the mantle sources of oceanic basalts must be depleted in boron, as has already been shown to be the case for lead.

Acknowledgements

The authors are grateful to two anonymous reviewers and the Editor L. Reisberg for their constructive comments. M. Laubier is thanked for the loan of the primitive olivine-hosted melt inclusion from the Piton de la Fournaise as well as N. Shimizu for boron analysis with SIMS and J.-L. Devidal for the determination of trace element concentrations by LA-ICP-MS. G. Menard benefited from a grant from the Auvergne region. This work received financial support from the CNRS (Institut National des Sciences de l'Univers) and the Agence Nationale de la Recherche (DEGAZMAG project, contract no. ANR 2011 Blanc SIMI 5-6 003). This study is a Laboratory of excellence ClerVolc contribution no 66.

V.3. Mobilité et volatilité du B au sein du système magmatique-hydrothermal du Lascar

V.3.1. Introduction

Le comportement et la volatilité du B au sein d'un système magmatique-hydrothermal comme celui du Lascar constitue un cas d'étude beaucoup plus complexe qu'au Piton de la Fournaise puisque les gaz magmatiques peuvent interagir de façon variable avec le système hydrothermal superficiel, favorisant ainsi sa vaporisation (Pokrovski et al., 2013). Les variations des teneurs en B dans le panache volcanique semblent cependant directement reliées à l'activité du volcan (Figures IV.16 et IV.17) avec des enrichissements peu importants quand la contribution magmatique est dominante (i.e. rapports B/SO₂ bas et SO₂/HCl bas; flux de SO₂ importants) et à l'inverse, les concentrations les plus élevées en période de repos, quand la contribution de la source hydrothermale est maximale (i.e. rapports B/SO₂ élevé SO₂/HCl bas; flux de SO₂ faibles). Le B semble donc être un élément clé pour tracer l'origine et la circulation des fluides au sein du système magmatique superficiel et constitue un outil géochimique potentiel pour la surveillance du volcan.

Dans cette seconde partie, nous examinons plus en détail les variations des rapports B/Cl et B/Nb dans les émissions gazeuses du Lascar, afin de mieux comprendre l'influence de l'activité hydrothermale sur la mobilité et la volatilité du B au sein de l'édifice volcanique. Comme suggéré par la corrélation observée entre les variations SO₂/HCl et B/SO₂ (Figures IV.13 et 14), B et Cl sont tous les deux particulièrement mobiles et leur volatilité est favorisée en conditions hydrothermales. B et Nb se comportent de la même façon lors des processus magmatiques (Figure V.8), mais ont des comportements très contrastés lors des processus de dégazage ou impliquant des fluides aqueux puisque le Nb est l'un des éléments traces les plus réfractaires (Figure IV.8) et les plus immobiles (p.e., Kogiso et al., 1997).

V.3.2. Variations du rapport B/Cl dans le panache du Lascar

Les concentrations en B (filtres en téflon) et Cl⁻ (filtres aérosols) mesurées dans le panache du Lascar entre 2009 et 2012 ainsi que les rapports massiques B/Cl correspondant sont reportées dans le Tableau V.6. La composition de l'échantillon collecté à la sortie de la fumerolle de haute-température (> 300°C) découverte dans le cratère adjacent au cratère actif (Figure IV.4c) a aussi été reportée pour comparaison (échantillon Las 18). Les compositions chimiques en gaz acides et en éléments traces des vapeurs qui émanent à cette distance du cratère actif (Tableaux IV.2 et IV.3) montrent clairement un mélange entre un gaz d'origine magmatique (riche en éléments volatils; p.e., SO₂, Te) et une composante hydrothermale (enrichie en éléments à la fois volatils et très solubles dans l'eau; HCl, B, As). Sur la Figure V.9, les données des différentes années suivent deux tendances bien distinctes qui peuvent être modélisées par des droites de mélange entre les échantillons les moins concentrés en B et en Cl (2012) et ceux qui montrent les teneurs les plus élevées en Cl (Las 18) ou en B (2009). Les filtres de 2009 présentent des concentrations en B et des rapports B/Cl significativement plus élevés (compris entre 200 et 1400 ng/m³ et entre 3×10^{-7} et 5×10^{-6} , respectivement) qu'en 2011 (entre 6 et 31 ng/m³ et entre 6×10^{-8} et 2×10^{-7} , respectivement) pour des concentrations en Cl élevées les deux années (> à 100 ng/m³). Les filtres de 2012 sont caractérisés par les concentrations les plus basses en B et Cl (entre 2 et 8 ng/m³ et entre 15 et 35 mg/m³, respectivement) pour des rapports B/Cl légèrement supérieurs à ceux mesurés en 2011 (entre 6×10^{-8} et 2×10^{-7}). Las 18 montrent la teneur en Cl la plus importante (~ 4000 mg/m³) et une teneur élevée en B (78,3 ng/m³) pour le rapport B/Cl les plus bas (~ 2×10^{-8}). La tendance définie entre les échantillons de 2012 et la fumerolle suggère qu'un mélange plus important entre les gaz volcaniques et l'eau en ébullition du système hydrothermal va favoriser l'enrichissement en Cl et diminuer le rapport B/Cl dans les gaz. Dans ce cas, la légère augmentation du rapport B/Cl observée entre 2011 et 2012 peut refléter une diminution de l'influence du système hydrothermal en réponse à l'augmentation des flux magmatiques. La deuxième tendance entre les échantillons de 2012 et ceux de 2009 implique un mélange avec un troisième composant qui va enrichir significativement les vapeurs en B et augmenter le rapport B/Cl. Ces variations sont attribuées à des interactions importantes entre les vapeurs volcaniques et les laves qui composent les parois du conduit (p.e., Arnórsson and Andrésdóttir, 1995; Bernard et al., 2011). Nous n'avons pas déterminé les concentrations en Cl dans les laves de l'éruption d'avril 1993 mais nous pouvons utiliser les données de

Matthews et al. (1999) puisque les laves andésitiques qu'il a analysé ont des teneurs en Cl très homogènes, et des compositions en éléments majeurs et traces très proches de nos échantillons. En prenant en compte des teneurs moyennes en Cl et en B de 50000 ppm et 20 ppm, respectivement, on obtient un rapport dans les laves d'environ 0,0004, ce qui est bien supérieur à ceux mesurés dans le panache (entre ~ 80 fois plus élevé en 2009, à plus de 10000 fois en 2011). Les compositions des filtres de 2012 qui suivent la tendance de 2009 semblent indiquer qu'en 2012, les vapeurs volcaniques interagissent également avec les parois des conduits, mais de manière moins importante, possiblement à cause d'une mauvaise circulation des gaz magmatiques ascendants en réponse à l'augmentation importante de la pression dans le système avant l'éruption d'avril 2013.

Tableau V.6: Variations des teneurs en Cl (mg/m^3 ; filtres imprégnés), B et Nb (ng/m^3 ; filtres aérosols) et des rapports massiques B/Cl et B/Nb dans le panache du Lascar entre 2009 et 2012. Les compositions de l'échantillon prélevé à la sortie de la fumarolle (Las 18) et du blanc atmosphérique collecté dans le village de Talabre (B1) sont aussi reportées.

	Date	Type	Cl	B	Nb	(B/Cl) $\times 10^6$	B/Nb
LA-01	17/11/12	Panache	160	331	0,43	2,07	772
LA-02	16/04/09	Panache	118	213	0,47	1,81	454
LA-03	16/04/09	Panache	212	857	0,66	4,04	1306
LA-05	19/04/09	Panache	274	1403	0,80	5,13	1750
LA-16	19/04/09	Panache	772	213	0,37	0,28	580
Las01	19/04/09	Panache	681	30,8	1,28	0,05	24,1
Las04	27/04/11	Panache	910	11,4	1,87	0,01	6,09
Las05	27/04/11	Panache	862	31,1	1,85	0,04	16,8
Las07	29/04/11	Panache	277	8,8	0,32	0,03	27,6
Las08	29/04/11	Panache	234	9,6	0,30	0,04	32,1
Las09	29/04/11	Panache	177	5,8	0,14	0,03	40,4
Las10	14/11/12	Panache	35,4	8,0	0,37	0,23	21,8
Las11	14/11/12	Panache	34,3	5,4	0,25	0,16	21,8
Las13	16/11/12	Panache	15,2	1,5	0,08	0,10	19,0
Las14	16/11/12	Panache	34,3	2,2	0,17	0,06	12,9
Las16	18/11/12	Panache	32,5	3,3	0,06	0,10	55,7
Las17	18/11/12	Panache	26,5	2,3	0,28	0,09	7,93
Las18	18/11/12	Fumarolle	4068	78,3	0,22	0,02	360
B1	17/11/12	Blanc atm.	< dl	587	0,12		4785

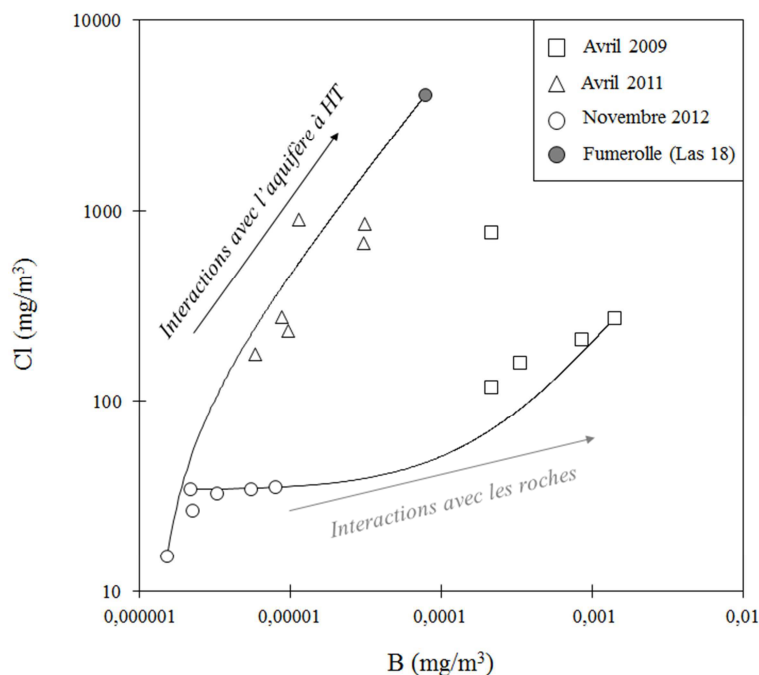


Figure V.9: Relation entre les quantités de B mesurées sur les filtres en téflon et les abondances en Cl des filtres imprégnés (Tableau V.6). Les échantillons suivent deux tendances qui peuvent être interprétées comme des lignes de mélange entre les échantillons les plus enrichis et ceux les plus appauvris.

V.3.3. Variations du rapport B/Nb dans le panache et les incrustations

V.3.3.1. Variations du rapport B/Nb dans le panache

Les rapports B/Nb mesurés sur les filtres en téflon sont aussi reportés dans le Tableau V.6. Ces rapports sont très variables (entre 6,09 en 2011 et 1750 en 2009) mais systématiquement plus élevés que ceux estimés dans les laves (~ 3). En outre, les filtres de 2009 et Las 18, qui montrent clairement une contribution hydrothermale plus importante, sont caractérisés par des rapports très élevés (environ 150 à 600 fois plus importants et 120 fois élevés que les laves, respectivement) alors que ceux de 2011 et 2012, qui sont plutôt en faveur de conditions de dégazage magmatique, sont significativement plus bas (2 à 19 fois supérieures aux laves). Ces résultats sont cohérents avec une volatilité du B bien plus importante en conditions hydrothermales (Pokrovski et al., 2013) que lors d'un processus de dégazage magmatique (Zajack et al., 2008), en raison de la très forte affinité de cet élément pour les fluides aqueux à température élevée (> 100°C).

V.3.3.2. Variations du rapport B/Nb dans les dépôts fumerolliens

Les incrustations collectées à différentes températures dans et à la sortie de la fumerolle excentrée en novembre 2012 (Figure IV.15) sont caractérisées par des rapports B/Nb très variables (entre 5,6 à ~20000) et qui augmentent de façon importante avec la diminution de la température (Figure V.10). Les phases les plus chaudes ($T^{\circ} > 300^{\circ}\text{C}$) ont les rapports les plus bas (seulement 2 à 7 fois supérieurs aux laves) alors que les phases prélevées à température ambiante sont caractérisées par les rapports les plus élevés (entre environ 900 et 6000 fois les laves). Cet enrichissement progressif en B avec la diminution de la température peut refléter une soustraction progressive du B de la phase vapeur par un processus de condensation fractionnée. Les gouttelettes d'eau condensées sont de plus en plus enrichies en B au fur et à mesure que la température diminue. Au contact avec l'air ambiant, elles s'évaporent quasiment instantanément et déposent le B qui est absorbé à la surface ou dissous dans les minéraux fumerolliens.

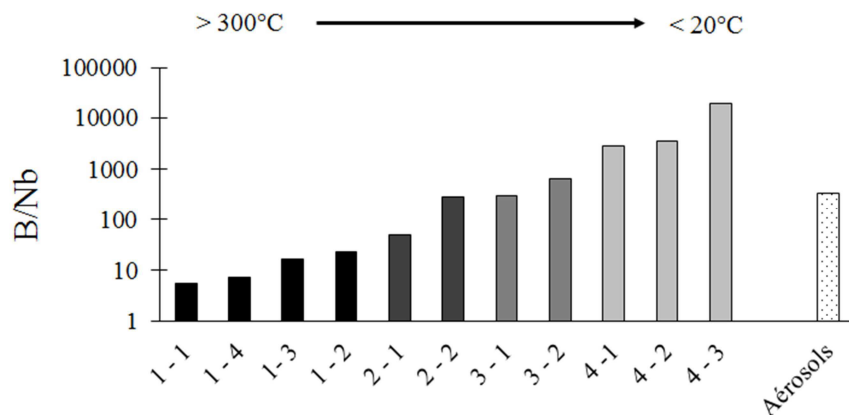


Figure V.10: Variations du rapport B/Nb dans les incrustations fumerolliennes (la description des échantillons et les concentrations en éléments traces sont présentées dans les Tableaux IV.4 et IV.5). La gamme de température indiquée correspond aux températures d'échantillonnage estimées par caméra thermique. Les EF et le rapport B/Nb du filtre placé à la sortie de l'évent (Las 18) sont aussi reportés pour comparaison.

V.3.3.3. Evolution du rapport B/Nb lors d'un processus de condensation fractionnée en système ouvert

Afin de voir s'il était possible de relier les variations du rapport B/Nb dans le panache du Lascar à celles observées dans les incrustations fumerolliennes, nous avons tenté de

modéliser le fractionnement du rapport B/Nb lors d'un processus de condensation fractionnée en système ouvert, en utilisant une loi de type Rayleigh (1986).

- Modèle:

Lors d'un processus de condensation fractionnée en système ouvert, si deux éléments X et Y ont des températures de condensation différentes, ils ne vont pas être soustraits à la même vitesse de la phase vapeur et d'importants fractionnements du rapport X/Y vont être observés entre la vapeur résiduelle et les condensats tant que le processus n'est pas abouti (Figure V.11).

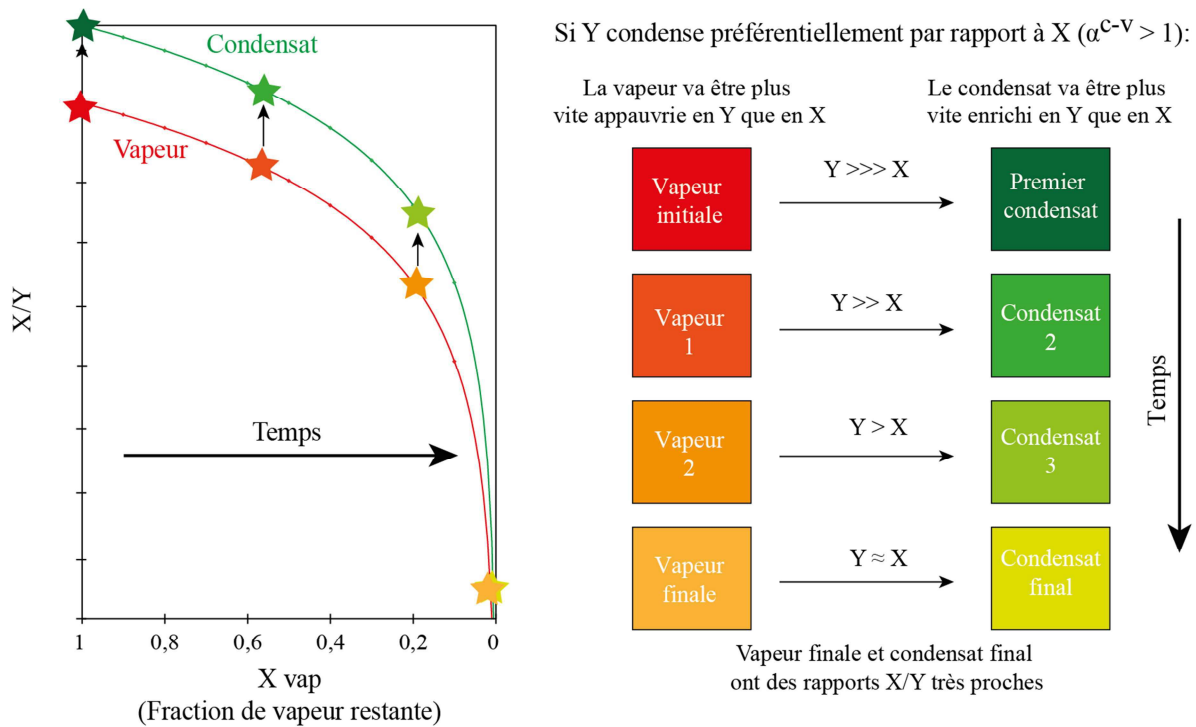


Figure V.11: Modèle condensation fractionnée en système ouvert. Lors du refroidissement des vapeurs, si deux éléments X et Y ont des températures de condensations différentes, ils ne vont pas être soustraits à la même vitesse de la phase vapeur et d'importants fractionnements du rapport X/Y vont être observés entre les vapeurs résiduelles et les premiers condensats formés.

L'évolution des rapports X/Y dans la phase vapeur au cours d'un processus de condensation en système ouvert peut être prédit suivant une équation de type Rayleigh:

$$R_V/R_{V_0} = f^{\alpha^{C-V}-1}$$

avec R_V , le rapport X/Y de la phase vapeur résiduelle, R_{V0} le rapport X/Y initial dans la phase vapeur, f la fraction de vapeur restante et α^{c-v} le facteur de fractionnement entre le condensat et la vapeur.

De la même manière, l'évolution du rapport X/Y dans le condensat instantané (R_C) est donné par la relation:

$$R_C/R_{V0} = \alpha^{c-v} \times f^{\alpha^{c-v}-1}$$

et celui du condensat accumulé \overline{R}_C par la formule:

$$\overline{R}_C/R_{V0} = 1 - f^{\alpha^{c-v}} / 1 - f$$

Dans ces équations, α^{c-v} correspond aux rapports des coefficients de partage condensat-vapeur ($=D_X/D_Y$), et dépend donc de la température à laquelle a lieu le processus (Dansgaard, 1964). Dans le cas du rapport B/Nb, le B est volatil et attendu pour condenser dans le panache à température ambiante (p.e., Kaasalainen et al., 2009) alors que le Nb est réfractaires et condense au-dessus de 200°C (températures d'ébullition de 254°C et 229°C pour NbCl₅ et NbF₅, respectivement; Lide, 1997). Au-dessus de 200°C, la condensation doit donc être en faveur du Nb ($\alpha^{c-v} > 1$) alors qu'en-dessous 200°C, le B doit condenser préférentiellement, ($\alpha^{c-v} < 1$), et ce de plus en plus avec la diminution de la température (dans le panache $\alpha^{c-v} \approx 0$).

- Application aux échantillons du Lascar

Pour pouvoir utiliser ces équations, il faut connaître le rapport B/Nb initial dans le magma non dégazé, ainsi que dans la phase gazeuse en équilibre avec ce magma. Le Lascar produit des laves plus ou moins évoluées (compositions andésitiques à dacitiques) riches en phénocristaux de plagioclase et de pyroxène mais pauvres en cristaux d'olivines (Matthews et al., 1994, 1999). Contrairement au Piton de la Fournaise, il n'a donc pas été possible de remonter directement à la composition initiale (i.e. avant dégazage) en B et en Nb dans le magma par l'analyse d'inclusions primitives. Nous sommes donc passés par une approche indirecte en utilisant les coefficients d'émanation (ϵ) du B et du Nb. Le coefficient d'émanation d'un élément trace peut être calculé suivant la relation $\epsilon = (C_i - C_f)/C_i$, où C_i et C_f représentent les concentrations dans le magma avant (l'inconnue) et après dégazage (la lave), respectivement.

$$\text{Soit pour le B et le Nb : } \begin{cases} \epsilon_B = (B_i - B_f)/B_i \\ \epsilon_{Nb} = (Nb_i - Nb_f)/Nb_i \end{cases} \quad \text{et donc} \quad \begin{cases} B_i = B_f/(1 - \epsilon_B) \\ Nb_i = Nb_f/(1 - \epsilon_{Nb}) \end{cases}.$$

$$\text{Par intégration, cela revient à } (B/Nb)_i = \frac{B_f/(1 - \epsilon_B)}{Nb_f/(1 - \epsilon_{Nb})},$$

$$\text{ou } (B/Nb)_i = (B/Nb)_f/(1 - \epsilon_B) \quad \text{puisque } \epsilon_{Nb} = 0.$$

La composition d'un gaz en équilibre avec ce magma peut être déterminée par la relation:

$$(B/Nb)_{\text{vapeur}} = (D_B/D_{Nb}) \times (B/Nb)_{\text{magma}}$$

Si l'on considère que le magma a perdu 18% de son budget initial en bore ($\epsilon_B = 0,18$; Menard et al., 2013), on obtient un rapport B/Nb initial théorique dans le magma de 3,91. En prenant les coefficients de partage vapeur-magma (D^{v-m}) 8,65 et 0,05 pour le B et le Nb, respectivement (Zajacz et al., 2008), cela revient à un rapport initial dans le gaz $(B/Nb)_{\text{vapeur}}$ de 676. En utilisant cette composition initiale dans la phase vapeur et en faisant varier les facteurs de fractionnement, on peut expliquer les rapports de quasiment tous les échantillons (Figure V.12a-c), à l'exception des rapports les plus élevés des filtres de 2009 et de Las 18 ($B/Nb > 300$; Tableau V.6), pour lesquels il faut considérer un rapport B/Nb initial trois fois plus importants (Figure V.12d).

Ce modèle est basé sur beaucoup d'hypothèses (p.e., composition initiale des gaz magmatiques, α^{c-v}) et un raisonnement probablement trop simple pour expliquer ce qu'il se passe réellement dans la nature. Toutefois, il montre plusieurs choses:

- ✓ A l'exception des filtres qui montrent les rapports B/Nb les plus extrêmes, tous les échantillons s'expliquent à partir du même rapport initial $(B/Nb)_{\text{vapeur}}$, impliquant une source magmatique commune (rapport B/Nb faible).
- ✓ L'augmentation importante des rapports B/Nb dans les phases minérales secondaires collectées en-dessous de 200°C est cohérente avec un mélange des gaz avec l'air, qui favorise les processus d'altération avec les roches et donc le refroidissement et la condensation des gaz dans les conduits. Les résultats suggèrent en effet un processus de condensation plus avancé dans le conduit de l'évent que dans le panache. Entre les incrustations prélevées au-dessus de 300°C et le filtre placé la sortie de l'évent (Las 18), les rapports B/Nb s'expliquent pour une phase vapeur qui a condensé entre 40 et 90%.

Dans le panache, les rapports B/Nb montrent un degré de condensation plus variable et plus important en 2009 (entre 10 et 90% en 2011-2012, et entre 90 et 100%, en 2009).

- ✓ Les filtres de 2009 et Las 18 ont probablement la même origine magmatique que les autres échantillons, comme suggéré sur la Figure V.9. Les rapports B/Nb extrêmement élevés (> 300 ; Tableau V.6) reflètent un enrichissement important des vapeurs à haute-température, à cause d'une contribution plus importante du système hydrothermale en ébullition (i.e. interactions avec les vapeurs hydrothermales et les roches encaissantes).

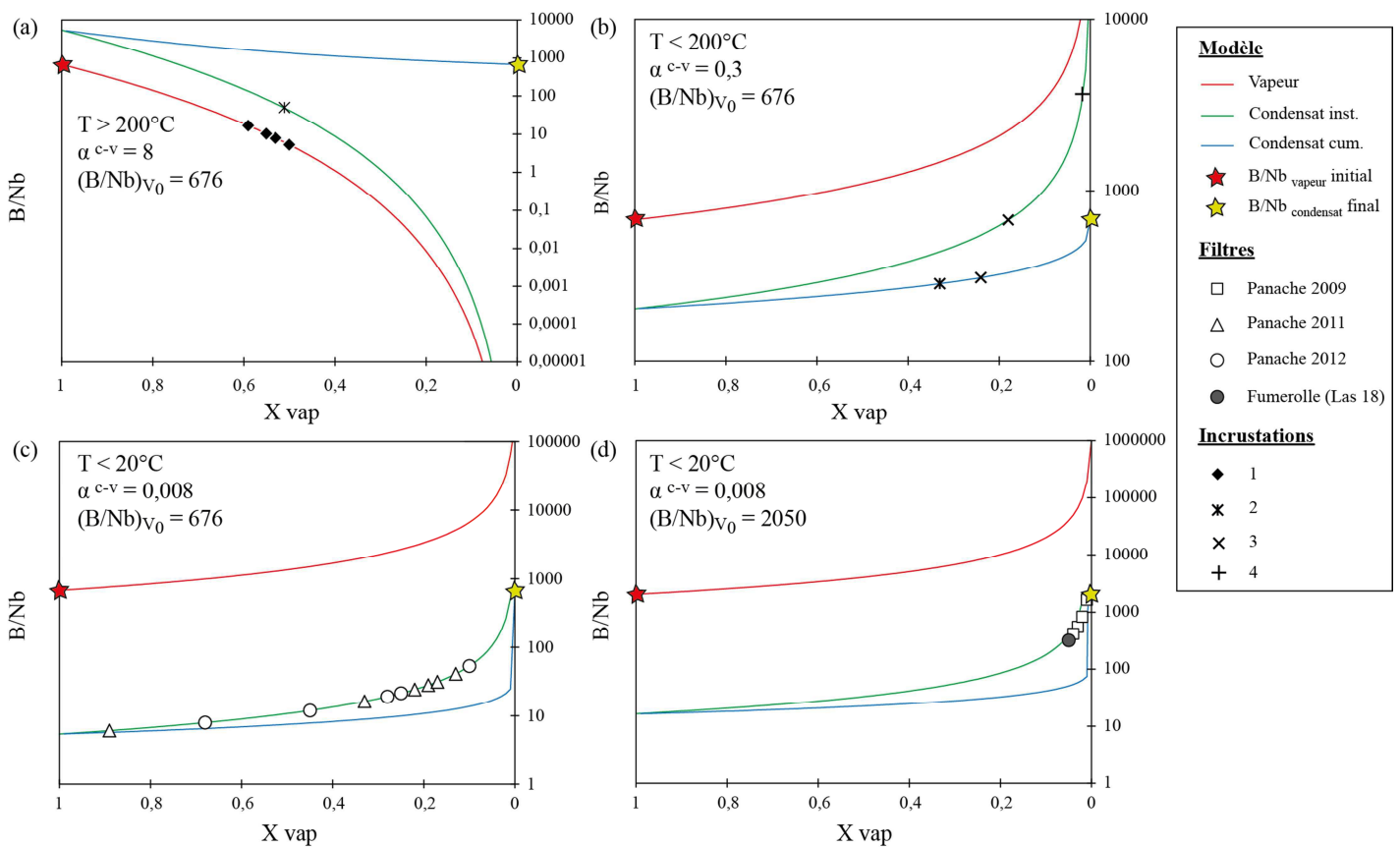


Figure V.12: Evolution du rapport B/Nb en fonction de la fraction de vapeur restante (X_{vap}); α^{c-v} dépend de la température: (a) incrustations les plus chaudes ($T > 200^{\circ}\text{C}$); (b) incrustations prélevées en-dessous de 200°C ; (c) et (d) panache ($< 20^{\circ}\text{C}$).

V.3.4. Conclusions

Parce qu'il présente une très forte affinité pour les fluides aqueux de températures modérées à élevées ($\geq 150^{\circ}\text{C}$), le B apparaît être un élément particulièrement bien adapté pour discriminer l'origine des fluides dans les systèmes magmatiques-hydrothermaux et tracer les

processus (mélange, condensation) qui peuvent modifier leur composition chimique au cours de leur ascension. Modérément volatil pendant les processus de dégazage magmatique (Zajacz et al., 2008; Menard et al., 2013), il peut devenir extrêmement enrichi dans les gaz si ceux-ci interagissent avec les fluides hydrothermaux pendant leur ascension. Au-dessus de 150°C, le B est très mobile dans les roches silicatées et probablement aussi incompatible, c'est-à-dire qu'une fois libéré de la roche, il reste en solution et ne participe pas à la précipitation de minéraux secondaires (p.e., Ellis et Mahon, 1964, 1967). Les fluides hydrothermaux de haute-température représentent donc une source de B très importante (Figure V.1). En se mélangeant avec les gaz magmatiques chauds, ils vont d'une part les contaminer, et d'autre part les refroidir, ce qui va favoriser les processus gaz-roches dans les conduits et par conséquent la mobilisation d'encore plus de B.

Mesurer régulièrement les rapports B/SO₂ (Menard et al., 2014), B/Cl et B/Nb dans le panache du Lascar peut permettre de distinguer des conditions de dégazage magmatique d'une activité liée à la présence du système hydrothermal superficiel (interactions gaz-eau, gaz-roche) et par conséquent fournir de bonnes indications sur l'activité du volcan.

***Chapitre VI : Fractionnements
isotopiques du Li et du Pb au cours des
processus de dégazage***

Ce dernier chapitre s'intéresse aux variations des compositions isotopiques en Li et en Pb dans les séries d'échantillons de cette étude. Il constitue la partie la moins aboutie de ce travail de thèse, l'attention ayant été portée sur les variations des compositions chimiques ainsi que sur le développement de méthode analytique pour la détermination des compositions chimique et isotopique du B par spectrométrie de masse. Nous présentons ici quelques résultats et leurs implications afin d'évaluer le potentiel de ces deux systèmes isotopiques pour la compréhension les processus magmatiques superficiels.

Les techniques analytiques présentées dans le chapitre II (cf. §II.3) ont été appliquées d'une part aux laves émises par le Piton de la Fournaise au cours des éruptions de 2006 et 2007 (décrites en détails dans les chapitres III et V) et d'autre part aux filtres à aérosols utilisés pour échantillonner le panache du Lascar entre 2009 et 2012 (chapitre VI). Les variations des compositions isotopiques du Li dans les laves du Piton de la Fournaise sont utilisées pour discuter les fractionnements des isotopes du Li en lien avec les conditions de dégazage exceptionnelles enregistrées par les laves émises en début de l'éruption d'Avril 2007 (Vlastélic et al., 2013b). Les variations de la signature isotopique du Li et du Pb des émissions gazeuses du Lascar sont confrontées aux conclusions de Menard et al. (2014), et notamment comparées aux fractionnements chimiques observés entre les trois missions d'échantillonnage, afin de mieux comprendre les processus qui contrôlent le fractionnement des isotopes de ces éléments dans les panaches volcaniques (i.e., dégazage magmatique, activité hydrothermale, interactions avec les roches, mélange avec l'air ambiant).

VI.1. Préambule

Ces dernières années, la géochimie isotopique a connu un progrès considérable, les développements analytiques dans le domaine de la spectrométrie de masse couplée à un plasma induit et multi-collection (MC-ICP-MS) permettant d'acquérir des données d'une très grande précision à partir de faibles teneurs pour de nombreux systèmes isotopiques – traditionnels (p.e., Pb, Hf) ou non traditionnels (p.e., Li, B, Fe) – et ainsi de discuter de très fines variations de composition entre les différents réservoirs terrestres. Dans cette étude, nous nous intéressons à deux systèmes isotopiques très différents: des isotopes stables légers non radiogéniques, avec le cas du Li, et des isotopes stables lourds radiogéniques, avec le Pb. Dans la nature, les variations des compositions isotopiques de ces éléments ne vont pas être contrôlées par les mêmes lois de fractionnements. Les premiers vont pouvoir être fractionnés par de nombreux processus physico-chimiques et constituent donc des traceurs géochimiques très utiles pour mieux comprendre les processus de transferts et de mélange à l'intérieur et à la surface de la Terre. Les deuxièmes sont des produits de la décroissance d'isotopes radioactifs au cours du temps et peuvent donc fournir des contraintes solides sur l'origine des sources.

VI.1.1. Géochimie isotopique du Li

Le lithium est un élément léger ($z = 3$) qui appartient à la famille des métaux alcalins. Comme les autres éléments appartenant à ce groupe, il est fortement soluble car il ne possède qu'un seul électron de valence, qui est facilement perdu pour former le cation Li^+ . Par ailleurs, il a été montré que Li est l'un des éléments qui diffusent le plus rapidement dans les silicates (p.e., Richter et al., 2003).

Le Li possède deux isotopes stables de masse 6 et 7, dont les abondances atomiques naturelles sont respectivement de 7,5% et 92,5%. La différence de masse relative entre ^6Li et ^7Li est très importante ($\sim 15\%$) conduits à des fractionnements isotopiques significatifs lors de nombreux processus physico-chimiques.

Des études récentes ont montré que lors des processus d'interactions eau-roche, le fractionnement isotopique associé favorise l'enrichissement de la solution en isotope lourd

(⁷Li), et que ce phénomène augmente avec la diminution de la température (p.e., Wunder et al., 2006, 2007; Millot et al., 2010). Ce résultat vient du fait que l'isotope léger (⁶Li) est préférentiellement retenu dans les phases solides (cf. Tomascak, 2004). Ce fractionnement isotopique a été mis en évidence dans de nombreux environnements naturels, et dépend à la fois de la température à laquelle a lieu la réaction et également, dans une moindre mesure, du rapport eau/roche. L'analyse isotopique du Li de séries de laves cogénétiques a clairement démontré l'absence de fractionnement isotopique lors des processus de différenciation magmatique (Tomascak et al., 1999). La plupart des fractionnements isotopiques du Li se produisent donc dans les enveloppes les plus superficielles de la Terre, et en particulier dans les minéraux d'altération (p.e., Tomascak, 2004). Du fait de ces différences de diffusivité et de masse relative très importante entre les deux isotopes du Li, la gamme de variation des compositions isotopiques du Li est de plus de 60 ‰ dans les matériaux géologiques (p.e., Coplen et al., 2002; Teng et al., 2004; Tomascak, 2004) (p.e., océan: +31 ‰; rivières, eaux souterraines: +5 à +30 ‰; carbonates -10 à 35‰, sédiments terrigènes +11 à 22 ‰; roches basaltiques +3 à +8 ‰ (p.e., Figure I.12); péridotites -17 à +10 ‰). Ces caractéristiques géochimiques font du système isotopique du Li un outil très répandu pour tracer des processus d'interactions fluides-roches pouvant survenir entre les différents réservoirs terrestres, à la surface (p.e., étude des processus d'altération de la croûte continentale par les eaux superficielles, rivières ou eaux géothermales; Millot et al., 2010; Lemarchand et al., 2010), ou plus en profondeur (p.e., étude des processus métasomatiques dans les péridotites; Lundstrom et al., 2005; Teng et al., 2006; Rudnick and Ionov, 2007). Le Li et ses isotopes présentent également un grand intérêt comme traceur de croûte océanique recyclée dans le manteau ou pour la compréhension des hétérogénéités mantelliques (cf. §I.1.4.4).

Ces dernières années, le comportement du Li et de ses isotopes s'est également révélé être un atout majeur pour comprendre les processus de dégazage. De par sa très forte affinité pour les phases aqueuses et sa capacité à diffuser extrêmement rapidement dans les silicates, le Li est sensible aux transferts de phase vapeur soit dans le conduit magmatique à faible profondeur peu de temps avant une éruption (i.e. transferts de gaz pré-éruptifs) (Berlo et al., 2004; Kent et al., 2007; Vlastélic et al., 2011, 2013b), soit durant le dégazage post-éruptif des coulées de laves (Kuritani and Nakamura, 2006). Lors du dégazage d'un magma, deux types de fractionnement peuvent être observés (Figure VI.1) (Beck et al., 2004; Rowe et al., 2008; Schiavi et al., 2010; Vlastélic et al., 2011): (1) lorsque le processus est lent (relativement à l'échelle de temps de diffusion du lithium, D étant de l'ordre de $10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$), les phénomènes

d'équilibre doivent contrôler la distribution des isotopes entre les phases. L'isotope léger s'accommodant davantage des degrés de coordination élevés caractérisant les silicates (6 contre 4 pour les fluides aqueux), on s'attend à un enrichissement des vapeurs en ^7Li (fractionnement chimique); (2) lors d'un dégazage rapide, le ^6Li , qui diffuse environ 3% plus vite dans les silicates, est incorporé plus rapidement dans la phase gazeuse que le ^7Li (fractionnement cinétique). Suivant ce raisonnement, le sens du fractionnement des isotopes du lithium doit apporter une information sur les échelles de temps du dégazage.

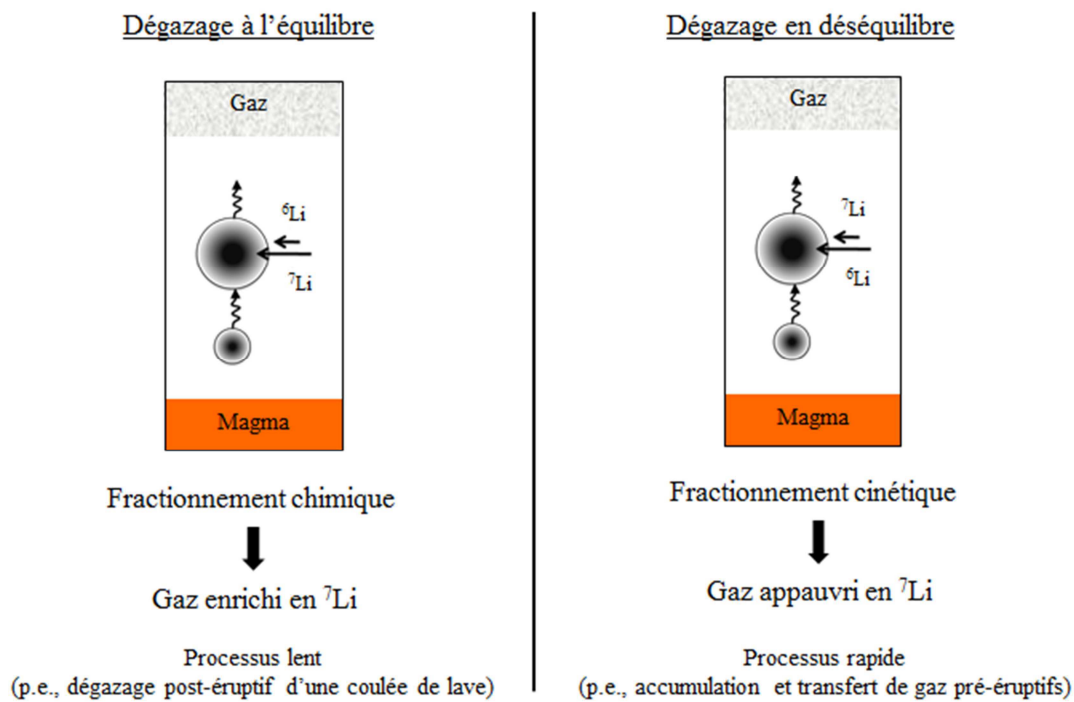


Figure VI.1: Diffusion différentielle des isotopes du Li suivant les conditions de dégazage: pour un processus de dégazage lent (relativement à l'échelle de temps de diffusion du lithium, D étant de l'ordre de $10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$), les phénomènes d'équilibre doivent contrôler la distribution des isotopes entre les phases. Le ^6Li étant retenu préférentiellement dans les silicates, on va observer un enrichissement des vapeurs en ^7Li . Dans le cas opposé d'un dégazage plus rapide, un fractionnement isotopique en déséquilibre induit par la diffusion différentielle des isotopes du lithium (^6Li diffusant environ 3% plus vite que ^7Li dans les silicates) doit conduire à un enrichissement des vapeurs en ^6Li .

VI.1.2. Géochimie isotopique du Pb

Le plomb est l'élément lourd ($z = 82$) le plus répandu sur terre. Il possède 4 isotopes naturels : un isotope stable non-radiogénique, ^{204}Pb (1,4 % des atomes), et 3 isotopes stables radiogéniques, ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%) et ^{208}Pb (52,4%), qui sont les produits ultimes de la désintégration des isotopes radioactifs ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th , respectivement. Ces

désintégrations sont caractérisées par des demi-vies relativement courtes ($0,738 < T_{1/2} < 14,01$ Ga). Cette caractéristique unique, couplée au large fractionnement des rapports U/Th et Pb/Th dans la nature, fait du plomb un outil géochimique très répandu pour dater les matériaux terrestres et également tracer les sources (origine, contamination) (p.e., Faure, 1986). De ce fait, le plomb anthropique dispersé dans l'atmosphère par différents processus (incinération, combustion) ou le Pb d'origine marine (qui provient principalement de l'érosion des continents) conserve la signature isotopique de son minerai d'origine, lequel diffère très généralement de la signature isotopique des sources magmatiques. Ainsi, les isotopes du Pb peuvent fournir des informations sur la source des magmas et des gaz (compositions, mélange magmatique, processus de contamination).

En ce qui concerne le comportement du Pb au cours des processus de dégazage, on sait que le plomb est un élément modérément volatil lors des processus de dégazage volcanique ($\epsilon_{Pb} \sim 1\%$, Rubin, 1997), et d'autre part que ses isotopes peuvent subir un fractionnement dépendant de la masse lors de sublimations expérimentales, particulièrement lors de mesures isotopiques par TIMS, ou lorsque l'on chauffe des alliages de Pb (Budd et al., 1995; Cui and Wu, 2011). Cependant, aucune évidence claire de fractionnement des isotopes du plomb par volatilisation n'a encore été montrée dans la nature (Houtermans et al., 1964; Ferrara et al., 1995; Valletlonga and Mather, 2003; Chugaev et al., 2007; Yodoskaya et al., 2008; Vlastélic et al., 2013a). En effet, le plomb ne possédant pas deux isotopes stables non radiogéniques, toute tentative de résoudre ces petits fractionnements est entravée par des limites analytiques et des rapports isotopiques en Pb très variables dans les échantillons naturels (Vlastélic et al., 2013a).

VI.2. Fractionnement des isotopes du Li au cours de l'éruption d'Avril 2007 du Piton de la Fournaise

VI.2.1. Introduction

Dans l'étude présentée dans le chapitre III (Vlastélic et al., 2013b), nous avons montré que les premières laves émises en début de l'éruption du 2 avril 2007 du Piton de la Fournaise

sont anormalement appauvries en Li. Le Li étant volatil à basse pression et sensible aux transferts de phase vapeur à faible profondeur dans le conduit magmatique peu de temps avant une éruption (i.e. transferts de gaz pré-éruptifs) (Berlo et al., 2004; Kent et al., 2007), nous suggérons que cette perte anormale reflète l'accumulation et le transfert de gaz pré-éruptifs, en réponse à une décompression de la chambre magmatique causée par le retrait latéral du magma entre le 30 mars et le 2 avril. Afin de voir si ces conditions de dégazage exceptionnelles ont aussi été enregistrées dans la signature isotopique des laves, nous avons analysé les compositions isotopiques en Li de quelques échantillons laviques de l'éruption d'avril 2007 et de celles qui l'ont précédée.

VI.2.2. Résultats et discussion

Les échantillons de lave des éruptions de 2006 et de 2007 sélectionnés pour les mesures des compositions isotopiques du Li sont décrits en détail dans les chapitres III (Vlastélic et al., 2013b) et V (Menard et al., 2013). Ces échantillons incluent des basaltes aphyriques (ou SSB, pour "Steady-State Basalts") et des laves riches en phénocristaux d'olivine cumulative (ou océanites) (cf. §I.1.5.3). La transition SSB-océanite observée le 4 avril, soit un jour avant l'effondrement du cratère du Dolomieu, est attribuée à la vidange latérale de la chambre magmatique en début d'éruption (Vlastélic et al., 2013b). Les résultats des analyses isotopiques sont présentés dans le Tableau VI.1. La gamme des $\delta^7\text{Li}$ dans les laves varie entre +3,3‰ à 5,8‰. A l'exception de celle du 3 avril 2007, les compositions isotopiques mesurées tombent dans la gamme de composition habituellement observée au Piton de la Fournaise (entre +2,7 et +4,9 ‰; Vlastélic et al., 2011). La signification géochimique de cette signature isotopique en Li est discutée dans le chapitre I (§I.1.5.1).

Sur la Figure VI.2, nous examinons la relation entre les compositions isotopiques du Li et les teneurs en Li mesurées dans les laves (données de Vlastélic et al., 2013b), et comparons les données à celles des autres éruptions du dernier cycle d'activité (1998-2008; Vlastélic et al., 2011). Nous observons dans ce diagramme que les laves émises le 2 et le 3 avril 2007, caractérisées par des compositions anormalement basses en Li (Figure III.7), montrent également des compositions isotopiques anormalement élevées par rapport à celles des SSB émis au cours des éruptions antérieures, de 2006 et 2007, mais également aux autres éruptions du dernier cycle d'activité. Par ailleurs, il y a un décalage temporel entre l'anomalie en

concentration (maximum le 2 avril au matin) et l'anomalie de composition isotopique (maximum le 3 avril).

Tableau VI.1: Composition isotopique en lithium des laves émises entre août 2006 et avril 2007 au Piton de la Fournaise. Les concentrations en Li sont de Vlastélic et al. (2013b). a: nombre d'analyses. Les écart-types sont estimés à partir de l'analyse répétée de solutions provenant de la même dissolution ou de procédures d'attaque différentes.

Référence échantillon	Date éruption	Type	$\delta^7\text{Li}$	n ^a	S.D.	Li
REU 0608-302	30/08/06	SSB	3,59	2	0,04	5,86
REU 0612-281	28/12/06	SSB	3,82	2	0,05	5,80
REU 070218-3	18/02/07	SSB	4,21	3	0,13	5,85
REU 070331-1b	30/03/07	SSB	3,47	3	0,23	5,57
REU 070402-1TS	02/04/07	SSB	4,85	4	0,07	4,63
REU 070402-1b	02/04/07	SSB	4,69	4	0,13	4,90
REU 070403-b	03/04/07	SSB	5,78	3	0,19	5,20
REU 070404-b	04/04/07	SSB	3,68	5	0,37	5,24
REU 070405-1b	05/04/07	océanite	3,65	5	0,25	4,01
REU 070406-1b	06/04/07	océanite	3,78	2	0,03	3,82
REU 070407-1b	07/04/07	océanite	3,69	3	0,19	3,31
REU 070408-1b	08/04/07	océanite	3,49	2	0,10	3,33
REU 070420-2	20/04/07	océanite	3,32	3	0,12	3,33
REU 070425-1	25/04/07	océanite	3,44	1	0,15	3,28
REU 070428-1	27/04/07	océanite	3,60	1	0,18	3,37
REU 070429-1	29/04/07	océanite	3,31	2	0,11	3,36

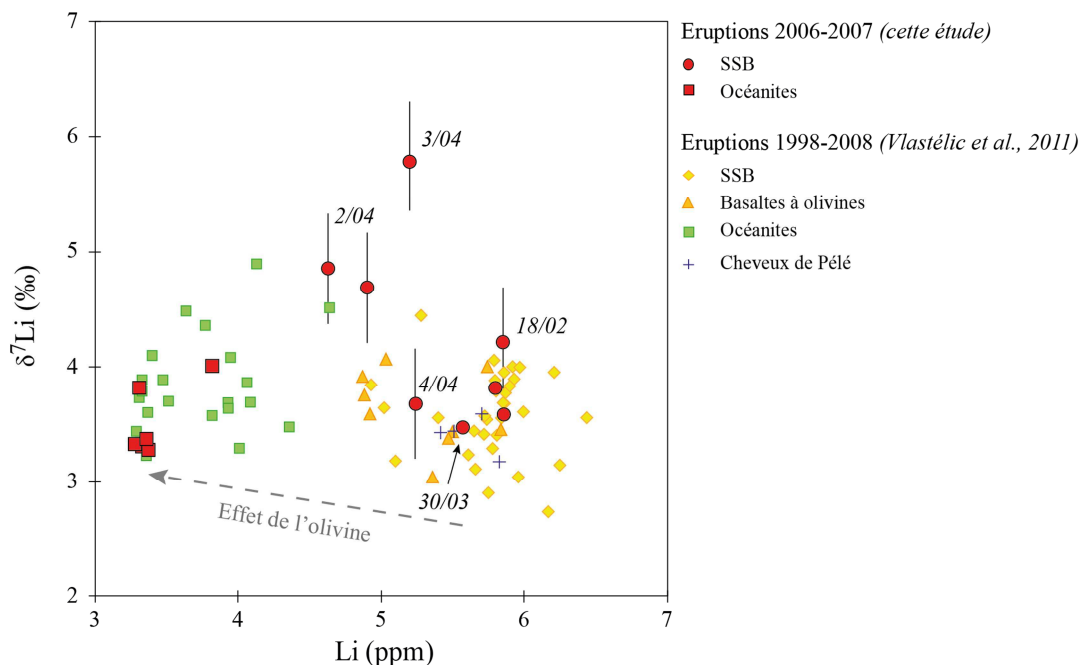


Figure VI.2: Relations entre $\delta^7\text{Li}$ (‰) et les teneurs en Li (ppm) dans les laves récentes du Piton de la Fournaise (août 2006-avril 2007: cette étude et Vlastélic et al., 2013b; 1998-2008: Vlastélic et al., 2011). L'augmentation des rapports isotopiques et la diminution des concentrations observées entre les SSB et les laves plus magnésiennes sont attribuées à l'effet de l'accumulation d'olivine dans les échantillons, le Li étant modérément incompatible dans ce minéral (cf. §I.5.5).

Les rapports $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ significativement plus élevés dans les laves émises le 2 et le 3 avril 2007 sont en accord avec le transfert et l'accumulation de gaz pré-éruptifs sous le cratère actif avant le début de l'éruption (Vlastélic et al., 2013b), le stockage du magma dans un niveau superficiel favorisant la diffusion du Li. Les rapports $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ élevés de ces échantillons de laves suggèrent un processus de dégazage en déséquilibre avec une diffusion préférentielle de ^6Li dans la phase vapeur (Figure VI.1). Ce fractionnement cinétique des isotopes du Li entraîne une diminution du rapport $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ dans les gaz et par conséquent une augmentation du rapport $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ dans le magma, et donc dans les laves. Le fait que cette anomalie soit observable pendant deux jours suggère qu'un grand volume de magma a été significativement appauvri en ^6Li par le processus de dégazage, impliquant que l'accumulation des gaz sous le cratère actif a commencée quelques jours avant l'éruption, probablement aux alentours du 30 mars puisque les laves émises pendant la petite éruption proximale montrent une légère anomalie de concentrations (Figure III.7) mais pas de compositions isotopiques (Figure VI.2). Entre le 2 et le 4 avril, le volcan a produit plus de $20 \times 10^6 \text{ m}^3$ de lave. En considérant que le volume total de lave produit pendant l'effondrement du cratère du Dolomieu ($90 \times 10^6 \text{ m}^3$; Urai et al., 2007) représente le volume de la chambre magmatique superficielle, le volume de lave appauvri en Li représente environ 1/4 du réservoir. L'augmentation de l'anomalie isotopique observée entre le 2 et le 3 avril semble indiquer qu'au début de l'éruption les laves sont moins affectées parce que le magma échantillonné provient du milieu du réservoir, qui est moins appauvri en ^6Li que le magma stocké en sommet de la chambre. Au fur et à mesure que la lave s'est retirée, le magma accumulé dans la partie haute – attendu pour être plus fractionné – a ensuite vidangé.

VI.2.3. Conclusion et perspectives

Les compositions isotopiques anormalement lourdes en Li observées dans les laves émises au cours des premières 48h de l'éruption d'avril 2007 du Piton de la Fournaise constituent un argument supplémentaire en faveur de l'accumulation et du transfert de gaz pré-éruptifs, en réponse à une décompression de la chambre magmatique causée par le retrait latéral du magma entre le 30 mars et le 2 avril (Vlastélic et al., 2013b). La perte de Li est attribuée à l'exsolution massive de H_2O lors du stockage du magma à faible profondeur ($<2 \text{ km}$). La perte préférentielle de ^6Li reflète probablement un fractionnement cinétique (rapide) dans un système en déséquilibre. L'exploitation quantitative de ces données est difficile faute

d'un cadre expérimental robuste. Des expériences de décompression simulant l'ascension du magma dans un conduit volcanique permettraient de mieux comprendre les aspects cinétiques du partage des isotopes du Li entre la phase vapeur et le magma et ainsi mieux contraindre les échelles de temps impliquées.

VI.3. Signatures isotopiques du Li et du Pb dans le panache du Lascar

VI.3.1. Introduction

L'étude des variations temporelles des compositions en gaz acides et traces volatils dans le panache du Lascar entre 2009 et 2012 (chapitre III, Menard et al., 2014) suggèrent l'implication de deux sources principales qui contribuent de façon variable à l'activité de dégazage de ce volcan: un réservoir magmatique profond (source d'éléments volatils tels que SO₂, Te et Tl) et un système hydrothermal superficiel. L'interaction prolongée entre ces deux sources va favoriser les réactions avec les roches encaissantes et ainsi enrichir les gaz en éléments volatils et/ou solubles dans l'eau tels que les halogènes, B, As et Li. Dans cette étude, nous avons montré qu'un certain nombre de rapports élémentaires peuvent être utilisés pour discriminer la contribution de ces deux sources et ainsi suivre des changements dans l'activité volcanique. En avril 2009, les rapports HCl/SO₂, HCl/HF, B/SO₂, As/SO₂ (Menard et al., 2014) ou B/Nb élevés (chapitre V) sont en accord avec une interaction prolongée entre les gaz magmatiques ascendants chauds et l'aquifère en ébullition, probablement à cause d'une période de repos de plusieurs années du volcan. Cette importante contribution de la source hydrothermale va favoriser les interactions entre les vapeurs avec les roches du conduit et ainsi enrichir les gaz en élément très solubles dans l'eau et volatils comme le B et le Cl (augmentation des rapports B/Cl, chapitre V). A l'inverse, les faibles rapports HCl/SO₂, HCl/HF, B/SO₂, As/SO₂, B/Cl et B/Nb mesurés en avril 2011 et novembre 2012 indiquent une reprise de l'activité magmatique avec une diminution importante de l'apport hydrothermal. Dans cette partie, nous examinons la signature isotopique en Li et Pb des émissions gazeuses du Lascar sur la période 2009-2012 afin de mieux comprendre les lois de fractionnements des isotopes du Li et du Pb dans le panache volcanique (i.e., source, processus qui affectent la composition des gaz depuis le magma jusqu'au panache, mélange

avec l'air ambiant) et ainsi évaluer leur potentiel dans les études des émissions gazeuses de systèmes magmatiques-hydrothermaux comme le Lascar.

VI.3.2. Résultats et discussions

VI.3.2.1. Signature isotopique du Li dans le panache du Lascar

Les compositions isotopiques du Li mesurées sur certains des filtres aérosols utilisés pour échantillonner les gaz du Lascar entre 2009 et 2012 (incluant le filtre placé à la sortie de la fumerolle excentrée, Las 18) ainsi que dans les laves et l'eau de rivière collectée dans le village de Talabre sont présentées dans le Tableau VI.1. Les concentrations en Li de ces échantillons sont reportées dans le Tableau IV.3 et discutées dans Menard et al. (2014). La gamme de variations de $\delta^7\text{Li}$ est beaucoup plus large que celles observées dans les laves du Piton de la Fournaise. Les valeurs varient de +0,7‰ en 2012 à +9,7‰ en 2009. Les filtres de 2009 sont caractérisés par des signatures beaucoup plus enrichies en ^7Li , et relativement homogènes ($\delta^7\text{Li}$ entre +9 et +9,7‰) alors que les $\delta^7\text{Li}$ estimés en 2011 et 2012 sont plus appauvries et plus variables (entre +0,7 et +4,5‰). En comparaison, les laves montrent une composition isotopique moyenne d'environ +2‰ et l'échantillon de rivière de +6,6‰. L'étude des variations des compositions isotopiques en fonction des teneurs en Li mesurées sur les filtres (Figure VI.3) révèle la présence de deux tendances distinctes: l'une vers des teneurs en Li élevées et des signatures isotopiques très enrichies, suivie par 2009-2012, et l'autre, suivie par 2011-2012, vers des concentrations élevées en Li pour un $\delta^7\text{Li}$ bas proche de la composition des laves. Ces deux tendances suggèrent que deux processus distincts sont responsables de la signature isotopique en Li des émissions gazeuses du Lascar. Le premier va augmenter les teneurs en Li mais ne pas fractionner significativement le rapport isotopique de la phase vapeur alors que le deuxième va enrichir suffisamment le gaz pour en affecter la composition isotopique. Comme au premier ordre la différenciation magmatique ne fractionne pas les isotopes du Li (Tomascak et al., 1999), ces variations ne sont pas cohérentes avec des changements de composition de la source magmatique et impliquent des processus plus superficiels qui favorisent l'enrichissement en l'isotope lourd (^7Li) dans la phase vapeur.

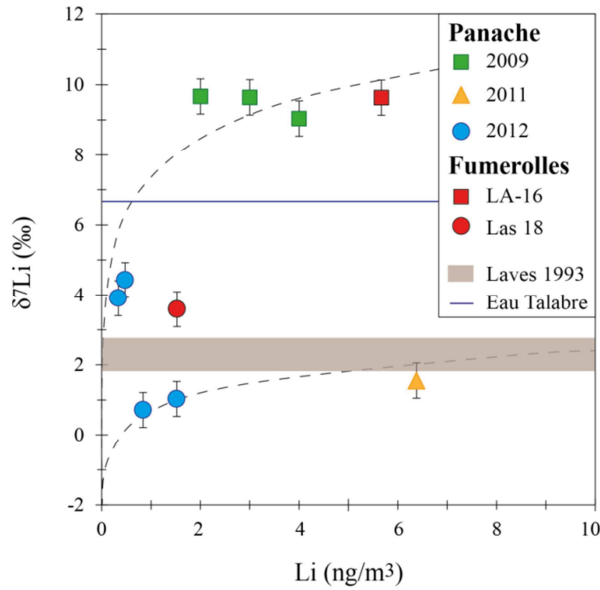


Figure VI.3: Variations de $\delta^7\text{Li}$ en fonction des teneurs en Li mesurées sur les filtres aérosols utilisés pour échantillonner le panache du Lascar entre 2009 et 2012, ainsi que sur le filtre placé à la sortie de la fumerolle excentrée (Las 18). Les compositions isotopiques des laves et de l'échantillon de rivière ont aussi été reportées (bande marron et bleu, respectivement). Les teneurs en Li et autres éléments traces de ces échantillons sont présentés dans le Tableau IV.3 et discutés dans Menard et al. (2014). Dans le diagramme, les deux tendances peuvent être modélisées (lignes pointillées) par une loi de fractionnement de type Rayleigh: $(^7\text{Li}/^6\text{Li})_v = (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{v_0} \times F^{\alpha^{v-s}}$ (cf. modèle dans le texte).

Pour expliquer l'origine de ces variations, nous avons utilisé un modèle simple de dégazage en système ouvert. La composition isotopique de la phase vapeur instantanée dépend de la composition du solide et du facteur de fractionnement entre la vapeur et le solide α^{c-v} : $(^7\text{Li}/^6\text{Li})_v = \alpha^{v-s} \times (^7\text{Li}/^6\text{Li})_s$. Le facteur de fractionnement augmente généralement avec la baisse de la température (Millot and Negrel, 2007; Wunder et al., 2007). Lors d'un processus de dégazage en système ouvert, le ^6Li diffusant préférentiellement dans la phase vapeur ($\alpha^{c-v} > 1$), d'importantes variations du rapport $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ sont attendues entre la vapeur initiale et la vapeur instantanée tant que tout le solide n'est pas dégazé. Cette évolution peut être prédite suivant une loi de fractionnement de type Rayleigh:

$$(^7\text{Li}/^6\text{Li})_v = (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{v_0} \times F^{\alpha^{v-s}}$$

où $(^7\text{Li}/^6\text{Li})_v$ et $(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{v_0}$ représentent respectivement les rapports isotopiques des vapeurs instantanée et initiale, et F la fraction restante dans le solide. De la même façon, la concentration de la vapeur instantanée peut être calculée suivant la relation:

$$\text{Li}_v = \text{Li}_{v_0} \times F^{D^{v-s}}$$

D^{v-s} étant le coefficient de partage vapeur-solide. Pour le Li, il varie entre 1 et 30 (Koga et al., 2008).

Sur la Figure VI.3, les deux tendances suivies par les filtres peuvent s'expliquer par des lois de ce type (courbes en pointillés sur le diagramme). Pour simplifier, les concentrations en Li et D_{Li} sont constants; seuls la composition isotopique initiale de la phase vapeur et le facteur de fractionnement α^{v-s} varient. Les résultats montrent que pour expliquer la tendance vers des rapports ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ bas, un rapport isotopique initial dans la vapeur proche de la composition des laves est nécessaire. Ceci est cohérent avec le dégazage d'une source magmatique puisque le Li est un élément faiblement volatil en conditions magmatiques ($\epsilon_{Li} \approx 0,02\%$; Pennisi et al., 1988; Rubin, 1997). La deuxième tendance, suivie par les filtres de 2009, nécessite une phase initiale avec un rapport ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ bien plus élevé et un α^{c-v} supérieur. Ceci implique une vapeur plus enrichie en ${}^7\text{Li}$ et plus froide. Ces observations sont en bon accord avec des interactions plus importantes des vapeurs avec les roches des conduits, le ${}^6\text{Li}$ étant préférentiellement retenu dans les phases solides lors des processus d'altération (Tomascak, 2004). En 2009, ceci s'explique par une activité hydrothermale prépondérante, et en 2012 cela peut refléter un refroidissement de gaz en raison de l'augmentation de la pression dans le système, comme déjà suggéré avec l'étude des variations des rapports B/Cl dans le panache (Figure V.9): La position intermédiaire du filtre placé à la sortie de la fumerolle (Las 18), dont les compositions en gaz acides et traces suggèrent un mélange entre les gaz magmatiques et l'eau contenue dans le système hydrothermal superficiel à haute-température (cf. Menard et al., 2014), montre que l'interaction avec les fluides hydrothermaux peut aussi affecter la composition isotopique de la phase gazeuse: l'eau contenue dans l'aquifère est attendue pour avoir un $\delta^7\text{Li}$ plus élevé que les gaz volcaniques de haute température puisque la mobilisation du Li lors des processus d'altération tend à devenir plus efficace avec la diminution de la température comme l'atteste le $\delta^7\text{Li}$ mesuré dans l'échantillon de rivière (+6,6 ‰). En utilisant le géothermomètre de Millot and Negrel (2007) ($\delta^7\text{Li} = -0.043 \pm 0.003 T + 11.9 \pm 0.5$), pour un $\delta^7\text{Li}$ de +6,6‰, on obtient une température du système hydrothermal de $123 \pm 20^\circ\text{C}$.

VI.3.2.2. Signatures isotopiques en Pb des émissions gazeuses du Lascar

Les compositions isotopiques en Pb mesurées sur quelques filtres aérosols et dans les laves de l'éruption 1993 sont reportées dans le Tableau VI.2. En complément, nous avons

aussi analysé les compositions isotopiques du Pb dans les incrustations minérales prélevées à haute température ($> 300^{\circ}\text{C}$; phases séparées 1-1 à 1-4, cf. Tableau IV.7 pour la description des phases minérales), ainsi que dans le blanc atmosphérique collecté à une vingtaine de km du volcan, à proximité du village de Talabre. Les variations des rapports isotopiques du Pb dans notre série d'échantillon sont relativement faibles. Les 3 échantillons de laves analysées (dont les compositions chimiques sont présentées en détails dans Menard et al., 2014) montrent des compositions isotopiques en Pb relativement homogènes ($18,754 < {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} < 18,772$; $15,650 < {}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} < 15,653$ et $38,747 < {}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} < 38,759$) et légèrement moins radiogéniques mais comparables à celles analysées par Rosner et al. (2003). Cette signature isotopique est typique des roches volcaniques de la CVZ (p.e., Davidson et al., 1991; Kay et al., 1994; Aitchison et al., 1995; Trumbull et al., 1999). Les aérosols collectés dans le panache présentent des rapports isotopiques plus variables ($18,439 < {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} < 18,817$, $15,588 < {}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} < 15,672$ and $38,240 < {}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} < 38,813$) mais généralement plus bas que ceux mesurés dans les laves, à l'exception d'un échantillon de 2011 (Las 04) qui montrent des rapports ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ et ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ qui sont légèrement plus élevés que nos échantillons laviques mais qui sont similaires à ceux présentés dans l'étude de Rosner et al. Les phases minérales prélevées dans l'évent fumerollien sont caractérisées par des rapports isotopiques du Pb homogènes et légèrement plus radiogéniques que les laves des deux études ($18,808 < {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} < 18,826$; $15,656 < {}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} < 15,668$ et $38,805 < {}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} < 38,837$).

Sur la Figure VI.4, nous comparons les variations dans les espaces ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ vs. ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ et ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ vs. ${}^{208}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$. Dans ces espaces où les rapports isotopiques sont normalisées par le même isotope, les mélanges binaires se traduisent par des droites. Dans ces diagrammes les compositions isotopiques en Pb des échantillons suivent deux tendances qui s'interceptent à la composition des laves, impliquant un mélange entre des gaz émanant d'une source magmatique commune et deux sources aux signatures isotopiques en Pb distinctes. La tendance suivie par la plupart des échantillons suggère un mélange binaire entre les gaz magmatiques et l'air ambiant (Vallelonga and Mather, 2004). Le refroidissement et la condensation partielle des gaz magmatiques lors de leur injection dans l'air ambiant peuvent théoriquement enrichir le gaz résiduel en isotopes les plus légers. Mather et al. (2004) a montré qu'au Lascar, la condensation du panache varie significativement au cours de la journée. Tôt le matin, les températures sont plus basses et plus d'eau peut être condensée. Les variations observées entre les échantillons de 2009 et 2012 suggèrent une température ambiante et un taux d'humidité variables pendant les prélèvements. Les rapports isotopiques

des filtres utilisés pour échantillonner le panache en 2011 ainsi que le filtre blanc prélevé à Talabre ne suivent pas cette tendance et montrent des rapports $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ plus bas que les laves pour des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ comparables. Cette deuxième tendance semble indiquer une autre source de contamination en ^{208}Pb sur les filtres. Elle peut refléter la présence de poussières apportées par le vent, comme suggéré par les teneurs élevées en éléments réfractaires dans ces échantillons (cf. Tableau IV.3). Elle peut également correspondre à un mauvais blanc des filtres utilisés, une contamination des échantillons lors du stockage des filtres ou lors de la préparation chimique.

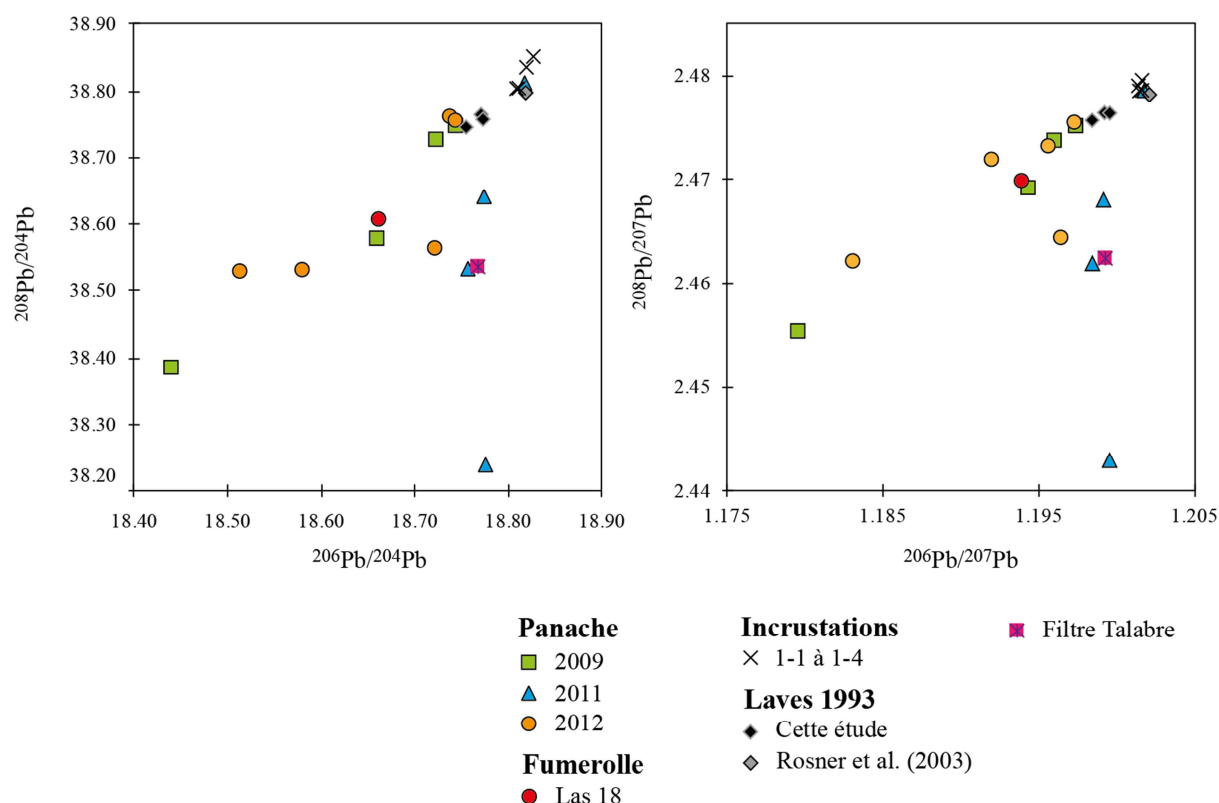


Figure VI.4: Compositions isotopiques mesurées sur les filtres aérosols utilisés pour échantillonner le panache du Lascar entre 2009 et 2012, sur le filtre placé directement à la sortie de l'évent fumerollien excentré (Las 18), et le filtre blanc prélevé à Talabre ainsi que dans les laves de l'éruption de 1993 (cette étude et Rosner et al., 2003) et les quatre phases séparées de l'incrustation collectée à haute température ($> 300^{\circ}\text{C}$).

Le mélange binaire observé entre les compositions des laves et l'air ambiant est en accord avec les précédentes études sur le Pb dans les émissions gazeuses (p.e., Vallelonga et Mather, 2004): le Pb peut être légèrement enrichi dans le panache car il est modérément volatil en conditions magmatiques ($\epsilon_{\text{Pb}} \sim 1\%$, Rubin, 1997), mais les isotopes du Pb ne fractionnent qu'à un degré négligeable – ou du moins pas mesurable – pendant l'exsolution

des gaz magmatiques ou lors des processus qui peuvent affecter leur composition jusqu'à la surface et dans le panache.

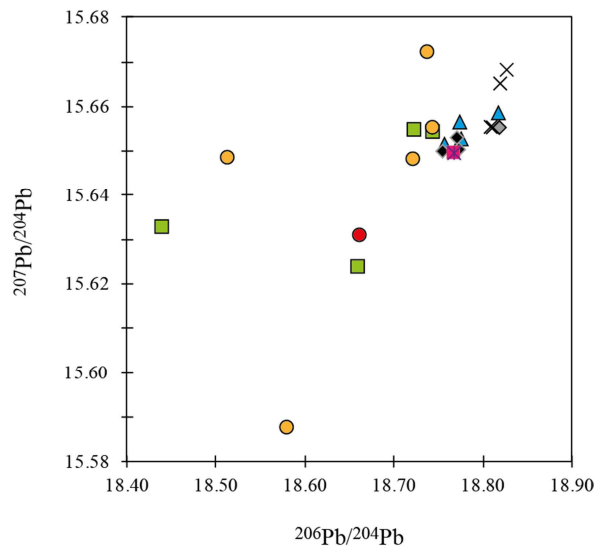


Figure VI.5: Diagramme $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. La légende des échantillons est la même que celle de la Figure VI.4.

Une possible troisième tendance, suivie notamment par l'échantillon Las 18, semble se dessiner dans l'espace isotopique $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure VI.5). Cette 3^{ème} tendance suggère une quatrième source de Pb sur certains filtres aérosols. Au regard de la discussion sur les sources d'éléments volatils et traces dans les émanations du Lascar, cette troisième droite de mélange pourrait refléter le mélange des gaz magmatiques avec les fluides hydrothermaux.

VI.3.3. Conclusion

L'étude des variations des compositions isotopiques du Li et du Pb dans le panache du Lascar révèle que ces deux systèmes isotopiques peuvent également fournir des informations précieuses sur l'origine des gaz du volcan ou sur les processus susceptibles de modifier leur composition jusqu'à leur transport vers l'atmosphère.

Les résultats pour le Li indiquent que les isotopes de cet élément sont peu fractionnés en conditions de dégazage magmatique, comme suggéré par les $\delta^7\text{Li}$ très proches des laves mesurés en avril 2011 et novembre 2012. Quand la contribution hydrothermale est dominante

et par conséquent la température plus basse dans le système, comme en 2009, les émissions gazeuses vont être caractérisées par des signatures isotopiques beaucoup plus lourdes du fait de l'incorporation préférentielle du ^7Li lors des processus impliquant des fluides aqueux à température basse à modérée (interactions vapeur-roche – fluides hydrothermaux-roche). Pour le Pb, les tendances observées montrent une source magmatique commune aux différents échantillons. Les compositions isotopiques du Pb de la plupart des échantillons s'expliquent par un mélange binaire entre les gaz magmatiques et l'air ambiant et la condensation partielle des gaz dans le panache qui va enrichir les vapeurs résiduelles en isotopes les plus légers.

*Synthèse générale
et perspectives de l'étude*

L'objectif principal de ce travail de thèse était de mieux contraindre le comportement des éléments en traces, et notamment les éléments légers lithium et bore, au cours des processus de dégazage magmatique par une approche géochimique, c'est-à-dire basée sur l'analyse de produits volcaniques naturels. Pour cela, deux approches différentes ont été utilisées: une approche "résiduelle" avec l'étude des laves récentes du Piton de la Fournaise (Réunion) et une approche directe avec la caractérisation chimique des émissions gazeuses du Lascar (Chili). Nous présentons ci-après une synthèse des principaux résultats de cette étude, ainsi que leurs apports.

Approche résiduelle – les laves du Piton de la Fournaise:

La comparaison des compositions en éléments traces des premières laves émises au cours de l'éruption d'Avril 2007 avec celles émises lors des éruptions précédentes nous a permis de mettre en évidence des anomalies de concentrations en certains éléments volatils et/ou mobiles quelques jours avant l'effondrement du cratère du Dolomieu: des teneurs anormalement basses en Li, B, Cu et Tl, marquées surtout le 1^{er} jour de l'éruption (2 avril) et à l'inverse des enrichissements anormaux en Bi, Cd, In et Sn les deux jours suivants (3-4 avril). Ces anomalies sont attribuées aux conditions de dégazage exceptionnelles qui prévalaient au sein du réservoir magmatique quelques jours avant l'effondrement du cratère du Dolomieu, en raison du stockage des magmas à très faible profondeur dans le système (< 2km). La première anomalie peut s'expliquer par le dégazage d'une intrusion mise en place à faible profondeur entre le 30 mars et le 2 avril (Froger et al, 2010) et qui a ensuite été échantillonnée le 2 avril ou par la décompression statique du réservoir de magmatique lors du drainage du magma (Staudacher et al., 2009). La deuxième anomalie peut correspondre à une pressurisation transitoire du système, ou à une augmentation du taux de transfert magmatique juste avant l'effondrement sommital (Coppola et al, 2009).

Ces anomalies transitoires sont compatibles avec un processus de fractionnement cinétique entre les éléments traces volatils, plutôt qu'un phénomène à l'équilibre. En comparant les longueurs de diffusion des éléments à la distance entre les bulles de gaz, on estime que la perte sélective d'éléments à diffusion rapide (Li et Tl), tout en ne mobilisant pas

les éléments qui diffusent lentement (Bi et Cd), survient pour des échelles de temps allant de quelques minutes à quelques heures. De même, l'enrichissement sélectif d'un élément diffusant très lentement tel que Bi, comme observé le 3 Avril 2007 mais également dans les tephres des éruptions récentes, nécessite des échelles de temps de dégazage allant de quelques heures à deux jours. Ces très courtes durées sont compatibles avec des changements rapides dans la chambre magmatique superficielle, quelques jours avant l'effondrement du sommet. Les compositions isotopiques anormalement lourdes en Li observées dans les laves émises au cours des premières 48h de l'éruption (2-3 avril) du Piton de la Fournaise constituent un argument supplémentaire en faveur d'un processus de fractionnement cinétique (rapide) (i.e. enrichissement des gaz en ^6Li) causé par l'exsolution massive d' H_2O en début d'éruption.

Cette étude montre que les signatures chimiques et isotopiques des laves peuvent enregistrer des changements de conditions rapides dans les réservoirs magmatiques, et également fournir des informations sur les échelles de temps impliquées en s'appuyant sur les différences de diffusivité entre les éléments ou les isotopes.

Approche directe – le panache volcanique du Lascar

L'étude des variations temporelles des compositions en gaz acides et traces volatils dans le panache du Lascar entre 2009 et 2012 suggère l'implication de deux sources principales qui contribuent de façon variable à l'activité de dégazage observée en surface: un réservoir magmatique profond (source d'éléments volatils tels que SO_2 , Te, Tl) et un système hydrothermal superficiel (source d'éléments très mobiles comme HCl, B, As, Li). Dans cette étude, nous avons montré qu'un certain nombre de rapports élémentaires peuvent être utilisés pour discriminer la contribution de ces deux sources et ainsi suivre des changements dans l'activité volcanique. En avril 2009, les rapports HCl/ SO_2 , HCl/HF, B/ SO_2 , As/ SO_2 ou encore B/Cl et B/Nb élevés sont en accord avec une interaction prolongée entre les gaz magmatiques ascendants chauds et l'aquifère en ébullition, probablement à cause d'une période de repos de plusieurs années du volcan. Cette forte contribution de la source hydrothermale va diminuer la température des gaz et ainsi favoriser les interactions des vapeurs avec les roches du conduit

et les enrichir en éléments très solubles dans l'eau et volatils comme le B et le Cl (augmentation des rapports B/Cl, chapitre V). A l'inverse, les faibles rapports HCl/SO₂, HCl/HF, B/SO₂, As/SO₂, B/Cl et B/Nb mesurés en avril 2011 et novembre 2012 indiquent une reprise de l'activité magmatique avec une diminution importante de la contribution du système hydrothermal.

Les mesures isotopiques du Li et Pb effectuées sur quelques échantillons prélevés au Lascar (aérosols, laves, incrustations fumerolliennes, eau de rivière) sont en accord avec ces conclusions. Bien que préliminaires, leurs interprétations apportent des arguments supplémentaires sur l'origine des gaz du Lascar et complètent ainsi les données géochimiques présentées dans le chapitre VI. Les résultats pour le Li suggèrent que les isotopes de cet élément sont peu fractionnés en conditions de dégazage magmatique, ce qui est cohérent avec le comportement faiblement volatil du Li ($\epsilon_{Li} \approx 0,02\%$; Pennisi et al., 1988; Rubin, 1997). Quand la contribution hydrothermale est dominante et par conséquent la température plus basse dans le système, les émissions gazeuses sont caractérisées par des signatures isotopiques beaucoup plus lourdes du fait que le ⁶Li est préférentiellement retenu dans les phases solides lors des processus impliquant des fluides aqueux à température basse à modérée (interactions vapeur-roche, fluides hydrothermaux-roche) (Tomascak, 2004). Pour le Pb, les résultats montrent une source magmatique commune aux laves et aux échantillons de gaz, confirmant que le Pb est un élément volatil en conditions de dégazage magmatique ($\epsilon_{Pb} \approx 1\%$). Aucun indice de fractionnement des isotopes du plomb par volatilisation n'a été mis en évidence, ce qui est en accord avec les précédentes études (p.e., Vallelonga and Mather, 2003; Chugaev et al., 2007; Yodoskaya et al., 2008; Vlastélic et al., 2013a).

Mesurer régulièrement les rapports B/SO₂, B/Cl et B/Nb dans le panache du Lascar peut permettre de distinguer des conditions de dégazage magmatique d'une activité liée à la présence du système hydrothermal superficiel (interactions gaz-eau, gaz-roche) et par conséquent fournir de bonnes indications sur l'état d'activité du volcan.

Géochimie du B dans le manteau et comportement du B lors des processus magmatiques superficiels

La méthode très précise de dosage du B par dilution isotopique mise au point au cours de cette thèse a été appliquée d'une part aux échantillons de cette étude (Piton de la Fournaise et Lascar) pour apporter des données nouvelles sur le comportement de cet élément lors des processus magmatiques superficiels (volatilité, mobilité) mais également à des péridotites et des minéraux du manteau afin d'améliorer les connaissances sur la distribution du B et son comportement dans le manteau terrestre.

- Comportement du B lors des processus magmatiques superficiels

L'étude menée sur les laves du Piton de la Fournaise nous a permis d'estimer les pertes de B lors des processus de dégazage magmatique (ϵ_B compris entre 10 et 30%) ainsi que leur dépendance aux conditions de dégazage (Figure F): environ 10% de B serait perdu par dégazage continu en système ouvert avant que le magma n'atteigne la surface et entre 4 à 10% supplémentaires lors des processus de dégazage syn- et post-éruptifs (mise en place et refroidissement des coulées), ce qui nous permet d'estimer un coefficient d'émanation moyen pour le B (ϵ_B) de 18%. Les premières laves émises lors de l'éruption d'avril 2007 présentent des pertes additionnelles comprises entre 5 et 8% qui sont attribuées à un processus de dégazage pré-éruptif en système fermé, en réponse au stockage des magmas et par conséquent des gaz à très faible profondeur.

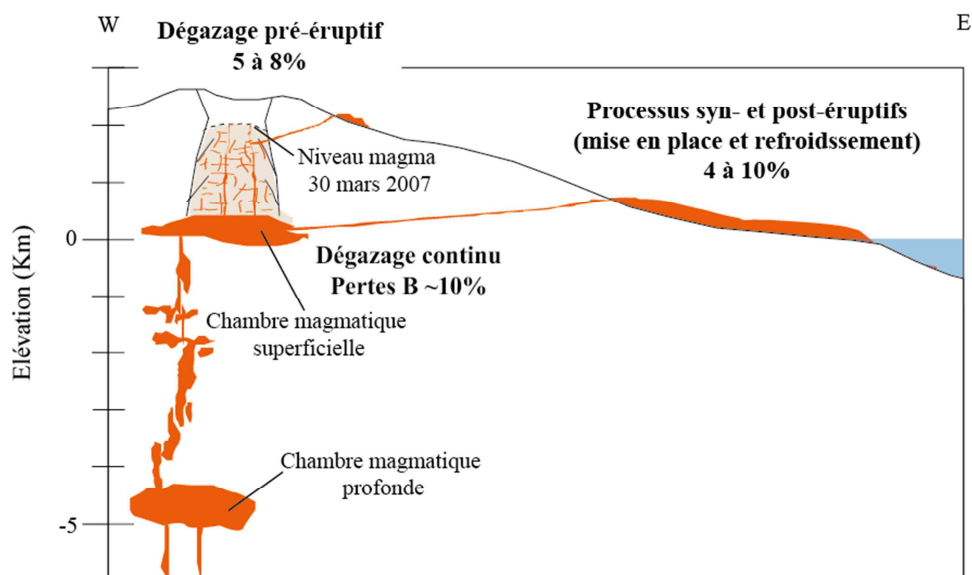


Figure F: Volatilité du B dans le système magmatique du Piton de la Fournaise.

Le comportement et la volatilité du B au sein d'un système magmatique-hydrothermal comme celui du Lascar constitue un cas d'étude beaucoup plus complexe qu'au Piton de la Fournaise puisque les gaz magmatiques peuvent interagir de façon variable avec le système hydrothermal superficiel, favorisant ainsi sa vaporisation (Pokrovski et al., 2013). Parce qu'il présente une très forte affinité pour les fluides aqueux de températures modérées à élevées ($\geq 150^\circ\text{C}$), le B apparaît être un élément particulièrement bien adapté pour discriminer l'origine des fluides dans les systèmes magmatiques-hydrothermaux et tracer les processus (mélange, condensation) qui peuvent modifier leurs compositions chimiques au cours de leur ascension. Modérément volatil pendant les processus de dégazage magmatique ($\epsilon_B \approx 18\%$; Menard et al., 2013), il peut devenir extrêmement enrichi dans les gaz si ceux-ci interagissent avec les fluides hydrothermaux et/ou les roches des conduits pendant leur ascension.

- Distribution et comportement du B dans le manteau terrestre

Appliquée à des xénolites mantelliques (roches totales et minéraux séparés), la méthode développée au cours de cette thèse nous a permis d'apporter des informations nouvelles sur la distribution et le comportement du B dans le manteau terrestre (processus de fusion, métasomatisme). Les résultats nous ont permis notamment d'estimer les compositions en B du manteau primitif ($0,26 \pm 0,04$ ppm) et du manteau supérieur appauvri (0,05 à 0,10 ppm), et de discuter l'anomalie en B observée sur les spectres normalisés au manteau primitif des basaltes d'îles océaniques.

La technique robuste présentée dans cette étude peut permettre d'améliorer les connaissances sur la géochimie du B dans le manteau terrestre et son comportement dans les systèmes magmatiques, ouvrant des perspectives de recherche nouvelles pour cet élément.

Perspectives

Ce travail de thèse ouvre des perspectives de recherche pour une meilleure compréhension des processus de dégazage magmatique par l'étude des éléments traces volatils et de leurs isotopes, comme démontré avec le Li.

Afin de valider nos résultats, notamment sur la volatilité et la mobilité du B, plusieurs travaux complémentaires pourraient être menés:

- ⇒ une étude approfondie sur des inclusions vitreuses des laves du Lascar et/ou le prélèvement de gaz dans les fumerolles du cratère actif permettrait d'accéder à la composition de la phase gazeuse de haute-température;
- ⇒ étendre cette étude à d'autres volcans, en contexte de point chaud (p.e., Kilauea) ou d'arc (p.e., volcans italiens, Lastarria) en utilisant des approches similaires (analyses de séries de laves cogénétiques montrant des histoires de dégazage différentes, aérosols volcaniques);
- ⇒ au regard des résultats prometteurs obtenus avec les isotopes du Li, étendre l'étude à d'autres systèmes isotopiques stables (p.e., S, Zn, Fe), et également persévérer dans le développement de la méthode pour la détermination des rapports isotopiques du B par MC-ICP-MS;

Par ailleurs, l'exploitation quantitative des données de cette étude est cependant limitée faute d'un cadre expérimental solide. Deux types d'expériences seraient utiles: (1) des expériences à pression constante pour mesurer les coefficients de partage à l'équilibre dans différents systèmes liquide silicaté/fluide aqueux, et ce à différentes températures (conditions magmatiques vs. hydrothermales); et (2) des expériences de décompression simulant l'ascension du magma dans un conduit volcanique pour mieux comprendre les aspects cinétiques du partage des éléments traces et des isotopes du Li entre la phase vapeur et le magma, et par conséquent mieux évaluer les échelles de temps impliquées. Couplées aux fractionnements chimiques et isotopiques observés dans la nature, cette approche expérimentale permettrait de mieux comprendre dans quelles conditions ils se sont produits.

Références bibliographiques

A

- Africano, F. and Bernard, A., 2000. Acid alteration in the fumarolic environment of Usu volcano, Hokkaido, Japan. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97, 475-495.
- Africano, F., Van Rompaey, G., Bernard, A. and Le Guern, F., 2002. Deposition of trace elements from high temperature gases of Satsuma-Iwojima volcano. *Earth Planets Space* 54, 275-286.
- Aggarwal, J.K., Palmer, M.R., Bullen, T.D., Ragnarsdottir, K.V. and Arnorsson, S., 2000. The boron isotope systematics of Icelandic geothermal waters: 1. meteoric water charged systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 580-585.
- Aguilera, F., Tassi, F., Darrah, T., Moune, S. and Vaselli, O., 2012. Geochemical model of a magmatic-hydrothermal system at the Lastarria volcano, northern Chile. *Bull. Volcanol.* 74, 119-134.
- Aguilera, F., Viramonte, J., Medina, E., Guzmán, K., Becchio, R., Delgado, H. and Arnosio, M., 2006a. Eruptive activity from Lascar Volcano (2003-2005). In: Abstracts of the 11th Chilean Geological Congress, Universidad Católica del Norte, Antofagasta, 7-11 August 2006.
- Aguilera, F., Viramonte, J., Medina, E., Guzmán, K., Becchio, R., Delgado, H. and Arnosio, M., 2006b. Recent eruptive activity from Lascar Volcano (2006). In: Abstracts of the 11th Chilean Geological Congress, Universidad Católica del Norte, Antofagasta, 7-11 August 2006.
- Aitchison, S.J., Harmon, R.S., Moorbarth, S., Schneider, A., Soler, P., Soria-Escalante, E., Steele, G., Swainbank, I., and Wörner, G., 1995. Pb isotopes define basement domains in the Altiplano, central Andes, *Geology* 23, 555-558.
- Aiuppa, A., 2009. Degassing of halogens from basaltic volcanism: Insights from volcanic gas observations. *Chem. Geol.* 263, 99-109.
- Aiuppa, A., Bellomo, S., D'Alessandro, W., Federico, C., Ferm, M. and Valenza, M., 2004b. Volcanic plume monitoring at Mount Etna by diffusive (passive) sampling. *J. Geophys. Res.* 109, D21308.
- Aiuppa, A., Dongarrà, G., Valenza, M., Federico, C. and Pecoraino, G., 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: Geophys. Monograph*, Amer. Geophys. Union, Washington, DC. , pp. 41-54.
- Aiuppa, A., Franco, A., von Glasow, R., Allen, A.G., D'Alessandro, W., Mather, T.A., Pyle, D.M. and Valenza, M., 2007. The tropospheric processing of acidic gases and hydrogen sulphide in volcanic gas plumes as inferred from field and model investigations. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 1441-1450.
- Aiuppa, A., Federico, C., Paonita, A., Pecoraino, G., Valenza, M., 2002. S, Cl and F degassing as an indicator of volcanic dynamics: the 2001 eruption of Mount Etna. *Geophys. Res. Lett.* 29-11, 1559.
- Aiuppa, A., Federico, C., Giudice, G., Guerrieri, S., Paonita, A., Valenza, M., 2004a. Plume chemistry provides insights into mechanisms of sulfur and halogen degassing in basaltic volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 222, 469-483.
- Albarède, F., 2009. Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature* 461, 1227-1233.

- Albarède, F., Luais B., Fitton G., Semet M., Kaminski E., Upton B. G., Bachèlery P. and Cheminée J.-L., 1997. The geochemical regimes of Piton de la Fournaise volcano (Réunion) during the last 530 000 years. *J. Petrol.* 38, 171-201.
- Albarède, F. and Tamagnan, V., 1988. Modelling the recent geochemical evolution of the Piton de la Fournaise volcano, Réunion island, 1931-1986. *J. Petrol.* 29, 997-1030.
- Allard, P., Aiuppa, A., Loyer, H., Carrot, F., Gaudry, A., Pinte, G., Michel, A. and Dongarrà, G., 2000. Acid gases and metal emission rates during long-lived basalt degassing at Stromboli volcano. *Geophys. Res. Lett.* 27, 1207-1210.
- Allard, P., Burton, M., Mure, F., 2005. Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas. *Nature* 433, 407-410.
- Allard, P., Shinohara, H. and Wallace, P., 2001. Magma degassing through volcanoes: *J. Volcanol. Geotherm. Res., Spec. Vol.* 108.
- 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.* 62, 8-19.
- Allen, A.G., Mather, T.A., McGonigle, A.J.S., Aiuppa, A., Delmelle, P., Davison, B., Bobrowski, N., Oppenheimer C., Pyle, D.M. and Inguaggiato S., 2006. Sources, size distribution, and downwind grounding of aerosols from Mount Etna. *J. Geophys. Res.* 111, D10302.
- Anderson, A.T., 1974. Chlorine, sulfur, and water in magmas and oceans: *Geol. Soc. Amer. Bull.* 85, 1485-1492.
- Anderson, D.L., Kitto, M.E., McCarthy, L. and Zoller, W.H., 1994. Sources and atmospheric distribution of particulate and gas-phase boron. *Atm. Env.* 28, 1401-1410.
- Andres, R.J. and Kasgnoc, A.D., 1998. A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions. *J. Geophys. Res.* 103, 25251-25261.
- Andres, R., Rose, W., Kyle, P., de Silva, S., Francis, P., Gardeweg, M. and Moreno, H., 1991. Excessive sulfur dioxide emissions from Chilean volcanoes. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 46, 183-198.
- Arnórsson, S., Andrésdóttir, A., 1995. Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4125-4146.
- Anovitz, L.M. and Grew, E.S. (Eds.) 1996. Mineralogy, petrology and geochemistry of boron: An introduction. In: *Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Rev. Mineral.* 33, 1-40.
- Aulbach, S., Rudnick, R.L. and McDonough, W.F., 2008. Li-Sr-Nd isotope signatures of the plume and cratonic lithospheric mantle beneath the margin of the rifted Tanzanian craton (Labait). *Contrib. Mineral. Petrol.* 155, 79-92.

B

- Bachèlery, P., 1999. Le fonctionnement des volcans boucliers, Mémoire HDR, Univ. la Réunion, St Denis, France.
- Bachèlery, P. and Mairine, P., 1990. Evolution volcano-structurale du Piton de la Fournaise depuis 0.53 Ma. In: Lénat J.-F. (Ed.), *Le volcanisme de la Réunion. Centre de Recherches Volcanologiques, Clermont-Ferrand.*

- Bai, L., Baker, D.R. and Rivers, M., 2008. Experimental study of bubble growth in Stromboli basalt melts at 1 atm. *Earth Planet. Sci. Lett.* 267, 533-547.
- Baker, J., Peate, D., Waight, T. and Meyzen, C., 2004. Pb isotopic analysis of standards and samples using a ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike and thallium to correct for mass bias with a double focusing MC-ICP-MS. *Chem. Geol.* 211, 275-303.
- Barth, S., 1993. Boron isotope variations in nature: a synthesis. *Geol. Rundsch.*, 82, 640-651.
- Battaglia, J., Ferrazzini, V., Staudacher, T., Aki, K. and Cheminée, J.-L., 2005. Pre-eruptive migration of earthquakes at the Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). *Geophys. J. Int.* 161, 549-558.
- Baubron, J.C., Toutain, J.P., 1993. Etude de l'émission du ^{222}Rn et du CO_2 en relation avec l'activité volcanique et sismique sur les volcans de la Réunion. IPG Paris and BRGM, Ministère des Départements et Territoires d'Outre-mer, project 91D207.
- Beck, P., Barrat, J.-A., Chaussidon, M., Gillet, P. and Bohn, M., 2004. Li isotopic variations in single pyroxenes from the Northwest Africa 480 shergottite (NWA 480): a record of degassing of Martian magmas? *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2925-2933.
- Bedini, R.M. and Bodinier, J.-L., 1999. Distribution of incompatible trace elements between the constituents of spinel peridotite xenoliths: ICP-MS data from the East African rift. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3883-3900.
- Berlo, K., Blundy, J., Turner, S., Cashman, K., Hawkesworth, C. and Black, S., 2004. Geochemical precursors to volcanic activity at Mount St. Helens, USA. *Science* 306, 1167-1169.
- Bernard, A. and Le Guern, F., 1986. Condensation of volatile elements in high-temperature gases of Mt. St. Helens. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 28, 91-105.
- Bernard, A. and Munsch, M., 2000. Were the Mascarene and Laxmi Basins (western Indian Ocean) formed at the same spreading centre? *C. R. Acad. Sci. Paris - Series II A. Earth Planet. Sci.*, 330, 777-783.
- Bernard, A., Symonds, R.B. and Rose, W.I., 1990. Volatile transport and deposition of molybdenum, tungsten, and rhenium in high-temperature magmatic fluids. *Appl. Geochem.* 5, 317-326.
- Bernard, R., Taran, Y., Pennisi, M., Tello, E. and Ramirez, A., 2011. Chloride and Boron behavior in fluids of Los Humeros geothermal field (Mexico): A model based on the existence of deep acid brine. *Appl. Geochem.* 26, 2064-2073.
- BGVN, 1994. Lascar, Bulletin of Global Volcanism Network, Smithsonian Institution, 18/04.
- BGVN, 1995. Lascar, Bulletin of Global Volcanism Network, Smithsonian Institution, 20/06.
- BGVN, 1996. Lascar, Bulletin of Global Volcanism Network, Smithsonian Institution, 21/07.
- BGVN, 2000. Lascar, Bulletin of Global Volcanism Network, Smithsonian Institution, 25/06.
- BGVN, 2005a. Lascar, Bulletin of Global Volcanism Network, Smithsonian Institution, 30/04.
- BGVN, 2005b. Lascar, Bulletin of Global Volcanism Network, Smithsonian Institution, 30/05.
- Bhugwant, C., Siéja, B., Bessafi, M., Staudacher, T. and Eormier, J., 2009. Atmospheric sulfur dioxide measurements during the 2005 and 2007 eruptions of the Piton de la Fournaise

- volcano: implications for human health and environmental change. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 184, 208-224.
- Blichert-Toft, J., Agranier, A., Andres, M., Kingsley, R., Schilling, J.G. and Albarède, F., 2005. Geochemical segmentation of the Mid-Atlantic Ridge North of Iceland and ridge-hotspot interaction in the North Atlantic. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 6. Q01E19.
- Blichert-Toft, J., Weis, D., Maerschalk, C., Agranier, A. and Albarède, F., 2003. Hawaiian hot spot dynamics as inferred from Hf and Pb isotope evolution of Mauna Kea volcano. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4, 8704.
- Bonneville, A., 1990. Structure de la lithosphère. In: J.F. Lénat (Ed.), *Le volcanisme de la Réunion*. Centre de Recherches Volcanologiques, Clermont-Ferrand.
- Bosch, D., Blichert-Toft, J., Moynier, F., Nelson, B.K., Télouk, P., Gillot, P.Y. and Albarède, F., 2008. Pb, Hf and Nd isotope compositions of the two Réunion volcanoes (Indian Ocean): a tale of two small-scale mantle "blobs"? *Earth Planet. Sci. Lett.* 265, 748-768.
- Breeding, C.M., Ague, J.J. and Bröcker, M., 2004. Fluid-metasedimentary rock interactions in subduction-zone mélange: implications for the chemical composition of arc magma. *Geology* 32, 1041-1044.
- Brenan, J.M., Neroda, E., Lundstrom, C.C., Shaw, H.F., Ryerson, F.J., and Phinney, D.L., 1998. Behaviour of boron, beryllium, and lithium during melting and crystallization: constraints from mineral-melt partitioning experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2129-2141.
- Browner, R.F., 1999. Aerosol generation and sample transport. In: Hill, S.J. (Ed.), *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. Sheffield Academic Press, Sheffield. 98-121.
- Budd, P., Pollard, A. M. and Scaife, B., 1995. The possible fractionation of lead isotopes in ancient metallurgical processes. *Archaeometry* 37, 143-150.
- Bureau, H., Métrich, N., Pineau, F. and Semet, M.P., 1998a. Magma–conduit interaction at Piton de la Fournaise volcano Réunion Island: a melt and fluid inclusion study. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 84, 39-60.
- Bureau, H., Métrich, N., Semet, M. and Staudacher, T. 1999. Fluid-magma decoupling in a hot-spot volcano. *Geophys. Res. Lett.* 23, 3501-3504.
- Bureau, H., Pineau, F., Métrich, N., Semet, M.P. and Javoy, M., 1998b. A melt and fluid inclusion study of the gas phase at Piton de la Fournaise. *Chem. Geol.* 147, 115-130.

C

- Calabrese, S., Aiuppa, A., Allard, P., Bagnato, E., Bellomo, S., Brusca, L., D'Alessandro, W. and Parello, F., 2011. Atmospheric sources and sinks of volcanogenic elements in a basaltic volcano (Etna, Italy). *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7401-7425.
- Cadle R. D., 1980. A comparison of volcanic with other fluxes at atmospheric trace gas constituents. *Rev. Geophys. Space Phys.* 18, 746-752.
- Calabrese, S., Aiuppa, A., Allard, P., Bagnato, E., Bellomo, S., Brusca, L., D'Alessandro, W. and Parello, F., 2011. Atmospheric sources and sinks of volcanogenic elements in a basaltic volcano (Etna, Italy). *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7401-7425.

- Capaccioni, B., Aguilera, F., Tassi, F., Darrah, T., Poreda, R.J. and Vaselli, O., 2011. Geochemical and isotopic evidences of magmatic inputs in the hydrothermal reservoir feeding the fumarolic discharges of Tacora volcano (northern Chile). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 208, 77-85.
- 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*. *Rev. Mineral.* 30, 231-279.
- Castillo, P., 1988. The Dupal anomaly as a trace of the upwelling lower mantle. *Nature*, 336, 667-670.
- Caltabiano, T., Burton, M.R., Giammanco, S., Allard, P., Bruno, N., Murè, F., Romano, R., 2004. Volcanic gas emissions from the summit craters and flanks of Mt. Etna, 1987-2000. In: Bonaccorso, A., et al. (Ed.), *Volcano Laboratory. : Geophys. Monogr. Ser.* 143. AGU, Washington D.C., 111-128.
- Catanzaro, E.J., Champion, C.E., Garner, E.L., Marinenko, G., Sappenfield, K.M. and Shields, W. R., 1970. Standard Reference Materials: Boric acid; Isotopic, and Assay Standard Reference Materials, US National Bureau of Standards, Spec. Pub. 260, 17-70.
- Catry, T., 2011. Magma injections and destabilization of basaltic volcanoes: a numerical study. Ph.D. thesis, Univ. Bologne, Univ. La Réunion.
- Chaffaut, I., Coudrain-Ribstein, A., Michelot, J.L., Pouyaud, B., 1998. Précipitations d'altitude du Nord-Chile, origine des sources de vapeur et données isotopiques. *Bull. Inst. Fr. Etudes Andines* 27, 367-384.
- Chan, L.H. and Frey, F.A., 2003. Lithium isotope geochemistry of the Hawaiian plume: Results from the Hawaii Scientific Drilling Project and Koolau Volcano. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4, 8707.
- Chaussidon, M. and Jambon, A., 1994. Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: geochemical and cosmochemical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* 121, 277-291.
- Chaussidon, M. and Marty, B., 1995. Primitive boron isotope composition of the mantle. *Science* 269, 383-386.
- Chauvel, C., Bureau, S. and Poggi, C., 2010. Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.* 35, 125-143.
- Cheyne, B., Dall'Aglio, M., Garavelli, A., Grasso, M.F. and Vurro, F., 2000. Trace elements from fumaroles at Vulcano Island (Italy): rates of transport and a thermochemical model. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 95, 273-283.
- Christopher, T., Edmonds, M., Humphreys, M.C.S. and Herd, R.A., 2010. Volcanic gas emissions from Soufrière Hills Volcano, Montserrat 1995–2009, with implications for mafic magma supply and degassing. *Geophys. Res. Lett.* 37, L00E04, <http://dx.doi.org/10.1029/2009GL041325>, 2010.
- Chugaev, A.V., Yudovskaya, M.A., Distler, V.V., Chaplygin, I V. and Eremina, A.V., 2007. Sources of ore-forming fluid in fumaroles of Kudryavy volcano, Kurile Islands: Pb isotopic composition of gas condensates and sublimate minerals. *Dokl. Earth Sci.* 413, 216-220.
- Churakov, S.V., Tkachenko, S.I. Korzhinskii, M.A., Bocharnikov, R.E. and Shmulovich, K.I., 2000. Evolution of composition of high-temperature fumarolic gases from Kudryavy Volcano, Iturup, Kuril Islands: the thermodynamic modeling. *Geochem. Int.* 38, 436-451.

- Clift, P.D., Rose, E.F., Shimizu, N., Layne, G.D., Draut, A.E. and Regelous, M., 2001. Tracing the evolving flux from the subducting plate in the Tonga-Kermadec arc system using boron in volcanic glass. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 3347-3364.
- Collins, S.J., MacLennan, J., Pyle, D.M., Barnes, S.J. and Upton, B.G.J., 2012. Two phases of sulphide saturation in Réunion magma: evidence from cumulates. *Earth Planet. Sci. Lett.* 337-338, 104-113.
- Coplen, T.B., Hopple, J.A., Böhlke, J.K., Peiser, H.S., Rieder, S.E., Krouse, H.R., Rosman, K.J.R., Ding, T., Vocke, R.D.Jr., Révész, K.M., Lambert, A., Taylor, P. and De Bièvre, P., 2002. Compilation of minimum and maximum isotope ratios of selected elements in naturally occurring terrestrial materials and reagents. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations, Report 01-4222.
- Coppola, D., Piscopo, D., Staudacher, T. and Cigolini, C., 2009. Lava discharge rate and effusive pattern at Piton de la Fournaise from MODIS data. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 184, 174-192.
- Coradossi, N. and Vaselli, O., 1988. Spectrophotometric determination of boron in igneous rocks. Comparison between azomethine-H and 1-1' dianthrimide methods. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 43, 163-170.
- Cortecchi, G., Boschetti, T., Mussi, M., Herrera Lameli, C., Mucchino, C. and Barbieri, M., 2005. New chemical and original isotopic data on waters from El Tatio geothermal field, northern Chile. *Geochem. J.* 39, 547-571.
- Courtillot V., Besse J., Vandamme D., Montigny R., Jaeger J.-J. and Cappetta H., 1986. Deccan flood basalts at the Cretaceous/Tertiary boundary? *Earth Planet. Sci. Lett.* 80, 361-374.
- Courtillot, C., Davaille, A., Besse, J. and Stock, J., 2003. Three distinct types of hotspots in the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Letters*, 205, 295-308.
- Crowe, B.M., Finnegan, D.L., Zoller, W.H., Boynton, 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.
- Cui, J. and Wu, X., 2011. An experimental investigation on lead isotopic fractionation during metallurgical processes. *Archaeometry* 53, 205-214.

D

- D'Orazio, M., 1998. Boron determination in twenty one silicate rock reference materials by isotope dilution ICP-MS. *Geostandards Newsletter* 23, 21-29.
- Darrouzès, J. and McCurdy, E., 2006. Analyse multiélémentaire avec un spectromètre de masse à couplage inductif (ICP-MS) à cellule de collision/réaction en utilisant l'hélium comme gaz de collision. *Spectra Anal.* 250, 40-46.
- Davidson, J. P., Harmon, R. S. and Wörner, G., 1991. The source of Central Andean magmas: Some considerations, *Spec. Pap. Geol. Soc. Am.*, 265, 233-244.
- de Moor, J.M., 2013. Magmatic volatiles at rifts and arcs: sources and fractionation effects. Ph.D. Thesis, Univ. New Mexico, Albuquerque, New Mexico.
- de Silva, S.L. and Francis, P.W., 1991. *Volcanoes of the Central Andes*. Springer-Verlag, New-York.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotope in precipitation. *Tellus* 16, 436-468.

- Delmelle, P., 2003. Environmental impacts of tropospheric volcanic gas plumes. In: Oppenheimer, C., Pyle, D.M. and Barclay, J. (Eds.), *Volcanic degassing*. Geol. Soc. London, Special Publication 213, pp. 381-399.
- Delmelle, P. and Bernard, A., 1994. Geochemistry, mineralogy, and chemical modeling of the acid crater lake of Kawah Ijen volcano, Indonesia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2445-2460.
- Delmelle, P. and Stix, J., 2000. Volcanic gases. In: Sigurdsson, H.H., Houghton, B.F., McNutt, S.R., Rymer, H. and Stix, J. (Eds.), *Encyclopedia of volcanoes*. Academic Press, San Diego.
- Deniel, C., Kieffer, G. and Lecointre, J., 1992. New ^{230}Th - ^{238}U and ^{14}C age determinations from Piton des Neiges volcano, Réunion - A revised chronology for the Differentiated Series. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 51, 253-267.
- DGA, 2013. Informe Pluviométrico Nacional N°1. Dir. General Aguas, Minist. Obras Públicas, Chile.
- Díaz, D., Brasse, H. and Ticona, F., 2012. Conductivity distribution beneath Lascar volcano (Northern Chile) and the Puna, inferred from magnetotelluric data. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 217-218, 21-29.
- Di Muro, A., Villemant, B., Montagnac, G., Scaillet, B., Reynard, B., 2006. Quantification of water content and speciation in natural silicic glasses (phonolite, dacite, rhyolite) by confocal microRaman spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2868-2884.
- Dixon, J. E., Clague, D. A., and Stolper, E. M., 1991, Degassing history of water, sulfur, and carbon in submarine lavas from Kilauea volcano, Hawaii: *J. Geology.*, v. 99, p. 371-394.
- Dorbath, C. and Paul, A., The Lithoscope Andean Group 1, 1996. Tomography of the Andean crust and mantle at 20°S: first results of the Lithoscope experiment. *Phys. Earth Planet. Inter* 97, 133-144.
- Dostal, J., Dupuy, C. and Dudoignon, P., 1996. Distribution of boron, lithium and beryllium in ocean island basalts from French Polynesia: implications for the B/Be and Li/Be ratios as tracers of subducted components. *Mineralogical Magazine* 60, 563-580.
- Duce, R.A., 1996. Atmospheric biogeochemical cycles of selenium, arsenic and boron. In: Boutron, C.F. (Ed.), *European Research Course on Atmospheres vol. 2, Physics and Chemistry of the Atmospheres of the Earth and Other Objects of the Solar System*, 157-182.
- Duce, R.A., Hoffman, G.L., Zoller, W.H., 1975. Atmospheric trace metal at remote southern and southern hemispheric sites: pollution or natural? *Science* 187, 59-61.
- Duffell, H. Oppenheimer, J.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.* 126, 327-339.
- Duffield W.A., Stieltjes L., Varet J., 1982. Huge landslide blocks in the growth of Piton de la Fournaise, La Reunion and Kilauea Volcano, Hawaii. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 12, 147-160.
- Duncan, R.A., 1990. The volcanic record of the Reunion hotspot. *Proc. Ocean Drill. Program, Sci Results, Leg 115*, 142-146.
- Duncan, R.A., Backman, J. and Peterson, J., 1989. Reunion hotspot activity through tertiary time: Initial results from the Ocean Drilling Program, Leg 115. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 36,193-198.

Dupré, B. and Allègre, C.J., 1983. Pb-Sr isotope variation in Indian Ocean basalts and mixing phenomena. *Nature* 303, 142-146.

Dzurisin, D., Koyanagi, R.Y. and English, T.T., 1984. Magma supply and storage at Kilauea volcano, Hawaii, 1956-1983. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 21, 177-206.

E

Edmonds, M., 2008. New geochemical insights into volcanic degassing. *Phil. Trans. R. Soc. A* 366, <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2008.0185>.

Edmonds, M. and Gerlach, T.M., 2007. Vapor segregation and loss in basaltic melts. *Geology* 35, 751-754.

Edmonds, M., Herd, R.A., Galle, B. and Oppenheimer, C., 2003. Automated, high time-resolution measurements of SO₂ flux at Soufrière Hills volcano, Montserrat. *Bull. Volcanol.* 65, 578-586.

Eggins, S.M., Rudnick, R.L. and McDonough, W.F., 1998. The composition of peridotites and their minerals: a laser ablation ICP-MS study. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 154, 53-71.

Ellis, A.J. and Mahon, W.A.J., 1964. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1323-1357.

Ellis, A.J., and Mahon, W.A.J., 1967. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (part II). *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 519.

Evans, E.H. and Giglio, J.J., 1993. Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: a review. *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 1-18.

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, 399-408.

Famin, V., Okumura, S., Peltier, A., Nakashima, S., Bachèlery, P. and Delcher, E., 2006. Two degassing paths in magmas from Reunion hotspot: constraints from melt and fluid inclusions. *Geophys. Res. Abstracts*, 8: 00612.

Famin, V., Welsch, B., Okumura, S., Bachèlery, P. and Nakashima, S., 2009. Three differentiation stages of a single magma at Piton de la Fournaise (Reunion hotspot). *Geochem. Geophys. Geosyst.* 10, Q01007.

Faure, G., 1986. *Principles of isotopes geology*. John Wiley&Sons, New-York.

Feldman, C., 1961. Evaporation of boron from acid solutions and residues. *Anal. Chem.* 33, 1916-1920.

Ferrara, G., Garavelli, A., Pinarelli, L. and Vurro, F., 1995. Lead isotope composition of the sublimates from the fumaroles of Vulcano (Aeolian Islands, Italy): Inferences on the deep fluid circulation. *Bull. Volcanol.* 56, 621-625.

Fisk, M.R., Upton, B.G.J., Ford, C.E. and White, W.M., 1988. Geochemical and experimental study of the genesis of magmas of Réunion island, Indian Ocean. *Journal of geophysical research*, 93, 4933-4950.

- Fogg, T.R. and Duce, R.A., 1985. Boron in the troposphere: distribution and fluxes. *Journal of Geophysical Research* 90, 3781-3796.
- Francis, P.W. and Rothery, D.A., 1987. Using the Landsat thematic mapper to detect and monitor active volcanoes: an example from Lascar volcano, northern Chile. *Geology* 15, 614-617.
- Fretzdorff, S. and Haase, K.M., 2002. Geochemistry and petrology of lavas from the submarine flanks of Reunion Island (western Indian Ocean): implications for magma genesis and mantle source. *Contrib. Mineral. Petrol.* 75, 153-194.
- Froger, J.-L., Augier, A., Cayol, V. and Souriot, T., 2010. Some considerations about the April 2007 eruption at Piton de la Fournaise suggested by InSAR data. 2010 Collapse Calderas Workshop, "Dynamics of calderas: collapse and unrest", La Réunion, France.
- Fulignati, P., Sbrana, A., Clocchiatti, R. and Luperini, W., 2006. Environmental impact of the acid fumarolic plume of a passively degassing volcano (Vulcano Island, Italy). *Environ. Geology* 49, 1139-1155.

G

- Gaillardet, J., Lemarchand, D., Göpel, C. and Manhès, G., 2001. Evaporation and sublimation of boric acid: application for boron purification from organic rich solutions. *Geostandards Newsletter* 25, 67-75.
- Gailler L.-S., Lénat J.-F., Lambert M., Levieux G., Villeneuve N. and Froger J.-L. 2009. Gravity structure of Piton de la Fournaise volcano and inferred mass transfer during the 2007 crisis. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 184, 31-48.
- Galer, S.J.G. and Abouchami, W., 1998. Practical application of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination. *Mineral. Mag* 62A, 491-492.
- Galle, B., Oppenheimer, C., Geyer, A., McGonigle, A.J.S., Edmonds, M. and Horrocks, L., 2002. A miniaturised ultraviolet spectrometer for remote sensing of SO₂ fluxes: a new tool for volcano surveillance. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 119, 241-254.
- Gardeweg, M.C. and Medina, E., 1994. La erupción subpliniana del 19-20 de Abril 1993 del Volcán Lascar, N. de Chile., Abstracts of the 7th Chilean Geological Congress, Universidad de Concepción, Concepción.
- Gardeweg, M.C., Sparks, R.S.J. and Matthews, S.J., 1998. Evolution of Lascar Volcano, Northern Chile. *J. Geol. Soc. London* 155, 89-104.
- 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.
- 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., 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.* 102, 8005-8019.
- Getahun, A., Reed, M.H. and Symonds, R., 1996. Mount St. Augustine volcano fumarole wall rock alteration: mineralogy, zoning, composition and numerical models of its formation process. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 71, 73-107.

- Giggenbach, W.F., 1975. A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples: *Bull. Volcanol.* 39, 15-27.
- Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria - derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2749-2765.
- Giggenbach, W.F., 1992. Magma degassing and mineral deposition in hydrothermal systems along convergent plate boundaries. *Soc. Econ. Geol.* 87, 1927-1944.
- Giggenbach, W.F., 1996. Chemical composition of volcanic gases. In: Scarpa, R. and Tilling, R. (Eds.), *Monitoring and mitigation of Volcano hazards*. Springer - Verlag, Berlin, 222-256.
- Giggenbach, W.F., Martini, M., Corazza, E., 1986. The effects of hydrothermal processes on the chemistry of some recent volcanic gas discharges. *Per. Mineral.* 55, 15-28.
- Gillot, P.-Y. and Nativel, P.-E., 1989. Eruptive history of the Piton de la Fournaise volcano, Réunion Island, Indian Ocean. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 36, 53-65.
- Gillot, P.-Y., Lefèvre, J.-C. and Nativel, P.-E., 1994. Model for the structural evolution of the volcanoes of Réunion Island. *Earth Planet. Sci. Lett.* 122, 291-302.
- Gladney, E.S., Curtis, D.B. and Perrin, D.R., 1984. Determination of Boron in 35 International Geochemical Reference Materials by Thermal Neutron Capture Prompt Gamma-ray Spectrometry. *Geostand. Newslett.* 8, 43-46.
- Gladney, E.S., Jurney, E.T. and Curtis, D.B., 1976. Nondestructive determination of boron and cadmium in environmental materials by thermal neutron-prompt gamma-ray spectrometry. *Anal. Chem.* 48, 2139-2142.
- Glaze, L., Francis, P., Self, S., Rothery, D. 1989. The 16 September 1986 eruption of Lascar volcano, north Chile: Satellite investigations. *Bull. Volcanol.* 51, 149-160.
- 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.
- González-Ferrán, O., 1995. *Volcanes de Chile*. Instituto Geográfico Militar, Santiago, Chile.
- Gouhier, M. and Coppola, D., 2011. Satellite-based evidence for a large hydrothermal system at Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). *Geophys. Res. Lett.* 38, L02302.
- Govindaraju, K., 1994. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostand. Newslett.* 18 (2), 331.
- Graham, D., Lupton, J., Albarède, F. and Condomines, M., 1990. Extreme temporal homogeneity of helium isotopes at Piton de la Fournaise, Réunion Island. *Nature* 347, 545-548.
- Gregoire, D.C., 1987. Determination of boron isotope ratios in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal. Chem.* 59, 2479-2484.
- Grutter, M., Basaldud, R., Rivera, C., Harig, R., Junkerman, W., Caetano, E., Delgado-Granados, H., 2008. SO₂ emissions from Popocatepetl volcano: emission rates and plume imaging using optical remote sensing techniques. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 6655-6663.

Guerrot, C., Millot, R., Robert, M. and Négrel, P., 2010. Accurate and high-precise determination of boron isotopic ratios at low concentration by MC-ICP-MS (Neptune). *Geostand. Geoanal. Res.* 35, 275-284.

Gurenko, A. and Chaussidon, M., 1995. Enriched and depleted primitive melts included in olivine from Icelandic tholeiites: origin by continuous melting of a single mantle column. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2905-2917.

H

Halama, R., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., Keller, J. and Klaudius, J., 2007. The Li isotopic composition of Oldoinyo Lengai: Nature of the mantle sources and lack of isotopic fractionation during carbonatite petrogenesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* 254, 77-89.

Halama, R., McDonough, W. F., Rudnick, R. L. and Bell, K., 2008. Tracking the lithium isotopic evolution of the mantle using carbonatites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 265, 726-742.

Halmer, M.M., Schmincke, H.U. 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. Volcanol. Geotherm. Res.* 115, 511-528.

Hamelin, B., Manhès, G., Albarède, F. and Allègre, C.J., 1985. Precise lead isotope measurements by the double spike technique: A reconsideration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 173-182.

Hanan, B.B. and Graham, D.W., 1996. Lead and helium isotope evidence from oceanic basalts for a common deep source of mantle plumes. *Science* 272, 991-995.

Harder, H., 1974. Boron. In: *Handbook of Geochemistry* 11, Sections 5, B-O. Springer-Verlag.

Harris, A., Alparone, S., Bonforte, A., Dehn, J., Gambino, S., Lodato, L. and Spampinato, L., 2012. Vent temperature trends at the Vulcano Fossa fumarole field: the role of permeability. *Bull. Volcanol.* 74, 1293-1311.

Hart, S.R., 1984. A large-scale isotope anomaly in the Southern Hemisphere mantle. *Nature* 309, 753-757.

Hart, S.R., Hauri, E.H., Oschmann, L.A. and Whitehead, J.A., 1992. Mantle plumes and entrainment: isotopic evidence. *Science* 256, 517-520.

Head, J.W., and Wilson, L., 1987, Lava fountain heights at Pu'u 'O'o, Kilauea, Hawaii: indicators of amount and variations of exsolved magma volatiles: *J. Geophys. Res.*, v. 92, p. 13715-13719.

Hellweg, M., 1999b. Seismic signal from Lascar Volcano. *J. South Am. Earth Sci.* 12, 123-133.

Hellebrand, E., Morishita, T., Stracke, A. and Snow, J.E., 2011. Light elements in abyssal peridotites: fingerprinting sources of migrating melts. Fall Meeting, AGU, San Francisco, Abstract V511-01.

Hellweg, M., 2000. Physical models for the source of Lascar's harmonic tremor. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 101, 183-198.

Hemming, N.G. and Hanson, G.N., 1992. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 537-543.

Hemming, N.G. and Hanson, G.N., 1994. A procedure for the isotopic analysis of boron by negative thermal ionization mass spectrometry. *Chem. Geol.* 114, 147-156.

- Henney, L.A., Rodriguez, L.A. and Watson, I.M., 2012. A comparison of SO₂ retrieval techniques using mini-UV spectrometers and ASTER imagery at Lascar volcano, Chile. *Bull. Volcanol.* 74, 589-594.
- Hervig, R.L., Moore, G.M., Williams, L.B., Peacock, S.M., Holloway, J.R., and Roggensack, K., 2002. Isotopic and elemental partitioning of boron between hydrous fluid and silicate melt. *Am. Mineral.* 87, 769-774.
- Higgins, M.D. and Shaw, D.M., 1984. Boron cosmochemistry interpreted from abundances in mantle xenoliths. *Nature* 308, 172-173.
- Hinkley, T.K., 1991. Distribution of metals between particulate and gaseous forms in a volcanic plume. *Bull. Volcanol.* 53, 395-400.
- 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.
- Hinkley, T.K., Lamothe, P.J., 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.* 170, 315-325.
- Hobbs, P. V., Tuell, J. P., Hegg, D. A., Radke, L. F. and Eltgroth, M. K., 1982. Particles and gases in the emissions from the 1980-1981 volcanic eruptions of Mt. St. Helens, *J. Geophys. Res.* 87, 11062-11086.
- Hochstein, M.P., Browne, P.R.L., 2000. Surface manifestations of geothermal systems with volcanic heat sources. In: Sigurdsson, H. (Ed.), *Encyclopedia of Volcanoes*. Academic Press, San Francisco, 835-855.
- Hofmann, A.W., Jochum, K.P., Seufert, M. and White, W.M., 1986. Nb and Pb in oceanic basalts: new constraints on mantle evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* 79, 33-45.
- Houtermans, F.G., Eberhardt, P. and Ferrara, G., 1964. Lead of volcanic origin. In: Craig, H., Miller, S. and Wasserburg C. J. (Eds.), *Isotopic and Cosmic Chemistry*. North-Holland, Amsterdam, 233-243.

I

- Imai, N., Terashima, S. and Itoh, S., 1995. 1994 compilation of analytical data for minor and trace-elements in 17 GSJ geochemical reference samples, igneous rock series. *Geostandards Newsletter* 19 (2), 135-213.
- Ionov, D.A., Ashchepkov, I. and Jagoutz, E., 2005a. The provenance of fertile off-craton lithospheric mantle: Sr-Nd isotope and chemical composition of garnet and spinel peridotite xenoliths from Vitim, Siberia. *Chem. Geol.* 217 (1-2), 41-75.
- Ionov, D.A., Blichert-toft, J. and Weis, D., 2005b. Hf isotope compositions and HREE variations in off-craton garnet and spinel peridotite xenoliths from central Asia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (9), 2399-2418.
- Ionov, D.A., Griffin, W.L. and O'Reilly, S.Y., 1997. Volatile-bearing minerals and lithophile trace elements in the upper mantle. *Chem. Geol.* 141, 153-184.

- Ionov, D.A., Harmon, R.S., France-Lanord, C., Greenwood, P.B. and Ashchepkov, I., 1994a. Oxygen isotope composition of garnet and spinel peridotites in the continental mantle: Evidence from the Vitim xenolith suite, southern Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (5), 1463-1470.
- Ionov, D.A., Hoefs, J., Wedepohl, K.H. and Wiechert, U., 1992. Content and isotopic composition of sulfur in ultramafic xenoliths from central Asia. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 111 (2-4), 269-286.
- Ionov, D.A. and Hofmann, A.W., 2007. Depth of formation of subcontinental off-craton peridotites. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 261, 620-634.
- Ionov, D.A., Hofmann, A.W. and Shimizu, N., 1994b. Metasomatism-induced melting in mantle xenoliths from Mongolia. *J. Petrol.* 35 (3), 753-785.
- Ionov, D.A., O'Reilly, S.Y. and Griffin, W.L., 1998. A geotherm and lithospheric section for central Mongolia (Tariat region). In: Flower, M.J.F., Chung, S.-L., Lo, C.-H. and Lee, T.Y. (Eds.), *Mantle Dynamics and Plate Interactions in East Asia*, Geodynamics Series 27, Washington D.C., Am. Geophys. Union 127-153.
- Ionov, D.A. and Wood, B.J., 1992. The oxidation state of subcontinental mantle: oxygen thermobarometry of mantle xenoliths from central Asia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 111, 179-193.
- Irvine, T.N. and Baragar W.R.A., 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can. J. Earth Sci.* 8, 523-548.
- Ishikawa, T. and Nakamura, E., 1990. Suppression of boron volatilization from a hydrofluoric acid solution using a boron-mannitol complex. *Anal. Chem.* 62, 2612-2616.
- Ishikawa, T. and Nakamura, E., 1992. Boron isotope geochemistry of the oceanic crust from DSDP/ODP Hole 504B. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1633- 1639.
- Ishikawa, T. and Nakamura, E., 1993. Boron isotope systematics of marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 117, 567-580.
- Ishikawa, T. and Nakamura, E., 1994. Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes. *Nature* 370, 205-208.
- Ishikawa, T. and Tera, F., 1997. Source, composition and distribution of the fluid in the Kurile mantle wedge: constraints from across-arc variations of B/Nb and B isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 152, 123-138.
- Ishikawa, T., Tera, F. and Nakazawa, T., 1997. Boron isotope and trace element systematics of the three volcanic zones in the Kamchatka arc. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 4523-4537.
- Isozaki, A. and Utsumi, S., 1967. Spectrophotometric determination of boron in rocks by extraction with methylene blue tetra fluoroborate complex. *Nasa Tech. Doc.* https://ia600501.us.archive.org/18/items/nasa_techdoc_19680000951/19680000951.pdf.

J

- Jakobsson, S.P., Leonardsen, E.S., Balic-Zunic, T. and Jonsson, S.S., 2008. Encrustations from three recent volcanic eruptions in Iceland: The 1963–1967 Surtsey, the 1973 Eldfell and the 1991 Hekla eruptions. *Fjölrít, Náttúrufræðistofnunar* 52.
- Jaksic, L., 2005. The spectrophotometric determination of boron in tourmalines. *J. Serb. Chem. Soc.* 70, 255-260.

- James, R.H. and Palmer, M.R., 2000. The lithium isotope composition of international rock standards. *Chem. Geol.* 166, 319-326.
- 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: Gilbert J.S.S. and Sparks, R.S.J. (Eds.), *The physics of explosive volcanic eruptions*. Geol. Soc. London, Spec. Publ., 73-90.
- Jaupart, C., 2000. Magma ascent at shallow levels. In Sigurdsson, H. (Ed.), *Encyclopedia of volcanoes*, Academic press, 237-245.
- Jeffcoate, A.B., Elliott T., Kasemann S.A., Ionov D., Cooper K.M., Brooker, R., 2007. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71 (1), 202-218.
- Join, J., Folio, J. and Robineau, B., 2005. Aquifers and groundwater within active shield volcanoes. Evolution of conceptual models in the Piton de la Fournaise volcano. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 147, 187-201.
- Johnson, D.J., 1992. Dynamics of magma storage in the summit reservoir of Kilauea Volcano, Hawaii. *J. Geophys. Res.* 97, 1807-1820.
- Johnson, A. and Canil, D., 2011. The degassing behavior of Au, Tl, As, Pb, Re, Cd and Bi from silicate liquids: experiments and applications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 1773-1784.

K

- Kaasalainen, H., Stefansson, A., Giroud, N. and Arnorsson, S., 2009. Metal transport by geothermal and volcanic vapour. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, A610.
- Kakihana, H., Kotaka, M., Satoh, S., Nomura, M. and Okamoto, M., 1977. Fundamental studies on the separation of boron isotopes. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50, 158-163.
- Kamenetsky, V.S. and Eggins, S.M., 2012. Systematics of metals, metalloids, and volatiles in MORB melts: Effects of partial melting, crystal fractionation and degassing (a case study of Macquarie Island glasses). *Chem. Geol.* 302-303, 76-86.
- Kasemann, S.A., Meixner, A., Erzinger, J., Viramonte, J.G., Alonso, R.N. and Franz, G., 2004. Boron isotope composition of geothermal fluids and borate minerals from salar deposits (central Andes/NW Argentina). *J. S. Am. Earth Sci.* 16, 685-697.
- Kavalieris, I., 1993. High Au, Ag, Mo, Pb, V and W content of fumarolic deposits at Merapi volcano, central Java, Indonesia. *J. Geochem. Explor.* 50, 479-491.
- Kay, S.M., Coira, B. and Viramonte, J., 1994. Young mafic back arc volcanic rocks as indicators of continental lithospheric delamination beneath the Argentine Puna plateau, Central Andes. *J. Geophys. Res.* 99, 24323-24339.
- Kent, A.J.R., Clague, D.A., Honda, M., Stolper, E.M., Hutcheon, I.D. and Norman, M.D., 1999. Widespread assimilation of a seawater-derived component at Loihi Seamount, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2749-2761.
- Kent, A.J.R., Blundy, J., Cashman, K.V., Cooper, K.M., Donnelly, C., Pallister, J.S., Reagan, M., Rowe, M.C. and Thornber, C.R., 2007. Vapor transfer prior to the October 2004 eruption of Mount St. Helens, Washington. *Geology*, 35, 231-234.

- Kiss, E., 1988. Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of boron in geological materials. *Anal. Chim. Acta* 211, 243-256.
- Kodosky, L. and Keskinen, M., 1990. Fumarole distribution, morphology and encrustation mineralogy associated with the eruptive deposits of Mount St. Augustine, Alaska. *Bull. Volcanol.* 52, 175-185.
- Koga, K.T., Cluzel, N., Rose-Koga, E.F., Laporte, D. and Shimizu, N., 2008. Experimental demonstration of lithium-boron depletion during magma degassing. *EOS Trans.* 89 (53), Fall Meeting Supp., Abstract V31B-2143.
- Kogiso, T., Tatsumi, Y. and Nakano, S., 1997. Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 148, 193-205.
- Kornprobst, J., Boivin P., Lénat J.F., Bachèlery P., Bonneville A., Dupont P., Lecointre J., Seidel J.L., Thomas P. and Vincent P.M., 1984. Le Piton de la Fournaise, île de la Réunion, Colloque Prévision et Surveillance des Eruptions Volcaniques. C.N.R.S.- I.N.A.G., Clermont-Ferrand, 75-82.
- Kotra, J.P., Finnegan, D.L., Zoller, W.H., Hart, M.A., Oyers, J.L., 1983. El Chichon: composition of plume gases and particles. *Science* 222, 4-7.
- Krauskopf, K.B., 1957. The heavy metal content of magmatic vapor at 600°C. *Econ. Geol.* 52, 786-807.
- Krauss, S., 2006. DOASIS: a framework design for DOAS, Univ. Mannheim, ISBN 978-3-8322-5452-0.
- Krienitz, M.-S, Garbe-Schönberg, C.-D., Romer, R.L., Meixner, A., Haase, K.M. and Stroncik, N.A., 2012. Lithium isotopes variations in Ocean Island basalts - Implications for the development of mantle heterogeneity. *J. Petrol.* 53, 2333-2347.
- Krivovichev, S.V., Vergasova, L.P., Britvin, S.N., Filatov, S.K., Kahlenberg, V. and Ananiev, V., 2007. Pauflerite, b-VO(SO₄), a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia. *Can. Mineral.* 45, 921-927.
- Kuritani, T. and Nakamura, E., 2006. Elemental fractionation in lavas during post-eruptive degassing: evidence from trachytic lavas, Rishiri Volcano, Japan. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 149, 124-138.
- Kuritani, T., Yokoyama, T., Kitagawa, H., Kobayashi, K. and Nakamura, E., 2011. Geochemical evolution of historical lavas from Askja Volcano, Iceland: Implications for mechanisms and timescales of magmatic differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 570-587.
- Kurosawa, M., Shima, K., Ishii, S. and Sasa, K., 2006. Trace element analysis of fused whole rock glasses by laser ablation-ICP-MS and PIXE. *Geostand. Geoanal. Res.* 30, 17-30.
- 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.* 17, 2125-2128.

L

- Labazuy, P. and Lénat, J.F., 1990. Recurrent landslides events on the east flank of Piton de la Fournaise volcano Réunion. *EOS Trans. Am. Geophys. Union* 71, 1577.

- Lambert, G., Le Cloarec, M.-F., Ardouin, B., Le Roulley, J.C., 1986. Volcanic emission of radionuclides and magma dynamics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 76, 185-192.
- Laubier, M., 2006. L'apport des inclusions magmatiques primitives à l'origine des basaltes océaniques: Exemples de la zone FAMOUS (ride médio-Atlantique Nord) et du point chaud de la Réunion. Ph. D. thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A. and Zanettin, B., 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the Total Alkali-Silica diagram. *J. Petrol.* 27, 745-750.
- Le Guern, F. and Bernard, A., 1982. A new method for sampling and analyzing volcanic sublimates. Application to Merapi Volcano, Java. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 12, 133-146.
- Le Voyer, M., Rose-Koga, E.F., Laubier, M. and Schiano, P., 2008. Petrogenesis of arc lavas from the Rucu Pichincha and Pan de Azucar volcanoes (Ecuadorian arc): Major, trace element, and boron isotope evidences from olivine-hosted melt inclusions. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 9, Q12027.
- Lécuyer, C., 2002. $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ analysis of geological materials by ICP-MS Plasma 54: Application to the boron fractionation between brachiopod calcite and seawater. *Chem. Geol.* 186, 45-55.
- Leeman, W.P., Sisson, B. and Reid, M.R., 1992. Boron geochemistry of the lower crust: evidence from granulite terranes and deep crustal xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 775-788.
- Leeman, W.P. and Sisson, B., 1996. Boron geochemistry: implications for earth processes. In: Grew, E.S., Anovitz, L.M. (Eds.), *Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. *Rev. Mineral.* 33, 645-707.
- Leeman, W.P., Tonarini, S., Pennisi, M. and Ferrara, G., 2005. Boron isotopic variations in fumarolic condensates and thermal waters from Vulcano Island, Italy: Implications for evolution of volcanic fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 143-163.
- Leeman, W.P., Vocke, R.D., Beary, E.S. and Paulsen, P.J., 1991. Precise boron isotopic analysis of aqueous samples: Ion exchange extraction and mass spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 3901-3907
- Lemarchand, E., Chabaux, F., Vigier, N., Millot, R. and Pierret, M.C., 2010. Lithium isotope systematics in a forested granitic catchment (Strengbach, Vosges Mountains, France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4612-4628.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, É. and Allègre, C.J., 2000. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH, *Nature* 408, 951-954.
- Lénat J.-F., Bachèlery P., Bonneville A., Tarits P., Cheminée J.-L. and Delorme H., 1989. The December 4, 1983 to February 18, 1984 eruption of Piton de la Fournaise (La Réunion, Indian Ocean): Description and interpretation. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 36, 87-112.
- Lénat, J.-F., Bachèlery, P. and Merle, O., 2012. Anatomy of Piton de la Fournaise volcano (La Réunion, Indian Ocean). *Bull. Volcanol.* 74, 1945-1961.
- Lénat, J.-F., Fitterman, D., Jackson, D.B. and Labazuy, P., 2000. Geoelectrical structure of the central zone of Piton de la Fournaise volcano (Réunion). *Bull. Volcanol.* 62, 75-89.
- Lepel, E.A., Stefansson, K.M. and Zoller, W.H., 1978. The enrichment of volatile elements in the atmosphere by volcanic activity: Augustine volcano 1976. *J. Geophys. Res.* 83, 6213-6220.

- Lesne, P., Kohn, S.C., Blundy, J., Witham, F., Botcharnikov, R.E. and Behrens, H., 2011. Experimental simulation of closed-system degassing in the system basalt-H₂O-CO₂-S-Cl. *J. Petrol.* 52, 1737-1762.
- Lide, D.R., 1997. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed. CRC Press, Boca Raton.
- Louvat, P., Bouchez, J. and Paris, G., 2011. MC-ICP-MS isotope measurements with Direct Injection Nebulisation (d-DIHEN): optimisation and application to boron in seawater and carbonate samples. *Geostand. Geoanal. Res.* 35, 75-88.
- Lowenstern, J.B., 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, 1-22.
- Lu, Y., Makishima, A. and Nakamura, E., 2007. Coprecipitation of Ti, Mo, Sn and Sb with fluorides and application to determination of B, Ti, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Hf and Ta by ICP-MS. *Chem. Geol.* 236, 13-26.
- Luais, B., 2004. Temporal changes in Nd isotopic composition of Piton de la Fournaise magmatism (Réunion Island, Indian Ocean). *Geochem. Geophys. Geosyst.* 5, 2002GC000502.
- Ludden, J.N., 1978. Magmatic evolution of the basaltic shield volcanoes of Réunion Island. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 4, 171-198.
- Lugmair, G. and Galer, S.J.G., 1992. Age and isotopic relationships among the angrites Lewis Cliff 86010 and Angra dos Reis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1673-1694.
- Lundstrom, C.C., Chaussidon, M., Hsui, A.T., Kelemen, P., and Zimmerman, M., 2005. Observations of Li isotopic variations in the Trinity Ophiolite: evidence for isotopic fractionation by diffusion during mantle melting, *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 735-751.
- M**
- MacKenzie, J.M. and Canil, D., 2008. Volatile heavy metal mobility in silicate liquids: implications for degassing and eruption prediction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 269, 488-496.
- Magna, T., Wiechert, U., Grove, T.L. and Halliday, A.N., 2006. Lithium isotope fractionation in the southern Cascadia subduction zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* 250, 428-443.
- Mahoney, J.J., Duncan, R.A., Khan, W., Gnos, E. and McCormick, G.R., 2002. Cretaceous volcanic rocks of the South Tethyan suture zone, Pakistan: Implications for the Réunion hotspot and Deccan Traps. *Earth Planet. Sci. Lett.* 203, 295-310.
- Mairine, P. and Bachèlery, P., 1997. Major erosional period in the building of Piton de la Fournaise (Réunion Island). *C. R. Acad. Sci. Paris* 325, 243-249.
- Makishima, A., Nakamura, E. and Nakano, T., 1997. Determination of boron in silicate samples by direct aspiration of sample HF solutions into ICPMS. *Anal. Chem.* 69, 3754-3759.
- Malengreau B., Lénat J.-F. and Bonneville, A. 1994. Cartographie et surveillance temporelle des anomalies de polarisation spontanée (PS) sur le Piton de la Fournaise. *Bull. Soc. Geol. Fr.* 16, 221-232.
- Malengreau B., Lénat J.-F. and Froger J.-L., 1999. Structure of Reunion Island (Indian Ocean) inferred from the interpretation of gravity anomalies. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 88, 131-146.

- Manhès, G., Allègre, C.J. and Heath, E., 1984. U-Th-Pb systematics of the eucrite "Juvinas": precise age determination and evidence for exotic lead. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2247-2264.
- Marschall, H.R., Altherr, R. and Rüpke, L., 2007. Squeezing out the slab - modeling the release of Li, Be and B during progressive high-pressure metamorphism. *Chem. Geol.* 239, 323-335.
- Martin, R.S., Mather, T.A., Pyle, D.M., Power, M., Allen, A.G., Aiuppa, A., Horwell, C.J. and Ward, E.P.W., 2008. Composition resolved size distributions of volcanic aerosols in the Mt. Etna plumes. *J. Geophys. Res.* 113, D17211.
- Martin, R.S., Mather, T.A., Pyle, D.M., Power, M., Tsanev, V.I., Oppenheimer, C., Allen, A.G., Horwell, C.J. and Ward, E.P.W., 2009. Size distributions of fine silicate and other particles in Masaya's volcanic plume. *J. Geophys. Res.* 114, D09217.
- Martin, R.S., Sawyer, G.M., Spampinato, L., Salerno, G.G., Ramirez, C., Ilyinskaya, E., Witt, M.L.I., Mather, T.A., Watson, I., Phillips, M.J.C. and Oppenheimer, C., 2010. A total volatile inventory for Masaya Volcano, Nicaragua. *J. Geophys. Res.* 115, B09215, <http://dx.doi.org/10.1029/2010JB007480>.
- Martini, M., 1993. Water and fire: Vulcano island from 1977-1991. *Geochem. J.* 27, 297-303.
- Mather, T.A., Pyle, D.M. and Oppenheimer, C., 2003. Tropospheric Volcanic Aerosol. In: Robock, A. and Oppenheimer, C. (Eds.), *Volcanism and the Earth's Atmosphere*. Geophys. Monograph, Amer. Geophys. Union, Washington, DC. , 189-212.
- Mather, T.A., Pyle, D.M., Tsanev, V.I., McGonigle, A.J.S., Oppenheimer, C. and Allen, A.G., 2006. A reassessment of current volcanic emissions from the Central American arc with specific examples from Nicaragua. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 149, 297-311.
- Mather, T.A., Tsanev, V.I., Pyle, D.M., McGonigle, A.J.S., Oppenheimer, C. and Allen, A.G., 2004. Characterization and evolution of tropospheric plumes from Lascar and Villarrica volcanoes, Chile. *J. Geophys. Res.* 109, D21303.
- Mather, T.A., Witt, M.L.I., Pyle, D.M., Quayle, B.M., Aiuppa, A., Bagnato, E., Martin, R.S., Sims, K.W.W., Edmonds, M., Sutton, A.J. and Ilyinskaya, E., 2012. Halogens and trace metal emissions from the ongoing 2008 summit eruption of Kilauea volcano, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* 83, 292-323.
- Matthews, S.J., Gardeweg, M.C. and Sparks, R.S.J., 1997. The 1984 to 1996 cyclic activity of Lascar volcano, northern Chile: cycles of dome growth, dome subsidence, degassing and explosive eruptions. *Bull. Volcanol.* 59, 72-82.
- Matthews, S.J., Jones, A.P. and Gardeweg, M.C., 1994. Lascar Volcano, Northern Chile; Evidence for Steady-State disequilibrium. *J. Petrol.* 35, 401-432.
- Matthews, S.J., Sparks, R.S.J. and Gardeweg, M.C., 1999. The Piedras Grandes-Soncor eruptions, Lascar Volcano, Chile; evolution of a zoned magma chamber in the Central Andean upper crust. *J. Petrol.* 40, 1891-1919.
- McDonough, W.F. and Sun, S.-S., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223-253.
- McGonigle, A.J.S., Oppenheimer, C., Galle, B., Mather, T.A. and Pyle, D.M., 2002. Walking traverse and scanning DOAS measurements of volcanic gas emission rates. *Geophys. Res. Lett.* 29, 1985.

- Menard, G., Vlastélic, I., Ionov, D.A., Rose-Koga, E.F., Piro, J.-L. and Pin, C., 2013. Precise and accurate determination of boron concentration in silicate rocks by direct isotope dilution ICP-MS: Insights into the B budget of the mantle and B behavior in magmatic systems. *Chem. Geol.* 354, 139-149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.06.017>.
- Menard, G., Moune, S., Vlastélic, I., Aguilera, F., Valade, S., Bontemps, M. and Gonzalez, R., 2014. Gas and aerosol emissions from Lascar volcano (Northern Chile): insights into the origin of gases and their links with the volcanic activity. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* In press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.volgeores.2014.09.004>.
- Merle, O., Barde-Cabusson, S. and van Wyk de Vries, B., 2010. Hydrothermal calderas. *Bull. Volcanol.* 72, 131-147.
- 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.
- Métrich, N., Berry, A.J., O'Neill, H.S.C. and Susini, J., 2009. The oxidation state of sulfur in synthetic and natural glasses determined by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2382-2399.
- Michel, S. and Zlotnicki, J., 1998. Self-potential and magnetic surveying of La Fournaise Volcano (Reunion Island): Correlations with faulting, fluid circulation, and eruption, *J. Geophys. Res.*, 103, 17845-17857.
- Michon, L., Staudacher, T., Ferrazzini, V., Bachèlery, P. and Marti, J., 2007. April 2007 collapse of Piton de la Fournaise: a new example of caldera formation. *Geophys. Res. Lett.* 34, L21301.
- Michon, L., Massin, F., Famin, V., Ferrazzini, V. and Roult, G., 2011. Basaltic calderas: collapse dynamics, edifice deformation, and variations of magma withdrawal. *J. Geophys. Res.* 116, B03209.
- Millot, R., Hegan, A. and Negrel, P., 2012. Geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand: Li, B and Sr isotopes characterization. *Appl. Geochem.* 27, 677-688.
- Millot, R. and Negrel, P., 2007. Multi-isotopic tracing ($\delta(7)\text{Li}$, $\delta(11)\text{B}$, $(87)\text{Sr}/(86)\text{Sr}$) and chemical geothermometry: evidence from hydro-geothermal systems in France. *Chem. Geol.* 244, 664-678, 2007.
- Millot, R., Scaillet, B. and Sanjuan, B., 2010. Lithium isotopes in island arc geothermal systems: Guadeloupe, Martinique (French West Indies) and experimental approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1852-1871.
- Moune, S., Faure, F., Gauthier, P.-J. and Sims, K.W.W., 2007. Pele's hairs and tears: natural probe of volcanic plume. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 164, 244-253.
- Moune, S., Gauthier, P.J. and Delmelle, P., 2010. Trace elements in the particulate phase of the plume of Masaya Volcano, Nicaragua. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 193, 232-244.
- Morgan, W.J., 1981. Hotspot tracks and the opening of the Atlantic and Indian Oceans. In: Emiliani, C. (Ed), *The Sea*. Wiley, New-York.
- Mori, L., Gómez-Tuena, A., Cai, Y. and Goldstein, S.L., 2007. Effects of prolonged flat subduction on the Miocene magmatic record of the central Trans-Mexican Volcanic Belt. *Chem. Geol.* 244, 452-473.

- 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* 344, 31-36.
- Mortier, R., Vandecasteele, C., Hertogen, J. and Hoste, J., 1982. The determination of boron in rocks by deuteron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.* 71, 189-198.
- Moune, S., Faure, F., Gauthier, P.J., Sims, K., 2007. Pele's hairs and tears: natural probe of volcanic plume. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 164, 244–253.
- Moune, S., Gauthier, P.J. and Delmelle, P., 2010. Trace elements in the particulate phase of the plume of Masaya Volcano, Nicaragua. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 193, 232-244.
- Moune, S., Gauthier, P.-J., Gislason, S.R., Sigmarsson, O., 2006. Trace element degassing and enrichment in the eruptive plume of Hekla volcano (Iceland) during the 2000 eruption. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 461-479.

N

- Naftel, J.A., 1939. Colorimeter micro-determination of boron by the curcumin- acetate solution method. *Anal. Chem.* 25, 1264-1267.
- Nakamura, E., Ishikawa, T., Birck, J.-L. and Allègre, C.J., 1992. Precise boron isotopic analysis of natural rock samples using a boron-mannitol complex. *Chem. Geol.* 94, 193-204.
- Naughton, J.J., Greenberg, V.A. and Goguel, R., 1976. Incrustations and fumarolic condensates at Kilauea volcano, Hawaii: field, drill-hole and laboratory observations. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 1, 149-165.
- Naughton, J.J., Lewis, V.A., Hammond, D. and Nishimoto, D., 1974. The chemistry of sublimates collected directly from lava fountains at Kilauea volcano, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1679-1690.
- Nishio, Y., Nakai, S.I., Kogiso, T. and Barszczus, H.G., 2005. Lithium, strontium, and neodymium isotopic compositions of oceanic island basalts in the Polynesian region: constraints on a Polynesian HIMU origin. *Geochem. J.* 39, 91-103.
- Noll, P.D., Newson, H.E., Leeman, W.P. and Ryan, J.G., 1996. The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 587-611.
- Norman, M.D. and Garcia, M.O., 1999. Primitive magmas and source characteristics of the Hawaiian plume: petrology and geochemistry of shield picrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 168, 27-44.
- Norman, M.D., Garcia, M.O. and Bennett, V.C., 2004. Rhenium and chalcophile elements in basaltic glasses from Ko'olau and Moloka'I volcanoes: magmatic outgassing and composition of the Hawaiian plume. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3761-777.
- Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, 47-49.

O

- Oehler J.-F., Labazuy P. and Lénat J.-F., 2004. Recurrence of major flank landslides during the last 2 Ma-history of Reunion Island. *Bull. Volcanol.* 66, 585-598.

- Oehler J.-F., Lénat J.-F. and Labazuy P., 2008. Growth and collapse of the Reunion Island volcanoes. *Bull. Volcanol.* 70, 717-742.
- Oi, T., Kawada, K., Hosoe, M. and Hakihana, H., 1991. Fractionation of lithium isotopes in cation-exchange chromatography. *J. Separ. Sci.* 26, 1353-1375.
- Oi, T., Ikeda, K., Nakano, M., Ossaka, T. and Ossaka, J., 1996. Boron isotope geochemistry of hot spring waters in Ibusiki and adjacent areas, Kagoshima, Japan. *Geochem. J.* 30, 273-287.
- Olmez, I., Finnegan, D.L., Zoller, W.H., 1986. Iridium emissions from Kilauea volcano. *J. Geophys. Res.* 91, 653-663.
- Oppenheimer, C., 1996. On the role of hydrothermal systems in the transfer of volcanic sulfur to the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* 23, 2057-2060.
- Oppenheimer, C., Francis, P., Burton, M., Maciejewski, A., and Boardman, L., 1998. Remote measurement of volcanic gases by Fourier transform infrared spectroscopy: *Appl. Phys.* 67, 505-515.
- Oppenheimer, C., Francis, P.W., Rothery, D.A. and Carlton, R.W.T., 1993. Infrared Image Analysis of Volcanic Thermal Features: Lascar Volcano, Chile, 1984-1992. *J. Geophys. Res.* 98, 4269-4286.
- Oppenheimer, C., Pyle, D.M. and Barclay, J. (Eds.), 2003. *Volcanic Degassing.* Geol. Soc., London, Spec. Publ. 213.
- 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.
- Ottolini, L., Laporte, D., Raffone, N., Devidal, J.L. and Fèvre, B.L., 2009. New experimental determination of Li and B partition coefficients during upper mantle melting. *Contrib. Mineral. Petrol.* 157, 313-325.
- Ottolini, L., Le Fèvre, G. and Vannucci, R., 2004. Direct assessment of mantle boron and lithium contents and distribution by SIMS analyses of peridotite minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 228, 19-36.
- Oversby V.M., 1972. Genetic relations among the volcanic rocks of Réunion: chemical and lead isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 1167-1179.
- Oversby, V.M. and Gast, P.W., 1968. Lead isotope compositions and uranium decay series disequilibrium in recent volcanic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 199-206.
- Owens, J.W., Gladney, E.S. and Knab, D., 1982. Determinations of boron in geological materials by inductively-coupled plasma emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 135, 169-172.

P

- Pabst, S., Zack, T., Savov, I.P., Lugwig, T., Rost, D. and Vicenzi, E.P., 2011. Evidence for boron incorporation into the serpentine crystal structure. *Am. Mineral.* 96: 1112-1119.

- Pagani, M., Lemarchand, D., Spivack, A. and Gaillardet, J., 2005. A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 953-961.
- Palmer, M.R., 1991. Boron isotope systematics of hydrothermal fluids and tourmalines – A synthesis. *Chem. Geol.* 94 (2) 111-121.
- Palmer, M.R., Spivack, A.J., and Edmond J.M., 1987. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clays. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 2319-2323.
- Palmer, M.R. and Sturchio, N.C., 1990. The boron isotope systematics of the Yellowstone National Park (Wyoming) hydrothermal system: a reconnaissance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2811-2815.
- Palmer, M.R. and Swihart, G.H., 1996. Boron isotope geochemistry: An overview, In: *Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (eds. Grew, E.S. and Anovitz, L.M.). *Reviews in Mineralogy* 33, 845-862.
- Pearson, P.N., and Palmer, M.R., 2000. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. *Nature*, 406, 695-699.
- Peltier, A., 2007. Suivi, modélisation et évolution des processus d'injections magmatiques au Piton de La Fournaise (Réunion). Thèse, Université de La Réunion, Institut de Physique du Globe de Paris, St Denis, France.
- Peltier, A., Bachèlery, P. and Staudacher, T., 2009a. Magma transport and storage at Piton de la Fournaise (La Réunion) between 1972 and 2007: a review of geophysical and geochemical data. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 184, 93-108.
- Peltier, A., Famin, V., Bachèlery, P., Cayol, V., Fukushima, Y. and Staudacher, T., 2008. Cyclic magma storages and transfers at Piton de la Fournaise volcano (La Réunion hotspot) inferred from deformation and geochemical data. *Earth Planet. Sci. Lett.* 270, 180-188.
- Peltier, A., Staudacher, T. and Bachèlery, P., 2007. Constraints on magma transfers and structures involved in the 2003 activity at Piton de la Fournaise from displacement data. *J. Geophys. Res.* 112, B03207.
- Peltier, A., Staudacher, T., Bachèlery, P., Cayol, V., 2009b. Formation of the April 2007 caldera collapse at Piton de la Fournaise volcano: insight from GPS data. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 184, 152-163.
- Peltier, A., Staudacher, T. and Bachèlery, P., 2010. New behaviour of the Piton de la Fournaise volcano feeding system (La Réunion Island) deduced from GPS data: Influence of the 2007 Dolomieu caldera collapse. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 192, 48-56.
- Peng, Z.X., Mahoney, J.J., 1995. Drillhole lavas from the northwestern Deccan traps, and the evolution of Reunion hotspots. *Earth Planet. Sci. Lett.* 134, 169-185.
- Pennisi, M., Le Cloarec, M.-F., Lambert, G. and Le Roulley, J.-C., 1988. Fractionation of metals in volcanic emissions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 88, 284-288.
- Phelan, J.M., Finnegan, D.L., Ballantine, D.S., Zoller, W.H., Hart, M.A. and Moyers, J.L., 1982. Airborne aerosol measurements in the quiescent plume of Mount St. Helens: September 1980. *Geophys. Res. Lett.* 9, 1093-1096.

- Pietruszka, A.J., Hauri, E.H. and Blichert-Toft, J., 2009. Crustal contamination of mantle derived magmas within Piton de la Fournaise Volcano, Réunion Island. *J. Petrol.* 50, 661-684.
- Pinon, F., Deson, J. and Rosset, R., 1968. Propriétés de la résine échangeuse d'ions spécifique du bore amberlite XE 243. *Bull. Soc. Géol. France* 8, 3454-3461.
- Platt, U., 1994. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS). In: Sigrist, M.W. (Ed.), *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*. Chem. Anal. Series 127, John Wiley & Sons, Inc., 27-84.
- Pogge von Strandmann, P.A.E. Elliott T., Marschall H.R., Coath C., Lai Y.J., Jeffcoate A.B., Ionov D.A., 2011. Variations of Li and Mg isotope ratios in bulk chondrites and mantle xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75 (18), 5247-5268.
- Pokrovski, G.S., Borisova, A. and Bychkov, A., 2013. Speciation and Transport of Metals and Metalloids in Geological Vapors. *Rev. Min. Geochem.* 76, 165-218.
- Poland, M.P., Sutton, A.J. and Gerlach, T.M., 2009. Magma degassing triggered by static decompression at Kilauea Volcano, Hawaii. *Geophys. Res. Lett.* 36, L16306.
- Polian, G., and Lambert, G., 1979. Radon daughters and sulfur output from Erebus volcano, Antarctica: *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 6, 125-137.
- Pokrovski, G.S., Borisova, A. and Bychkov, A., 2013. Speciation and Transport of Metals and Metalloids in Geological Vapors. *Rev. Min. Geochem.* 76, 165-218.
- Press, S., Witt, G., Seck, H.A., Ionov, D. and Kovalenko, V.I., 1986. Spinel peridotite xenoliths from the Tariat Depression, Mongolia. I: Major element chemistry and mineralogy of a primitive mantle xenolith suite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2587-2599.
- Pyle, D.M. and Mather, T.A., 2009. Halogens in igneous processes and their fluxes to the atmosphere and oceans from volcanic activity: a review. *Chem. Geol.* 263, 110-121.

Q

- Queirolo, F., Stegen, S., Restovic, M., Paz, M., Ostapczuk, P., Schwuger, M.J. and Munoz, L., 2000. Total arsenic, lead, and cadmium levels in vegetables cultivated at the Andean villages of northern Chile. *Sci. Total Environ.* 255, 75-84.
- Quisefit, J.P., Bergametti, G., Tedesco, D., Pinart, J. and Colin, J.L., 1988. Origin of particulate potassium in Mt. Etna emissions before and during the 1983 eruption. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 35, 111-119.
- Quisefit, J.P., Toutain, J.P. Bergametti, G., Javoy, M., Cheynet, B. and Person, A., 1989. Evolution versus cooling of gaseous volcanic emissions from Momotombo Volcan, Nicaragua: Thermochemical model and observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2591-2608.

R

- Ram Mohan, M., Kamber, B.S. and Piercey, S.J., 2008. Boron and arsenic in highly evolved Archean felsic rocks: implication for Archean subduction processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 274, 479-488.

- Ramakumar, K.L., Parab, A.R., Khodade, P.S., Almaula, A.I., Chitambar, S.A. and Jain, H.C., 1985. Determination of isotopic composition of boron. *J. Radioanal. Nuclear. Chem.* 94, 53-61.
- Rampino, M.R. and Self, S. 1992. Volcanic winter and accelerated glaciation following the Toba super-eruption. *Nature* 359, 50-52.
- Rayleigh, J.W.S., 1986. Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *Philos. Mag.* 42, 493.
- Rehkämper, M., Schönbächler, M. and Stirling, C.H., 2001. Multiple collector ICP-MS: introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. *Geostand. Newslett.* 25, 23-40.
- Richter, F.M., Davis, A.M., DePaolo, D.J., Watson, E.B., 2003. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3905-3923.
- Ridley, W.I., Perfit, M.R., Jonasson, L.R. and Smith, M.F., 1994. Hydrothermal alteration in oceanic ridge volcanics: a detailed study at the Galapagos fossil hydrothermal field. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2477-2494.
- Robock, A. and Oppenheimer, C. (Eds.) 2003. *Volcanism and the Earth's Atmosphere*. Geophys. Monograph, Amer. Geophys. Union, Washington, DC.
- Rodríguez, L.A., 2007. Advances in gas and aerosol monitoring at active volcanoes, Ph.D. thesis, Michigan Technological University.
- Rodriguez, L.A., Watson, I.M., Viramonte, J., Hards, V., Edmonds, M., Cabrera, A., Oppenheimer, C., Rose, W.I., Bluth, G.J.S., 2005. SO₂ conversion rates at Lascar and Soufriere Hills volcanoes. In: Abstracts of the 9th Gas Workshop, Palermo, 1-10 May 2005.
- Rose, E.F., Carignan, J. and Chaussidon, M., 2000. Transfer of atmospheric boron from the oceans to the continents: an investigation using precipitation waters and epiphytic lichens. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 1. <http://dx.doi.org/10.1029/2000GC000077>.
- Rose, W.I., Chuan, R.L., Cadle, R.D. and Woods, D.C., 1980. Small particles in volcanic eruption clouds, *Am. J. Sci.* 280, 671-696.
- Rose, W.I., Chuan, R.L. and Woods, D.C., 1982. Small particles in plumes of Mount St. Helens, *J. Geophys. Res.* 87, 4956-4962.
- 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* 375, 477-479.
- Rose-Koga, E.F., Sheppard, S.M.F., Chaussidon, M. and Carignan, J., 2006. Boron isotopic composition of atmospheric precipitations and liquid-vapour fractionations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1603-1645.
- Rosner, M., Erzinger, J., Franz, G. and Trumbull, R.B., 2003. Slab-derived boron isotope signatures in arc volcanic rocks from the Central Andes and evidence for boron isotope fractionation during progressive slab dehydration. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4, 9005. <http://dx.doi.org/10.1029/2002GC000438>.
- Rosner, M. and Meixner, A., 2004. Boron Isotopic Composition and Concentration of Ten Geological Reference Materials. *Geostand. Geoanal. Res.* 28, 431-441.

- Rosner, M., Romer, L.R. and Meixner, A., 2005. Air handling in clean laboratory environments: the reason for anomalously high boron background levels. *Anal. Bioanal. Chem.* 382, 120-124.
- Rowe, G.L. and Branrleys, L., 1992. Estimation of the dissolution rates of andesitic glass, plagioclase and pyroxene in a flank aquifer of Poás Volcano, Costa Rica. *Chem. Geol.* 105, 71-87.
- Rowe, M.C., Kent, A.J.R. and Thornber, C.R., 2008. Using amphibole phenocrysts to track vapor transfer during magma crystallization and transport: an example from Mount St. Helens, Washington. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178, 593-607.
- 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.
- Rudnick, R.L. and Gao, S., 2004. Composition on the Continental Crust. *Treatise Geochem.* 3, 1-64.
- Rudnick, R.L. and Ionov, D.A., 2007. Lithium elemental and isotopic disequilibrium in minerals from peridotite xenoliths from far-east Russia: Product of recent melt/fluid-rock reaction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 256, 278-293.
- Russell, W.A., Papanastassiou, D. and Tombrello, T.A., 1978. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1075-1090.
- Ryan, J.G. and Kyle, P.R., 2004. Lithium abundance and lithium isotope variations in mantle sources: insights from intraplate volcanic rocks from Ross Island and Marie Byrd Land (Antarctica) and other oceanic islands. *Chem. Geol.*, 212, 125-142.
- Ryan, J.G. and Langmuir, C.H., 1993. The systematics of boron abundances in young volcanic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1489-1498.
- Ryan, J.G., Leeman, W.P., Morris, J.D. and Langmuir, C.H., 1996. The boron systematics of intraplate lavas: Implications for crust and mantle evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (3), 415-422.

S

- Saint-Ange, F., 2009. La sédimentation volcanoclastique en contexte de point chaud (île de La Réunion, Océan Indien). Thèse, Univ. la Réunion, Saint-Denis.
- Salaün, A., Villemant, B., Semet, M.P. and Staudacher, T., 2010. Cannibalism of olivine-rich cumulate xenoliths during the 1998 eruption of Piton de la Fournaise (La Réunion hotspot): implications for the generation of magma diversity. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 198, 187-204.
- Sawyer, G.M. and Burton, M.R., 2006. Effects of a volcanic plume on thermal imaging data. *Geophys. Res. Lett.* 33. <http://dx.doi.org/10.1029/2005GL025320>.
- Sawyer, G.M., Oppenheimer, C., Tsanev, V.I. and Yirgu, G., 2008. Magmatic degassing at Erta Ale volcano, Ethiopia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178, 837-846.
- Sawyer, G.M., Salerno, G.G., LeBlond, J.S., Martin, R.S., Spampinato, L., Roberts, T.J., Mather, T.A., Witt, M.L.I., Tsanev, V.I. and Oppenheimer, C., 2011. Gas and aerosol emissions from Villarrica volcano, Chile. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 203, 63-75.
- Szwarcz, H.P., Agyei, E.K. and McMullen, C.C., 1969. Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea-water. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 6, 1-5.

- Schiano, P., David, K., Vlastélic, I., Gannoun, A., Klein, M., Nauret, F. and Bonnard, P., 2012. Osmium isotope systematics of historical lavas from Piton de la Fournaise (Réunion Island, Indian Ocean). *Contrib. Mineral. Petrol.* 164, 805-820.
- Schiavi, F., Kobayashi, K., Moriguti, T., Nakamura, E., Pompilio, M., Tiepolo, M. and Vannucci, R., 2010. Degassing, crystallization and eruption dynamics at Stromboli: trace element and lithium isotopic evidence from 2003 ashes. *Contrib. Mineral. Petrol.* 159, 541-561.
- Schmidt, A., Carslaw, K.S., Mann, G.W., Rap, A., Pringle, K.J., Spracklen, D.V., Wilson, M. and Forster, P.M., 2012. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 7321-7339.
- SERNAGEONIM, 2013a. Reporte Especial de Actividad Volcánica No. 39, Servicio Nacional de Geología y Minería, Región de Antofagasta, Chile (Marzo 2013). http://www.sernageomin.cl/reportesVolcanes/20130405043026329REAV_N39_Antofagasta_05042013.pdf.
- SERNAGEONIM, 2013b. Reporte Especial de Actividad Volcánica, Servicio Nacional de Geología y Minería, Región de Antofagasta, Chile (10 Abril 2013). http://www.sernageomin.cl/reportesVolcanes/20130410030029305REAV_Antofagasta_2013_abril_10.pdf.
- SERNAGEONIM, 2013c. Reporte Actividad Volcánica Servicio Nacional de Geología y Minería, Región de Antofagasta, Chile (Año 2013 Abril, Vol.2). http://www.sernageomin.cl/reportesVolcanes/20130418035040248RAV_Antofagasta_2013_abril_vol_2.pdf.
- Seyfried, W.E., Janecky, D.R. and Mottl, M.J., 1984. Alteration of the oceanic crust: Implications for geochemical cycles of lithium and boron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 557-569.
- Shinohara, H., 2008. Excess degassing from volcanoes and its role on eruptive and intrusive activity. *Rev. Geophys.* 46, RG4005.
- Sigmarsson, O., Condomines, M. and Bachèlery, P., 2005. Magma residence time beneath the Piton de la Fournaise Volcano, Reunion Island, from U-series disequilibria. *Earth Planet. Sci. Lett.* 234, 223-234.
- Smietana, M., 2011. *Pétrologie, géochronologie (K-Ar) et géochimie élémentaire et isotopique (Sr, Nd, Hf, Pb) de laves anciennes de la Réunion: Implications sur la construction de l'édifice volcanique.* Thèse, Université de la Réunion, France.
- Smithsonian Institution, 1994. *Lascar. Bull. Global Volcanism Network* 19 (3), 7-8.
- 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.
- Sparks, R.S.J., 1978. The dynamics of bubble formation and growth in magmas. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 3, 1-37.
- Sparks, R.S.J., 2003. Dynamics of magma degassing. In: Oppenheimer, C., Pyle, D.M. and Barclay, J. (Eds.), *Volcanic degassing.* Geol. Soc. London, Spec. Publ., 5-22.
- Sparks, R.S.J., Gardeweg, M.C., Calder, E.S. and Matthews, S.J., 1997. Erosion by pyroclastic flows on Lascar volcano, Chile. *Bull. Volcanol.* 58, 557-565.

- Spilliaert, N., Allard, P., Métrich, N., Sobolev, A., 2006. Melt inclusion record of the conditions of ascent, degassing and extrusion of volatile-rich alkali basalt during the powerful 2002 flank eruption of Mount Etna (Italy). *J. Geophys. Res.* 111, B4, B04203.
- Spivack A.J., Berndt M.E., and Seyfried W. E., 1990. Boron isotope fractionation during supercritical phase separation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2337-2339.
- Spivack, A.J. and Edmond, J.M., 1987. Boron isotope exchange between seawater and the ocean crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1033-1044.
- Staudacher, T., Aki, K., Bachèlery, P., Catherine, P., Ferrazzini, V., Hochard, D., Kowalski, P., Ricard, L.P., Villeneuve, N. and Cheminée, J.L., 2001. Piton de la Fournaise volcano, Réunion Island, starts a new cycle of high eruptive activity. *J. Conf. Abstracts* 6, 825.
- Staudacher, T., Ferrazzini, V., Peltier, A., Kowalski, P., Boissier, P., Catherine, P., Lauret, F. and Massin, F., 2009. The April 2007 eruption and the Dolomieu crater collapse, two major events at Piton de la Fournaise (La Réunion Island, Indian Ocean). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 184, 126-137.
- Staudacher, T., Sarda, F. and Allègre, C.J., 1990. Noble gas systematics of Réunion Island, Indian Ocean. *Chem. Geol.* 89, 1-17.
- Stern, C., 2004. Active Andean volcanism: its geologic and tectonic setting. *Rev. Geol. Chile*, 31, 161-206.
- Stieltjes, L. and Moutou, P., 1989. A statistical and probabilistic study of the historic activity of Piton de la Fournaise, Réunion Island, Indian Ocean. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 36, 67-86.
- Stoiber, R.E. and Rose, W.I., 1974. Fumarole incrustations at active Central American volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 495-516.
- 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, 425-444.
- Stosch, H.-G., Lugmair, G.W. and Kovalenko, V.I., 1986. Spinel peridotite xenoliths from the Tariat Depression, Mongolia. II: Geochemistry and Nd and Sr isotopic composition and their implications for the evolution of the subcontinental lithosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50 (12), 2587-2599.
- Strelow, F.W.E., 1978. Distribution coefficients and anion exchange behavior of some elements in hydrobromic-nitric acid mixtures. *Anal Chem* 50, 1359-1361
- Stremme, W., Ortega, I., Siebe, C. and Grutter, M., 2011. Gas composition of Popocatepetl Volcano between 2007 and 2008: FTIR spectroscopic measurements of an explosive event and during quiescent degassing. *Earth Planet. Sci. Lett.* 301, 502-510.
- Sun, S.-S. and McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 42, 313-315.
- Sun, W., Arculus, R.J., Kamenetsky, V.S. and Binns, R.A., 2004. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization. *Nature* 431, 975-978.
- Swihart, G.R., 1996. Instrumental techniques for boron isotope analysis, In: Grew, E.S. and Anovitz, L.M., *Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (Eds.), *Rev. Mineral.*, 33, 845-862.

- Symonds, R.B., Gerlach, T.M. and Reed, M.H., 2001. Magmatic gas scrubbing: implications for volcano monitoring. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 108, 303-341.
- 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* 56, 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., Holloway, J.R. (Eds.), *Volatiles in Magmas*. *Rev. Mineral. Geochem.* 30, 1-66.
- 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.* 52, 355-374.
- 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.

T

- Tait, S., Jaupart, C., and Vergnolle, S., 1989. Pressure, gas content and eruption, periodicity in a shallow crystallising magma chamber. *Earth Planet. Sci. Lett.* 92, 107-123.
- Tamburello, G., Aiuppa, A., Kanzas, E.P., McGonigle, A.J.S. and Ripepe, M., 2012. Passive vs. active degassing modes at an open-vent volcano (Stromboli, Italy). *Earth Planet. Sci. Lett.* 359-360, 106-116.
- Tamburello, G., Hansteen, T.H., Bredemeyer, S., Aiuppa, A. and Tassi, F., 2014. Gas emissions from five volcanoes in northern Chile and implications for the volatiles budget of the Central Volcanic Zone. *Geophys. Res. Lett.* 41. <http://dx.doi.org/10.1002/2014GL060653>.
- Taran, Y.A., Bernard, A., Gavilanes, J.-C., Lunezheva, E., Cortes, A. and Armienta, M.A., 2001. Chemistry and mineralogy of high-temperature gas discharges from Colima volcano, Mexico. Implications for magmatic gas-atmosphere interaction. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 108, 245-264.
- Taran, Y., Gavilanes, J.C. and Cortés, A., 2002. Chemical and isotopic composition of fumarolic gases and the SO₂ flux from Volcán de Colima, México, between the 1994 and 1998 eruptions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 107, 105-119.
- Taran, Y., Hedenquist, J.W., Korzhinsky, M.A., Tkachenko, S.I. and Shmilovich, K.I., 1995. Geochemistry of magmatic gases from Kusryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochim. Cosmochim. Acta* 9, 1749-1761.
- Taran Y., Pilipenko V. and Rozhkov A., 1992. A geochemical model for fumaroles of the Mutnovsky volcano, Kamchatka, USSR. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 49, 269-283.
- Tassi, F., Aguilera, F., Vaselli, O., Darrah, T. and Medina, E., 2011. Gas discharges from four remote volcanoes in northern Chile (Putana, Olca, Irruputuncu and Alitar). *Ann. Geophys.* 54, 121-136.
- Tassi, F., Aguilera, F., Vaselli, O., Medina, E., Tedesco, D., Delgado Huertas, A., Poreda, R. and Kojima, S., 2009. The magmatic- and hydrothermal-dominated fumarolic system at the Active Crater of Lascar Volcano, northern Chile. *Bull. Volcanol.* 71, 171-183.

- Tassi, F., Martinez, C., Vasseli, O., Capaccioni, B. and Viramonte, J., 2005. Light hydrocarbons as redox and temperature indicators in the geothermal field of El Tatio (northern Chile). *Appl. Geochem.* 20, 2049-2062.
- Taylor, P.S. and Stoiber, R.E., 1973. Soluble materials on ash from active Central American volcanoes. *Bull. Geol. Soc. Am.* 84, 1031-1042.
- Taylor, T.I. and Urey, H.C., 1938. Fractionation of the lithium and the potassium isotopes by chemical exchange with zeolites. *J. Chem. Phys.* 6, 429-438.
- Teng, F.Z., McDonough, W.F., Rudnick, R.L., Dalpé, C., Tomascak, P.B., Chappell, B.W., Gao, S., 2004. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4167-4178.
- Teng, F.Z., McDonough, W.F., Rudnick, R.L. and Walker, R.J., 2006. Diffusion-driven extreme lithium isotope fractionation in country rocks of the Tin Mountain pegmatite, Earth Planet. Sci. Lett. 243, 701-710.
- Tessalina, S.G., Yudovskaya, M.A., Chaplygin, I.V., Birck, J.-L. and Capmas, F., 2008. Sources of unique rhenium enrichment in fumaroles and sulphides at Kudryavy volcano. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 889-909.
- Thordarson, T., Miller DJ, 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.
- Todt, W., Cliff, R.A., Hanser, A. and Hofmann, A. W., 1996. Evaluation of a ^{202}Pb - ^{205}Pb double spike for high-precision lead isotope analysis, in *Earth Processes. In: Basu, A. and Hart, S. (Eds), Reading the Isotopic. Am. Geophys. Union*, 429-437.
- Tomascak, P.B., 2004. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the Earth and Planetary Sciences. *Rev. Min. Geochem.* 55, 153-195.
- Tomascak, P.B., Langmuir, C.H., le Roux, P.J. and Shirey, S.B., 2008. Lithium isotopes in global mid-ocean ridge basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1626-1637.
- Tomascak, P.B., Tera, F., Helz, R.T. and Walker, R.J., 1999. The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation : new measurements by multicollector sector ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 907-910.
- Tonarini, S., Pennisi, M. and Leeman, W.P., 1997. Precise boron isotopic analysis of complex silicate (rock) samples using alkali carbonate fusion and ion-exchange separation. *Chem. Geol.* 142, 129-137.
- Toramaru, A., 2006. BND (bubble number density) decompression rate meter for explosive volcanic eruptions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 154, 303-316.
- Toutain, J.P., Baubron, J.C. and François, L., 2002. Runoff control of soil degassing at an active volcano. The case of Piton de la Fournaise, Réunion Island. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 197, 83-94.
- Toutain, J.P., Person, A. Cheminée, J.L., Delorme, H. and Seveque, J.L., 1985. Minéralogie des sublimés du volcan Poas (Costa Rica). *C. R. Acad. Sci. Paris II*, 15, 769-772.
- 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.* 29, 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.* 123, 95-103.
- Truesdell, A.H., Hazlip, J.R., Armannsson, H. and D'Amore, F., 1989. Origin and transport of Cl superheated geothermal steam. *Geothermics* 18, 295-304.
- Trumbull, R.B., Wittenbrink, R., Hahne, K., Emmermann, R., Büch, W., Gerstenberger, H., and Siebel, W., 1999. Evidence for late Miocene to Recent contamination of arc andesites by crustal melts in the Chilean Andes 25–26°S and its geodynamic implications. *J. South Am. Earth Sci.* 12, 135-155.
- Tsanev, V.I., 2008. A collection of JScripts for retrieval of gas column amounts using DOAS methodology (<http://www.geog.cam.ac.uk/research/projects/doasretrieval/>).
- Tulet, P. and Villeneuve, N., 2011. Large scale modeling of the transport, chemical transformation and mass budget of the sulfur emitted during the April 2007 eruption of Piton de la Fournaise. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 4533-4546.

U

- Upton, B.G.J. and Wadsworth, W.J., 1965. Geology of Reunion Island, Indian Ocean. *Nature* 207, 151-154.
- Upton, B.G.J. and Wadsworth, W.J., 1972. Aspects of magmatic evolution on Reunion Island. *Philos. Trans. Roy. Soc.* 271, 105-130.
- Urai, M., Geshi, N. and Staudacher, T., 2007. Size and volume evaluation of the caldera collapse on Piton de la Fournaise volcano during the April 2007 eruption using ASTER stereo imagery. *Geophys. Res. Lett.* 34, L22318.

V

- Vale, R.R., 1997. Total boron determination in silicate material with azomethine-H, after extraction with boron specific resin. In: Bell, R.W. and Rerkasem, B. (Eds), *Boron in soils and plants*. Dordrecht, London, 73-75.
- Vallelonga, P. and Mather, T.A., 2003. Lead (Pb) fluxes and Pb isotopic compositions from Masaya Volcano, Nicaragua. *Atmos. Environ.* 37, 4453-4460.
- Varekamp, J.G., Thomas, E., Germani, M. and Buseck, P.R., 1986. Particle geochemistry of volcanic plumes of Etna and Mount St Helens. *J. Geophys. Res.* 91, 12233-12248.
- Vengosch, A., Chivas, A.R. and McCulloch, J.M., 1989. Direct determination of boron and chlorine isotopic compositions in geological materials by negative thermal-ionization mass-spectrometry. *Chem. Geol.* 79, 333-343.
- Vengosch, A., Chivas, A.R., Starinsky, A., Kolodny, Y., Baozhen, Z. and Pengxi, Z., 1995. Chemical and boron isotope compositions of non-marine brines from Qaidam Basin, Qinghai, China. *Chem. Geol.* 120, 135-154.
- Vengosch, A., Starinsky, A., Kolodny, Y. and Chivas, A.R., 1991. Boron isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brines and associated hot springs from the Dead Sea, Israel. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1689-1695.

- Vengosch, A., Starinsky, A., Kolodny, Y. and Chivas, A.R., 1994. Boron isotope geochemistry of thermal springs from the Northern Rift-Valley, Israel. *J. Hydro.* 162, 155-169.
- Vengosch, A., Weinthal, E. and Kloppmann, W., 2004. Natural boron contamination. *Geotimes* 49, 20-25.
- Vernet, M., Marin, L., Boulmier, S., Lhomme, J. and Demange, J.C., 1987. Dosage du Fluor et du Chlore dans les matériaux géologiques y compris les échantillons hyperalumineux. *Analysis* 15, 490-498.
- Vié le Sage, R., 1983. Chemistry of the volcanic aerosol. In: Tazieff, H., and Sabroux, J.C. (Eds.), *Forecasting volcanic events*, Elsevier, 445-474.
- Villemant, B., Salaün, A. and Staudacher, T., 2009. Evidence for a homogeneous primary magma at Piton de la Fournaise (La Réunion): a geochemical study of matrix glass, melt inclusions and Pélés's hairs of the 1998-2008 eruptive activity. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 184, 79-92.
- Villeneuve, N. and Bachèlery, P., 2006. Revue de la typologie des éruptions au Piton de La Fournaise, processus et risques volcaniques associés. *Cybergegeo, European J. Geo.* <http://cybergegeo.revues.org/2536?lang=en>.
- Vils, F., Tonarini, S., Kalt, A. and Seitz, H.-M., 2009. Boron, lithium and strontium isotopes as tracers of seawater-serpentinite interaction at Mid-Atlantic ridge, ODP Leg 209. *Earth Planet. Sci. Let.* 286, 414-425.
- Violette, S., Ledoux, E., Goblet, P. and Carbonnel, J.-P., 1997. Hydrologic and thermal modeling of an active volcano: the Piton de la Fournaise, Reunion. *J. Hydro.* 191, 37-63.
- Vlastélic, I., Deniel, C., Bosq, C., Télouk, P., Boivin, P., Bachèlery, P., Famin, V. and Staudacher, T., 2009. Pb isotope geochemistry of Piton de la Fournaise historical lavas. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 184, 63-78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.08.008>.
- Vlastélic, I., Menard, G., Gannoun, A., Piro, J.-L., Staudacher, T. and Famin, V., 2013b. Magma degassing during the April 2007 collapse of Piton de la Fournaise: the record of semi-volatile trace elements (Li, B, Cu, In, Sn, Cd, Re, Tl, Bi). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 254, 94-107. <http://dx.doi.org.biblioplanets.gate.inist.fr/10.1016/j.jvolgeores.2012.12.027>.
- Vlastélic, I., Peltier, A. and Staudacher, T., 2007. Short-term (1998-2006) fluctuations of Pb isotopes at Piton de la Fournaise volcano (Reunion Island): origins and constraints on the size and shape of the magma reservoir. *Chem. Geol.* 244, 202-220. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.06.015>.
- Vlastélic, I., Staudacher, T., Bachèlery, P., Télouk, P., Neuville, D. and Benbakkar, M., 2011. Lithium isotope fractionation during magma degassing: constraints from silicic differentiates and natural gas condensates from Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). *Chem. Geol.* 28, 26-34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.002>.
- Vlastélic, I., Staudacher, T., Deniel, C., Devidal, J.-L., Devouard, B., Finizola, A. and Télouk, P., 2013a. Lead isotopes behavior in the fumarolic environment of the Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). *Geochim. Cosmochim. Acta* 100, 297-314. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.016>.
- Vlastélic, I., Staudacher, T. and Semet, M., 2005. Rapid change of lava composition from 1998 to 2002 at Piton de la Fournaise (Réunion) inferred from Pb isotopes and trace elements: evidence for variable crustal contamination. *J. Petrol.* 46, 79-107. <http://dx.doi.org/10.1093/petrology/egh062>.

W

- Wahrenberger, C., Seward, T.M. and Dietrich, V., 2002. Volatile trace element transport in high temperature gases from Kudryavy volcano (Iturup, Kurile Islands, Russia), in: Hellmann, R. and Wood, S.A. (Eds.), *Water-rock interaction: A tribute to David A. Crerar*. *Geochem. Soc. Spec. Publ.* 7, Washington Univ., 307-327.
- Wallace, P., and Anderson, J. R., 1998. Effects of eruption and lava drainback on the H₂O contents of basaltic magmas at Kilauea volcano. *Bull. Volcanol.* 59, 327-344.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232.
- Welsch, B., 2010. Signification des Océanites dans le fonctionnement du Piton de la Fournaise, île de La Réunion, Ph.D. thesis, Univ. La Réunion, St. Denis, France.
- Welsch, B., Faure, F., Bachèlery, P. and Famin V., 2009. Microcrysts record transient convection at Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Hotspot). *J. Petrol.* 50, 2287-2305.
- West, H.B. and Leeman, W.P., 1994. The open system geochemical evolution of alkalic cap lavas from Haleakala Crater, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 773-796.
- Williams, L.B., Hervig, R.L., Holloway, J.R. and Hutcheon, I., 2001. B isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1769-1782.
- Williams-Jones, A.E., and Heinrich, C.A., 2005. Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* 100, 1287-1312.
- Whitby, K.T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atm. Environ.* 12, 135-139.
- White, W.M., 1985. Sources of oceanic basalts: radiogenic isotopic evidence. *Geology* 13, 115-118.
- White, W.M., Albarède, F. and Télouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chem. Geol.* 167, 257-270.
- White, W.M., Cheatham, M.M. and Duncan, R.A., 1990. Isotope geochemistry of leg 115 basalts and inferences on the history of the reunion mantle plume. *Proceed. Ocean Drill. Program, Sci. Results*, 115.
- Wilson, L. and Head, J. W., 1981. Ascent and eruption of basaltic magma on the Earth and Moon. *J. Geophys. Res.* 86, 2971-3001.
- 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.
- Woodhead, J.D., Volker, F. and McCulloch, M.T., 1995. Routine lead isotope determinations using a ²⁰⁷Pb-²⁰⁴Pb double spike: a long-term assessment of analytical precision and accuracy. *Analyst* 120, 35-39.
- Wooster, M.J., 2001. Long-term infrared surveillance of Lascar Volcano: contrasting activity cycles and cooling pyroclastics. *Geophys. Res. Lett.* 28, 847-850.
- Wooster, M.J. and Rothery, D.A., 1997. Thermal monitoring at of Lascar Volcano, Chile using infrared data from the Along Track Scanning Radiometer: a 1992-1995 time-series. *Bull. Volcanol.* 58, 566-579.

Wunder, B., Meixner, A., Romer, R.L., Feenstra, A., Schettler, G. and Heinrich, W., 2007. Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite, Li-mica and aqueous fluids: An experimental study. *Chem. Geol.* 238, 277-290.

Wunder, B., Meixner, A., Romer, R.L. and Heinrich, W., 2006. Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.* 151, 112-120.

X

Xiao, Y.-K., Beary, E.S. and Fasset, J.D., 1988. An improved method for the high precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* 85, 203-213.

Xiao, Y.K., Vocke, R.D., Swihart, G.H. and Xiao, Y., 1997. Boron volatilization and its isotope fractionation during evaporation of boron solution. *Analytical Chemistry* 69, 5203-5207.

Y

Yamada, N., Takahashi, J. and Sakata, K., 2002. The effects of cell-gas impurities and kinetic energy discrimination in an octopole collision cell ICP-MS under non-thermalized conditions. *J. Anal. At. Spec.* 17, 1213-1222.

You, C.F., 1994. Comment on "Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: Geochemical and cosmochemical implications" by M. Chaussidon and A. Jambon. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 128, 727-730.

You, C.F., Chan, L.H., Spivack, A.J. and Gieskes, J.M., 1995. Lithium, boron, and their isotopes in sediments and pore waters of Ocean Drilling Program Site 808, Nankai Trough: Implications for fluid expulsion in accretionary prisms. *Geology* 23, 37-40.

Yudovskaya, M.A., Tessalina, S., Distler, V.V., Chaplygin, I.V., Chugaev, A.V. and Dikov, Y.P., 2008. Behavior of highly siderophile elements during magma degassing: A case study at the Kudryavy volcano. *Chem. Geol.* 248, 318-341.

Z

Zajacz, Z., Halter, W.E., Pettke, T. and Guillong, M., 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: controls on element partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2169-2197.

Zelenski, M.E., Fisher, T.B., de Moor, J.M., Marty, B., Zimmermann, L., Ayalew, D., Nekrasov, A.N. and Karandashev, V.K., 2013. Trace elements in the gas emissions from the Erta Ale volcano, Afar, Ethiopia. *Chem. Geol.* 357, 95-116.

Znamensky, V.S., Laputina, I.P., Taran, Y.A. and Yakushev, A.I., 1993. Ore precipitated from high-temperature gas vents of Kudryavy volcano, Iturup Island, Kuriles. *Trans. Russ. Ac. Sci.* 333, 227-230.

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.

Zoller, W.H., Parrington, J.R. and Phelan Kotra, J.M., 1983. Iridium enrichment in airborne particles from Kilauea volcano. *Science* 222, 1118-1121.

Zreda-Gostynska, G., Kyle, P.R., Finnegan, D. and Meeker Prestbo, K., 1997. Volcanic gas emissions from Mount Erebus and their impact on the Antarctic environment. *J. Geophys. Res.* 102, 15039-15055.

Annexes

*Annexe I – Développement analytique:
le défi du bore*

1. Introduction

L'élément bore possède deux isotopes stables, ^{10}B et ^{11}B dont les abondances atomiques naturelles sont respectivement de 19,9 % et 80,1%. Les fractionnements mesurés de B dans les matériaux naturels étant relativement faibles (rapports $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ d'~ 4), les compositions isotopiques sont exprimées en unité δ (en ‰) par rapport à la valeur du standard d'acide borique NBS 981 (Catanzaro et al., 1970; NIST, 1999) suivant la relation:

$$\delta^{11}\text{B} (\text{‰}) = \left[\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{échantillon}} / \left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{standard}} - 1 \right] \times 10^3$$

Du fait de son comportement incompatible dans la plupart des environnements magmatiques, de sa forte solubilité et mobilité dans les phases aqueuses à haute comme à basse température, de la différence de masse relative importante entre le ^{10}B et le ^{11}B (~10%) et de la large gamme de variations des compositions isotopiques du B dans la nature (jusqu'à 70‰; Figure A1), le B a un grand potentiel comme outil géochimique pour étudier de nombreux processus de transfert et de mélange en sciences de la Terre (cf. avant-propos du chapitre V et Palmer and Swihart, 1996).

Dans la nature, les fractionnements isotopiques du B engendrés par la réaction d'équilibre H_3BO_3 (trigonal) + $\text{OH}^- = \text{H}_4\text{BO}_4^-$ (tétraédrique) sont très importants car le ^{11}B intègre préférentiellement les espèces $\text{B}(\text{OH})_3$ (BO_3^{3-} dans les minéraux) alors que le ^{10}B est intégré dans les espèces $\text{B}(\text{OH})_4^-$ (BO_4^{5-} dans les minéraux) (Schawrcz et al., 1969; Kakihana et al., 1977). Dans les fluides, le rapport $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$, et par conséquent la distribution du ^{10}B et du ^{11}B , est fonction des conditions de pH (Kakihana et al., 1977). Les études expérimentales de fractionnement isotopique du B entre des fluides aqueux, des liquides silicatés et des minéraux ont montré que ^{11}B est intégré préférentiellement dans le fluide (Palmer et al., 1987; Williams et al., 2001; Wunder et al., 2006), avec un facteur de fractionnement qui tend à devenir plus important avec la diminution de la température: de 30‰ à basse température (Palmer et al., 1987) à seulement de quelques ‰ au-dessus de 1000°C (Hervig et al., 2002). Ces différentes caractéristiques géochimiques font du B un outil très utilisé dans les sciences environnementales (estimations des paléo-pH océaniques, des concentrations de CO_2 dans l'atmosphère, processus d'érosion; p.e., Lemarchand et al., 2000;

Pearson et Palmer, 2000; Rose et al., 2000; Pagani et al., 2005). C'est également un traceur très répandu pour estimer les transferts de masse dans les zones de subduction en raison de la différence extrême entre la composition isotopique du manteau terrestre et les rapports isotopiques du matériel qui plonge en subduction (croûte océanique altérée, sédiments; Figure A1) (p.e., Ishikawa and Nakamura, 1994; Ishikawa and Tera, 1997; Ishikawa et al., 2001). Le B et ses isotopes sont également fréquemment utilisés dans les études hydrogéologiques des environnements géothermaux pour tracer les sources de gaz (nature, profondeur d'ébullition) (p.e., Vengosch et al., 1994; Aggarwal et al., 2000; Leeman et al., 2005; Millot et al., 2012). Lors de la vaporisation des eaux géothermales (100-400°C), les vapeurs sont attendues pour être plus enrichies en ^{11}B avec un facteur de fractionnement α^{v-1} qui augmente avec la diminution de la température (Palmer et Sturchio, 1990; Spivack et al., 1990; Leeman et al., 1992).

Au regard des faibles teneurs et compositions isotopiques dans les laves (cf. Tableau V.1 et Figure VI.1) et les faibles fractionnements attendus en conditions magmatiques (Hervig et al., 2002), le comportement des isotopes du B lors des processus magmatiques (p.e., dégazage) est mal contraint en raison de problèmes de contamination des échantillons dans la nature (p.e., Chaussidon and Marty, 1995) et de difficultés analytiques (séparation du B, évaporation et problèmes inhérents à la mesure; p.e., Ramakumar et al., 1985; Gregoire, 1987; Vengosch et al., 1989; Swihart, 1996).

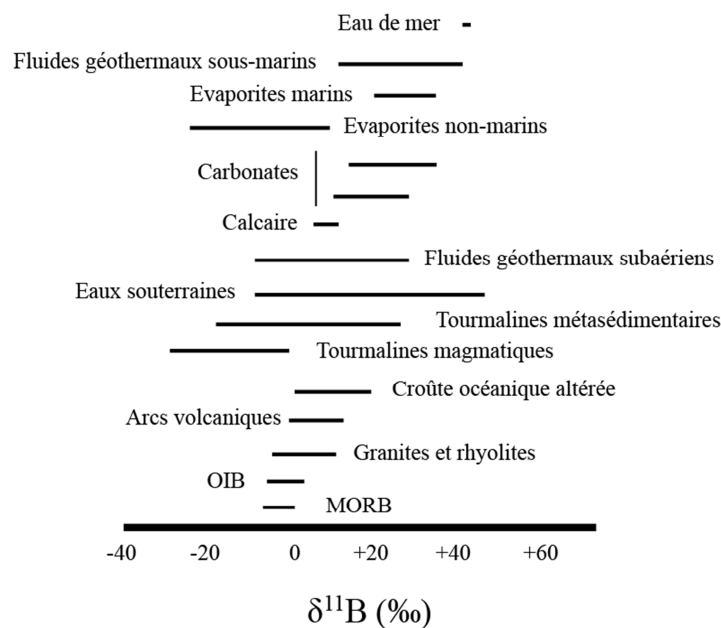


Figure A1: Inventaires des $\delta^{11}\text{B}$ des différents réservoirs naturels (d'après Barth, 1993).

Les progrès analytiques récents dans le domaine de la spectrométrie de masse permettent de réaliser des mesures inenvisageables auparavant, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives de recherche. Au cours de ce travail de thèse, un effort analytique important a été fourni pour mettre au point une méthode pour déterminer avec précision les compositions isotopiques du B des échantillons de cette étude par MC-ICP-MS. Nous sommes arrivés au bout de ces trois années à des protocoles de séparation satisfaisants à la fois pour des roches silicatées et des solutions (i.e., échantillons sans matrice comme les solutions de lessivage des filtres aérosols) mais aucune analyse n'a pu être effectuée sur les échantillons à cause de nombreux problèmes restant encore à palier pour la mesure par MC-ICP-MS. Dans cette annexe, après un rapide aperçu des différentes techniques existantes de mesure des rapports isotopiques du B dans des échantillons naturels, nous présentons quelques aspects du développement analytique mené au cours de la thèse.

2. Les différentes façons de procéder

À l'heure actuelle, les méthodes par spectrométrie de masse à ionisation thermique positive (P-TIMS) et négative (N-TIMS) sont de loin les plus utilisées pour déterminer les rapports isotopiques du B dans des roches et minéraux silicatées (p.e., Spivack and Edmond, 1986; Xiao et al., 1988; Vengosch et al., 1989; Leeman et al., 1991; Tonarini et al., 1997; Hemming and Hanson, 1994; Rosner and Meixner, 2004), même si des techniques par MC-ICP-MS (p.e., Guerrot et al., 2010; Lécuyer, 2002; Louvat et al., 2011; Rehkämper et al., 2001) et par microsonde ionique (SIMS) (p.e., Chaussidon and Jambon, 1994; Clift et al., 2001; Rose et al., 2001; Le Voyer et al., 2008; Hellebrand et al., 2011) sont de plus en plus répandues.

A l'exception des analyses SIMS qui se réalisées in-situ, toutes ces techniques requièrent au préalable que l'échantillon ait été dissous par voie humide et que le B soit purifié très précisément et totalement par chromatographie sur colonnes. Pour la dissolution des réseaux silicatés, la fusion alcaline est souvent préférée aux attaques acides en grande partie à cause de la volatilité de l'acide borique au-dessus de 70°C. Pour la séparation du B des autres éléments de la matrice, la plupart des techniques développées utilisent une résine échangeuse d'ions spécifique du B, l'Amberlite IRA 743, synthétisée par Röhm and Haas®. A l'origine créée à des fins industrielles pour extraire le B de l'eau, elle est depuis les travaux

de Kiss (1988) largement utilisée pour des matériaux géologiques (p.e., Vengosch et al., 1989; Leeman et al., 1991; Tonarini et al., 1997; Rosner and Meixner, 2004). Cette résine, qui est constituée de groupements sorbitol (N-méthylglucamine) greffés sur un support polystyrénique, est capable de fixer le B en milieu neutre ou basique, par formation de liaisons covalentes B-O, et à l'inverse de le relâcher en milieu acide (Pinon et al., 1968).

3. Aspects du développement analytique

3.1. Séparation et purification chimique du B

Au cours de cette étude, plusieurs expériences de séparation du B ont été réalisées avec l'objectif ensuite de les mesurer par MC-ICP-MS. Le paragraphe suivant résume les progrès que nous avons réalisés dans ce sens. Dans un premier temps, les tests ont été menés avec la résine Amberlite IRA 743 pour extraire le B d'une part de solutions et d'autre part de réseaux silicatés.

3.1.1. Tests sur résine Amberlite IRA 743

Amberlite IRA 743 étant une résine complexante spécifique du B, nous avons tout d'abord testé son efficacité en chimie "batch" et non sur colonne comme les précédentes études. Cette technique consiste à déposer un peu de résine (0,5 g) au fond d'un bécher Savillex® de 15 ml, puis ajouter la solution d'échantillon en milieu basique ($\text{pH} > 7$), laisser reposer pour fixer le B, enlever l'ammoniaque et enfin rincer avec une solution acide ($\text{pH} < 7$) pour récupérer le B. Cette solution est ensuite diluée – pour éviter les pertes par évaporation – et directement analysée par Q-ICP-MS. La procédure utilisée, adaptée de Guerrot et al. (2010), est présentée dans le Tableau A1.

Deux tests de calibrations de chimie ont été réalisées: l'un à partir de poudre du standard de roche BCR-2, l'autre à partir d'une solution synthétique multi-élémentaire (CMS). Pour la dissolution de BCR-2, l'échantillon devant être chargé en milieu basique pour fixer le B sur la résine, nous avons utilisé une procédure similaire au premier protocole testé pour le dosage des concentrations (Figure II.6), à la seule différence que les évaporations ont été menées en système clos: attaque de 100 mg de poudre (soit l'équivalent de 400 ng de B) avec un mélange

HF (29N) - HNO₃ (7N) → évaporation non totale en système clos → reprise 20 ml 7N HNO₃. 10 ml de cette solution (soit ~ 200 ng de B) ont ensuite été évaporés non totalement (toujours en système clos) et repris avec 10 ml de 0,1N NH₄OH (pH > 9) puis le surnageant a été déposé sur la résine. Pour la préparation de la solution multi-élémentaire CMS, l'équivalent de 100 ppb de B et autres éléments traces ont été prélevés dans des solutions mères (10 ppm) et dilués dans 10 ml de 0,1N NH₄OH pour être chargé sur la résine.

Tableau A2: Protocole de purification sur Amberlite IRA 743 en chimie "batch"

Chimie "batch" - bécher 15 ml - 0,5 g de résine Amberlite IRA 743 (non broyée)			
	éluant	volume	temps
Lavage résine	6N HCl	1 ml	3h
	H ₂ O UP	2 × 1 ml	2 × 3h
Conditionement	0,1N NH ₄ OH	1 ml	3h
Chargement	0,1N NH ₄ OH	1 ml	12h
Rinçage	0,1N NH ₄ OH	1 ml	6h
Rinçage	H ₂ O UP	1 ml	6h
Récupération B	0,5N HNO ₃	6 × 1 ml	6 × 12h

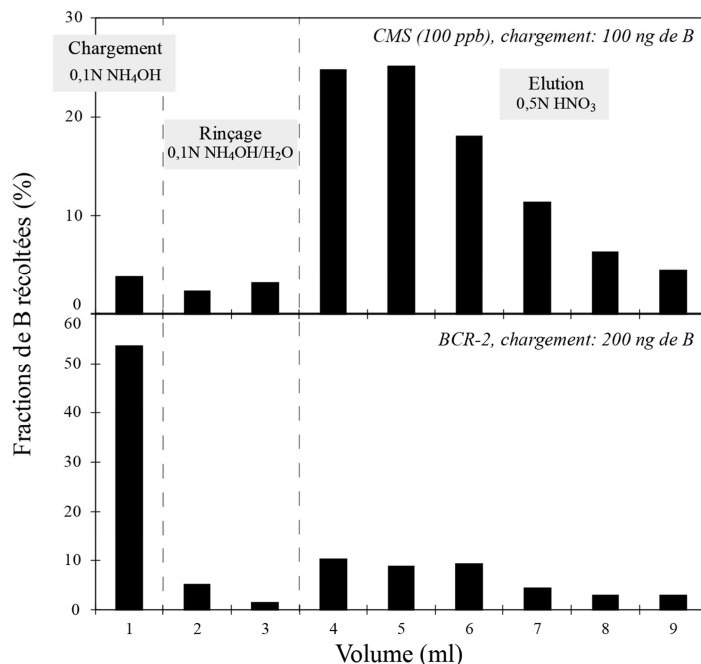


Figure A3: Résultats des tests de calibration en chimie "batch" sur résine Amberlite IRA 743 réalisés à partir d'une solution synthétique CMS (en haut) et du standard de roche BCR-2 (en bas).

Les résultats, présentés sur la Figure A.3 étaient plutôt satisfaisants pour la solution synthétique puisque le maximum du B chargé a été récupéré avec l'acide nitrique dilué, malgré des pertes au chargement et au rinçage. Le test avec BCR-2 n'a pas été concluant, avec plus de 50% du B non-fixé sur la résine. Ces résultats suggérant une séparation inefficace par chimie "batch". Nous avons donc dans un second temps mené des tests sur colonne, en partant de procédure de préparation des standards et un protocole similaire à celui présenté dans le Tableau A1, à l'exception de l'acide utilisé pour l'éluion (HF 0,3N). Ceci permet d'analyser directement les fractions éluées par Q-ICP-MS en utilisant le kit inerte (cf. §II.2.2.3). Par ailleurs, la résine Amberlite IRA 743 a été au préalable broyée et tamisée pour ne garder que la fraction 100-150 μm .

Tableau A2: Protocole de séparation du B sur colonne avec la résine Amberlite IRA 743.

Résine: Amberlite IRA 743 (broyée et tamisée)		
	éluant	volume
Lavage résine	6N HCl	2 × 5 ml
	H ₂ O UP	5 ml
Conditionement	0,1N NH ₄ OH	5 ml
Chargement	0,1N NH ₄ OH	1 ml
Rinçage	0,1N NH ₄ OH	3 ml
	H ₂ O UP	2 ml
Récupération B	0,3N HF	14 ml

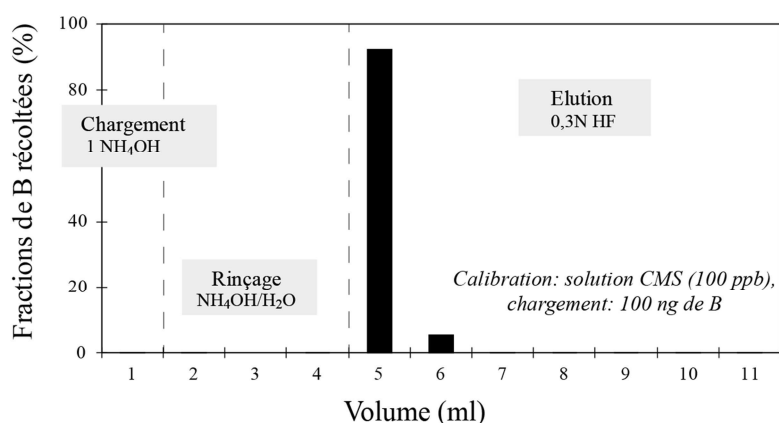


Figure A4: Résultats du test de calibration sur colonne avec la résine Amberlite IRA 743 (solution CMS).

Ce protocole d'extraction (Tableau A2) apparaît être bien adapté pour extraire le B de solutions – et donc pour analyser les filtres à aérosols – puisque 100% du B chargé est

recupéré rapidement (2 ml) après le début de l'élution (Figure A4). Les tests sur BCR-2 ne sont cependant toujours pas concluants avec, comme en chimie "batch", avec plus de 50% de perte au chargement. La résine Amberlite IRA 743 ne semble par conséquent pas efficace pour extraire le B à partir de solutions de roches réalisées à partir d'une attaque à l'HF, probablement à cause de la formation de fluorures de B, qui ne sont pas retenus sur la résine.

3.1.2. Tests sur résines classiques

Devant l'inefficacité de la résine Amberlite IRA 743 pour purifier le B des roches silicatées, nous sommes revenus à l'utilisation de résines échangeuses d'ions classiques en utilisant un protocole en deux étapes (Tableau A3): d'abord un passage sur résine cationique (AG50-X8 200-400 mesh) pour éliminer les cations majeurs, puis un passage sur résine anionique (AG1-X8 200-400 mesh) pour séparer le B.

Tableau A3: Protocole d'extraction du B mis au point pour les roches silicatées. La purification du B se fait en deux étapes: d'abord un passage sur résine cationique puis un passage sur résine anionique.

Protocole roches silicatées		
Etape 1: cations majeurs		
Résine: AG50-X8 200-400 mesh		
Colonnes Biorad®, volume de résine 2 ml		
	éluant	volume
Lavage résine	6N HCl	2 × 5 ml
Conditionnement	0,02N HF	3 ml
Chargement	0,1N HF	1 ml
	0,02N HF*	0,5 ml
Elution	0,02N HF	5 ml
* rinçage du bécher avec 0,02N HF après le chargement		
Etape 2: purification du B		
Résine: AG1-X8 200-400 mesh		
Volume de résine 0,5 ml		
	éluant	volume
Lavage résine	6N HCl	2 × 2 ml
Conditionnement	0,02N HF	3 ml
Chargement	3N HF	0,6 ml
	0,2N HCl + 0,5N HF *	0,2 ml
Rinçage	0,2N HCl + 0,5N HF	1,2 ml
Récupération B	6N HCl	6 ml
* rinçage du bécher avec 0,02N HF après le chargement		

Pour le test de calibration (Figure A5), 100 mg de poudre de BCR-2 (soit environ 400 ng de B) ont été dissous avec 2 ml d'HF pendant 2 jours à 60°C, puis la solution d'attaque a

été évaporée totalement en système clos à 60°C, en prenant garde de ne pas laisser le résidu à sec trop longtemps. Le résidu a ensuite été repris avec 1ml de 6N HCl quelques heures à 60°C (conversion chlorure), rééaporé de la même façon puis repris avec 1 ml de 0,1N HCl pour le chargement sur la résine cationique (AG50-X8 200-400 mesh). L'éluion est réalisée avec 5 ml de 0,02N HF. Ces 5 ml sont évaporés (non totalement cette fois) en système clos à 60°C puis repris avec 0,6 ml de 3N HF pour le passage sur résine anionique (AG1-X8 200-400 mesh). Le rinçage de la résine est effectué avec un mélange HF-HCl dilué puis le B est extrait avec 6 ml de 6N HCl. L'éluat est ensuite évaporé doucement (~ 50°C) en système clos et en s'assurant de ne pas venir à sec pour éviter de perdre du B en évaporant l'HCl, puis le résidu visqueux est repris avec 1ml de 0,5N HNO₃ pour l'analyse. Les résultats du test de calibration (Figure A5) sont très encourageants puisque 100% du B chargé est récupéré pendant l'étape d'éluion.

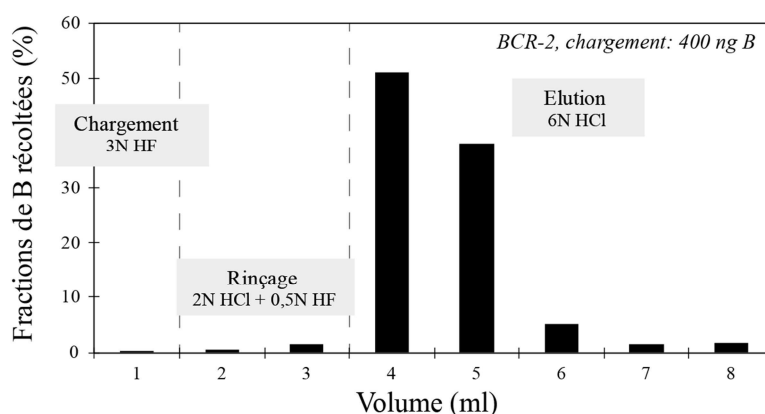


Figure A5: Résultat du test de calibration de la chimie cationique-anionique.

3.2. Mesure de la composition isotopique du B par MC-ICP-MS

Des tests de mesure des rapports isotopiques du B ont été réalisés sur le MC-ICP-MS Neptune de l'IPGP. Cet appareil est équipé d'un système d'injection directe d-DIHEN (demountable Direct Injection High Efficiency Nebuliser). Ce système permet d'introduire 100% de l'échantillon dans le plasma réduisant ainsi de manière significative le temps de lavage d'éléments comme le B. La technique développée à l'IPGP est décrite en détail dans Louvat et al. (2011). En raison de nombreux problèmes pendant la session d'analyse (arrêts inopinés du plasma, du logiciel d'acquisition), aucune mesure fiable n'a été acquise.

*Annexe 2 – Tableaux
de données*

Tableaux du chapitre II

Tableau II.1: Conditions de fonctionnement du Q-ICP-MS Agilent 7500 pour les analyses multi-élémentaires, paramètres d'acquisition et masses atomiques mesurées; N: mode d'acquisition normale, He: mode He.

Conditions de fonctionnement de l'ICP-MS								
Instrument	Agilent 7500 Series							
Conditions du plasma	puissance RF incidente	1550 W						
	puissance RF réfléchie	1 W						
Flux d'argon	débit gaz plasmagène	15 l.min ⁻¹						
	débit gaz auxiliaire	0,85 l.min ⁻¹						
	débit gaz de nébulisation	0,28 l.min ⁻¹						
Paramètre quadropole	gain uma	131						
Cellule de collision	géométrie	octopôle						
	RF	150 V						
	flux d'hélium	4,7 ml.min ⁻¹						
Introduction d'échantillons	passeur automatique intégré							
Aspiration de l'échantillon	pompe péristaltique	0,08 tours.min ⁻¹						
Nébuliseur	MicroMist, A-type, concentrique							
Chambre de nébulisation	de type Scott, quartz							
Injecteur	injecteur en saphir							
Cône "Sampling"	nickel	Ø 1 mm						
Cône "Skimmer"	nickel	Ø 0,7 mm						
Paramètres d'acquisition des analyses multi-élémentaires								
mode d'acquisition	analyse spectrale multi-élémentaire semi-quantitative de 7 (Li) à 238 (U) u.m.a.* (63 masses)							
mode He	de 45 (Sc) à 77 (Se) u.m.a.							
nombre de mesures par masse	3							
nombre de répétitions	5							
temps d'acquisition total	263 s							
Lavage	0,5N HNO ₃ + 0,05N HF, puis 2 fois 0,5N HNO ₃							
temps de lavage	180 s							
Elément	u.m.a	Mode	Elément	u.m.a	Mode	Elément	u.m.a	Mode
Li	7	N	Sr	86	N	Eu	151	N
Be	9	N	Y	89	N	Tb	159	N
B	11	N	Zr	90	N	Gd	160	N
Na	23	N	Nb	93	N	Dy	163	N
Mg	24	N	Mo	95	N	Ho	165	N
Al	27	N	Ru	101	N	Er	166	N
Sc	45	He	Rh	103	N	Tm	169	N
Ti	47	He	Pd	105	N	Yb	172	N
V	51	He	Ag	107	N	Lu	175	N
Cr	53	He	Cd	111	N	Hf	178	N
Mn	55	He	In	115	N	Ta	181	N
Fe	57	He	Sn	118	N	W	182	N
Co	59	He	Sb	121	N	Re	187	N
Ni	60	He	Te	125	N	Ir	193	N
Cu	65	He	Cs	133	N	Pt	195	N
Zn	66	He	Ba	137	N	Au	197	N
Ga	71	He	La	139	N	Tl	205	N
Ge	72	He	Ce	140	N	Pb	208	N
As	75	He	Pr	141	N	Bi	209	N
Se	77	He	Nd	146	N	Th	232	N
Rb	85	N	Sm	147	N	U	238	N

* Unité de Masse Atomique

Tableau II.2 : Estimation des reproductibilités interne et externe de la méthode multi-élémentaire à partir d'analyses répétées du standard BHVO-2 (calibration du signal à partir d'une solution synthétique certifiée) Les écarts entre les valeurs recommandées (données GeoRem, <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>) et les concentrations moyennes estimées sur 5 sessions différentes sont aussi reportés. *n* représente le nombre de mesures.

	Reproductibilité interne		Reproductibilité externe		Ecart valeurs certifiées	
	Moyenne <i>ppm</i> <i>n=5</i>	2 σ %	Moyenne <i>ppm</i> <i>n=5</i>	2 σ %	Références <i>ppm</i>	Ecart %
Li	4,49	3,3	4,26	1,6	4,80	11,3
Be	1,06	4,0	0,98	5,3	1,00	2,3
Sc	28,6	5,9	30,7	6,3	32,0	4,1
Ti	14747	5,7	15906	9,4	16300	2,4
V	288	4,6	317	4,8	317	0,1
Cr	302	5,3	273	3,2	280	2,6
Co	39,8	5,1	41,6	5,0	45,0	7,7
Ni	167	4,2	111	4,3	119	6,8
Cu	137	4,2	116	5,6	127	8,7
Zn	91	3,9	109	25,2	103	5,3
Ga	19,2	5,2	20,6	5,4	22,0	6,1
As	0,84	10,5	1,12	36,3	0,92	21,5
Rb	10,2	1,7	8,89	5,3	9,11	2,4
Sr	416	2,1	381	6,7	396	3,9
Y	24,7	1,0	23,5	4,9	26,0	9,8
Zr	158	1,3	165	6,2	172	3,9
Nb	17,2	1,3	16,8	4,9	18,1	7,0
Mo	4,92	1,6	3,62	34,5	4,00	9,4
Cd	0,07	3,7	0,22	10,7	0,20	12,1
In	0,064	4,5	0,087	5,5	0,088	1,0
Sn	1,62	1,3	1,73	3,9	1,70	2,0
Sb	0,085	4,2	0,096	2,6	0,090	6,7
Cs	0,101	3,1	0,093	3,0	0,100	7,1
Ba	121	1,3	126	5,8	131	4,1
La	13,4	1,0	14,6	6,3	15,2	3,8
Ce	34,9	1,3	36,3	7,2	37,5	3,3
Pr	4,75	1,7	5,05	6,4	5,35	5,7
Nd	22,1	1,1	23,6	5,0	24,5	3,6
Sm	5,52	1,3	5,89	5,9	6,07	2,9
Eu	1,86	1,8	1,98	5,1	2,07	4,4
Tb	0,87	1,0	0,92	6,5	0,92	0,3
Gd	5,64	0,5	6,13	4,9	6,24	1,7
Dy	4,85	1,1	5,19	5,6	5,31	2,3
Ho	0,89	1,3	0,96	8,0	0,98	2,1
Er	2,33	1,3	2,50	5,1	2,54	1,7
Tm	0,32	1,3	0,32	7,5	0,33	2,2
Yb	1,86	2,1	1,94	4,9	2,00	3,2
Lu	0,26	0,7	0,27	6,9	0,27	0,4
Hf	4,16	1,1	4,32	5,0	4,36	1,0
Ta	1,02	1,4	1,07	7,1	1,14	6,5
W	0,24	1,4	0,25	36,5	0,21	19,2
Tl	0,030	6,0	0,019	1,7	0,026	26,4
Pb	1,49	1,1	1,51	14,2	1,60	5,6
Bi	0,13	1,4	0,01	6,5	0,018	30,1
Th	1,05	0,6	1,17	5,0	1,22	4,1
U	0,39	1,2	0,40	7,7	0,40	1,7

Tableaux du chapitre III

Table III.1: Major-trace element concentrations of Piton de la Fournaise lavas erupted between August 2006 and April 2007. Major element concentrations are in wt. % (XRF data acquired at Laboratoire GéoSciences Réunion). Trace element concentrations are in ppm, with the exception of Re (in ppt). SSB: Steady State Basalt; Oceanite: basalt with cumulative olivine (MgO>20 wt. %). q: quenched; (1) BHVO-2 concentration data used as reference (from GEOREM data base, at <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>). Lead and non-conventional elements () were determined in this study. See text for more details; (2) 2 σ reproducibility on BHVO-2 (9 analyzes). The low reproducibility of Pb (and possibly Mo and As) concentrations may reflect the heterogeneity of BHVO-2 powder (see Chauvel et al., 2010); (3) Isotope dilution data. BHVO-2 was not analyzed for Re. The uncertainty of Re data is 1%, as inferred from replicate analyses of Piton de la Fournaise basalts (Schiano et al., 2012).*

Annexe II – Tableaux de données

Sample name	Reference standard		August 2006								
	BHVO-2 ⁽¹⁾	2s (%) ⁽²⁾	0608-302	0608-302 dup	0608-311	0609-131	0609-281	0610-111	0610-261	0611-142	0612-111
Eruption date (d/m/y)			30/08/06		31/08/06	13/09/06	28/09/06	11/10/06	26/10/06	14/11/06	13/12/06
Sample type			SSB		SSB q	SSB q	SSB q	SSB q	SSB q	SSB q	SSB q
SiO ₂			49.97		49.50						
Al ₂ O ₃			14.23		14.20						
Fe ₂ O ₃			12.73		11.97						
MgO			7.22		6.84						
CaO			11.89		11.21						
Na ₂ O			2.65		2.80						
K ₂ O			0.71		0.75						
TiO ₂			2.72		2.59						
MnO			0.17		0.16						
P ₂ O ₅			0.32		0.31						
Li	4.8	5.6	5.86	5.83	5.88	5.83	5.90	5.80	5.83	5.81	5.87
Be	1	11.3	1.06	1.04	1.10	1.03	1.09	1.07	1.08	1.06	1.08
B ⁽³⁾	2.76*	11.5	2.67								
Sc	32	2.7	33.4	33.1	34.2	33.2	33.5	33.3	33.9	33.4	33.2
Ti	16300	3.7	16026	15888	16256	15930	16076	16068	16269	16028	16033
V	317	2.2	306	305	314	306	309	306	311	306	308
Cr	280	6.8	244	245	250	240	242	237	239	239	246
Co	45	2.3	45.6	44.9	46.0	44.9	45.3	45.2	46.0	45.3	45.8
Ni	119	6.0	92.2	90.7	90.8	87.9	88.8	85.8	88.2	87.1	88.9
Cu	127	2.8	109	107	110	108	109	109	111	109	109
As	0.92*	26.4	0.84	0.79	0.80	0.79	0.75	0.80	0.82	0.84	0.79
Rb	9.11	4.0	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	17.5	17.4	17.4	17.3
Sr	396	6.3	354	356	352	354	353	355	354	352	352
Y	26	7.1	29.3	28.5	28.9	28.8	28.3	28.5	28.6	28.9	29.1
Zr	172	8.3	193	193	193	193	191	192	193	192	192
Nb	18.1	4.0	21.9	21.9	22.1	22.0	22.0	22.1	22.1	22.0	21.9
Mo	3.4*	38.3	0.9	1.2	1.0	1.5	1.2	1.8	1.1	1.0	1.0
Cd	0.12*	8.6	0.130	0.132	0.138	0.132	0.122	0.133	0.129	0.114	0.121
In	0.087*	3.9	0.090	0.087	0.085	0.090	0.086	0.085	0.085	0.085	0.086
Sn	1.69*	4.1	1.70	1.70	1.74	1.74	1.66	1.73	1.71	1.70	1.71
Sb	0.095*	8.9	0.063	0.059	0.070	0.065	0.061	0.068	0.070	0.071	0.067
Cs	0.1	6.2	0.267	0.259	0.268	0.262	0.270	0.261	0.265	0.263	0.268
Ba	131	4.2	135	136	136	136	135	136	135	135	136
La	15.2	5.6	19.4	18.6	19.4	19.5	19.3	19.5	19.5	19.4	19.4
Ce	37.5	6.0	44.3	44.2	44.2	44.8	44.2	44.2	44.2	44.3	43.9
Pr	5.35	5.9	5.91	5.92	5.92	5.94	5.86	5.93	5.91	5.91	5.91
Nd	24.5	4.8	25.9	25.9	25.9	26.1	26.0	26.0	25.9	25.9	25.9
Sm	6.07	5.2	6.22	6.22	6.33	6.29	6.20	6.26	6.23	6.27	6.30
Eu	2.07	5.2	2.09	2.11	2.10	2.09	2.07	2.09	2.10	2.07	2.10
Tb	0.92	6.1	0.960	0.963	0.973	0.971	0.970	0.970	0.964	0.969	0.978
Gd	6.24	5.3	6.47	6.50	6.47	6.53	6.40	6.53	6.46	6.47	6.50
Dy	5.31	5.4	5.63	5.65	5.63	5.67	5.58	5.68	5.63	5.63	5.71
Ho	0.98	7.3	1.04	1.06	1.06	1.06	1.04	1.06	1.06	1.06	1.06
Er	2.54	4.8	2.75	2.76	2.77	2.78	2.71	2.77	2.75	2.75	2.77
Tm	0.33	6.4	0.361	0.358	0.363	0.361	0.360	0.359	0.362	0.359	0.364
Yb	2	5.5	2.20	2.21	2.23	2.21	2.18	2.23	2.22	2.20	2.22
Lu	0.274	6.0	0.299	0.306	0.306	0.303	0.308	0.305	0.300	0.302	0.309
Hf	4.36	4.9	4.69	4.67	4.64	4.72	4.67	4.69	4.67	4.69	4.69
Ta	1.14	5.1	1.37	1.38	1.38	1.38	1.37	1.37	1.37	1.37	1.38
W	0.21	3.9	0.288	0.286	0.293	0.296	0.295	0.296	0.291	0.291	0.301
Re (ppt) ⁽³⁾	-	-	805								
Tl	0.026*	3.3	0.065	0.066	0.045	0.044	0.040	0.043	0.044	0.042	0.041
Pb	1.56*	14.8	1.70	1.60	1.71	1.73	1.73	1.70	1.70	1.67	1.70
Bi	0.018*	10.9	0.020	0.020	0.021	0.022	0.012	0.020	0.019	0.012	0.016
Th	1.22	5.7	2.21	2.22	2.22	2.24	2.24	2.24	2.23	2.22	2.23
U	0.403	6.0	0.555	0.551	0.552	0.560	0.565	0.569	0.554	0.559	0.553

Annexe II – Tableaux de données

Sample name	August 2006	February 2007		March 2007	April 2007		070402-1b	070403-b	070403-b dup	070404-b
	0612-281	0702-18-2	0702-18-3	070331-1b	070402-1 TS pwd	070402-1 TS chip				
Eruption date (d/m/y)	28/12/06	18/02/03	18/02/03	30/03/07	02/04/07 am	02/04/07 am	02/04/07 pm	03/04/07		04/04/07
Sample type	SSB q	SSB	SSB	SSB	SSB	SSB	SSB	SSB		SSB
SiO ₂		48.92	48.86	48.89			48.54	48.83		48.88
Al ₂ O ₃		13.98	13.88	13.82			13.62	13.65		13.7
Fe ₂ O ₃		12.59	12.70	12.51			12.51	12.738		12.71
MgO		6.69	7.03	7.12			7.32	7.5		7.34
CaO		11.19	11.12	11.10			10.88	11.04		11.1
Na ₂ O		2.48	2.44	2.44			2.26	2.37		2.54
K ₂ O		0.66	0.64	0.64			0.62	0.67		0.7
TiO ₂		2.66	2.64	2.64			2.61	2.61		2.62
MnO		0.17	0.17	0.17			0.17	0.17		0.17
P ₂ O ₅		0.30	0.29	0.29			0.29	0.3		0.3
Li	5.80	6.04	5.85	5.57	4.63	4.13	4.90	5.20	5.22	5.24
Be	1.05	1.07	1.07	0.93	0.93	1.02	0.96	0.91	1.05	0.93
B ⁽³⁾	2.67	3.22	2.96	2.59	2.64		2.72	2.67		2.85
Sc	33.3	33.3	33.4	32.5	32.5	33.0	32.6	32.4	32.5	32.5
Ti	15917	15928	15913	15511	15695	15822	15705	15607	15701	15528
V	305	305	306	296	280	299	298	298	294	297
Cr	245	238	266	262	277	286	275	270	278	281
Co	45.7	45.3	47.4	46.7	47.5	49.4	47.8	47.8	48.5	48.3
Ni	89.0	83.0	102.7	94.5	102	109	103	104	105	110
Cu	109	107	107	105	94.3	83.2	100	106	107	100
As	0.81	0.79	0.79	0.72	0.79	0.75	0.84	0.79	0.76	0.72
Rb	17.3	17.2	16.7	16.5	15.9	15.9	16.1	16.4	16.6	16.4
Sr	354	351	343	342	334	332	334	340	345	336
Y	28.9	29.1	29.0	27.92	27.7	27.8	28.0	28.0	28.5	27.8
Zr	192	192	188	185	185	186	185	186	188	184
Nb	21.8	21.6	21.2	20.70	20.6	20.6	20.7	20.6	20.8	20.4
Mo	1.0	1.3	4.8	0.9	2.1	1.4	0.8	0.9	0.9	1.0
Cd	0.130	0.131	0.142	0.131	0.133	0.133	0.132	0.151	0.165	0.164
In	0.088	0.089	0.085	0.09	0.086	0.089	0.088	0.096	0.092	0.122
Sn	1.71	1.70	1.72	1.65	1.65	1.65	1.67	1.69	1.71	1.86
Sb	0.063	0.065	0.072	0.05	0.059	0.056	0.052	0.054	0.063	0.054
Cs	0.267	0.262	0.262	0.23	0.227	0.240	0.229	0.235	0.256	0.233
Ba	135	134	130	127	124	123	125	127	130	125
La	19.4	19.2	18.7	18.4	18.3	18.3	18.3	18.3	18.5	18.2
Ce	44.3	43.8	42.7	41.8	41.9	42.0	41.9	42.3	42.4	41.6
Pr	5.89	5.88	5.77	5.64	5.61	5.62	5.64	5.66	5.71	5.60
Nd	25.9	25.8	25.4	24.7	24.8	24.7	24.8	24.9	25.1	24.7
Sm	6.27	6.25	6.25	6.07	6.04	6.02	6.11	6.03	6.14	6.06
Eu	2.09	2.09	2.08	2.04	2.04	2.05	2.04	2.05	2.07	2.03
Tb	0.966	0.969	0.965	0.949	0.948	0.943	0.952	0.953	0.964	0.941
Gd	6.52	6.50	6.43	6.32	6.37	6.33	6.39	6.40	6.48	6.29
Dy	5.66	5.65	5.59	5.50	5.53	5.53	5.54	5.55	5.68	5.55
Ho	1.06	1.06	1.05	1.04	1.03	1.04	1.05	1.05	1.04	1.04
Er	2.78	2.76	2.76	2.69	2.71	2.72	2.70	2.72	2.74	2.70
Tm	0.362	0.360	0.361	0.35	0.356	0.355	0.357	0.357	0.359	0.355
Yb	2.22	2.21	2.19	2.16	2.18	2.14	2.19	2.18	2.22	2.17
Lu	0.302	0.301	0.301	0.30	0.303	0.301	0.298	0.298	0.305	0.299
Hf	4.71	4.69	4.59	4.56	4.57	4.56	4.53	4.60	4.56	4.55
Ta	1.37	1.37	1.33	1.30	1.31	1.31	1.29	1.31	1.32	1.30
W	0.315	0.295	0.323	0.29	0.271	0.263	0.286	0.302	0.315	0.296
Re (ppt) ⁽³⁾	1140	680	1758	802	651		657	665		878
Tl	0.042	0.044	0.047	0.04	0.035	0.035	0.037	0.040	0.040	0.037
Pb	1.76	1.64	1.63	1.65	1.64	1.59	1.65	1.77	1.74	1.75
Bi	0.018	0.019	0.022	0.02	0.023	0.020	0.021	0.062	0.065	0.033
Th	2.22	2.21	2.16	2.08	2.09	2.10	2.09	2.11	2.14	2.08
U	0.549	0.547	0.538	0.53	0.516	0.527	0.525	0.531	0.529	0.523

Annexe II – Tableaux de données

April 2007												
Sample name	070404-b dup	070405-2	070405-2 dup	070405-1b	070406-1b	070407-1b	070408-1b	070417-1	070420-2	070420-2	070425-2	070429-1
Eruption date (d/m/y)		05/04/07		05/04/07	06/04/07	07/04/07	08/04/07	17/04/07	20/04/07	20/04/07	25/04/07	29/04/07
Sample type		Olivine-rich tephra matrix glass		Oceanite q	Oceanite	Oceanite	Oceanite	Oceanite	Oceanite q	matrix glass	Oceanite q	Oceanite q
SiO ₂				45.63	44.17	42.90	42.88	43.57	42.86		43.93	43.6
Al ₂ O ₃				8.75	7.19	5.74	5.69	6.20	5.81		6.46	6.22
Fe ₂ O ₃				14.15	14.40	14.93	15.01	14.97	14.86		14.998	15.018
MgO				20.98	24.77	28.94	29.19	27.94	28.71		27.56	27.94
CaO				7.10	5.80	4.62	4.56	5.03	4.70		5.26	5.06
Na ₂ O				1.64	1.27	1.01	0.99	1.09	1.02		1.2	1.16
K ₂ O				0.42	0.30	0.25	0.25	0.27	0.26		0.32	0.33
TiO ₂				1.67	1.38	1.09	1.07	1.17	1.09		1.21	1.16
MnO				0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19		0.19	0.19
P ₂ O ₅				0.18	0.15	0.11	0.11	0.13	0.11		0.13	0.13
Li	5.47	4.81	4.60	3.92	3.87	3.47	3.33	3.38	3.37	5.49	3.26	3.32
Be	0.86	0.72	0.69	0.57	0.55	0.43	0.40	0.46	0.42	0.93	0.39	0.41
B ⁽³⁾				1.62	1.47	1.20	1.15	1.56	1.42			1.39
Sc	33.6	29.8	27.8	20.2	17.1	16.4	16.1	17.5	16.1	32.1	15.4	15.9
Ti	16115	14861	14022	9242	9107	6886	6591	7595	6792	15293	6304	6686
V	304	265	249	177	168	133	129	148	133	291	125	131
Cr	298	441	402	844	809	981	1090	1257	1327	584	1343	1196
Co	49.7	51.9	49.4	103	104	123	123	184	172	49.8	174	162
Ni	113	182	180	902	930	1164	1178	1078	1149	204	1197	1154
Cu	103	97	91	64.16	60.6	47.1	44.9	48.9	45.6	103	42.0	44.1
As	0.76	0.86	0.72	0.46	0.44	0.38	0.32	0.41	0.38	0.77	0.33	0.35
Rb	17.1	13.5	12.9	8.81	8.20	6.67	6.35	7.54	6.65	16.1	6.27	6.75
Sr	349	296	281	195	184	143	137	160	143	333	134	143
Y	28.8	25.7	24.5	16.7	16.2	12.0	11.5	13.0	11.6	27.2	10.8	11.5
Zr	193	167	158	107	103	79	76	87	78	181	72	77
Nb	21.3	17.2	16.5	11.11	10.39	8.39	7.95	9.61	8.50	20.3	8.01	8.58
Mo	0.9	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.5			1.0		
Cd	0.154	0.112	0.105	0.081	0.079	0.057	0.060	0.068	0.060	0.124	0.055	0.060
In	0.130	0.079	0.078	0.055	0.053	0.040	0.041	0.045	0.040	0.084	0.038	0.039
Sn	1.92	1.66	1.51	0.979	0.958	0.708	0.678	0.765	0.692	1.63	0.700	0.730
Sb	0.055	0.047	0.044	0.033	0.033	0.024	0.024	0.031	0.029	0.049	0.024	0.029
Cs	0.225	0.183	0.176	0.136	0.128	0.103	0.101	0.117	0.101	0.231	0.096	0.103
Ba	131	107	102	68.4	64.1	52.0	50.5	58.4	51.7	124	48.6	52.3
La	19.0	15.5	14.9	9.90	9.28	7.43	7.12	8.39	7.45	18.0	7.00	7.50
Ce	43.6	35.9	34.5	23.1	21.7	17.9	17.1	19.4	18.0	41.0	16.8	18.0
Pr	5.83	4.87	4.67	3.12	2.94	2.31	2.23	2.59	2.31	5.54	2.16	2.30
Nd	25.7	21.8	20.9	13.9	13.2	10.2	9.78	11.3	10.1	24.3	9.48	10.1
Sm	6.28	5.55	5.29	3.44	3.35	2.50	2.43	2.76	2.48	5.91	2.30	2.48
Eu	2.12	1.90	1.83	1.18	1.15	0.86	0.82	0.94	0.84	2.00	0.78	0.83
Tb	0.988	0.903	0.864	0.559	0.541	0.400	0.388	0.441	0.393	0.935	0.366	0.384
Gd	6.61	5.96	5.74	3.74	3.61	2.68	2.58	2.93	2.61	6.19	2.45	2.59
Dy	5.80	5.28	5.07	3.26	3.18	2.33	2.25	2.56	2.31	5.42	2.12	2.26
Ho	1.09	0.99	0.95	0.608	0.590	0.439	0.421	0.475	0.427	1.01	0.399	0.420
Er	2.83	2.57	2.46	1.59	1.55	1.14	1.11	1.24	1.12	2.63	1.04	1.12
Tm	0.369	0.335	0.322	0.208	0.203	0.149	0.147	0.164	0.148	0.346	0.138	0.145
Yb	2.25	2.05	1.97	1.28	1.26	0.925	0.903	1.02	0.912	2.11	0.860	0.894
Lu	0.306	0.283	0.271	0.178	0.173	0.132	0.126	0.141	0.127	0.292	0.119	0.125
Hf	4.69	4.18	4.03	2.61	2.52	1.89	1.83	2.10	1.89	4.48	1.76	1.87
Ta	1.34	1.11	1.07	0.709	0.669	0.533	0.514					
W	0.301	0.232	0.223	0.153	0.146	0.133	0.177					
Re (ppt) ⁽³⁾				490			214					
Tl	0.039	0.034	0.034	0.023	0.020	0.018	0.018	0.018	0.017	0.041	0.016	0.018
Pb	1.72	1.41	1.35	0.831	0.757	0.614	0.586	0.672	0.612	1.62	0.572	0.641
Bi	0.028	0.013	0.013	0.011	0.013	0.011	0.009	0.010	0.008	0.018	0.007	0.009
Th	2.16	1.79	1.72	1.14	1.06	0.853	0.836	0.986	0.879	2.060	0.822	0.887
U	0.543	0.451	0.430	0.285	0.270	0.217	0.211	0.244	0.221	0.512	0.207	0.220

Supplementary Table A: Whole-rock S, Cl, F and H₂O concentrations of recent basalts from Piton de la Fournaise.

Sample Name	Eruption date (d/m/y)	Sample type	S tot %	Cl ppm	F %	H ₂ O %
77-14	04/11/77	pumice	0.02	255	0.051	0.10
989/036	10/03/98	lava flow	<0.01	210	0.044	0.26
986/115 (Hudson)	30/03/98	lava flow	<0.01	285	0.060	0.26
988/172	17/08/98	lava flow	<0.01	190	0.045	0.10
010611-1	11/06/01	lava flow	0.02	255	0.052	0.24
010702-2	02/07/01	lava flow (quenched)	<0.01	225	0.049	0.19
010702-1	02/07/01	lava flow (quenched)	<0.01	235	0.048	0.08
010702-2	02/07/01	lava flow	<0.01	235	0.049	0.06
020106-2	06/01/02	lava flow	<0.01	200	0.042	0.24
020114-3	14/01/02	olivine-rich lava flow	0.02	125	0.028	0.20
0211-161	16/11/02	lava flow	0.04	195	0.043	0.17
0211-171	17/11/02	lava flow (quenched)	0.02	220	0.046	0.20
0211-254	25/11/02	lava flow (quenched)	0.01	205	0.044	0.18
0212-031	02/12/02	olivine-rich lava flow	0.01	170	0.037	0.25
030822-1	22/08/03	lava flow	0.01	215	0.046	0.20
030827-1	27/08/03	olivine-rich lava flow (quenched)	<0.01	165	0.032	0.22
030827-5	27/08/03	olivine-rich ejecta	0.01	140	0.034	0.22
0408-132	13/08/04	lava flow	0.02	200	0.044	0.26
0502-221	22/02/05	lava flow	0.02	180	0.039	0.26
0502-263	26/02/05	olivine-rich lava flow	0.01	110	0.024	0.11
0601-181	18/01/06	olivine-rich lava flow	0.01	90	0.023	0.03
0607-281	28/07/06	scoria	0.03	220	0.045	0.09
070331-1b	30/03/07	lava flow	0.03	190	0.044	0.10
070402-1b	02/04/07	lava flow	0.01	195	0.044	0.06
070403-b	03/04/07	lava flow	0.03	200	0.041	0.06
070404-b	04/04/07	lava flow	0.01	175	0.044	0.12
070405-1b	05/04/07	olivine-rich lava flow (quenched)	<0.01	105	0.024	0.06
070406-1b	06/04/07	olivine-rich lava flow	0.01	225	0.022	0.06
070407-1b	07/04/07	olivine-rich lava flow	<0.01	81	0.018	0.03
070408-1b	08/04/07	olivine-rich lava flow	<0.01	88	0.019	0.03

Tableaux du chapitre IV

Table IV.1: Details on filter-pack sampling. Pump flow is given in l.min-1 and sampling duration in min; volume correspond to total volume (in m³) of volcanic plume which was pumped through filter packs.

Table 1 Details on filter-pack sampling measurements

Sample name	Sample type	Date (d/m/y)	Lat. (S)	Long. (W)	Altitude	Pump flow	Sampl. duration	Volume
LA-01	Plume	16/04/09	23°21'58.10"	67°43'43.90"	5516 m	5.0	120	0.61
LA-02	Plume	16/04/09	23°21'58.10"	67°43'43.90"	5516 m	5.0	122	0.60
LA-03	Plume	19/04/09	23°22'0.72"	67°43'53.88"	5484 m	5.0	117	0.59
LA-05	Plume	19/04/09	23°22'0.72"	67°43'53.88"	5484 m	4.0	132	0.56
LA-16	Fumarole	19/04/09	23°22'3.00"	67°43'55.80"	5360 m	5.0	110	0.52
Las 01	Plume	24/04/11	23°22'0.72"	67°43'53.88"	5484 m	5.2	240	1.25
Las 04	Plume	27/04/11	23°22'0.42"	67°43'48.90"	5365 m	5.2	240	1.25
Las 05	Plume	27/04/11	23°22'0.42"	67°43'48.90"	5365 m	5.2	240	1.25
Las 07	Plume	29/04/11	23°22'0.72"	67°43'53.88"	5484 m	5.2	255	1.33
Las 08	Plume	29/04/11	23°22'0.72"	67°43'53.88"	5484 m	5.2	253	1.32
Las 09	Plume	29/04/11	23°22'0.72"	67°43'53.88"	5484 m	3.5	251	0.88
Las 10	Plume	14/11/12	23°21'58.10"	67°43'43.90"	5516 m	10.0	195	1.95
Las 11	Plume	14/11/12	23°22'1.10"	67°43'47.20"	5514 m	9.5	195	1.852
Las 13	Plume	16/11/12	23°21'58.10"	67°43'44.00"	5519 m	10.0	240	2.4
Las 14	Plume	16/11/12	23°21'58.60"	67°43'43.50"	5516 m	9.5	180	1.71
Las 16	Plume	18/11/12	23°22'0.20"	67°43'50.30"	5490 m	10.0	180	1.8
Las 17	Plume	18/11/12	23°22'0.20"	67°43'50.30"	5515 m	9.5	160	1.52
Las 18	Fumarole	18/11/12	23°21'38.93"	67°43'35.79"	5375 m	9.5	100	1.0
B1	Background	17/11/12	23°18'50.80"	67°53'15.70"	3283 m	10.0	90	0.9

Pump flow is given in l.min⁻¹ and sampling duration in min; volume correspond to total volume (in m³) of volcanic plume which was pumped through filter-packs

Table IV.2: Sulphur dioxide and hydrogen halide abundances measured on impregnated filters (in mg/m³) and equivalent molar ratios (calculated from the mass ratios using the molar masses). –: below the instrumental detection limits

Sample name	Sample type	Date (d/m/y)	SO ₂	HCl	HF	SO ₂ /HCl	SO ₂ /HF	HCl/HF
LA-01	Plume	16/04/09	153	164	71.6	0.34	0.42	1.23
LA-02	Plume	16/04/09	147	121	67.7	0.45	0.43	0.96
LA-03	Plume	19/04/09	190	218	130	0.32	0.29	0.90
LA-05	Plume	19/04/09	660	793	494	0.29	0.21	0.71
LA-16	Fumarole	19/04/09	219	281	211	0.31	0.26	0.86
Las 01	Plume	24/04/11	2201	700	28.3	1.16	15.4	13.3
Las 04	Plume	27/04/11	3520	935	5.6	1.39	125	90.0
Las 05	Plume	27/04/11	3021	886	–	1.26		
Las 07	Plume	29/04/11	662	285	46.5	0.86	2.81	3.29
Las 08	Plume	29/04/11	574	240	53.1	0.88	2.14	2.42
Las 09	Plume	29/04/11	143	182	67.1	0.29	0.42	1.45
Las 10	Plume	14/11/12	139	36.4	–	1.41		
Las 11	Plume	14/11/12	144	35.2	–	1.50		
Las 13	Plume	16/11/12	114	15.6	–	2.70		
Las 14	Plume	16/11/12	130	35.2	–	1.36		
Las 16	Plume	18/11/12	164	33.4	–	1.81		
Las 17	Plume	18/11/12	112	27.2	–	1.52		
Las 18	Fumarole	18/11/12	1523	4183	171	0.13	1.76	13.1

Table IV.3: Trace element contents in volcanic aerosols (ng/m^3) measured on PTFE filters (plume, fumarole and atmospheric blank) as well as in the water sample ($\mu\text{g}/\text{l}$). Pump flow is given in $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ and sampling duration in min; volume correspond to total volume (in m^3) of volcanic plume which was pumped through filter packs. * Acid-washed filter; DL: Detection limits (ng/m^3) of the method, assessed from repeated analysis of blank acid solutions. –: below ICP-MS detection limits.

Sample name	Blank filter	Blank filter*	DL	LA-01	LA-02	LA-03	LA-05	LA-16
Sample type				Plume	Plume	Plume	Plume	Fumarole
Li	0.04	0.001	0.22	4.68	5.12	6.01	6.63	5.67
Be	0.0006	–	0.01	0.05	0.05	0.10	0.08	0.06
B	–	0.10	un	331	213	857	1403	213
Sc	0.07	–	0.32	1.25	2.27	2.40	2.74	0.61
Ti	1.99	–	2.1	90.1	133	231	251	141
V	0.15	–	0.04	2.81	4.44	6.94	8.67	6.48
Cr	83.9	–	0.3	47.4	50.1	79.7	77.8	56.9
Co	0.08	–	0.04	0.38	0.44	0.90	1.01	0.57
Ni	3.69	–	0.13	6.06	2.71	4.97	16.3	3.40
Cu	1.35	–	0.2	28.5	22.5	30.2	50.7	19.2
Zn	33.5	1.11	4.4	147	119	173	135	108
As	0.09	–	0.16	307	312	435	744	1097
Se	0.13	–	0.25	2.33	4.35	6.50	4.79	0.56
Rb	0.06	0.002	0.14	2.55	3.95	5.90	6.82	5.81
Sr	0.86	0.02	0.4	14.8	25.1	36.7	35.3	26.5
Y	0.009	–	0.08	0.45	0.71	1.02	1.15	0.82
Zr	0.35	–	0.56	9.48	9.02	12.0	13.8	6.71
Nb	0.006	–	0.02	0.43	0.47	0.66	0.80	0.37
Mo	0.11	–	0.09	1.18	1.19	1.96	2.13	0.96
Cd	0.04	–	0.02	0.43	0.23	0.48	0.47	1.51
In	0.01	–	0.03	0.03	0.03	0.06	0.07	0.03
Sn	3.27	0.0003	0.19	1.91	1.92	2.63	5.48	2.53
Sb	0.40	–	0.02	0.64	1.06	1.89	3.18	0.34
Te	0.002	0.001	0.05	1.05	1.77	3.10	5.64	0.56
Cs	0.003	0.000	0.05	0.20	0.36	0.58	0.74	0.31
Ba	16.35	0.008	0.1	46.2	21.8	54.4	45.0	30.0
La	0.02	–	0.02	0.97	1.24	1.72	2.06	1.23
Ce	0.07	–	0.03	1.95	2.61	3.61	4.27	2.56
Pr	0.004	–	0.01	0.20	0.31	0.41	0.50	0.32
Nd	0.009	–	0.03	0.81	1.19	1.62	2.02	1.08
Sm	0.006	–	0.02	0.14	0.24	0.33	0.38	0.21
Eu	0.001	–	0.01	0.04	0.06	0.08	0.08	0.06
Tb	0.0004	–	0.01	0.01	0.03	0.04	0.05	0.03
Gd	0.0005	–	0.01	0.11	0.17	0.26	0.31	0.18
Dy	0.002	–	0.01	0.09	0.14	0.24	0.26	0.16
Ho	0.0004	–	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.03
Er	0.001	–	0.01	0.05	0.08	0.12	0.13	0.09
Tm	0.0001	–	0.008	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
Yb	0.001	–	0.01	0.04	0.07	0.12	0.11	0.09
Lu	0.0003	–	0.0	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
Hf	0.008	–	0.02	0.24	0.24	0.33	0.39	0.18
Ta	0.0005	–	0.01	0.14	0.11	0.14	0.20	0.06
W	0.08	–	0.03	0.56	0.39	0.54	0.64	0.19
Tl	0.002	0.0001	0.02	1.33	2.89	4.90	7.79	3.33
Pb	0.61	–	0.06	6.69	7.75	13.7	38.8	12.5
Bi	0.12	–	0.02	1.35	2.15	3.43	4.86	3.50
Th	0.005	–	0.01	0.27	0.41	0.60	0.77	0.39
U	0.002	0.0001	0.01	0.08	0.14	0.19	0.25	0.13

Sample name	Las 01	Las 04	Las 05	Las 07	Las 08	Las 09	Las 10	Las 11
Sample type	Plume	Plume	Plume	Plume	Plume	Plume	Plume	Plume
Li	5.70	6.18	6.38	1.48	1.32	0.59	1.52	0.97
Be	0.27	0.35	0.35	0.07	0.06	0.03	0.07	0.03
B	30.8	11.4	31.1	8.76	9.63	5.84	7.99	5.45
Sc	1.58	2.69	3.11	1.85	0.40	0.12	0.55	0.25
Ti	476	651	697	149	126	67.4	209	125
V	18.3	22.1	24.10	6.31	5.22	2.87	4.56	2.38
Cr	6.14	6.58	17.9	132	70.0	47.7	11.5	12.4
Co	1.81	2.06	2.62	0.51	0.49	0.29	0.50	0.49
Ni	2.53	2.83	3.85	3.16	2.05	1.06	1.35	1.91
Cu	21.8	80.5	20.7	11.8	8.46	4.39	27.6	20.2
Zn	31.3	57.0	32.0	–	–	–	–	–
As	143	185	154	76.7	37.0	6.38	152	133
Se	2.89	3.68	3.95	2.34	1.23	0.84	1.50	1.67
Rb	16.1	24.1	23.75	3.69	3.57	1.56	3.63	2.08
Sr	74.8	86.2	87.9	19.8	18.7	7.62	17.3	7.34
Y	3.17	4.44	4.37	0.78	0.76	0.39	0.58	0.43
Zr	24.0	35.3	34.5	14.0	5.27	3.34	4.95	2.58
Nb	1.28	1.87	1.85	0.32	0.30	0.14	0.37	0.25
Mo	4.45	5.60	4.64	3.39	0.95	0.22	1.77	1.77
Cd	0.76	0.99	0.83	0.29	0.13	0.02	0.14	0.11
In	0.20	0.28	0.23	0.08	0.04	0.04	0.04	0.04
Sn	4.58	8.01	5.08	2.44	1.11	12.9	1.79	2.05
Sb	3.05	3.93	3.20	1.32	0.75	0.18	1.86	1.55
Te	6.36	9.22	7.68	2.59	1.29	0.25	1.63	1.27
Cs	2.58	3.34	3.0	0.85	0.55	0.19	0.63	0.44
Ba	83.0	114	113	22.0	23.2	9.44	30.6	18.1
La	4.64	8.37	6.06	1.39	2.11	0.58	1.03	0.54
Ce	9.60	16.3	12.9	2.94	4.10	1.30	2.25	1.07
Pr	1.13	1.89	1.54	0.36	0.41	0.14	0.24	0.12
Nd	4.46	6.87	5.97	1.42	1.49	0.56	0.94	0.46
Sm	0.83	1.20	1.14	0.25	0.25	0.12	0.17	0.08
Eu	0.20	0.25	0.25	0.05	0.04	0.02	0.04	0.02
Tb	0.11	0.15	0.15	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01
Gd	0.74	1.00	0.98	0.21	0.20	0.09	0.14	0.09
Dy	0.59	0.84	0.85	0.17	0.16	0.07	0.11	0.07
Ho	0.12	0.17	0.16	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02
Er	0.34	0.47	0.47	0.07	0.08	0.04	0.06	0.04
Tm	0.05	0.07	0.07	0.01	0.01	0.004	0.010	0.006
Yb	0.32	0.46	0.48	0.08	0.08	0.04	0.06	0.04
Lu	0.05	0.07	0.07	0.01	0.01	0.003	0.007	0.007
Hf	0.64	0.97	0.95	0.37	0.15	0.08	0.12	0.07
Ta	0.10	0.17	0.16	0.07	0.02	0.01	0.03	0.02
W	1.02	1.31	1.18	0.74	0.21	0.06	0.55	0.36
Tl	9.67	12.1	9.91	3.74	1.73	0.30	2.39	1.98
Pb	53.0	69.1	58.1	24.2	10.2	3.81	9.13	7.55
Bi	8.46	12.7	9.02	3.23	1.52	0.35	1.99	1.36
Th	1.33	2.11	2.01	0.45	0.33	0.14	0.35	0.21
U	0.40	0.71	0.66	0.13	0.10	0.04	0.11	0.07

Sample name	Las 13	Las 14	Las 16	Las 17	Las 18	B1	Talabre water
Sample type	Plume	Plume	Plume	Plume	Fumarole	Background	River
Li	0.47	0.84	0.33	1.15	1.53	1.61	47.2
Be	0.02	0.05	0.06	0.07	0.06	0.03	0.08
B	1.53	2.17	3.28	2.25	78.3	587	1283
Sc	0.10	0.23	0.16	0.31	0.44	0.19	0.15
Ti	38.6	73.6	26.5	135	109	54.1	2.64
V	1.44	3.16	0.80	3.84	11.8	2.16	32.0
Cr	4.32	5.16	1.50	6.80	3.54	11.4	0.17
Co	0.18	0.30	0.11	0.47	0.47	0.26	0.05
Ni	0.32	0.68	0.42	1.34	0.95	1.25	0.39
Cu	7.26	9.90	29.3	16.3	10.9	16.5	0.32
Zn	–	19.3	16.8	79.6	29.6	10.4	0.32
As	64.3	119	17.0	67.3	419	4.52	45.4
Se	1.36	1.33	0.29	0.76	32.7	0.08	0.24
Rb	1.24	2.44	0.80	3.36	3.51	2.24	6.14
Sr	6.14	12.9	3.75	15.0	24.8	12.2	144
Y	0.22	0.41	0.15	0.57	0.67	0.33	0.05
Zr	1.35	2.53	0.92	4.39	3.16	2.47	–
Nb	0.08	0.17	0.06	0.28	0.22	0.12	0.004
Mo	1.28	1.79	–	1.55	31.6	0.42	12.70
Cd	0.08	0.14	0.03	0.21	0.02	0.06	0.02
In	0.03	0.05	0.04	0.04	0.01	0.01	–
Sn	1.50	6.75	9.48	7.86	0.78	0.66	0.001
Sb	0.33	0.58	0.17	1.43	1.70	0.21	0.13
Te	0.83	0.62	0.22	1.05	3.87	0.04	0.0053
Cs	0.28	0.42	0.12	0.45	0.32	0.27	0.52
Ba	6.21	17.4	5.17	18.6	18.0	18.9	8.09
La	0.34	0.73	0.24	0.91	1.06	0.63	0.028
Ce	0.70	1.60	0.50	1.89	2.30	1.21	0.065
Pr	0.08	0.17	0.06	0.22	0.28	0.13	0.008
Nd	0.32	0.66	0.20	0.87	1.08	0.53	0.033
Sm	0.05	0.12	0.04	0.14	0.21	0.09	0.007
Eu	0.01	0.03	0.01	0.03	0.06	0.02	0.002
Tb	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.001
Gd	0.05	0.10	0.04	0.13	0.16	0.07	0.007
Dy	0.04	0.09	0.02	0.09	0.13	0.07	0.006
Ho	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.001
Er	0.03	0.05	0.02	0.07	0.07	0.02	0.004
Tm	0.003	0.008	0.003	0.006	0.014	0.001	0.001
Yb	0.02	0.04	0.02	0.06	0.07	0.01	0.003
Lu	0.002	0.008	0.002	0.008	0.011	–	–
Hf	0.03	0.08	0.03	0.11	0.10	0.08	–
Ta	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	–
W	0.18	0.24	0.03	0.25	0.02	0.08	0.15
Tl	1.20	1.61	0.35	1.26	3.99	0.03	0.003
Pb	3.84	5.00	1.31	5.41	1.30	1.83	0.006
Bi	0.86	1.05	0.26	0.90	0.14	0.09	0.001
Th	0.13	0.23	0.07	0.31	0.30	0.19	0.002
U	0.03	0.06	0.02	0.10	0.09	0.06	0.76

Table IV.4: Major (wt.%) and trace element (ppm) contents in the four lava samples. n.d.: not determined

Sample	Las93-1	Las93-2	Las93-3	Las93-4
Lat. (S)	23°16'58.44"	23°16'58.44"	23°16'58.44"	23°16'58.44"
Long. (W)	67°45'52.62"	67°45'52.62"	67°45'52.62"	67°45'52.62"
SiO ₂	58.1	58.4	58.2	58.0
Al ₂ O ₃	16.6	16.5	16.5	16.6
Fe ₂ O ₃	7.02	6.90	6.92	6.81
MgO	4.62	4.52	4.62	4.44
CaO	7.15	7.00	7.26	7.40
Na ₂ O	3.62	3.51	3.50	3.63
K ₂ O	1.64	1.68	1.62	1.65
TiO ₂	0.78	0.77	0.77	0.77
MnO	0.12	0.12	0.12	0.11
P ₂ O ₅	0.20	0.20	0.21	0.21
H ₂ O+	0.02	0.05	0.01	0.02
Total	99.8	99.5	99.6	99.9
Li	21.7	22.9	22.1	22.0
Be	1.44	1.50	1.45	1.43
B	21.9	22.5	n.d.	n.d.
Sc	23.1	22.9	23.7	22.4
Ti	4630	4725	4713	4629
V	175	178	178	174
Cr	86.4	86.8	97.9	91.1
Co	23.5	24.2	24.2	23.1
Ni	33.0	38.7	36.4	33.1
Cu	73.5	92.1	93.8	79.8
Zn	16.6	15.9	13.6	12.9
As	4.63	1.35	1.58	1.65
Se	0.06	0.08	0.06	0.07
Rb	56.9	59.9	57.4	55.9
Sr	485	490	495	512
Y	20.1	20.6	20.2	19.9
Zr	137	142	138	138
Nb	7.42	7.67	7.45	7.45
Mo	1.14	1.34	1.02	1.78
Cd	0.05	0.05	0.05	0.05
In	0.07	0.07	0.08	0.07
Sn	5.12	6.33	8.18	6.10
Sb	0.07	0.07	0.06	0.06
Te	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Cs	4.01	4.20	3.98	3.87
Ba	367	376	367	367
La	18.9	19.5	18.9	19.0
Ce	40.4	41.2	40.2	39.9
Pr	4.90	5.01	4.91	4.88
Nd	19.5	19.8	19.4	19.3
Sm	3.94	4.03	3.93	3.96
Eu	1.07	1.08	1.06	1.06
Tb	0.56	0.57	0.56	0.56
Gd	3.72	3.80	3.75	3.74
Dy	3.47	3.54	3.48	3.40
Ho	0.70	0.71	0.71	0.69
Er	2.05	2.07	2.05	2.01
Tm	0.30	0.30	0.30	0.29
Yb	1.99	2.05	2.01	1.96
Lu	0.29	0.30	0.30	0.29
Hf	3.53	3.59	3.50	3.50
Ta	0.60	0.63	0.60	0.59
W	0.89	0.94	0.90	0.90
Tl	0.35	0.41	0.35	0.35
Pb	5.2	5.6	5.5	5.0
Bi	0.09	0.11	0.09	0.10
Th	6.07	6.29	5.98	5.94
U	2.08	2.18	2.04	2.06

Table IV.5: Trace element enrichment factors (EF) in the Lascar plume as well as in the two 'fumarole', the background and the water samples. * EFs were calculated using Ti as reference element. The group of EFs (see text) to which each trace element has been sorted is indicated in brackets beside the name of the elements.

Sample name	2009 (± SD)	2011 (± SD)	2012 (± SD)	LA-16	Las 18	B1	Talabre water
Sample type	Plume	Plume	Plume	Fumarole	Fumarole	Background	River
Li (I)	7.53 (2.59)	2.10 (0.24)	2.10 (0.50)	8.49	2.94	6.26	4007
Be (I)	1.39 (0.33)	1.61 (0.16)	2.37 (2.38)	1.48	1.63	2.06	95.1
B (III)	767 (342)	12.2 (5.2)	10.2 (8.0)	319	151	181	94029
Sc (I)	2.65 (0.63)	0.99 (0.77)	0.63 (0.29)	0.88	0.82	0.71	11.6
Ti*	1	1	1	1	1	1	1
V (I)	0.86 (0.05)	1.03 (0.10)	0.79 (0.24)	1.22	2.85	1.06	298
Cr (II)	20.1 (4.9)	18.9 (20.5)	3.81 (1.33)	20.9	1.67	10.8	3.20
Co (I)	0.76 (0.08)	0.73 (0.07)	0.74 (0.15)	0.80	0.85	0.96	3.79
Ni (I)	5.76 (3.45)	1.51 (0.95)	1.43 (0.50)	3.20	1.15	3.07	19.5
Cu (II)	11.3 (4.4)	3.77 (1.78)	16.9 (21.6)	7.53	5.51	16.8	6.73
Zn (II)	302 (151)	21.05 (6.62)	157.2 (64.39)	243	86.1	60.7	8.07
As (III)	5385 (1362)	577 (277)	2101 (1025)	15849	7796	170	26780
Se (III)	1884 (405)	656 (298)	1075 (774)	283	21320	106	152
Rb (I)	2.25 (0.14)	2.45 (0.46)	2.09 (0.60)	3.35	2.61	3.36	179
Sr (I)	1.54 (0.19)	1.27 (0.15)	1.15 (0.43)	1.77	2.14	2.12	509
Y (I)	1.12 (0.09)	1.41 (0.14)	1.06 (0.30)	1.35	1.41	1.39	4.52
Zr (I)	2.36 (0.83)	1.91 (0.63)	1.02 (0.21)	1.61	0.98	1.54	
Nb (I)	2.23 (0.52)	1.54 (0.19)	1.29 (0.12)	1.63	1.24	1.41	0.84
Mo (II)	34.5 (7.9)	34.2 (23.8)	29.4 (92.4)	24.0	1021	27.1	13567
Cd (II)	243 (133)	119 (50)	128 (49)	1003	21.1	110	201
In (II)	18.4 (3.5)	29.1 (8.0)	39.0 (27.6)	13.9	4.93	6.47	
Sn (II)	12.5 (1.7)	29.7 (53.5)	69.3 (96.1)	13.1	5.16	8.84	0.34
Sb (III)	360 (176)	403.3 (144.2)	641 (150)	171	1090	272	344
Te (III)	342095 (109772)	261938 (103789)	239874 (121448)	90204	796848	16765	804
Cs (I)	3.3 (0.34)	5.40 (1.21)	5.26 (1.89)	2.60	3.46	5.83	233
Ba (I)	3.46 (2.07)	2.07 (0.22)	2.16 (0.49)	2.70	2.09	4.41	37.5
La (I)	2.19 (0.35)	2.69 (0.78)	1.79 (0.57)	2.15	2.37	2.85	2.55
Ce (I)	2.14 (0.31)	2.60 (0.62)	1.77 (0.58)	2.10	2.43	2.58	2.81
Pr (I)	1.99 (0.24)	2.40 (0.41)	1.65 (0.58)	2.14	2.44	2.34	2.74
Nd (I)	1.98 (0.22)	2.32 (0.31)	1.59 (0.51)	1.85	2.38	2.37	2.89
Sm (I)	1.85 (0.20)	2.11 (0.15)	1.35 (0.45)	1.73	2.24	1.92	2.95
Eu (I)	1.62 (0.24)	1.58 (0.16)	1.22 (0.50)	1.76	2.23	1.67	2.50
Tb (I)	1.41 (0.34)	1.76 (0.22)	1.37 (0.44)	1.60	2.15	1.08	2.98
Gd (I)	1.54 (0.10)	1.84 (0.11)	1.31 (0.41)	1.60	1.82	1.60	3.21
Dy (I)	1.38 (0.05)	1.62 (0.12)	1.09 (0.37)	1.55	1.62	1.69	2.99
Ho (I)	1.31 (0.13)	1.46 (0.25)	1.12 (0.35)	1.29	1.61	0.93	2.79
Er (I)	1.27 (0.09)	1.46 (0.22)	1.21 (0.39)	1.46	1.52	1.04	3.30
Tm (I)	1.06 (0.19)	1.42 (0.25)	1.18 (0.49)	1.46	1.98	0.39	2.86
Yb (I)	1.16 (0.09)	1.48 (0.15)	1.07 (0.33)	1.42	1.58	0.58	2.70
Lu (I)	1.41 (0.22)	1.31 (0.39)	1.04 (0.38)	1.64	1.59		
Hf (I)	2.47 (0.77)	2.00 (0.64)	1.05 (0.27)	1.71	1.22	1.91	
Ta (I)	7.38 (3.44)	1.80 (0.94)	1.39 (0.25)	3.51	2.01	1.50	
W (II)	18.04 (9.25)	11.5 (7.2)	14.2 (6.3)	6.81	0.87	7.33	230
Tl (III)	285 (86)	206 (91)	220 (105)	304	469	6.70	13.3
Pb (II)	75.9 (40.2)	87.7 (31.7)	52.7 (19.2)	77.9	10.4	29.6	0.84
Bi (III)	790 (101)	718 (291)	593 (265)	1204	63.8	79.2	11.2
Th (I)	2.26 (0.17)	2.14 (0.29)	1.89 (0.54)	2.13	2.08	2.64	0.5
U (I)	2.12 (0.22)	1.93 (0.33)	1.62 (0.35)	2.05	1.85	2.47	618

Table IV.6: Average X/SO₂ mass ratios and emission rates as well as total volcanic output from Lascar between 2009 and 2012. Emission rates are given in kg/d; total volcanic outputs are reported in tons. The group of EFs (see text) to which each trace element has been sorted is indicated in brackets beside the name of the elements.

Year	X/SO ₂ (± SD)			Emission rates (± SD)			Total output 2009-2012
	2009	2011	2012	2009	2011	2012	
Li (I)	2.7×10 ⁻⁵ (1.1×10 ⁻⁵)	2.5×10 ⁻⁶ (0.9×10 ⁻⁶)	6.8×10 ⁻⁶ (3.4×10 ⁻⁶)				
Be (I)	3.4×10 ⁻⁷ (1.6×10 ⁻⁷)	1.3×10 ⁻⁷ (0.4×10 ⁻⁷)	3.6×10 ⁻⁷ (1.6×10 ⁻⁷)				
B (III)	3.3×10 ⁻³ (2.5×10 ⁻³)	1.6×10 ⁻⁵ (1.3×10 ⁻⁵)	2.5×10 ⁻⁵ (1.7×10 ⁻⁵)	553 (345)	2.50 (1.95)	4.20 (2.57)	164.73
Sc (I)	9.9×10 ⁻⁶ (5.7×10 ⁻⁶)	1.1×10 ⁻⁶ (0.8×10 ⁻⁶)	2.0×10 ⁻⁶ (1.2×10 ⁻⁶)				
Ti*	8.1×10 ⁻⁴ (4.2×10 ⁻⁴)	2.6×10 ⁻⁴ (1.1×10 ⁻⁴)	7.7×10 ⁻⁴ (5.2×10 ⁻⁴)				
V (I)	2.7×10 ⁻⁵ (1.3×10 ⁻⁵)	1.0×10 ⁻⁵ (5.0×10 ⁻⁵)	2.1×10 ⁻⁵ (1.2×10 ⁻⁵)				
Cr (II)	3.0×10 ⁻⁴ (1.3×10 ⁻⁴)	1.1×10 ⁻⁴ (1.4×10 ⁻⁴)	5.3×10 ⁻⁵ (3.0×10 ⁻⁵)	54.3 (7.0)	16.9 (20.7)	8.03 (4.51)	53.28
Co (I)	3.1×10 ⁻⁶ (1.6×10 ⁻⁶)	9.8×10 ⁻⁷ (5.1×10 ⁻⁷)	2.6×10 ⁻⁶ (1.3×10 ⁻⁶)				
Ni (I)	3.3×10 ⁻⁵ (2.6×10 ⁻⁵)	3.2×10 ⁻⁶ (2.6×10 ⁻⁶)	7.6×10 ⁻⁶ (4.7×10 ⁻⁶)				
Cu (II)	1.5×10 ⁻⁴ (0.7×10 ⁻⁴)	1.7×10 ⁻⁵ (0.9×10 ⁻⁵)	1.3×10 ⁻⁴ (0.5×10 ⁻⁴)	27.8 (5.4)	2.61 (1.33)	20.4 (8.2)	62.01
Zn (II)	6.9×10 ⁻⁴ (3.2×10 ⁻⁴)	6.8×10 ⁻⁶ (7.7×10 ⁻⁶)	1.6×10 ⁻⁴ (2.8×10 ⁻⁴)	125 (23)	1.04 (1.17)	24.2 (42.2)	97.35
As (III)	2.3×10 ⁻³ (0.7×10 ⁻³)	6.6×10 ⁻⁵ (2.6×10 ⁻⁵)	7.0×10 ⁻⁴ (3.6×10 ⁻⁴)	125 (23)	9.98 (3.95)	106 (54)	382.85
Se (III)	2.0×10 ⁻⁵ (1.3×10 ⁻⁵)	2.5×10 ⁻⁶ (1.9×10 ⁻⁶)	8.9×10 ⁻⁶ (3.9×10 ⁻⁶)	374 (97)	0.39 (0.28)	1.35 (0.6)	4.88
Rb (I)	2.3×10 ⁻⁵ (1.0×10 ⁻⁵)	7.5×10 ⁻⁶ (1.9×10 ⁻⁶)	1.8×10 ⁻⁵ (0.9×10 ⁻⁵)				
Sr (I)	1.3×10 ⁻⁴ (0.6×10 ⁻⁴)	3.4×10 ⁻⁵ (1.0×10 ⁻⁵)	8.1×10 ⁻⁵ (4.5×10 ⁻⁵)				
Y (I)	3.9×10 ⁻⁶ (1.8×10 ⁻⁶)	1.6×10 ⁻⁶ (0.6×10 ⁻⁶)	3.0×10 ⁻⁶ (1.5×10 ⁻⁶)				
Zr (I)	5.2×10 ⁻⁵ (2.3×10 ⁻⁵)	1.4×10 ⁻⁵ (0.6×10 ⁻⁵)	2.2×10 ⁻⁵ (1.3×10 ⁻⁵)				
Nb (I)	2.7×10 ⁻⁶ (1.3×10 ⁻⁶)	6.2×10 ⁻⁷ (2.0×10 ⁻⁷)	1.5×10 ⁻⁶ (0.9×10 ⁻⁶)				
Mo (II)	7.5×10 ⁻⁶ (3.5×10 ⁻⁶)	2.2×10 ⁻⁶ (1.4×10 ⁻⁶)	9.5×10 ⁻⁶ (8.0×10 ⁻⁶)	1.37 (0.19)	0.34 (0.22)	1.45 (1.22)	4.42
Cd (II)	2.3×10 ⁻⁶ (0.4×10 ⁻⁶)	2.9×10 ⁻⁷ (0.9×10 ⁻⁷)	9.4×10 ⁻⁷ (5.7×10 ⁻⁷)	0.34 (0.08)	0.04 (0.01)	0.14 (0.09)	0.50
In (II)	2.2×10 ⁻⁷ (1.0×10 ⁻⁷)	1.2×10 ⁻⁷ (0.9×10 ⁻⁷)	3.0×10 ⁻⁷ (0.8×10 ⁻⁷)	0.04 (0.01)	0.02 (0.01)	0.05 (0.01)	0.15
Sn (II)	1.4×10 ⁻⁵ (0.8×10 ⁻⁵)	1.7×10 ⁻⁵ (3.6×10 ⁻⁵)	3.7×10 ⁻⁵ (2.6×10 ⁻⁵)	2.45 (0.91)	2.58 (5.45)	5.59 (3.99)	17.59
Sb (III)	7.3×10 ⁻⁶ (5.4×10 ⁻⁶)	1.3×10 ⁻⁶ (0.3×10 ⁻⁶)	7.6×10 ⁻⁶ (5.4×10 ⁻⁶)	1.37 (0.67)	0.21 (0.05)	1.15 (0.82)	3.51
Te (III)	1.2×10 ⁻⁵ (0.9×10 ⁻⁵)	2.7×10 ⁻⁶ (0.7×10 ⁻⁶)	7.2×10 ⁻⁶ (3.7×10 ⁻⁶)	2.32 (1.22)	0.41 (0.11)	1.10 (0.56)	3.86
Cs (I)	2.1×10 ⁻⁶ (1.2×10 ⁻⁶)	1.1×10 ⁻⁶ (0.2×10 ⁻⁶)	3.0×10 ⁻⁶ (1.3×10 ⁻⁶)				
Ba (I)	2.0×10 ⁻⁴ (1.1×10 ⁻⁴)	4.1×10 ⁻⁵ (1.3×10 ⁻⁵)	1.2×10 ⁻⁴ (0.7×10 ⁻⁴)				
La (I)	7.0×10 ⁻⁶ (3.1×10 ⁻⁶)	2.7×10 ⁻⁶ (0.9×10 ⁻⁶)	4.9×10 ⁻⁶ (2.6×10 ⁻⁶)				
Ce (I)	1.5×10 ⁻⁵ (0.7×10 ⁻⁵)	5.6×10 ⁻⁶ (2.0×10 ⁻⁶)	1.0×10 ⁻⁵ (0.6×10 ⁻⁵)				
Pr (I)	1.7×10 ⁻⁶ (0.7×10 ⁻⁶)	6.3×10 ⁻⁷ (1.9×10 ⁻⁷)	1.1×10 ⁻⁶ (0.6×10 ⁻⁶)				
Nd (I)	6.6×10 ⁻⁶ (3.1×10 ⁻⁶)	2.4×10 ⁻⁶ (0.8×10 ⁻⁶)	4.5×10 ⁻⁶ (2.5×10 ⁻⁶)				
Sm (I)	1.3×10 ⁻⁶ (0.6×10 ⁻⁶)	4.6×10 ⁻⁷ (2.0×10 ⁻⁷)	7.7×10 ⁻⁷ (4.2×10 ⁻⁷)				
Eu (I)	2.9×10 ⁻⁷ (1.3×10 ⁻⁷)	9.1×10 ⁻⁸ (2.9×10 ⁻⁸)	1.8×10 ⁻⁷ (0.9×10 ⁻⁷)				
Tb (I)	1.4×10 ⁻⁷ (0.8×10 ⁻⁷)	5.4×10 ⁻⁸ (2.0×10 ⁻⁸)	1.1×10 ⁻⁷ (0.5×10 ⁻⁷)				
Gd (I)	1.0×10 ⁻⁶ (0.5×10 ⁻⁶)	3.8×10 ⁻⁷ (1.4×10 ⁻⁷)	7.0×10 ⁻⁷ (3.6×10 ⁻⁷)				
Dy (I)	8.4×10 ⁻⁷ (4.3×10 ⁻⁷)	3.0×10 ⁻⁷ (0.1×10 ⁻⁷)	5.3×10 ⁻⁷ (2.6×10 ⁻⁷)				
Ho (I)	1.6×10 ⁻⁷ (0.7×10 ⁻⁷)	5.5×10 ⁻⁸ (1.6×10 ⁻⁸)	1.1×10 ⁻⁷ (0.5×10 ⁻⁷)				
Er (I)	4.5×10 ⁻⁷ (2.2×10 ⁻⁷)	1.6×10 ⁻⁷ (0.6×10 ⁻⁷)	3.5×10 ⁻⁷ (1.9×10 ⁻⁷)				
Tm (I)	5.5×10 ⁻⁸ (2.7×10 ⁻⁸)	2.2×10 ⁻⁸ (0.4×10 ⁻⁸)	4.6×10 ⁻⁸ (2.0×10 ⁻⁸)				
Yb (I)	4.1×10 ⁻⁷ (2.0×10 ⁻⁷)	1.6×10 ⁻⁷ (0.6×10 ⁻⁷)	3.1×10 ⁻⁷ (1.7×10 ⁻⁷)				
Lu (I)	7.2×10 ⁻⁸ (3.3×10 ⁻⁸)	1.9×10 ⁻⁸ (0.2×10 ⁻⁸)	4.4×10 ⁻⁸ (2.2×10 ⁻⁸)				
Hf (I)	1.4×10 ⁻⁶ (0.6×10 ⁻⁶)	3.8×10 ⁻⁷ (1.4×10 ⁻⁷)	5.6×10 ⁻⁷ (3.3×10 ⁻⁷)				
Ta (I)	6.8×10 ⁻⁷ (3.4×10 ⁻⁷)	5.4×10 ⁻⁸ (2.4×10 ⁻⁸)	1.3×10 ⁻⁷ (0.7×10 ⁻⁷)				
W (II)	2.5×10 ⁻⁶ (1.3×10 ⁻⁶)	5.3×10 ⁻⁷ (2.9×10 ⁻⁷)	2.1×10 ⁻⁶ (1.2×10 ⁻⁶)	0.46 (0.06)	0.08 (0.04)	0.31 (0.19)	1.00
Tl (III)	1.9×10 ⁻⁵ (1.2×10 ⁻⁵)	3.7×10 ⁻⁶ (1.2×10 ⁻⁶)	1.1×10 ⁻⁵ (0.5×10 ⁻⁵)	3.42 (1.71)	0.56 (0.19)	1.71 (0.77)	5.86
Pb (II)	7.3×10 ⁻⁵ (6.1×10 ⁻⁵)	2.4×10 ⁻⁵ (0.7×10 ⁻⁵)	4.1×10 ⁻⁵ (2.0×10 ⁻⁵)	13.2 (9.4)	3.65 (1.06)	6.25 (3.00)	23.36
Bi (III)	1.4×10 ⁻⁵ (0.7×10 ⁻⁵)	3.4×10 ⁻⁶ (0.9×10 ⁻⁶)	8.2×10 ⁻⁶ (4.1×10 ⁻⁶)	2.43 (0.86)	0.52 (0.14)	1.24 (0.62)	4.37
Th (I)	2.4×10 ⁻⁶ (1.2×10 ⁻⁶)	6.9×10 ⁻⁷ (1.6×10 ⁻⁷)	1.7×10 ⁻⁶ (0.8×10 ⁻⁶)				
U (I)	7.7×10 ⁻⁷ (3.9×10 ⁻⁷)	2.1×10 ⁻⁷ (0.4×10 ⁻⁷)	5.1×10 ⁻⁷ (3.0×10 ⁻⁷)				

Tableau IV.8: Teneurs en éléments traces (ppm) dans les incrustations fumerolliennes collectées au Lascar en Novembre 2012.

	Incrustation 1 - T > 300°C					Incrustation 2 - T ~ 200°C		
	Moyenne 1	1-1	1-2	1-3	1-4	Moyenne 2	2-1	2-2
Li	21.9	36.9	4.6	14.3	31.6	10.7	2.65	18.7
Be	2.31	4.67	0.46	0.84	3.27	0.40	0.28	0.52
B	75.2	48.5	89.3	91.9	71.0	377	75.6	678
Sc	12.3	6.31	10.2	19.9	13.0	35.9	46.2	25.6
Ti	2576	2345	3781	1502	2678	2038	1782	2293
V	385	481.9	247.9	147.6	661	33.6	44.9	22.3
Cr	43.5	40.2	79.2	13.4	41.2	12.2	3.90	20.5
Co	8.14	13.3	4.72	1.05	13.5	1.46	0.36	2.57
Ni	15.8	26.9	9.04	1.72	25.6	1.02	0.53	1.50
Cu	56.7	113.4	9.38	5.26	98.6	7.38	1.64	13.1
Zn	39.0	72.4	12.7	1.95	68.9	1.78	1.16	2.40
As	149	128.1	346.0	70.5	51.7	138	224	52.1
Se	5.73	4.16	3.45	11.6	3.69	85.5	50.8	120
Rb	38.7	48.0	52.6	8.0	46.2	175	278	72.4
Sr	462	571	177	433	667	436	147	724
Y	22.1	28.8	15.8	17.4	26.4	22.9	9.61	36.3
Zr	109	88.4	118.5	125	105	68.0	29.7	106
Nb	6.86	8.69	3.79	5.58	9.39	1.93	1.50	2.37
Mo	1159	3673	274	69.9	620	158	276	40.5
Cd	0.89	2.40	0.33	0.19	0.64	0.13	0.15	0.10
In	0.03	0.03	0.05	0.004	0.04	0.002	0.001	0.003
Sn	1.00	0.98	1.52	0.50	1.02	0.101	0.09	0.11
Sb	0.78	1.38	0.42	0.11	1.19	0.06	0.06	0.07
Te	175	382	38.1	18.5	262	0.11	0.10	0.12
Cs	5.07	7.95	3.83	3.20	5.31	12.6	20.6	4.52
Ba	393	584	195	470	325	1261	1647	876
La	22.5	32.2	7.99	9.58	40.1	26.9	18.9	35.0
Ce	39.2	50.6	19.9	23.8	62.5	47.6	25.0	70.2
Pr	4.50	5.63	2.61	3.06	6.68	5.33	2.20	8.46
Nd	18.1	22.7	11.1	13.2	25.4	20.2	7.23	33.1
Sm	3.98	5.13	2.53	3.10	5.19	4.11	1.23	6.98
Eu	1.08	1.39	0.70	0.84	1.39	1.14	0.37	1.90
Tb	0.65	0.88	0.44	0.50	0.80	0.62	0.17	1.08
Gd	4.08	5.39	2.74	3.09	5.11	3.98	1.16	6.81
Dy	4.01	5.48	2.74	3.07	4.77	3.66	0.99	6.33
Ho	0.85	1.16	0.59	0.65	1.01	0.75	0.21	1.29
Er	2.48	3.39	1.73	1.91	2.88	2.13	0.61	3.66
Tm	0.38	0.50	0.26	0.30	0.44	0.32	0.10	0.54
Yb	2.52	3.29	1.77	2.10	2.93	2.16	0.68	3.65
Lu	0.38	0.47	0.26	0.33	0.45	0.33	0.11	0.55
Hf	2.81	2.22	3.40	3.04	2.61	1.72	0.85	2.60
Ta	0.87	1.01	1.07	0.81	0.58	0.10	0.09	0.12
W	3.76	9.14	0.57	0.93	4.38	0.59	0.48	0.70
Tl	138	195	68.3	38.9	251.6	3.90	5.8	2.0
Pb	14.1	18.4	8.39	10.2	19.6	5.29	2.8	7.7
Bi	1.29	1.96	1.08	0.64	1.48	0.36	0.53	0.19
Th	9.22	14.6	3.31	4.47	14.5	11.1	8.49	13.6
U	4.05	9.15	1.11	1.77	4.17	0.57	0.21	0.94

	Incrustation 3 - T ~ 100°C			Incrustation 4 ~ 10°C			
	Moyenne 3	3-1	3-2	Moyenne 4	4-1	4-2	4-4
Li	0.46	0.06	0.85	15.6	16.4	15.6	14.7
Be	0.06	0.005	0.11	1.08	1.17	0.93	1.13
B	6.1	6.78	5.38	195	104	54.73	426
Sc	1.33	0.49	2.16	9.89	9.86	6.98	12.8
Ti	21.8	8.00	35.7	96	225	27.2	34.8
V	2.95	0.28	5.63	22.9	31.6	11.0	26.1
Cr	0.89	0.38	1.39	26.8	22.6	25.1	32.6
Co	0.27	0.04	0.51	12.0	9.27	15.3	11.4
Ni	0.59	0.16	1.02	19.4	14.3	24.4	19.3
Cu	1.26	0.11	2.40	50.2	62.7	36.8	51.0
Zn	1.66		1.66	41.8	39.1	44.3	41.9
As	3.13	1.71	4.56	8.0	14.9	2.74	6.42
Se	18.1	15.8	20.4	0.99	0.97	1.06	0.94
Rb	6.01	1.21	10.8	8.1	6.25	4.60	13.5
Sr	1474	747	2201	46.1	56.4	25.5	56.4
Y	40.4	17.1	63.7	11.14	12.7	8.72	12.0
Zr	3.1	2.97	3.23	1.20	2.31	0.47	0.81
Nb	0.02	0.02	0.008	0.02	0.04	0.02	0.02
Mo	0.24	0.10	0.38	0.73	1.25	0.54	0.39
Cd	0.01	0.005	0.008	0.08	0.10	0.05	0.10
In	0.001	0.001	0.002	0.02	0.03	0.01	0.02
Sn	0.01	0.008	0.009	0.02	0.03	0.01	0.03
Sb	0.00	0.006	0.002	0.01	0.01	0.01	0.01
Te	0.05	0.01	0.09	0.08	0.10	0.06	0.09
Cs	0.06	0.04	0.08	0.49	0.35	0.31	0.80
Ba	25.3	33.8	16.9	3.09	4.18	3.15	1.92
La	56.3	33.9	78.8	3.20	4.10	1.89	3.62
Ce	152	104	201	7.59	8.52	5.92	8.32
Pr	21.6	15.3	28.0	1.05	1.08	0.97	1.11
Nd	89.9	63.4	116	4.54	4.51	4.48	4.63
Sm	19.3	13.0	25.6	1.15	1.13	1.17	1.14
Eu	5.04	3.14	6.95	0.37	0.33	0.40	0.38
Tb	2.35	1.21	3.49	0.28	0.30	0.26	0.30
Gd	15.7	8.39	23.0	1.73	1.80	1.61	1.77
Dy	12.3	5.87	18.8	1.85	1.98	1.58	1.98
Ho	2.15	0.95	3.35	0.40	0.44	0.33	0.43
Er	5.18	2.21	8.16	1.15	1.29	0.93	1.23
Tm	0.61	0.25	0.97	0.18	0.20	0.14	0.19
Yb	3.23	1.24	5.21	1.15	1.32	0.92	1.21
Lu	0.38	0.14	0.61	0.18	0.20	0.14	0.19
Hf	0.08	0.07	0.09	0.03	0.05	0.01	0.02
Ta	0.01	0.004	0.009	0.002	0.002	0.002	0.002
W	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.04
Tl	0.03	0.02	0.04	0.17	0.14	0.14	0.22
Pb	5.88	1.64	10.1	0.54	0.87	0.26	0.50
Bi	0.11	0.13	0.08	0.19	0.19	0.19	0.18
Th	8.55	2.53	14.6	0.78	1.41	0.24	0.69
U	0.14	0.08	0.20	1.11	1.59	0.74	1.00

Tableaux du chapitre V

Sample	Sample description	Literature data	Material	Mg#	Al ₂ O ₃ (wt.%)	B (ppm) ^a	B (ppm) ^b
<i>Tariat, central Mongolia:</i>							
Mo101	Fertile sp lh	(1), (2), (11), (13)	WR	0,892	4,33	0,22	
MPH79-1	Fertile sp lh	(1), (2), (3), (4), (11)	WR	0,894	4,13	0,30	0,10
			ol			0,06	
			cpx			0,13	
			opx			0,19	
53389	Fertile gar-sp lh	(8), (11)	WR	0,892	4,70	0,58	
MPH79-4	Sp lh	(1), (2), (3), (4), (11)	WR	0,904	2,90	0,22	
Mo103	Sp lh	(1), (2), (3),(4), (11)	WR	0,908	2,23	0,17	
Mo104	Sp lh	(1), (2), (4), (6), (11)	WR	0,902	2,85	0,22	
4500-18	Sp hzb, cryptically metasomatized	(11), (13)	WR	0,919	0,72	0,20	0,04
			ol			0,03	
			cpx			0,29	
			opx			0,05	
8530-18	Sp hzb, cryptically metasomatized	(4), (11)	WR	0,907	1,25	10,00	
4230-16	Fertile phl-sp lh	(1), (2), (3), (4), (7), (11), (12), (13)	WR	0,887	4,32	0,29	0,10
			ol			0,09	
			cpx			0,08	
			phl			1,32	
4334-1u	Phl-cpx-ap vein in sp lh	(3), (7)	cpx			0,18	
			phl			0,81	
<i>Dariganga, southeastern Mongolia:</i>							
Dar 8505-02	Sp hzb, cryptically metasomatized	(3), (4), (12)	WR	0,915	1,11	2,17	0,05
			ol			0,04	
			cpx			0,09	
			opx			0,07	
<i>Vitim, east of Lake Baikal, Siberia, Russia</i>							
Vi 313-104	Fertile gar lh	(9)	WR	0,892	4,43	0,25	
Vi 314-56	Fertile sp lh	(3), (4), (5), (7), (9), (10), (12), (13)	WR	0,888	4,10	0,92	0,14
			ol			0,15	
			opx			0,13	
			cpx			0,15	
Vi 313-54	Fertile gar lh	(4), (5) (9), (10)	WR	0,897	4,10	3,14	0,21
			opx			0,50	
			cpx			0,24	
			gar			0,13	
Vi 313-114	Amp vein in gar lh	(7), (9)	amp	0,858		0,31	
<i>Bartoy, south of Lake Baikal, Siberia, Russia</i>							
Bar 7	Fe-rich amp-phl vein in sp lh	(7)	amp	0,629		0,77	

Table V.4: B concentrations (ppm) in whole-rock xenoliths and mineral separates. lh, lherzolite; hzb, harzburgite; WR, whole rock; sp, spinel; gar, garnet; ol, olivine; cpx, clinopyroxene; opx, orthopyroxene; phl, phlogopite; ap, apatite; amp, amphibole; a: measured concentrations, b: WR concentrations calculated from mineral analyses and modal compositions; values in italics are for WR samples affected by post-eruption contamination (see text). Literature data on xenoliths in this study: (1) Press et al. (1986); (2) Stosch et al. (1986); (3) Ionov and Wood (1992); (4) Ionov et al. (1992); (5) Ionov et al. (1994a); (6) Ionov et al. (1994b); (7) Ionov et al. (1997); (8) Ionov et al. (1998); (9) Ionov et al. (2005a); (10) Ionov et al. (2005b); (11) Ionov and Hofmann (2007); (12) Jeffcoate et al. (2007); (13) Pöggge von Strandmann et al. (2011).

Table V.5: B concentrations (ppm) together with MgO contents (wt.%), Ba and Nb concentrations (ppm) of Pion de la Fournaise samples. B/Nb and Ba/Nb ratios are also reported.

Eruption year	Sample name	Eruption date	Long. (°E)	Lat. (°S)	Sample type	MgO	B	Nb	Ba	B/Nb	Ba/Nb
1977	RUE 77	April-77	55°46.21'	21°11.09'	Pélé's hairs		3.57	24.81	147.18	21.40	47.36
	REU 77 E1-1	April-77	55°46.21'	21°11.09'	Melt Inclusion	8.39	4.20	24.16	141.22	22.19	50.70
1998	REU 989-036	10/03/98	55°42.84'	21°13.67'	SSB	6.16	3.15	21.96	133.51	19.07	42.66
	REU 984-171	17/04/98	55°42.84'	21°13.67'	SSB	6.51	3.06	21.94	133.85	19.21	43.07
	REU 985-0.83	08/05/98	55°42.84'	21°13.67'	SSB		3.06	22.10	135.08	19.38	43.40
	REU 986-112	11/06/98	55°42.84'	21°13.67'	SSB	6.67	3.18	22.46	136.48	19.59	44.26
	REU 987-242	24/07/98	55°42.84'	21°13.67'	SSB	6.98	3.25	22.79	137.85	19.92	44.74
	REU 988-061	06/08/98	55°42.84'	21°13.67'	SSB	7.16	3.25	22.83	138.22	20.01	44.92
	REU986-115 (Hudson)	30/03/98	55°41.77'	21°15.20'	SSB	8.78	3.98	25.92	153.61	22.87	51.80
	REU 988-172	17/08/98	55°42.84'	21°13.67'	SSB	7.29	3.22	23.00	138.91	20.19	45.89
2006	REU 0612-281	28/12/06	55°43.04'	21°14.71'	SSB		3.23	21.76	135.40	19.38	44.33
2007	REU 070118-2	18/02/07	55°42.79'	21°14.61'	SSB	6.69	3.22	21.65	133.67	19.21	43.77
	REU 070218-3	18/02/07	55°42.79'	21°14.61'	SSB	7.03	2.96	21.22	130.47	18.72	42.65
	REU 070331-1b	30/03/07	55°43.91'	21°15.86'	SSB	7.12	2.59	20.70	127.48	18.37	41.84
	REU 070402-1b	02/04/07	55°46.44'	21°16.92'	SSB	7.32	2.72	20.69	125.40	18.26	41.95
	REU 070402-1TS	02/04/07	55°46.44'	21°16.92'	SSB		2.64	20.56	124.23	18.27	41.93
	REU 070403-b	03/04/07	55°46.44'	21°16.92'	SSB	7.50	2.67	20.68	128.56	18.42	42.35
	REU 070404-b	04/04/07	55°46.44'	21°16.92'	SSB	7.34	2.85	20.45	125.39	18.15	41.61
	REU 070405-1b	05/04/07	55°46.44'	21°16.92'	Oceanite	20.98	1.62	11.11	68.43	9.90	23.09
	REU 070406-1b	06/04/07	55°46.44'	21°16.92'	Oceanite	24.77	1.47	10.39	64.13	9.28	21.71
	REU 070407-1b	07/04/07	55°46.44'	21°16.92'	Oceanite	28.94	1.20	8.39	52.02	7.43	17.90
	REU 070408-1b	08/04/07	55°46.44'	21°16.92'	Oceanite	29.19	1.15	7.95	50.47	7.12	17.12
2008	REU 0809-222	22/09/08	55°42.83'	21°14.65'	Pélé's hairs		3.27	22.45	138.02	19.77	45.42
	REU 0811-281	27/11/08	55°42.83'	21°14.65'	Scoria		3.44	22.14	136.21	19.58	44.77

Tableaux du chapitre VI

Table VI.2: Compositions isotopiques du Li et du Pb dans les échantillons du Lascar. $\delta^7\text{Li}$ est donné en ‰. L'erreur sur $\delta^7\text{Li}$ est estimée à partir de l'analyse répétée des solutions ($n=2$). Les rapports isotopiques de Pb sont normalisés à la valeur du standard NBS 981 de Galer and Abouchami (1998): $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=16,9405$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15,4963$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=36,7219$. Les incertitudes sur le Pb sont dans l'intervalle de confiance à 95%

		$\delta^7\text{Li}$	S.D.	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm (2\sigma)$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm (2\sigma)$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm (2\sigma)$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$\pm (2\sigma)$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	\pm
<u>Aérosols</u>													
B1	17/11/12			38,538	0,0027	15,650	0,0010	18,767	0,0011	1,199	0,00010	2,463	0,0018
LA-01	16/04/09			38,388	0,0021	15,633	0,0008	18,439	0,0008	1,179	0,00007	2,456	0,0014
LA-02	16/04/09	9,67	0,36	38,580	0,0022	15,624	0,0008	18,659	0,0009	1,194	0,00009	2,469	0,0014
LA-03	19/04/09	9,64	0,07	38,729	0,0031	15,655	0,0011	18,722	0,0012	1,196	0,00014	2,474	0,0021
LA-05	19/04/09	9,04	0,16										
LA-06	19/04/09			38,749	0,0043	15,655	0,0016	18,743	0,0016	1,197	0,00006	2,475	0,0027
LA-16	19/04/09	9,63	0,42										
Las 04	27/04/11			38,813	0,0029	15,659	0,0009	18,817	0,0010	1,202	0,00013	2,479	0,0020
Las 05	27/04/11	1,55	0,11										
Las 07	29/04/11			38,642	0,0018	15,657	0,0007	18,773	0,0007	1,199	0,00004	2,468	0,0011
Las 08	29/04/11			38,535	0,0020	15,652	0,0007	18,756	0,0007	1,198	0,00005	2,462	0,0013
Las 09	29/04/11			38,240	0,0021	15,653	0,0009	18,775	0,0009	1,199	0,00002	2,443	0,0012
Las10	14/11/12	1,03	0,21	38,763	0,0025	15,672	0,0012	18,737	0,0014	1,196	0,00021	2,473	0,0014
Las11	14/11/12			38,566	0,0028	15,649	0,0011	18,721	0,0011	1,196	0,00007	2,465	0,0018
Las13	16/11/12	4,43	0,54	38,757	0,0024	15,656	0,0009	18,743	0,0008	1,197	0,00003	2,476	0,0016
Las14	16/11/12	0,72	0,03	38,534	0,0033	15,588	0,0012	18,579	0,0008	1,192	0,00032	2,472	0,0022
Las16	18/11/12	3,91	0,24										
Las 17	18/11/12			38,532	0,0023	15,649	0,0010	18,512	0,0009	1,183	0,00008	2,462	0,0013
Las18	18/11/12	3,59	0,04	38,609	0,0025	15,631	0,0009	18,661	0,0011	1,194	0,00010	2,470	0,0016
<u>Laves</u>													
Las 93 a1		2,37	0,08	38,766	0,0030	15,653	0,0011	18,770	0,0011	1,199	0,00002	2,477	0,0019
Las 93 b1		1,78	0,17	38,747	0,0010	15,650	0,0003	18,754	0,0003	1,198	0,00002	2,476	0,0006
Las 93 b3				38,759	0,0021	15,651	0,0008	18,772	0,0008	1,199	0,00007	2,476	0,0014
<u>Condensats gaz</u>													
1-1				38,545	0,0024	15,560	0,0012	18,673	0,0007	1,200	0,00043	2,477	0,0013
1-2				38,736	0,0018	15,650	0,0007	18,740	0,0007	1,197	0,00005	2,475	0,0010
1-3				39,047	0,0037	15,803	0,0014	18,875	0,0009	1,194	0,00048	2,471	0,0023
<u>Rivière Talabre</u>													
Eau Tal		6,58	0,26										

Annexe 3 – Poster

Le dégazage magmatique vu par les éléments traces

Ivan Vlastélic^{1*}, Gabrielle Ménard¹, Séverine Moune¹

¹ Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France
* i.vlastelic@opgc.univ-bpclermont.fr

1. Introduction - Objectifs

Le dégazage magmatique est au centre de plusieurs thématiques scientifiques:

- **Risque volcanique**: force motrice des éruptions, il conditionne les dynamismes éruptifs
- **Environnement et climat**: les aérosols volcaniques interfèrent avec le rayonnement solaire; certains éléments émis sont toxiques (As, Hg, Pb)
- **Métallogénie**: les mécanismes fondamentaux à l'origine du dégazage (exsolution de fluides) concentrent certains éléments (e.g., Cu) et contribuent ainsi à la formation de dépôts de métaux d'intérêt économique

Les espèces majeures constitutives des gaz (H₂O, SO₂, CO₂, H₂S et d'halogènes) sont couramment utilisées pour prévenir et suivre les manifestations volcaniques. L'étude géochimique et expérimentale des espèces majeures est également à la base de notre compréhension du dégazage volcanique.

L'objectif de cette étude est d'utiliser les éléments présents à l'état de traces dans les gaz volcaniques (éléments semi-volatils tels que Li, Rb, B, Cu, Tl, B, Bi, Cd...) pour reconstruire l'histoire récente et suivre le dégazage de deux volcans parmi les plus actifs de la planète.

3. Echantillons et méthodes

Des laves partiellement dégazées ainsi que des produits de condensation des gaz (aérosols, dépôts de fumerolle) ont été prélevés. Les échantillons ont été dissouts et les compositions en éléments traces ont été mesurées par spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS). Dans ce cadre, une nouvelle méthode d'analyse de la concentration en Bore a été mise au point (Menard et al., 2013).

4. Résultats

4.1. Ordre de volatilité des éléments

L'ordre de volatilité des éléments a été déterminé pour les deux volcans en mesurant l'enrichissement des éléments dans les condensats de gaz, avec les laves comme référence (Vlastélic et al., 2013a, Ménard et al., 2014) (Figure 2). De manière générale, les gaz des deux volcans sont enrichis en éléments chalcophiles (Cu, Pb, Cd, Zn, As, Ti, Se), alcalins (Cs, Rb, Li), et certains éléments sidérophiles (W, Re, Cr). Ils sont appauvris en éléments à fort potentiel ionique (Nb, Ta, Zr, Hf, Ti) et terres rares. L'ordre de volatilité varie avec la composition des gaz, la température, l'état d'avancement et la cinétique de dégazage.

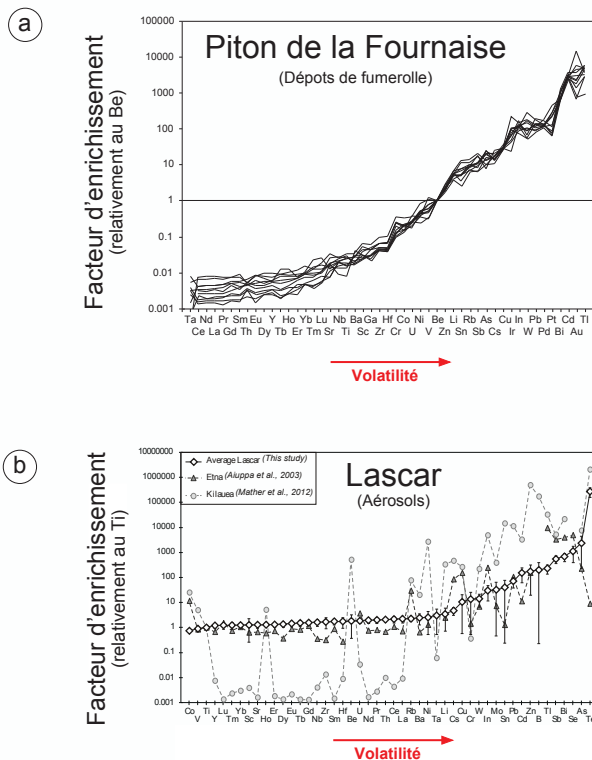


Figure 2: Facteur d'enrichissement (EF) des éléments dans les condensats de gaz.

$$EF(X) = (X/X_{\text{réf}})_{\text{gaz}} / (X/X_{\text{réf}})_{\text{lave}}$$

où X_{réf} est un élément de référence non volatil (e.g., Be, Ti). Les éléments sont classés sur l'axe des abscisses selon l'EF croissant. (a) Ordre de volatilité au Piton de la Fournaise déduit de condensats de gaz formés sur la coulée d'Avril 2007. (b) Ordre de volatilité au Lascar déduit de la composition des aérosols.

2. Cibles

Deux volcans aux caractéristiques contrastées ont été sélectionnés pour cette étude:

- Le Piton de la Fournaise (île de la Réunion) est un volcan bouclier, émettant régulièrement des basaltes au cours d'éruptions principalement effusives. Le dégazage est diffus.
- Le Lascar (Chili) est un stratovolcan ayant une activité explosive irrégulière. Son dégazage est continu le long de champs fumerolliens.



Figure 1: (a et b) Piton de la Fournaise. (a) Vue générale. (b) Prélèvement de lave au cours de l'éruption d'août 2006 dans le cratère Dolomieu (OVPF) (c et d) Lascar. (c) Vue du cratère principal. (d) Prélèvement d'aérosols en Novembre 2012 (G. Menard).

4.2. Dégazage et activité récente des volcans

- Les concentrations en Li et Cu des laves du Piton de la Fournaise ont enregistré des conditions anormales de dégazage peu de temps avant l'effondrement du cratère Dolomieu, le 5 Avril 2007 (Figure 3). Les anomalies négatives mesurées le 2 Avril ont été attribuées à une dépressurisation d'une chambre magmatique superficielle lors de sa vidange latérale (Vlastélic et al., 2013b).

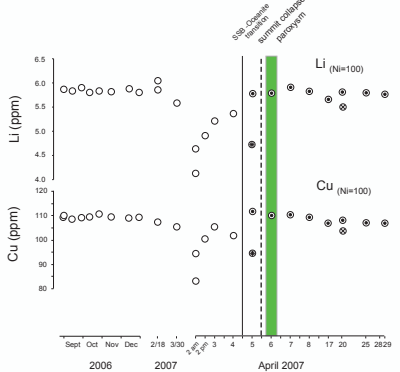


Figure 3: Evolution des concentrations en Li et Cu des laves émises avant et pendant l'éruption d'Avril 2007 du Piton de la Fournaise.

- La diminution de la concentration en Bore observée en 2009 dans les gaz du Lascar (Figure 4) a été interprétée comme une diminution des apports hydrothermaux, et le signe d'une reprise de l'activité magmatique (Ménard et al., 2014).

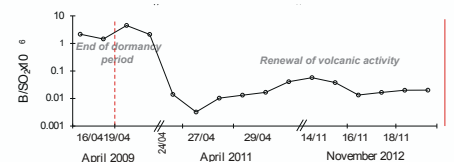


Figure 4: Evolution du rapport B/SO₂ dans les gaz du Lascar entre 2009 et 2012.

5. Conclusions

- Les éléments trace semi-volatils (éléments chalcophiles et alcalins) enregistrent les conditions de dégazage (nature des fluides, dégazage en système clos versus ouvert, cinétique ...)
- L'analyse des éléments semi-volatils dans les laves permet de reconstruire l'histoire de dégazage des magmas, et ainsi de mieux comprendre les conditions à l'origine d'événements exceptionnels (e.g., éruption d'Avril 2007 et effondrement du Piton de la Fournaise, Réunion)
- L'analyse des gaz permet de suivre l'évolution d'un système magmatique entre deux éruptions, et d'anticiper la reprise de l'activité éruptive (e.g., Lascar, Chili).

Références

- G. Menard et al., Gas and aerosol emissions from Lascar volcano (northern Chile): insights into the origin of gases and their links with the volcanic activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2014, sous presse.
- G. Menard et al., Precise and accurate determination of boron concentration in silicate rocks by direct isotope dilution ICP-MS: Insight into the B budget of the mantle and B behavior in magmatic systems. *Chemical Geology* 354, 139-149, 2013.
- I. Vlastélic et al., Lead isotopes behavior in the fumarolic environment of the Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100, 297-314, 2013a.
- I. Vlastélic et al., Magma degassing during the April 2007 collapse of Piton de la Fournaise: the record of semi-volatile trace elements (Li, B, Cu, In, Sn, Cd, Re, Tl, Bi). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 254, 94-107, 2013b.

Remerciements:

Ingénieurs et techniciens de l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont Ferrand
Observatoire volcanologique du Piton de la Fournaise (Réunion)
Felipe Aguilera, Université de l'Atacama, Chili

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à mieux comprendre le comportement des éléments traces – et notamment des éléments légers Li et B – lors des processus de dégazage magmatique par une approche géochimique, basée sur l'analyse de produits volcaniques naturels (laves, gaz, aérosols volcaniques) de deux volcans aux styles éruptifs très contrastés, le Piton de la Fournaise (Réunion) et le Lascar (Chili).

Dans un premier temps, cette étude s'est intéressée au rôle des transferts de gaz dans le déclenchement des éruptions majeures et aux échelles de temps impliquées. L'étude des compositions en éléments traces des laves récentes (1998-2008) du Piton de la Fournaise nous a notamment permis d'identifier des anomalies transitoires en éléments volatils (p.e., Li, Cu, B, Tl, Bi, Cd) en début de l'éruption majeure d'avril 2007. La cinétique de fractionnement par diffusion des éléments explique les anomalies observées. Les courts laps de temps nécessaires pour fractionner par diffusion Li par rapport à Cd (minutes à quelques heures) et Bi par rapport à Cd (quelques heures à deux jours) soutiennent l'idée que les magmas ont subi des variations rapides de pression quelques jours avant l'effondrement du cratère du Dolomieu.

Dans un second temps, ce travail de thèse a porté sur le dégazage passif du volcan Lascar. Le panache volcanique dilué a été échantillonné au cours de 3 missions d'échantillonnage, menées entre 2009 et 2012, et caractérisé en termes de gaz acides (SO₂, HCl, HF) et d'éléments traces. Au cours de ces missions, des mesures de flux de SO₂ par DOAS ont également été réalisées. Les données mettent en évidence deux sources principales qui contribuent à l'activité de dégazage observée en surface: un réservoir magmatique profond et un système hydrothermal superficiel. Les contributions des deux sources varient dans le temps en réponse aux changements de l'activité volcanique. Cette évolution temporelle a été démontrée non seulement avec des traceurs répandus comme le SO₂ et HCl, mais aussi avec des éléments traces à la fois volatils et très mobiles tel que le B.

Pour la détermination des teneurs en B de nos échantillons, nous avons développé une méthode de dosage très précise par dilution isotopique. Appliquées aux laves du Piton de la Fournaise, cette technique nous a permis d'estimer les quantités de B perdues lors des processus de dégazage magmatique (ϵ_B compris entre 10 et 30%) ainsi que leur dépendance aux conditions de dégazage (continu en système ouvert, processus pré-, syn- et post-éruptifs). Appliquées aux aérosols du Lascar, elle nous a permis de montrer que la volatilité du B est favorisée lors des processus hydrothermaux (interactions gaz-eau, gaz-roche). Enfin, appliquées à des enclaves de péridotites, cette technique nous a permis d'apporter des contraintes nouvelles sur le comportement du B dans le manteau terrestre et d'estimer la teneur en B du manteau primitif ($0,26 \pm 0,04$ ppm).

Discipline: Géochimie – Volcanologie

Mots-clés: Piton de la Fournaise, Lascar, dégazage magmatique, éléments traces, laves, aérosols volcaniques, volatilité, diffusion.