



**HAL**  
open science

**Ascension et dégazage des magmas basaltiques :  
application aux volcans d'Islande et de la Chaîne des  
Puys (France)**

Baptiste Haddadi

► **To cite this version:**

Baptiste Haddadi. Ascension et dégazage des magmas basaltiques : application aux volcans d'Islande et de la Chaîne des Puys (France). Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. NNT : 2016CLF22745 . tel-01674222

**HAL Id: tel-01674222**

**<https://theses.hal.science/tel-01674222>**

Submitted on 2 Jan 2018

**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.

N° d'Ordre : D.U. 2745

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**  
U.F.R. Sciences et Technologies  
**Laboratoire Magmas et Volcans**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

N° 884

**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR D'UNIVERSITE**  
*Spécialité : Pétrologie*

Par  
**Baptiste Haddadi**  
Titulaire du Master 2 Recherche Magmas et Volcans

**Ascension et dégazage des magmas basaltiques : application  
aux volcans d'Islande et de la Chaîne des Puys (France)**

*Soutenue publiquement le 4 novembre 2016, devant la commission d'examen :*

Marie Edmonds	Université de Cambridge	Rapportrice
Nicole Métrich	Institut de Physique du Globe de Paris	Rapportrice
Patrick Bachèlery	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Examineur
Magnús Tumi Guðmundsson	Université d'Islande, Reykjavik	Examineur
Didier Laporte	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Olgeir Sigmarsson	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse



Origine de mon projet :

Fin des années 2000 : je souhaite faire des études en Sciences de la Terre. Je suis attiré par les volcans et les glaciers, et, plus particulièrement, les interactions qui existent entre ces deux objets que tout semble opposer. Leur rencontre est fascinante et spectaculaire. Je me prends de passion pour les volcans sous-glaciaires et les multiples challenges qu'ils imposent aux Hommes et réalise un exposé sur le jökulhlaup et l'éruption de Gjálp (1996).

Janvier 2011 : départ pour six mois d'études à l'Université d'Islande, grâce au programme Erasmus, avec pour but inavoué de rendre visite à ce volcan sous-glaciaire, le Grímsvötn. Le 21 Mai 2011, je passe la soirée à réviser mes cours de géologie glaciaire et volcanologie tout en consultant le site de l'IMO (Icelandic Met Office) et observe un, puis deux, puis plein... de séismes sous Grímsvötn ! Le lendemain, à l'aube, cap plein Est direction le Vatnajökull. Malheureusement, passé Vík í Mýrdal, la Protection Civile islandaise bloque la route... en raison du risque de jökulhlaup plus à l'Est ! Quelle frustration ! Il est midi, il fait presque nuit, je me fais alors la promesse d'étudier ce volcan et de tenter de comprendre son fonctionnement.

Un mois plus tard, tout juste de retour en France, j'étais dans le bureau d'Olgeir.



Remerciements :

Ce manuscrit est le fruit de trois années de collaborations, de coopérations, d'échanges et de souvenirs : nombreuses sont les personnes auxquelles je souhaite exprimer ma gratitude.

Ainsi, mes premières pensées vont à mes directeurs de thèse : Didier Laporte et Olgeir Sigmarsson. Votre disponibilité, vos encouragements, nos discussions et l'intérêt que vous portez à ce sujet m'ont été d'une aide précieuse.

Je souhaite également remercier les membres de mon jury de thèse d'avoir accepté de juger la qualité de mon travail. La discussion qui s'en est suivie fut très intéressante et la diversité des spécialités très appréciable !

Au sein du LMV, de nombreuses personnes ont significativement contribué à la qualité de mes analyses, de mes expériences ou à la préparation de mes inclusions. Parmi celles-ci, je souhaite citer Nicolas Cluzel, Jean-Luc Devidal, Claire Fonquernie, Jean-Marc Hénot et Franck Pointud.

Le terrain dans la Chaîne des Puys a été réalisé en collaboration avec Pierre Boivin, Lucia Gurioli, Simone Jordan et Didier Miallier, ce qui a grandement facilité la caractérisation des dépôts de l'éruption des Puys de La Vache et Lassolas et permis la sélection d'échantillons de la phase la plus explosive de cette éruption.

J'ai eu la chance de faire du terrain en Islande à plusieurs reprises avec Olgeir, Guðrún Larsen, Bergrún Óladóttir et Logi Olgeirsson. Je pense pouvoir dire que je sais maintenant comment échantillonner avec les moyens du bord et qu'une pelle et une selle de vélo peuvent fusionner en un outil très pratique !

Tout naturellement, je me dois de remercier mes collègues thésards et post-docs Lola, Marina, Vincent, Juliette, Corentin, Lydie, Marine, Angélie, Elodie, Pierre, Julien, Simon, Alejandra, Mathias, Marie-Anne, Valentin F et G, Gio, Mélo, Silvia, Swetha, Anne, ... et tous ceux de passage !

Une pensée également pour tous les copains du rugby et du foot du mercredi : la M.-A., la Cuite, Nico Abendanon, Paulo, la Rougne, la Tique, Suarez, Neymar, Fasol, le Cotociraptor, Erwann, la Gueugne, Chouchou, Vincent, Hugo, Alexis, Laurent et Ben... A ceux-là s'ajoute Pierre-Jean fidèle collègue supporter : un jour ils y arriveront !

Un grand merci à la Bibiche Team, Antho, Tomtom, Mat et Ben parce qu'il en fallait bien des potes pour faire des puits dans les scories ! Vivement les retrouvailles ! Et pour finir, un grand merci à ma famille pour son soutien et, en particulier, le pot de thèse algéro-normand savoureux et savouré! De même, je remercie Amandine parce qu'avec toi tout est plus facile !

Je présente mes excuses à celles et ceux que j'ai oublié et tiens malgré tout à les remercier.

*Je dédie ces travaux à une personne chère, qui m'a probablement donné cet amour du voyage, mon tonton Adrien.*



# Sommaire



# Sommaire

<b>Remerciements</b>	<b>p. 4</b>
<b>Introduction</b>	<b>p. 8</b>
<b>Chapitre I : Grímsvötn</b>	<b>p. 14</b>
<b>Chapitre II : Puys de La Vache-Lassolas</b>	<b>p. 66</b>
<b>Chapitre III : Pétrologie expérimentale</b>	<b>p. 108</b>
<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>p. 162</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>p. 168</b>
<b>Annexes</b>	<b>p. 188</b>
<b>Articles</b>	<b>p. 238</b>
<b>Résumé</b>	<b>p. 306</b>
<b>Abstract</b>	<b>p. 307</b>

# **Introduction**

## Préambule

Cette thèse a été financée par la Région Auvergne dans le cadre d'un projet portant sur les causes de l'explosivité des magmas basaltiques et impliquant les trois équipes de recherche du Laboratoire Magmas et Volcans : Volcanologie, Pétrologie expérimentale et Géochimie. Ce projet, intitulé « Etude des causes de l'explosivité des volcans à magmas basaltiques-andésitiques » (responsables O. Roche et D. Laporte), a été financé au titre de l'axe Environnement du Contrat de Plan Etat-Région (CPER) 2007-2013.

Ce sujet a pour cibles préétablies des volcans en Islande et dans la Chaîne des Puys et, plus particulièrement, Grímsvötn et La Vache-Lassolas, ce dernier se distinguant de la plupart des volcans « basiques » de la Chaîne des Puys par son caractère plus explosif.

## Introduction

La majorité des éruptions basaltiques dont le public a connaissance peuvent être qualifiées d'aériennes : il s'agit d'éruptions, le plus souvent effusives, au cours desquelles de magnifiques coulées de lave fluides s'écoulent des flancs du volcan vers la mer, comme c'est souvent le cas aux informations nationales avec les éruptions du Piton de La Fournaise (Ile de La Réunion, France). Les éruptions basaltiques peuvent également avoir lieu sous la mer, le long des dorsales océaniques, où se concentrent la majorité des volcans terrestres. Lorsqu'une éruption basaltique aérienne ou sous-marine est explosive, il est communément admis que cela résulte d'une interaction avec de l'eau (nappe phréatique, infiltrations, lacs... ou eau de mer), c'est-à-dire d'une activité de type phréatomagmatique. Il existe aussi des volcans basaltiques sous-glaciaires pour lesquels l'explosivité de l'éruption est communément attribuée à l'interaction entre l'eau du glacier et le magma.

On peut distinguer différents styles d'éruptions basaltiques explosives (hors éruptions phréatomagmatiques) en fonction de leur degré d'explosivité : éruptions stromboliennes, fontaines de lave (éruptions hawaïennes) et éruptions sub-pliniennes et pliniennes par ordre croissant d'explosivité. Les éruptions basaltiques faiblement explosives (éruptions stromboliennes et fontaines de lave) ont été fréquemment étudiées par la communauté (p. ex. au Kilauea, Hawaii ou au Stromboli, Italie). **Les éruptions stromboliennes** constituent la catégorie la plus courante d'éruption basaltique explosive. Les produits émis le sont de façon discontinue, sous forme de lambeaux de lave en fusion, propulsés par la phase gazeuse. Si le trajet aérien de ces magmas est suffisamment long pour que ces lambeaux se solidifient, ils s'accumulent alors sur le flanc du volcan et sont appelés scories. Si ce n'est pas le cas, ces lambeaux encore liquides peuvent alimenter une coulée de lave. Les explosions discontinues correspondent à l'ascension périodique de poches de gaz. L'ascension est généralement lente et liée à la géométrie du conduit. On observe parfois plus de gaz que de magma en surface, ce qui suggère une séparation pré-éruptive efficace du gaz dans le système magmatique. **Les fontaines de lave** sont plus rares, les produits émis sont des jets plus ou moins continus de gaz et de magma fragmenté. Elles peuvent durer quelques minutes à plusieurs jours et dépasser les 800 m d'altitude (p. ex. Etna ; Alparone et al. 2003). Ces fontaines de lave résultent soit d'un transfert de gaz et de magma simultané, soit d'un transfert différentiel de la phase gazeuse qui se serait accumulée, en profondeur, avant l'éruption. Les éruptions basaltiques les plus explosives, appelées **éruptions basaltiques pliniennes ou sub-pliniennes**, ont été peu étudiées jusqu'à maintenant et sont mal comprises. C'est par exemple le cas du Masaya (Nicaragua ; Williams 1983) ou des éruptions du Grímsvötn, Islande, à la fin de la dernière période glaciaire (Neave et al. 2015).

Même les volcans réputés pour leurs magnifiques coulées basaltiques, tels que le Kilauea à Hawaii (p. ex. Dvorak, 1992), peuvent donner lieu à des éruptions basaltiques fortement explosives (y compris en l'absence d'interactions évidentes avec de l'eau en surface). Ces éruptions fortement explosives de basalte (ou d'andésite basaltique) se manifestent par la formation de nuages de cendres très importants, accompagnés parfois d'écoulements pyroclastiques très mobiles. Des exemples spectaculaires ont été décrits pour des éruptions anciennes de l'Etna en Sicile (Coltelli et al. 1998 ; Sable et al. 2006), du volcan Masaya au Nicaragua (Williams, 1983 ; Wehrmann et al. 2006 ; Costantini et al. 2009), de l'Okmok en Alaska (Wong et Larsen 2010). Certains volcans de la Chaîne des Puys (Pariou, Côme, la Vache

et Lassolas) ont également produit des éruptions explosives. Les causes de la forte explosivité des magmas de composition basaltique à basaltique-andésitique sont encore très mal comprises. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer ces comportements éruptifs anormaux :

(1) Classiquement, les magmas basaltiques sont dits pauvres en gaz, par comparaison aux magmas plus évolués (p. ex. Devine et al. 1984). Par conséquent, la forte explosivité de certaines éruptions pourrait provenir d'une richesse exceptionnelle en gaz dissous dans le magma ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ), surtout si cette richesse en volatils est couplée à une vitesse élevée d'ascension magmatique, qui ne laisse pas le temps suffisant pour l'échappement des gaz en profondeur (cas du Masaya cité ci-dessus).

(2) Une forte teneur en microlites (cristaux micrométriques) pourrait accroître considérablement la viscosité du magma et favoriser ainsi une forte explosivité, en particulier si la teneur en volatils dissous est élevée.

(3) D'autres scénarios peuvent être envisagés, par exemple l'accumulation de poches de gaz au sein du système magmatique qui pourraient être mobilisées épisodiquement pour conférer une forte explosivité à certaines éruptions. La géométrie des réservoirs et des systèmes d'alimentation magmatique pourrait aussi avoir une influence sur le degré d'explosivité des éruptions, de même que la profondeur des réservoirs.

Quel que soit le modèle retenu, il apparaît que les quantités de volatils dissous et les modalités de l'exsolution des volatils (dégazage en système fermé vs. dégazage en système ouvert) jouent un rôle primordial dans le contrôle de l'explosivité des éruptions basaltiques. L'exsolution des éléments volatils dissous est une des forces motrices essentielles à l'ascension des magmas. En augmentant très fortement le volume du système magmatique via la nucléation et la croissance des bulles, elle provoque une accélération importante du magma dans le conduit volcanique. Les quantités de volatils initialement dissous dans le magma profond et la richesse relative en gaz du magma proche de la surface (processus de conduit) influencent le style éruptif et l'explosivité de l'éruption (p. ex. Wilson 1980 ; Wilson et Head 1981 ; Parfitt et Wilson 1995 ; Roggensack et al. 1997 ; Cashman 2004). L'exsolution de ces éléments volatils peut s'effectuer en système fermé ou ouvert (p.ex. Jaupart 1996). Dans le premier cas, la phase gazeuse exsolvée demeure confinée avec le magma, ce qui génère une augmentation de pression dans le réservoir et se traduit, en surface, par une éruption de nature explosive de type hawaïen (fontaine de lave) ou strombolien pour les magmas basaltiques. En système ouvert, les gaz magmatiques peuvent s'échapper et les éruptions basaltiques sont alors effusives et caractérisées par la mise en place de coulées de lave.

Pour comprendre le volcanisme basaltique explosif, les acteurs du projet « Etude des causes de l'explosivité des volcans à magmas basaltiques-andésitiques » avaient défini trois actions de recherche : (1) la simulation expérimentale en laboratoire de l'ascension des magmas basaltiques ; (2) la caractérisation chimique, minéralogique et texturale de produits volcaniques naturels ; et (3) la modélisation de la rhéologie des magmas. Cette thèse est à cheval sur les actions 1 et 2 ci-dessus car elle s'appuie à la fois sur la caractérisation des produits d'éruptions basaltiques explosives, y compris de type subplinien, et sur l'étude expérimentale d'une composition basaltique à l'équilibre et en contexte de décompression rapide (ascension magmatique). En ce qui concerne l'étude des produits naturels, nous avons décidé d'étudier les magmas alimentant des éruptions explosives basaltiques (sub)-pliniennes, en caractérisant leur teneur en gaz dissous et leurs pressions et températures de stockage. Afin d'accéder aux

informations sur les pressions ( $P$ ), températures ( $T$ ) et teneurs en eau, de nombreux baromètres, thermomètres et hygromètres sont disponibles (p. ex. Putirka 2008). Dans le cas des éruptions basaltiques, les paramètres  $P$  et  $T$  peuvent être estimés par les thermomètres et baromètres basés sur l'équilibre clinopyroxène-liquide (p. ex. Putirka 2008). Dans l'étude des couples clinopyroxène-liquide, on dispose de deux candidats pour le liquide : (1) le verre matriciel qui correspond au liquide magmatique dégazé et refroidi, et qui peut représenter 95 à 99% du magma émis pour une éruption basaltique explosive (p. ex. éruption 2011 de Grímsvötn) ; ou (2) les inclusions magmatiques, c'est-à-dire de petites gouttelettes (10-300  $\mu\text{m}$  de diamètre) de liquide piégées au cours de la croissance des cristaux dans un réservoir magmatique plus ou moins profond. Ces inclusions peuvent, si elles ne sont pas affectées par des processus post-piégeage, conserver la composition en éléments majeurs et en éléments volatils du magma pré-éruptif (p. ex. Anderson 1974 ; Lowenstern 2003 ; Métrich et Wallace 2008). En analysant leurs compositions et celles des cristaux-hôtes, il est possible de recalculer les conditions  $P$  et  $T$  de l'équilibre clinopyroxène-liquide dans le réservoir magmatique ayant alimenté l'éruption. Par conséquent, les inclusions magmatiques, les plages de verre matriciel et cristaux (clinopyroxène principalement) sont les principaux objets d'étude de cette thèse. On les utilisera d'une part pour estimer les  $P$  et  $T$  d'équilibre entre le cristal et son inclusion et/ou le cristal et son verre matriciel, et d'autre part pour quantifier les émissions en éléments volatils d'une éruption donnée en calculant la différence entre les concentrations pré-éruptives en volatils (mesurées dans les inclusions) et les concentrations dans le verre matriciel dégazé.

Ce sont les limitations inhérentes à l'utilisation des thermobaromètres clinopyroxène-liquide de Putirka (2008) qui ont motivé le volet expérimental de cette thèse. Premièrement, ces thermobaromètres sont construits à partir d'une base expérimentale qui manque de données dans le domaine des basses pressions (0,1-0,7 GPa) qui est critique pour les applications volcanologiques. Par exemple, le domaine crustal de la Chaîne des Puys et de l'Islande correspond à des pressions allant jusqu'à 0,8-1,0 GPa (environ 30 km ; Kaban et al. 2002 ; Boivin et al. 2009). Une deuxième limitation est liée à la cinétique du rééquilibrage du clinopyroxène et du liquide au cours de l'ascension du magma : est-ce que l'équilibre clinopyroxène-liquide est conservé au cours de l'ascension magmatique ? Nous avons donc réalisé une étude expérimentale comprenant d'une part des expériences à  $P$  et  $T$  constantes pour estimer la précision des thermobaromètres de Putirka (2008), et d'autre part des expériences de décompression pour simuler l'ascension magmatique et déterminer la cinétique réactionnelle clinopyroxène-liquide.

Cette thèse s'articule autour des chapitres suivants :

- Le Chapitre I est une étude comparative de quatre éruptions basaltiques explosives du volcan Grímsvötn, deux de type phréatomagmatique et deux (sub)pliniennes, basée sur des calculs thermobarométriques et des bilans de dégazage construits en mesurant les teneurs en éléments volatils dans les inclusions magmatiques et dans les verres matriciels.
- Le Chapitre II, qui utilise la même méthodologie que le chapitre précédent, est consacré à la phase subplinienne de l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas, Chaîne des Puys.

- Le Chapitre III est une étude expérimentale qui s'intéresse à la précision des baromètres et thermomètres clinopyroxène-liquide et à la cinétique de rééquilibrage des couples clinopyroxène-liquide.

La partie méthodologique sur les inclusions magmatiques, le verre matriciel et méthodes employées pour les caractériser est présentée en annexe.

# **CHAPITRE I : Grímsvötn**



# Table des matières

<b>1.</b>	<b>Grímsvötn.....</b>	<b>16</b>
<b>1.1</b>	<b>Le système volcanique de Grímsvötn .....</b>	<b>16</b>
1.1.1	Contexte géologique .....	16
1.1.2	Eruptions et système volcanique .....	18
1.1.3	Grímsvötn et les jökulhlaups .....	21
1.1.4	Système magmatique .....	22
1.1.5	Les quatre éruptions étudiées.....	27
1.1.6	Pétrologie.....	32
<b>1.2</b>	<b>Estimations de pression et température .....</b>	<b>37</b>
1.2.1	Grímsvötn 1823 et Grímsvötn 2004 .....	41
1.2.2	Grímsvötn 1873 .....	42
1.2.3	Grímsvötn 2011 .....	42
1.2.4	Grímsvötn : synthèse de la thermobarométrie.....	43
1.2.5	Relations entre P et T.....	46
1.2.6	Cohérence thermobarométrique .....	49
<b>1.3</b>	<b>Eléments volatils : soufre et chlore .....</b>	<b>51</b>
1.3.1	Teneurs en S et Cl des inclusions et du verre matriciel.....	51
1.3.2	Dégazage des éruptions phréatomagmatiques et pliniennes .....	52
<b>1.4</b>	<b>Comment réconcilier géophysique et pétrologie ? .....</b>	<b>59</b>
<b>1.5</b>	<b>Les éléments volatils classiques peuvent-ils déformer un volcan?.....</b>	<b>59</b>
1.5.1	La contribution potentielle de l'eau et du dioxyde de carbone à la déformation enregistrée.....	61
1.5.2	L'exsolution des gaz et le gonflement d'une chambre superficielle .....	62
1.5.3	Expansion thermique et compressibilité .....	63
<b>1.6</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>65</b>

# 1. Grímsvötn

## 1.1 Le système volcanique de Grímsvötn

### 1.1.1 Contexte géologique

De l'interaction entre le point chaud Islandais et la dorsale Atlantique Nord résulte l'activité volcanique islandaise. Sur l'île cela se manifeste par des zones volcaniques, chacune étant constituée de systèmes volcaniques individuels se décomposant en un volcan central et un essaim de fissures (Sæmundsson 1978). Grímsvötn (N 64,41°, W 17,33°, 1725m ; Fig. 1) est le volcan central du système volcanique du même nom. Il se trouve à l'aplomb du centre du point chaud d'Islande, sur la dorsale Atlantique Nord et son système volcanique est situé sur la partie nord de la Zone Volcanique Est (EVZ). Cette dernière est la principale zone de volcanisme tandis que l'extrémité sud est un rift en formation (p. ex. Sæmundsson 1978 ; Gudmundsson 2000 ; Einarsson 2008).

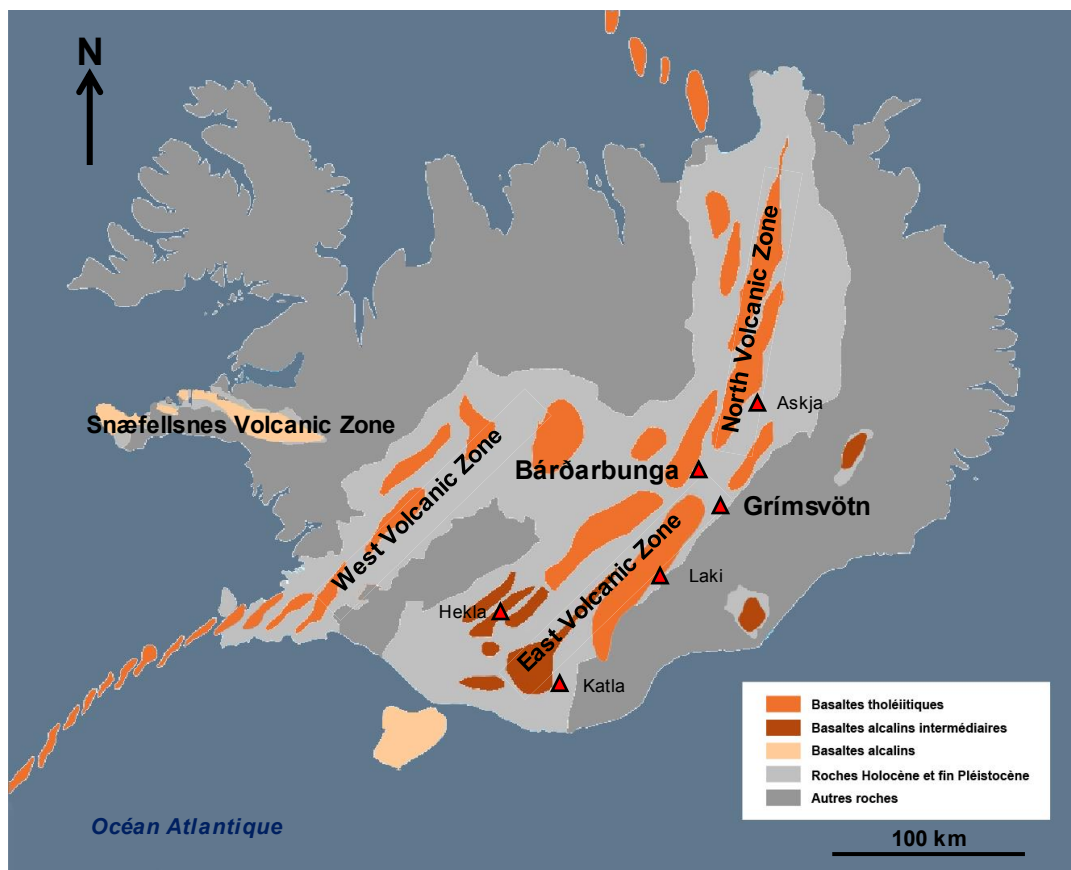


Figure 1 [page précédente] : Carte schématique simplifiée de l'Islande indiquant la localisation des principaux systèmes volcaniques, les volcans évoqués dans ce mémoire et les types de basaltes qui leurs sont associés.

En raison de l'accessibilité directe du rift médio-océanique en Islande, il est possible d'étudier le comportement éruptif de la dorsale. L'écartement crustal est constant en Islande (environ 2 cm par an, Hreinsdóttir et al. 2001) mais le rifting est épisodique (p. ex. Björnsson 1985 ; Simkin et Siebert 2000). En faisant l'hypothèse que la production magmatique est constante alors que les éruptions sont des événements discrets, Sigmundsson (2006) estime à  $6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  le volume de magma nécessaire pour permettre la construction de l'île et de la croûte islandaises. L'étude de la fréquence des éruptions en Islande montre que ces dernières ne sont pas réparties temporellement de manière uniforme (p. ex. Sigvaldason et al. 1992 ; Larsen et al. 1998 ; Óladóttir et al. 2006, 2011). Par conséquent, un continuum de possibilités : soit la production de magma est périodique, soit son arrivée en surface est retardée par un stockage temporaire au sein de systèmes et/ou de chambres magmatiques

Au cours de la période historique (les derniers 1100 ans), en moyenne 20 éruptions par siècle ont eu lieu en Islande (p. ex. Thorarinsson et Sæmundsson 1979 ; Thordarson et Höskuldsson 2008). Durant cette période, le système volcanique du Grímsvötn a été le plus actif avec près de 40% des éruptions confirmées en Islande (Thordarson et Larsen 2007). Le Grímsvötn présente une activité cyclique (p. ex. Larsen et al. 2002 ; Óladóttir 2009) illustrée par la figure 2 :

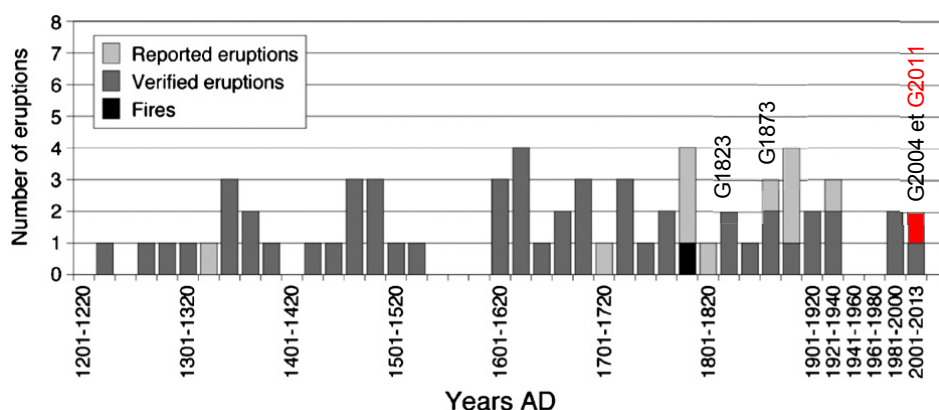


Figure 2 : Fréquence des éruptions du système volcanique du Grímsvötn depuis 1200 AD, modifiée d'après Larsen et al. (1998). Les données suggèrent deux périodes d'inactivité entre 1540 et 1600 AD et 1940-1980 AD ainsi que cinq pics d'activité séparés par des intervalles de 100 à 160 ans. Fires correspond à l'éruption du Laki. Les notations « G-année » correspondent aux éruptions étudiées dans ce mémoire, à savoir celles de 1823, 1873, 2004 et 2011.

On remarque que le système volcanique du Grímsvötn présente une activité discontinue, voire pulsée, avec des périodes d'accalmie pouvant durer 50 à 80 ans alternant avec des périodes de forte activité de durée similaire. Une périodicité de 130-140 ans décrit ainsi l'activité du GVS (Larsen et al. 1998). Actuellement, Grímsvötn pourrait être au début d'un nouveau cycle de forte activité, commencé avec l'éruption du Gjalp en 1996, située 10-15 km au Nord de la caldeira du Grímsvötn (Sigmarsson et al. 2000), suivie des éruptions de 1998, 2004 et 2011.

Le système volcanique du Grímsvötn (GVS) s'étend sur 100 km de long et atteint 23 km de large pour une surface totale d'environ 1350 km<sup>2</sup>. Le volcan central et environ les deux-tiers de l'essaim de fissures sont sous-glaciaires (p. ex. Sæmundsson 1978; Jóhannesson et Sæmundsson 1998). Le volcan central, siège d'une intense activité géothermale (p. ex. Björnsson 1988 ; Ágústsdóttir et Brantley 1994), est à l'origine d'une dépression large de 10-12 km et profonde de 200-300 m à la surface de la calotte glaciaire du Vatnajökull. Sous cette dernière, Grímsvötn est une caldeira composite de près de 50 km<sup>2</sup>, divisée en trois dépressions distinctes : les caldeiras Nord, Est et Sud, la dernière étant le siège des éruptions historiques (Fig. 3). Au sein de cette caldeira composite se trouve un lac sous-glaciaire de ~30 km<sup>2</sup> où l'eau de fonte résultant de l'activité géothermale s'accumule. A la surface du glacier, cela se traduit par la dépression précédemment évoquée et par un écoulement localement centripète du glacier en direction de la dépression.

### **1.1.2 Eruptions et système volcanique**

#### **1.1.2.1 Eruptions du volcan central**

La majorité des éruptions historiques du GVS se sont déroulées au sein du volcan central et plus particulièrement le long d'une faille Est-Ouest au sein de la caldeira Sud. En effet c'est le long de cette dernière que les éruptions les plus récentes du GVS se sont produites en 1998, 2004 et 2011. Ces éruptions sont toujours explosives, que ce soit dû à l'interaction entre l'eau/glace et le magma (G2004, éruption phréatomagmatique ; Jude-Eton et al. 2012) ou à la teneur en gaz (G2011, plinienne ; Haddadi et al. 2016). Les éruptions du volcan central durent généralement moins d'une semaine.

Les éruptions les plus fréquentes ( $V_{DRE}^1 \sim 10^7 \text{ m}^3$ ) du volcan central sont de type phréatomagmatique et ne doivent leur explosivité qu'à la présence du glacier et du lac sous-glaciaire au sein de la caldeira et aux réactions exothermiques résultant de l'interaction entre eau glaciaire et magma liquide. Les colonnes éruptives générées par ces éruptions phréatomagmatiques ne dépassent pas les 8-12 km (p. ex. Oddsson et al. 2012) d'altitude et demeurent essentiellement troposphériques, prévenant ainsi tout impact à l'échelle mondiale.

Toutefois, périodiquement, environ tous les 140 ans, une éruption majeure ( $V_{DRE} \sim 5.10^8 \text{ m}^3$ ) a lieu (ex. G1873, G2011), émettant un ordre de grandeur de plus de magma que les éruptions classiques. Ces éruptions, bien plus violentes, transpercent rapidement le glacier et s'en isolent tout aussi vite, ce qui a tendance à fortement diminuer les interactions eau-magma alors que l'explosivité est maintenue. Dès lors, le caractère explosif de ces éruptions est lié à la composition particulière du magma impliqué. De plus, leurs colonnes sont bien plus puissantes car elles franchissent aisément la tropopause (située à 9-10 km d'altitude en Islande). Leurs produits entrent alors dans la troposphère, ce qui augmente considérablement les régions affectées par ce type d'éruption. Ainsi, l'éruption de 2011 a dépassé les 20 km d'altitude au cours des premières 24 h (Petersen et al. 2012) et le nuage de cendres a atteint la Scandinavie, le Royaume-Uni et même l'observatoire du Puy de Dôme.

#### 1.1.2.2 Eruptions fissurales

Les éruptions se déroulant sur l'essaim de fissures sont plus rares. Cette portion du système volcanique n'étant que partiellement sous-glaciaire, les éruptions s'y déroulant peuvent être totalement aériennes. Ce fut le cas pour l'éruption du Laki, ou totalement sous-glaciaire, avec pour exemple le plus récent : Gjalp en 1996. Les éruptions dans la zone de l'essaim de fissures peuvent former d'immenses champs de lave comme ce fut le cas pour le Laki ou des hyaloclastites (cas de l'éruption de Gjalp ; Gudmundsson et al. 1997). Ainsi l'éruption de 1996 correspond à l'ouverture d'une fissure de 6 km de long sous 500-750 m de glace, entre Grímsvötn et Bárðarbunga (Gudmundsson et al. 1997, 2004). Cette éruption explosive mit plus de 30 heures pour transpercer le glacier, dura deux semaines et généra un jökulhlaup colossal, une quinzaine de jours après la fin de l'éruption.

---

<sup>1</sup> Le volume *dense rock equivalent* ou DRE correspond au volume de magma émis sans tenir compte des vésicules, il est donc inférieur au volume total de tephra émis.

L'éruption du Laki dura huit mois (1783-84) et se déroula sur la partie aérienne de l'essaim de fissures. Il s'agit de l'éruption majeure du GVS au cours de la période historique. D'une grande complexité, cette éruption a été, et est encore, particulièrement étudiée (p. ex. Métrich et al. 1991 ; Sigmarsson, 1991 ; Thordarson et Self, 1993 ; Thordarson et al. 1996 ; Bindeman et al. 2006 ; Neave et al. 2013). Cette éruption majeure est qualifiée d'évènement volcano-tectonique et correspond à l'ouverture d'une fissure de 27 km de long. Dix phases explosives distinctes se distinguent de plus longues périodes essentiellement effusives (Thordarson et Self, 1993). Les émissions de gaz volcaniques (dérivés du S, Cl et F) furent telles qu'elles décimèrent 1/4 de la population islandaise et plus de la moitié du bétail islandais. Les pluies acides détruisirent les récoltes, l'herbe contaminée par les dérivés fluorés acheva le bétail ce qui déclencha une famine d'ampleur nationale. En effet, pendant près de cinq mois, le panache atteignit les 7-9 km d'altitude avec des pics à 11-13 km ce qui lui permit de parcourir de très grandes distances dans la stratosphère et d'affecter l'hémisphère Nord. De faibles récoltes en Europe, une température moyenne anormalement faible (« l'année sans été »), une sécheresse en Inde, sont des exemples des répercussions globales qu'a pu avoir cette éruption majeure (Thordarson et Self, 1993).

### 1.1.3 Grímsvötn et les jökulhlaups

Les jökulhlaups, ou débâcles glaciaires, générés par le Vatnajökull, résultent de la libération brève et violente d'une quantité colossale d'un mélange d'eau et de boues. Ils se produisent lorsque des lacs sous-glaciaires ou chaudrons se rompent. L'eau de fonte accumulée peut alors parcourir de grandes distances, se charger des produits d'érosion du lit du glacier, et resurgir violemment au niveau de différentes langues glaciaires du Vatnajökull. La figure 3b illustre schématiquement l'instabilité du lac du Grímsvötn.

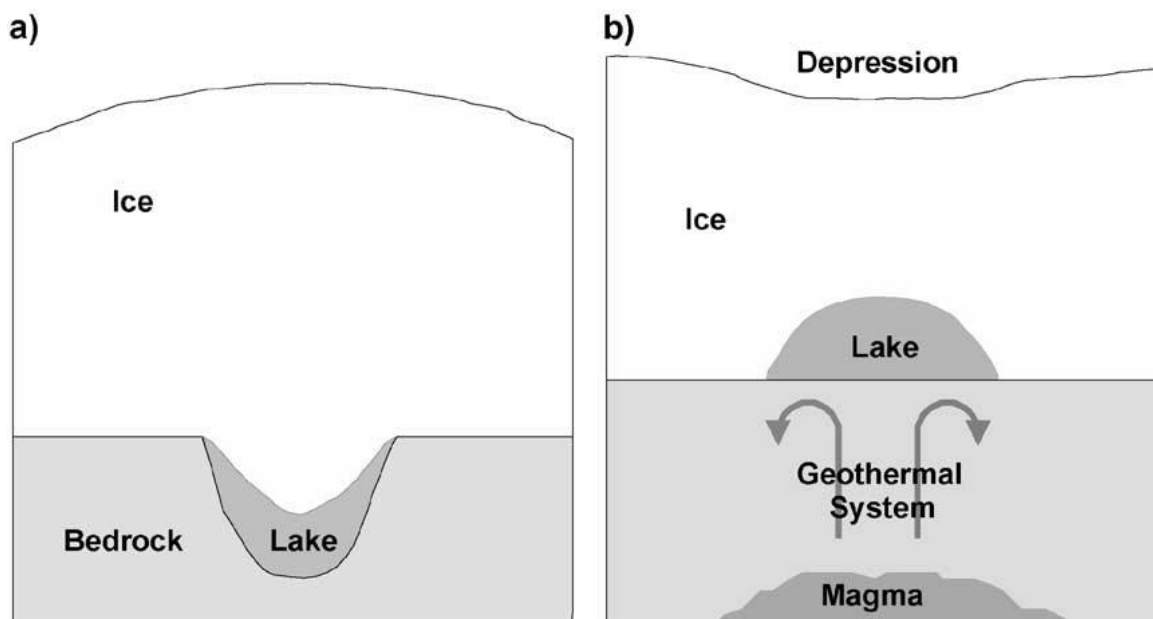


Figure 3 : Schémas des deux principaux types de lacs sous-glaciaires capables de générer un jökulhlaup : (a) un lac stable et (b) un lac instable. D'après Björnsson (2002).

Le lac sous-glaciaire du Grímsvötn est le plus grand d'Islande et ses vidanges peuvent être catastrophiques : sa plaine d'inondation principale, Skeiðarársandur au sud du Vatnajökull, a une morphologie marquée par les assauts répétés de ces violentes crues. En moyenne le niveau du lac s'élève de 10-15 m par an. Un jökulhlaup se déclenche généralement lorsque le niveau du lac est monté de 80-100 m. Cet événement se produit tous les 1 à 10 ans et sa durée peut varier de quelques jours à un mois (Björnsson 1988, 2002).

Le lien entre jökulhlaup et éruption n'est pas explicite : certaines éruptions sont précédées par un jökulhlaup (G2004) tandis que d'autres sont la cause d'un jökulhlaup (Gjálp 1996). Lorsque l'éruption demeure sous-glaciaire très longtemps, une quantité très importante de glace environnante a le temps de fondre et peut être stockée par un lac formé au sein-même du glacier.

Ce lac est instable car délimité par des murs de glace qui rompent brutalement, ce qui explique le volume colossal de glace fondue par Gjálp en 1996, environ  $4 \text{ km}^3$  et le débit associé de plus de  $40000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ceci en a fait le deuxième fleuve au plus fort débit au monde après l'Amazone, avec plus de 20 fois le débit moyen du Rhône à Beaucaire (France)! Les éruptions qui mettent moins de temps à traverser la glace, telle que celle de 2011 ont tendance à fondre beaucoup moins de glace. L'eau de fonte s'accumule malgré tout dans le lac mais ne déclenche généralement pas de débâcle glaciaire car la glace fondue par la chaleur volcanique est stockée dans le lac au sein de la caldeira, ne pouvant donc pas faire varier la pression exercée sur le système magmatique superficiel du volcan. Ce n'est qu'une fois commencé qu'un jökulhlaup peut initier une éruption en raison de la libération de pression due au drainage de l'eau de fonte accumulée dans le lac.

#### **1.1.4 Système magmatique**

##### 1.1.4.1 Le volcan central

De nature mystérieuse, en raison de son inaccessibilité, la structure interne du Grímsvötn a été sujette à plusieurs études géophysiques, telles que des études gravimétriques et magnétiques (Gudmundsson et Milsom 1997 ; Gudmundsson et Högnadóttir 2007). En utilisant la tomographie sismique, Alfaro et al. (2007) ont observé une zone où les ondes sismiques se propagent plus lentement, ce qui suggère la présence d'une chambre magmatique en forme de sill d'environ  $1 \text{ km}$  d'épaisseur et pouvant atteindre  $7\text{-}8 \text{ km}$  E-W pour  $4\text{-}5 \text{ km}$  N-S, ayant un volume d'environ  $20 \text{ km}^3$ , et dont le toit se trouverait  $3 \text{ km}$  en dessous du plancher de la caldeira (Fig. 4). Gudmundsson et Milsom (1997) suggèrent une chambre plus superficielle, vers  $1,5 \text{ km}$  de profondeur, profondeur à laquelle le contraste de densité entre le magma et l'encaissant serait nul.



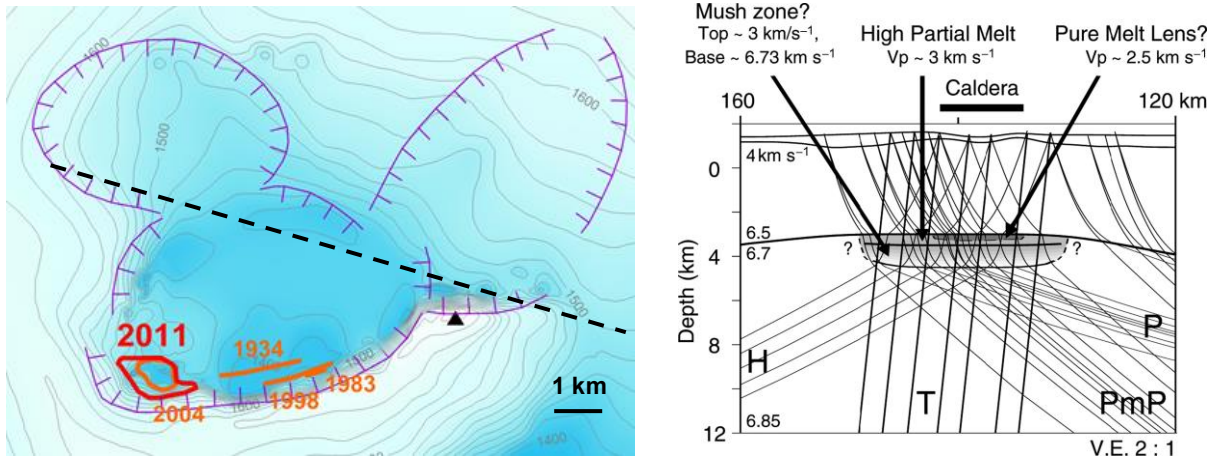


Figure 4 : A gauche, une carte de la surface localisant les cinq dernières éruptions dans la caldera du Grímsvötn (Hreinsdóttir et al. 2014). Le triangle noir correspond à l'unique station sismique du Grímsvötn, GFUM. La ligne noire en pointillés représente le tracé approximatif de la coupe Est-Ouest de la caldera du Grímsvötn (à droite). Cette coupe est extraite d'Alfaro et al. (2007) et met en évidence la probabilité d'un corps en forme de sill totalement fondu (gris foncé). D'environ  $1 \text{ km}^3$ , il se trouverait au centre du toit d'une zone fortement fondue de beaucoup plus grande dimension. La proportion de liquide au sein de cette zone partiellement fondue diminuerait jusqu'à devenir nulle à sa base.

La contribution des études GPS à l'étude du système magmatique superficiel du GVS est majeure : elle correspond, en particulier, à un suivi poussé des périodes pré-, syn- et post-éruptives des éruptions de 1998, 2004 et 2011. Ainsi, des mesures GPS ponctuelles montrent un soulèvement avant l'éruption de 1998, suivi d'une subsidence après cette dernière, due à une chute de pression dans la chambre magmatique hypothétique (Fig. 4 ; Sturkell et al. 2003). Il en est de même pour les éruptions de 2004 (Sturkell et al. 2006) et de 2011 (Hreinsdóttir et al. 2014), les déformations associées à G2011 ayant pu être enregistrées, pour la première fois, de façon continue. Leur inversion a permis d'estimer que le toit de cette chambre était encore moins profond, à environ 1,7 km (Hreinsdóttir et al. 2014).

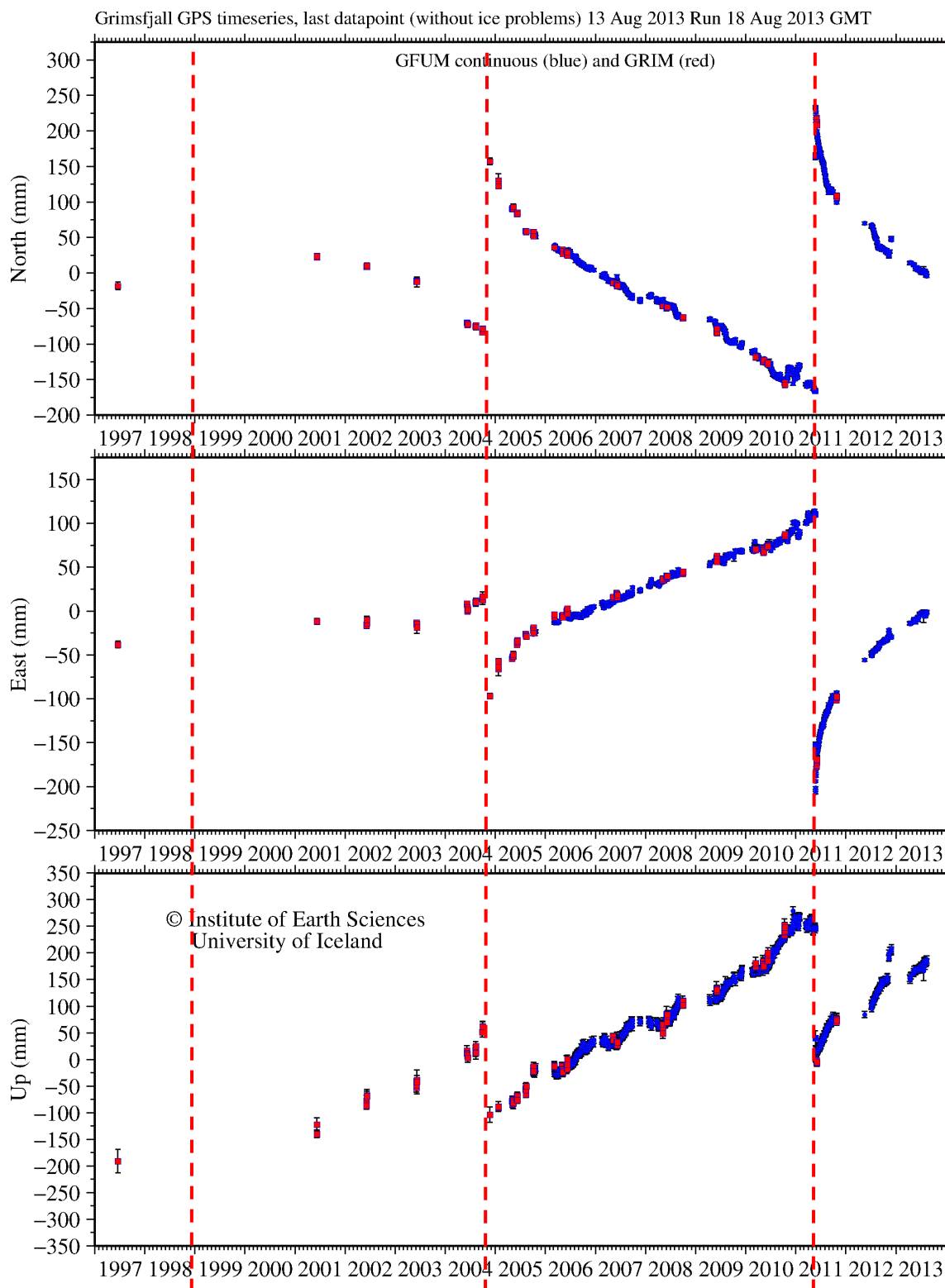


Figure 5 : Déplacements dans les trois dimensions de l'espace de la station GPS de Grímsvötn. Les tirets rouges indiquent les éruptions de Grímsvötn. Avant 2011, le déplacement vertical traduit un soulèvement, suivi d'une subsidence associée à la chute de pression au sein de la chambre magmatique superficielle due à l'éruption G2011. Un phénomène similaire est observé pour les éruptions de 1998 et de 2004. Les plateaux enregistrés par le déplacement vertical correspondent à l'accumulation neigeuse en période hivernale. Cette figure provient des travaux

de Sigrún Hreinsdóttir et était disponible le 25 juillet 2016 sur le site de l'Institute of Earth Sciences of Iceland (<http://strokkur.raunvis.hi.is/%7Esigrun/GFUM.html>).

Basée sur ce modèle d'inflation inter-éruptive associée à une sismicité croissante, la prédiction plus ou moins exacte des éruptions du volcan central du GVS est possible, à condition que cette chambre magmatique superficielle enregistre une déformation. En effet, lorsque l'inflation mesurée en surface, atteindrait un certain seuil, correspondant à un gonflement maximal de ce réservoir superficiel que puisse supporter une croûte fragile (i.e. cassante), le toit de cette chambre se fissurerait ce qui initierait une éruption. Cela demeure néanmoins très spéculatif car les seuils de rupture sont différents pour les trois dernières éruptions (Fig. 5)!

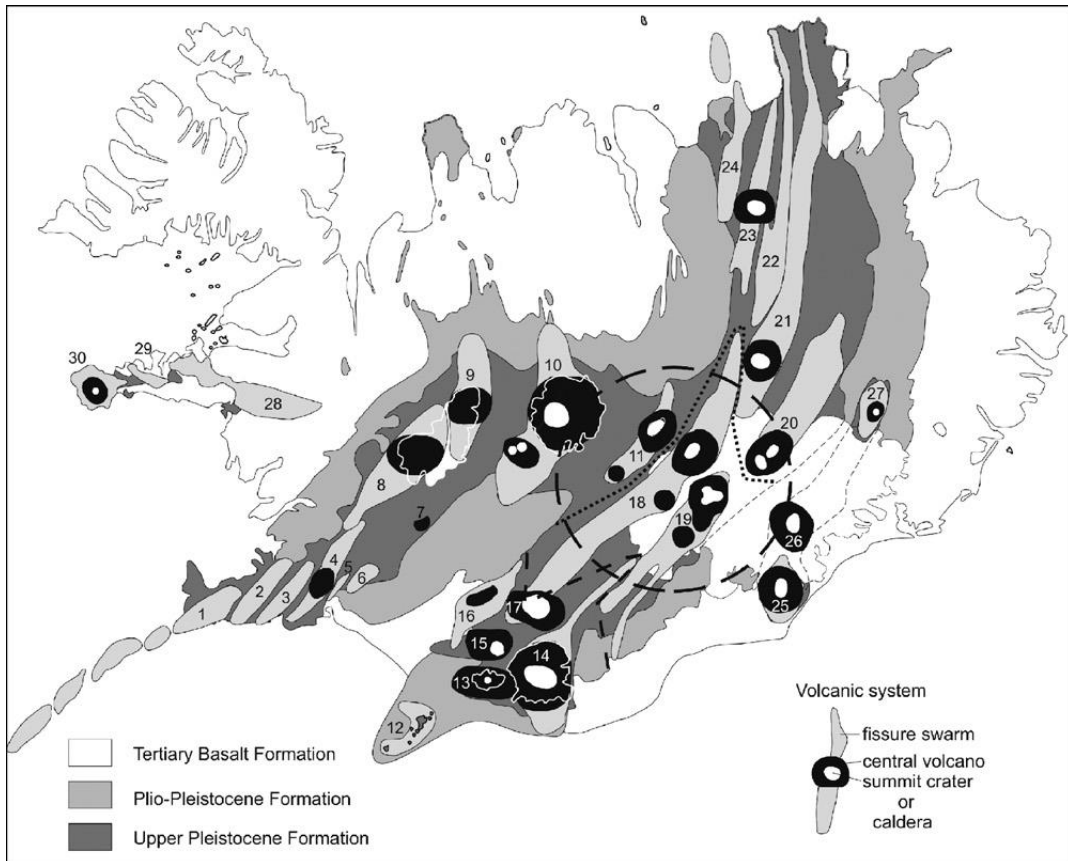
#### 1.1.4.2 L'essaim de fissures

Une des plus importantes éruptions historiques et basaltiques (~15 km<sup>3</sup> DRE), celle du Laki en 1783-1784 (p. ex. Métrich et al. 1991 ; Thordarson et al. 1996 ; Thordarson et Larsen 2007) provient du système volcanique du Grímsvötn. Il s'agit de la seule éruption historique qui ait eu lieu sur la partie aérienne du GVS, elle se décompose en ~0,4 km<sup>3</sup> DRE de tephra et ~14,7 km<sup>3</sup> de lave. La figure 6b présente un des mécanismes possibles pour l'alimentation de cette éruption majeure.

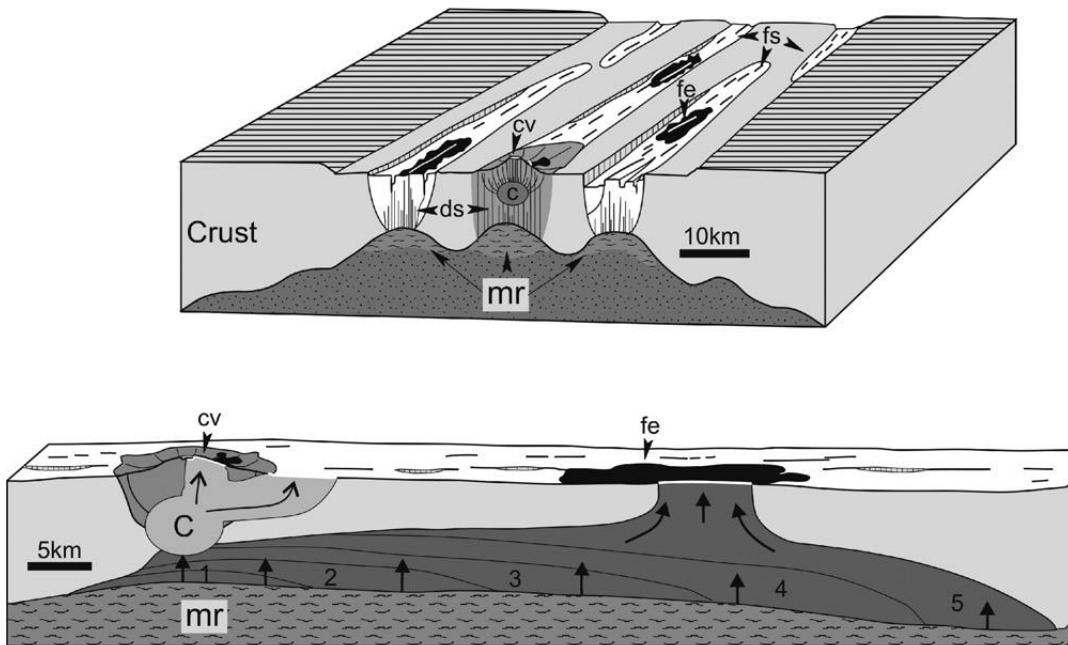
Figure 6 [page suivante] : Les principaux systèmes volcaniques en Islande.

**a) Systèmes volcaniques et zones volcaniques en Islande de Jóhannesson et Sæmundsson (1998).** *Reykjanes Volcanic Zone*: (1) Reykjanes–Svartsengi, (2) Krýsuvík, (3) Brennisteinsfjöll; *West Volcanic Zone*: (4) Hengill, (5) Hromundartindur, (6) Grimsnes, (7) Geysir, (8) Prestahnjúkur, (9) Langjökull; *Mid-Iceland Belt*: (10) Hofsjökull, (11) Tungnafellsjökull; *East Volcanic Zone*: (12) Vestmannaeyjar, (13) Eyjafjallajökull, (14) Katla, (15) Tindfjöll, (16) Hekla–Vatnafjöll, (17) Torfajökull, (18) Bárðarbunga–Veðivötn, (19) Grímsvötn; *North Volcanic Zone*: (20) Kverkfjöll, (21) Askja, (22) Fremrinamur, (23) Krafla, (24) Þeistareykir; *Öræfajökull Volcanic Belt*: (25) Öræfajökull (26) Esjufjöll, (27) Snæfell; *Snæfellsnes Volcanic Belt*: (28) Ljosufjöll, (29) Helgrindur, (30) Snæfellsjökull. Le grand cercle discontinu indique la localisation approximative du centre du panache mantellique islandais selon Wolfé et al. (1997). Les lignes en pointillés délimitent l'extension septentrionale de la zone volcanique est (EVZ) tandis que la ligne hachurée représente la limite entre les segments actifs et en propagation de la zone de rift.

**b) Principales structures d'un système volcanique.** Le panneau supérieur présente les structures principales caractéristiques d'un système volcanique en section transversale : mr, réservoir magmatique ; c, chambre magmatique crustale ; ds, essaim de dykes ; cv, volcan central ; fs, essaim de fissures ; fé, éruption fissurale. Le panneau inférieur présente la section longitudinale d'un système volcanique en décrivant la séquence de croissance d'un dyke vertical à partir d'un réservoir magmatique (Figure extraite de Thordarson et Larsen 2007).



(a)



(b)

### **1.1.5 Les quatre éruptions étudiées**

Deux d'entre elles, celles de 1873 et 2011, sont parmi les plus grandes ayant eu lieu au cours de la période historique tandis que les deux autres correspondent aux éruptions classiques du volcan central de Grímsvötn.

#### 1.1.5.1 Les éruptions phréatomagmatiques de 1823 et 2004

L'éruption de 1823 du Grímsvötn (échantillon G1823) commença le 4 février  $\pm$  4 jours et dura quelques jours, avec un VEI (indice d'explosivité volcanique) de 2. L'éruption de 2004 (G2004) commença à 22 h UTC le 1<sup>er</sup> novembre et dura cinq jours avec un VEI de 3. Elle se produisit au sein du lobe Sud de la caldeira composite (Fig. 4) et fut une éruption phréatomagmatique basaltique avec un régime d'activité pulsé, d'après Jude Eton et al. (2012).

#### 1.1.5.2 L'éruption de 1873

Le 6 janvier 1873 un jökulhlaup d'ampleur modérée eut lieu (Thorarinsson 1974). Deux ou trois jours plus tard, le Grímsvötn entra en éruption et des retombées de tephra furent rapportées jusqu'au 13 janvier. La dernière activité observée eut lieu le 23 janvier mais de la vapeur s'éleva du site de l'éruption pendant plusieurs semaines (Thjódólfur, journal islandais, 1873). Au matin du 9 janvier, la colonne a probablement atteint les 15-17 km d'altitude (Thoroddsen 1924), pénétrant ainsi significativement dans la stratosphère, ce qui est confirmé par la présence d'un dépôt attribué à G1873 dans des carottes glaciaires groenlandaises (p. ex. Lyons et al. 1990). Les descriptions de la colonne éruptive et de l'ombrelle volcanique soulignent leurs dimensions inhabituelles (VEI 4), en comparaison avec la précédente éruption du système volcanique du Grímsvötn, en 1867 (Thorarinsson 1974; Larsen et al. 2014). Le volume total de tephra émis par G1873 est de l'ordre de plusieurs centaines de millions de mètres cubes (Thorarinsson 1974) ce qui est équivalent au volume de l'éruption la plus récente.

#### 1.1.5.3 L'éruption de 2011

La période inter-éruptive séparant G2004 de G2011 est la première à avoir bénéficié d'un suivi GPS temporel continu, en raison de l'installation de la station GFUM sur la bordure Sud de la caldeira Est de Grímsvötn (triangle noir sur la Fig. 4). Un soulèvement de quelques centimètres

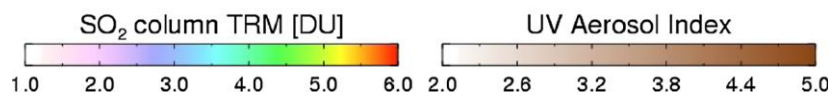
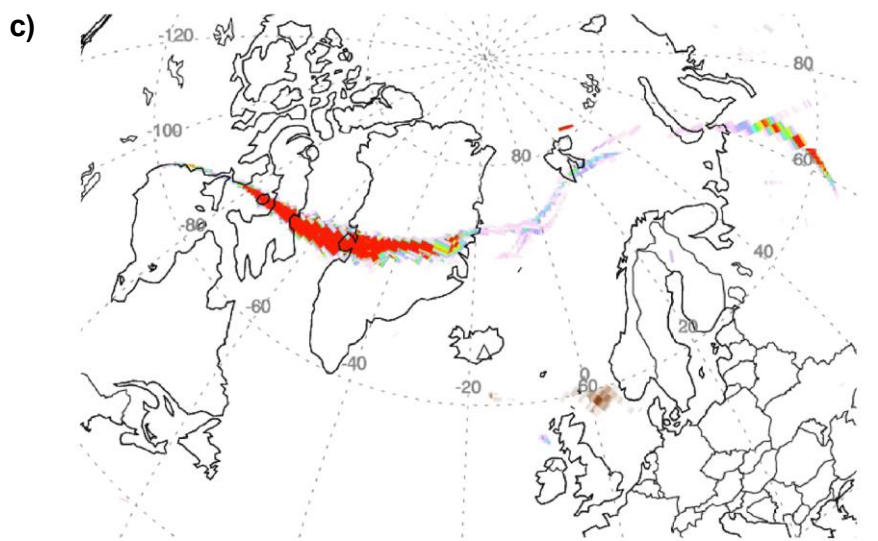
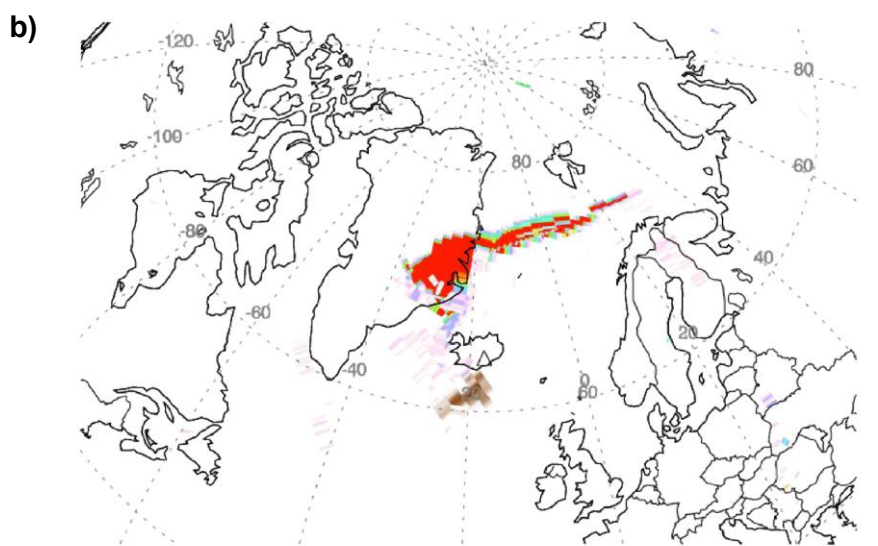
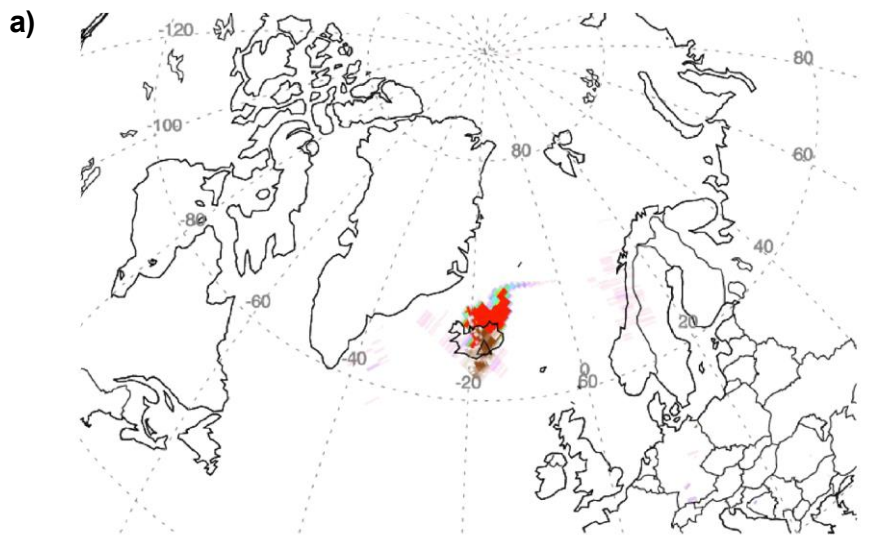
par an, presque constant tout au long de cette période, caractérise la déformation associée au volcan central. C'est exactement le même comportement que lors des phases pré-éruptives de 1998 et 2004 : GFUM se déplaçait vers le haut et le Sud-Est. Dans les mois précédant le début de l'éruption, ceci était accompagné d'une augmentation de la sismicité et de l'activité géothermale. Le déplacement a été interprété par Sturkell et al. (2003) puis par Hreinsdóttir et al. (2014) comme témoignant de l'augmentation de pression résultant de l'accumulation de magma dans une chambre superficielle sous la caldeira du Grímsvötn.

La dernière éruption du Grímsvötn s'est déroulée entre les 21 et 28 mai 2011 et a produit environ 0,25 km<sup>3</sup> de magma (Gudmundsson et al. 2012). Affectée d'un VEI de 4, cette éruption a eu lieu au sein du même lobe de la caldeira du volcan central. La colonne éruptive a atteint plus de 20-25 km d'altitude (Petersen et al. 2012) ce qui a causé des perturbations de l'espace aérien d'Europe du Nord. En combinant altitude du panache et masse totale de produits émis, cette éruption est qualifiable de plinienne d'après Carey et Sigurdsson (1989). L'éruption débuta à 17 h 30 UTC (temps universel coordonné, 19 h 30 heure française) le long de la faille principale délimitant la bordure Sud de la caldeira Sud du volcan central, au même endroit que pour l'éruption de 2004. En ce lieu, l'épaisseur de glace est estimée à entre 50 et 200 m. L'éruption transperça le glacier à 19 h et commença donc à émettre un panache de cendres dont les retombées affectèrent rapidement le sud de l'île. Une alerte jökulhlaup fut déclenchée pour la plaine d'inondation préférentielle de Grímsvötn, Skeiðarársandur située au Sud du Vatnajökull. Toutefois, aucun jökulhlaup n'eut lieu, peut-être est-ce dû au fait que le dernier jökulhlaup s'était produit un peu plus de six mois auparavant et que, par conséquent, le niveau du lac sous-glaciaire de Grímsvötn était relativement bas. De plus, l'éruption ayant rapidement transpercé la couverture glaciaire (en 90 min), elle n'a pas pu disposer de beaucoup de temps pour faire fondre le glacier et accumuler un grand volume d'eau de fonte dans le lac intra-caldeirique. Enfin, en raison de la localisation de l'événement de 2011 quasi-identique à celle de 2004, on peut supposer que la quantité de glace disponible à cet endroit était relativement faible (Icelandic Meteorological Office, IMO Reports).

L'éruption de 2011, d'une durée d'une semaine est assez exceptionnelle pour le GVS : elle a démontré que Grímsvötn était capable de générer une éruption basaltique explosive et de maintenir une forte explosivité pendant plusieurs dizaines d'heures avec un panache atteignant la stratosphère pendant plusieurs jours. Dans un premier temps, le panache n'a pas eu de direction préférentielle de dispersion, avant de se diriger essentiellement vers le Sud puis

finalement vers le NW (IMO Reports). Ce panache était principalement composé de cendres fines et donc relativement pauvre en tephra. Un découplage entre panache de cendres et panache de dioxyde de soufre a été observé par Sigmarsson et al. (2013), les cendres demeurant dans la troposphère tandis que le dioxyde de soufre commençait sa circulation stratosphérique, en raison d'un fort cisaillement entre vents dominants troposphériques et stratosphériques comme l'illustre la figure suivante :

Figure 7 [page suivante] : Quantification des concentrations en  $\text{SO}_2$  du panache volcanique par le capteur OMI du satellite Aura (NASA) lors de l'éruption 2011 du Grímsvötn les 22 (a), 23 (b) et 24 (c) mai. La détection de cendres est indiquée par les valeurs positives de l'index UV aérosols, celle du  $\text{SO}_2$  par l'échelle de couleurs. Dès les premières heures, un découplage net entre cendres troposphériques et  $\text{SO}_2$  stratosphérique est observable. Le petit triangle indique l'emplacement du Grímsvötn. Figure extraite de Sigmarsson et al. (2013).





Les émissions de soufre d'origine volcanique contribuent significativement dans le bilan des émissions atmosphériques (p. ex. Wallace 2001). Deux méthodes peuvent être utilisées pour estimer la contribution d'origine volcanique : une est qualifiée de directe car basée sur les estimations satellite, en quasi temps réel (p. ex. Carn et al. 2016, Gauthier et al. 2016), l'autre d'indirecte car dérivant de la différence entre concentration en soufre maximale dans les inclusions primitives de ladite éruption et le verre matriciel associé (i.e. la méthode pétrologique ; Devine et al. 1984). Le bilan en soufre des éruptions des volcans de zone de subduction est fréquemment sous-estimé par la méthode pétrologique mais ce n'est pas le cas pour les volcans de point chaud où les estimations des deux méthodes sont équivalentes comme suggéré par les études de Sharma et al. (2004) et Moune et al. (2007).

La méthode par satellite est basée sur l'intégration de colonnes dont la hauteur est définie par la distance entre la Terre et le satellite et la base par le pixel de résolution du capteur détectant le SO<sub>2</sub>. Les équations suivantes permettent d'obtenir la masse de dioxyde de soufre mobilisée lors d'une éruption donnée [méthode pétrologique] :  $m(\text{SO}_2) = \alpha \times m(\text{S})$

Avec :

$$\alpha = M(\text{SO}_2) / M(\text{S}) \approx 64,06 / 32,06 \approx 2$$

$$m(\text{S}) = \rho \times V_{\text{DRE}} \times (\text{S}_{\text{initial}} - \text{S}_{\text{VM}})$$

La densité du magma est  $\rho$ ,  $V_{\text{DRE}}$  est le volume *dense rock equivalent* de l'éruption,  $\text{S}_{\text{initial}}$  la concentration en soufre maximale des inclusions primaires, et  $\text{S}_{\text{VM}}$  la concentration en soufre moyenne du verre matriciel.

#### 1.1.5.4 Durée de ces éruptions et temps de repos associés.

Ces quatre éruptions ont eu des durées similaires, entre 5 et 7 jours et ont toutes eu lieu entre 5,5 et 6,5 ans après leur précédente éruption (p. ex. Thorarinnsson 1974; Larsen et al. 2014 et références citées). Par conséquent, il apparaît que les durées d'éruption ou des périodes précédant une éruption ne sont pas à l'origine de la dichotomie entre éruption phréatomagmatiques et (sub?)-pliniennes.

## 1.1.6 Pétrologie

### 1.1.6.1 Généralités

Des échantillons de l'éruption de 2011 ont été collectés à proximité du volcan. Il s'agit de tephra centimétriques fraîchement tombés, collectés à une centaine de mètres au sud-ouest de la caldeira, un mois après l'éruption. Gv-2011-D a été prélevé dans le niveau stratigraphique D produit par cette éruption. Cette strate correspond au dépôt de la phase la plus explosive de l'éruption, lors des premières 24 heures. Un autre échantillon, Gv-4 a été prélevé à 80 km SSO. Ces échantillons sont très majoritairement composés de verre matriciel (95 %) et sont très pauvres en phénocristaux (moins de 5 %), ce qui a particulièrement compliqué la sélection des cristaux. Par abondance décroissante, on trouve des plagioclases, des clinopyroxènes et de rares olivines (Pl, Cpx et Ol respectivement). Le verre matriciel de Gv-2011-D a la particularité de contenir des globules de soufre et des oxydes de titanomagnétite. C'est la première fois dans l'histoire du GVS que ces sulfures et oxydes sont observés (Sigmarsson et al. 2013).

Grímsvötn produit un magma de composition basaltique tholéitique. Le verre matriciel contient ~50% de SiO<sub>2</sub> ce qui est caractéristique des précédentes éruptions de Grímsvötn (p. ex. Sigmarsson et al. 2000 ; Óladóttir et al. 2011 ; Jude-Eton et al. 2012 ; ou Neave et al. 2015). Sa teneur en microlites est très variable et forme un continuum entre totalement dépourvu de microlites et uniquement constitué de microlites, ce qu'illustre la figure suivante :

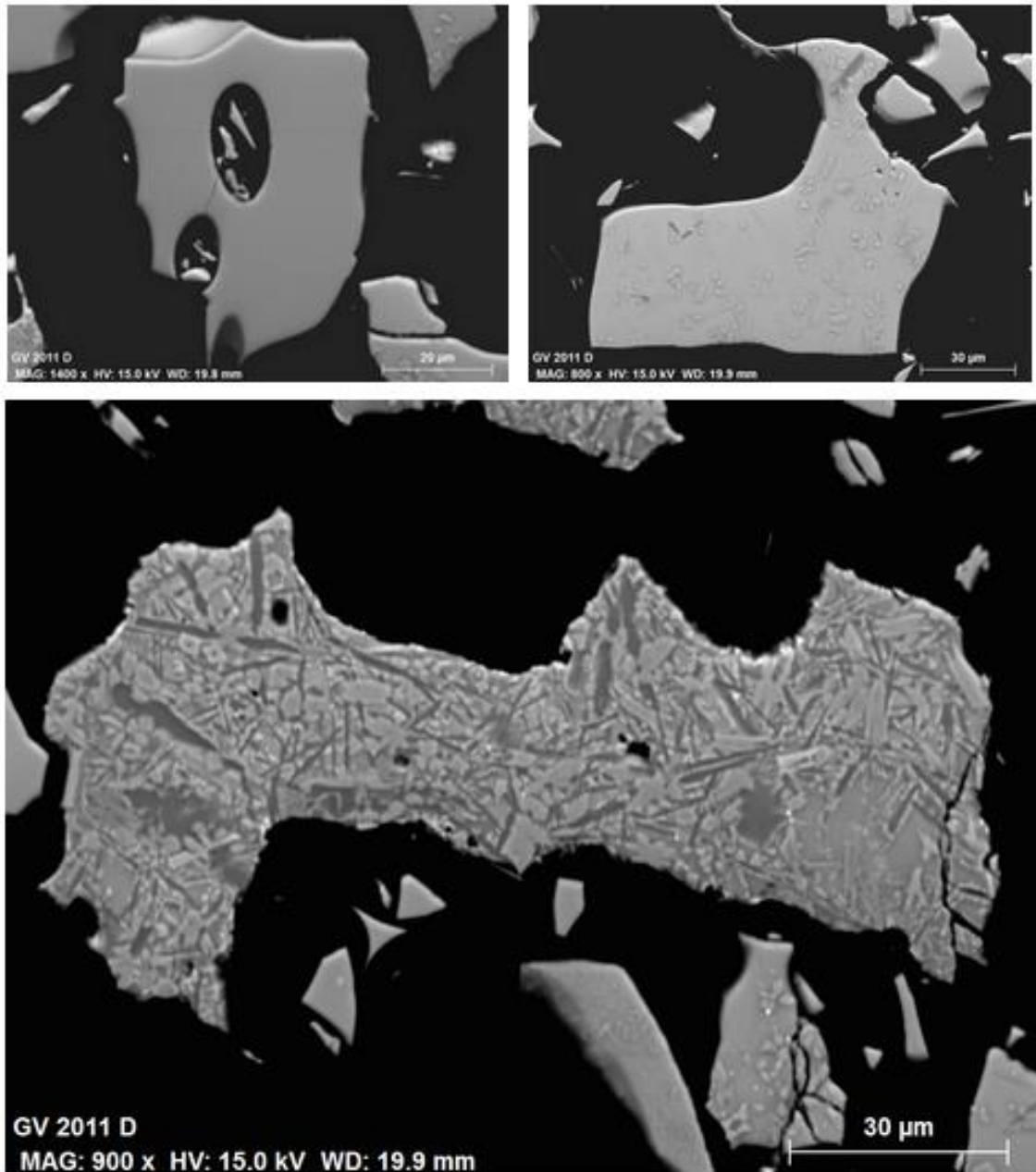


Figure 8 : Variabilité de la teneur en microlites de grains de verre basaltique de la phase la plus explosive de l'éruption de Grímsvötn en 2011. En haut à gauche, le grain est totalement dépourvu de microlites. A ses côtés, un grain contient des microcristaux (O1, Cpx et peu de Pl) mais demeure relativement pauvre en microlites : les plages de verre dominant. En bas, un grain fortement cristallisé.

Óladóttir et al. (2011) étudient exhaustivement les tephra Holocène de Grímsvötn, ce qui correspond à 135 couches de tephra attribuées à Grímsvötn au cours des ~7600 dernières années. Tous les dépôts ne pouvant être préservés et en raison de l'échantillonnage, par définition, discret, ils estiment qu'environ 450 éruptions ont eu lieu sur la portion sous-glaciaire du GVS au cours des 6500 dernières années (Óladóttir et al. 2011), avec une faible activité entre

6-5 ka B.P. et un fort pic entre 2-1 ka B.P. avec 140 éruptions pendant cette période. Par conséquent, les contraintes sur la variabilité compositionnelle des éléments majeurs dans du verre de Grímsvötn sont très fortes et sont les suivantes :

- MgO ∈ [4,45 : 7,49] % pds, moyenne : 5,92 % pds.
- K<sub>2</sub>O ∈ [0,23 : 0,57] % pds, moyenne : 0,39 % pds.
- TiO<sub>2</sub> ∈ [1,89 : 3,62] % pds, moyenne : 2,68 % pds.
- FeO ∈ [10,6 : 15,2] % pds, moyenne : 12,9 % pds.

L'étude des tephra de G2011 montre que ces produits bien que résultant d'une éruption anormalement explosive sont tout à fait classiques d'un point de vue compositionnel avec :

- MgO ∈ [4,03 : 5,89] % pds, moyenne : 5,09 % pds.
- K<sub>2</sub>O ∈ [0,46 : 0,59] % pds, moyenne : 0,51 % pds.
- TiO<sub>2</sub> ∈ [2,61 : 3,32] % pds, moyenne : 3,02 % pds.
- FeO ∈ [12,2 : 15,1] % pds, moyenne : 13,7 % pds.

Le diagramme TAS suivant (fig. 9) illustre parfaitement cette observation : les compositions en éléments majeurs des inclusions et du verre matriciel (Annexes II-2 et II-3) des éruptions 2011, 2004, 1873 et 1823 tombent essentiellement dans le domaine des basaltes évolués avec quelques islandites basaltiques.

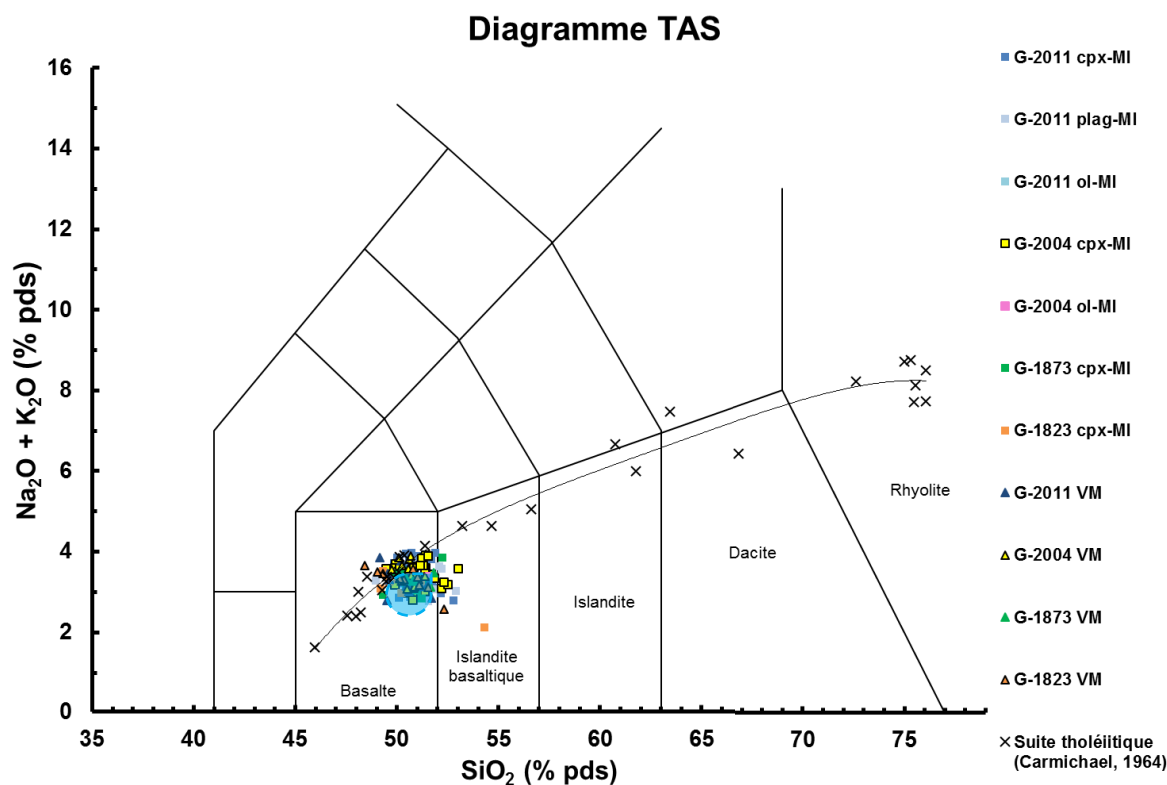


Figure 9 : Diagramme TAS de Le Maitre et al. (1989). Les liquides magmatiques provenant de Grímsvötn tombent dans le champ caractéristique des verres du Grímsvötn (en bleu ciel) d'Óladóttir (2009) ou en sont très proches.

Les éruptions du volcan central de Grímsvötn sont généralement explosives. Jusqu'à présent, cette explosivité était considérée comme résultant de l'interaction entre l'eau et le magma.

#### 1.1.6.2 Minéraux

La composition en éléments majeurs est donc très similaire à celles des éruptions historiques avec environ 5% de MgO (Óladóttir et al. 2011). La composition du verre est celle des tholéites évoluées mais est globalement basaltique (diagramme TAS, Fig. 9). La composition de ces minéraux est présentée dans l'Annexe II-1.

#### Plagioclases

Les plagioclases de G2011 ont une composition comprise entre An<sub>67</sub> et An<sub>86</sub>. Les éruptions majeures datant de la fin de la dernière glaciation décrivent une gamme plus étendue avec An<sub>60</sub>-An<sub>92</sub> (Neave et al. 2015). La variabilité est encore plus poussée pour les produits de l'éruption du Laki avec des plagioclases évolués dans le verre matriciel An<sub>51</sub>-An<sub>64</sub> tandis que les

macrocristaux vont d'An<sub>53</sub> à An<sub>89</sub> (Neave et al. 2013), ce qui augmente la variabilité observée par Bindeman et al. (2006) avec An<sub>75</sub>-An<sub>90</sub>.

### Clinopyroxènes

Les clinopyroxènes de Grímsvötn 2011 sont des augites dont le Mg# (= MgO/(MgO+FeO) ; concentrations molaires) est compris entre 74 et 84, ce qui est également compris dans la gamme de variabilité des tephra de Saksunarvatn (Mg# : 71-87 ; Neave et al. 2015). Une variabilité plus restreinte est observée pour les éruptions les plus anciennes : G2004 : 63-77 ; G1873 : 64-72 ; G1823 : 69-73). Les cristaux présents dans le verre matriciel du Laki ont un Mg # compris entre 65 et 75 tandis que les macrocristaux décrivent une gamme beaucoup plus étendue, allant de 50 à 83 (Neave et al. 2013).

### Olivines

Seulement deux olivines provenant de l'éruption G2011 ont été analysées. Leur composition en forstérite, Fo sont les suivantes : 73 et 77, ce qui est, là encore, compris dans la gamme de variabilité des produits des éruptions datant de la fin de la dernière glaciation (70-76 et 84-87 ; Neave et al. 2015). Bindeman et al. (2006) observent une gamme allant de Fo<sub>72</sub> à Fo<sub>86</sub> dans les macrocristaux du Laki, gamme confirmée par Neave et al. (2013) avec Fo<sub>60</sub> à Fo<sub>86</sub> alors que les olivines du verre matriciel vont de Fo<sub>52</sub> à Fo<sub>72</sub>.

## 1.2 Estimations de pression et température

L'estimation des conditions de pression et température sous lesquelles le magma stagne et cristallise est à la fois primordiale, débattue et approximative. De nombreuses méthodes existent et sont plus ou moins précises.

Grímsvötn a la particularité d'être un volcan sous-glaciaire ce qui limite très nettement les méthodes disponibles pour estimer ces conditions de stockage. En effet, les méthodes géophysiques sont souvent basées sur des relevés, périodiques ou continus, de signaux à partir de stations terrestres qui sont malheureusement trop peu nombreuses et éloignées de Grímsvötn (Fig. 10).

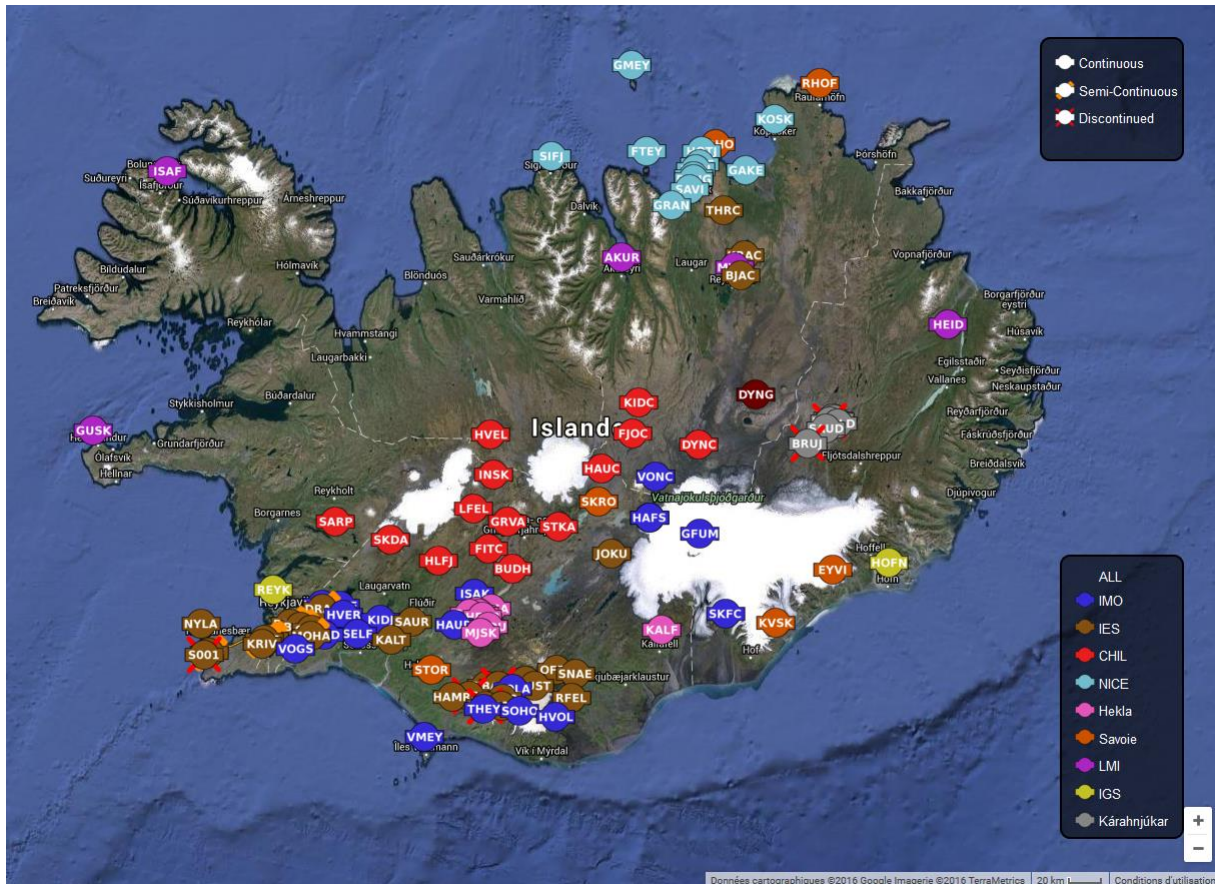


Figure 10 : Stations GPS en Islande. (Carte extraite de : <http://gps.vedur.is/mapGPS.php> ; site consulté le 6 juin 2016). On remarque qu'il y a peu de stations à moins de 30 km de Grímsvötn. Toutefois GFUM est idéalement située sur le Mt Grímsfjall (Triangle noir sur la Fig. 4) mais ce n'est pas suffisant pour obtenir une bonne résolution spatiale en profondeur et donc pour contraindre des paramètres dont les valeurs peuvent varier avec la profondeur.

Les méthodes pétrologiques peuvent permettre, dans certain cas, d'apporter des contraintes thermobarométriques sur le système magmatique. Elles nécessitent toutes que « l'équilibre soit atteint ». En effet, l'équilibre des phases est le critère de base qui permet l'application des thermobaromètres utilisant les compositions d'un cristal et d'un liquide (verre matriciel ou inclusion magmatique) associé. Ils permettent d'obtenir les conditions (P et T) auxquelles ce cristal et ce liquide sont à l'équilibre.

Deux critères d'évaluation sont utilisés ici : la texture et les coefficients de partage. L'observation au MEB des cristaux n'a révélé que quelques cristaux xénomorphes qui ne furent donc pas sélectionnés pour estimer les conditions de pression et température régnant au sein du système magmatique de Grímsvötn. La majorité des cristaux étudiés sont automorphes : ils se sont probablement formés dans une partie du système magmatique peu cristallisée où leur croissance n'a pas été interrompue ou perturbée par d'autres cristaux ou des conditions de cristallisation changeantes. Ainsi afin d'éviter tout problème de représentativité, les cristaux automorphes sont les seuls à avoir été sélectionnés pour cette étude. En effet, un refroidissement trop rapide peut entraîner une structure dendritique chez certains minéraux, tels que l'olivine ; les inclusions contenues dans ces cristaux peuvent alors être affectées par des effets de couche limite (Baker 2008).

Le modèle de Putirka basé sur l'équilibre entre clinopyroxène et liquide permet également de vérifier la composition idéale qu'aurait un clinopyroxène en équilibre chimique avec le liquide associé dans les conditions de pression et température associées. Enfin il est possible de calculer les  $K_D$  ou coefficients d'équilibre entre minéral et liquide.

$$K_D^{(\text{min-liq})}(\text{Fe-Mg}) = \frac{[\text{MgO}_{\text{liq}} \times \text{FeO}_{\text{min}}]}{[\text{MgO}_{\text{min}} \times \text{FeO}_{\text{liq}}]}$$

Leurs valeurs d'équilibre sont bien contraintes pour les minéraux ferromagnésiens présents dans les liquides basaltiques tholéitiques :

- $K_D^{(\text{ol-liq})}(\text{Fe-Mg}) = 0,30 \pm 0,03$  (ex. Roeder et Emslie 1970 ; Herzberg et O'Hara 1998 ; Toplis 2005),
- $K_D^{(\text{cpx-liq})}(\text{Fe-Mg}) = 0,28 \pm 0,08$  (Putirka 2008).



L'équilibre plagioclase-liquide est bien moins contraint :  $K_D^{(afs-liq)}(An-Ab) = 0,27 \pm 0,18$  (Putirka 2008) et un peu plus complexe car basé sur l'échange anorthite-albite (An-Ab) entre le composant feldspath alcalin (afs) dans le plagioclase et le liquide. En raison de la faible précision de ce dernier coefficient d'équilibre et de la rareté des olivines dans les produits de Grímsvötn, les clinopyroxènes sont donc les cristaux les plus favorables à l'estimation des conditions P et T régnant dans le système magmatique de Grímsvötn.

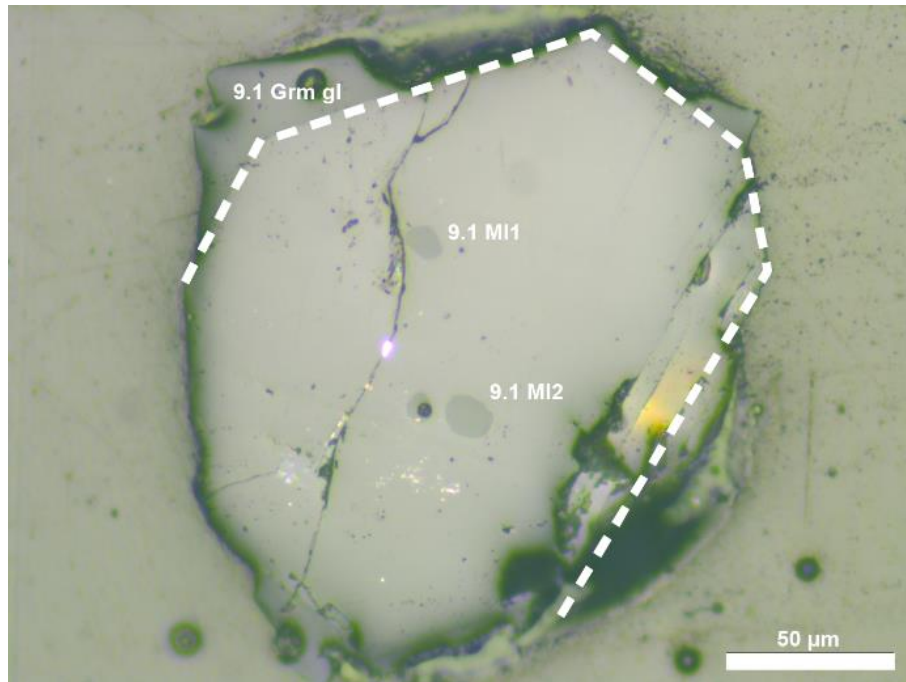


Figure 11 : Cristal de clinopyroxène “G2011-9-1”, hôte de quelques inclusions magmatiques primaires (ex. 9.1 MI1 et 9.1 MI2) et entouré de verre matriciel (9.1 Grm gl). Le tireté blanc met en valeur l'aspect automorphe du cristal 9.1.

En raison de la composition de type tholéiite basaltique des produits du Grímsvötn, la gamme de thermobaromètres disponibles est relativement restreinte et est basée sur des modèles d'équilibre entre minéral et liquide dont les compositions dépendent à la fois de la pression et de la température (ex. Roeder et Emslie 1970; Putirka 2008). Ainsi les températures de cristallisation des olivines, plagioclases, clinopyroxènes et du verre matriciel ont été calculés avec les équations 22, 24a, 33 et 13 de Putirka (2008), leurs erreurs associées sont de 29, 36, 42 et 71°C. Le thermomètre de Helz et Thornber (1987) peut également être utilisé pour estimer la température des systèmes magmatiques pauvres en eau tels que ceux produisant des islandites. Les pressions de cristallisation à Grímsvötn sont basées sur l'équilibre

clinopyroxène-liquide et l'équation 30 de Putirka (2008) dont l'erreur associée est de  $\pm 160$  MPa. Cette valeur relativement élevée correspond à une erreur absolue de  $\pm 5,5$  km ! Toutefois, l'erreur relative entre les différents tephra est beaucoup plus précise (Figure 12). Cette équation 30 de Putirka (2008), initialement présentée pour des magmas anhydres peut être appliquée aux magmas hydratés et est même recommandée pour ces derniers par Mollo et al. (2010).

Une autre méthode thermobarométrique est également disponible pour les tholéiites basaltiques, intitulée OPAM (olivine, plagioclase, augite (Cpx) et liquide), elle recalcule les dernières conditions de pression et température auxquelles ces quatre phases étaient à l'équilibre. Cette méthode a été utilisée par Kelley et Barton (2008) sur de nombreux volcans islandais dont un certain « Grímsvötn - Bárðarbunga ». Cette méthode a été choisie par Neave et al. (2015) pour son étude des éruptions de Grímsvötn regroupées sous le terme Saksunarvatn (10 000 ans B.P.). Tandis que Budd et al. (2016) appliquent le baromètre Cpx-liq en sélectionnant ce qu'ils décrivent comme des « liquides de composition appropriée ».

La profondeur de cristallisation des clinopyroxènes a été étudiée pour les trois dernières éruptions ayant eu lieu en Islande, celles de l'Eyjafjallajökull (2010), du Grímsvötn (2011) et d'Holuhraun (2014-15) en utilisant la calibration de Putirka (2008) par Keiding et Sigmarsson (2012), Haddadi et al. (2015) et Bali et al. (2015). A chaque fois, les résultats obtenus sont corroborés par les profondeurs estimées par les méthodes géophysiques basées sur l'étude de la sismicité et de la déformation pré- et syn-éruptive (ex. Tarasewicz et al. 2012 ; Gudmundsson et al. 2016) ou la solubilité du CO<sub>2</sub> (Bali et al. 2015).

De plus, afin de tester l'exactitude du baromètre de Putirka (2008), les produits de l'éruption 2014-15 de Holuhraun ont été utilisés pour des expériences au piston cylindre aux pressions de 5 et 10 kbar et des températures variables allant de 1180 à 1260 °C [cf. chapitre III]. Les conditions de P et T au sein de l'assemblage sont alors très bien connues (précision de  $\pm 0,03$  kbar et  $\pm 5^\circ\text{C}$ ). Il suffit alors de bien sélectionner les cristaux en équilibre avec leur liquide pour tester la calibration de Putirka (2008). Il apparaît ainsi que le thermobaromètre Cpx-liquide de Putirka (2008) est exact lorsqu'il est appliqué à des basaltes tholéitiques et que sa précision est bien inférieure aux incertitudes de la calibration présentées par Putirka (2008).

Tableau 1 : Résultats des estimations de pression et température effectuées pour les quatre éruptions étudiées du Grímsvötn. Ces données proviennent de l'utilisation d'équations présentes dans Putirka (2008).

	T liq	T Ol-liq	T Ol-MI	T Pl-MI	T Cpx-liq	T Cpx-MI	P Cpx-liq	P Cpx-MI
<b>G1823</b>	min	1126			1099	1108	-0.1	2.5
	max	1158			1163	1164	4.9	6.2
	médiane	1136			1141	1133	4.1	3.8
	moyenne	1139			1139	1133	3.5	3.9
	N	11			9	14	9	14
<b>G1873</b>	min	1125		1126	1116	1092	2.6	2.0
	max	1137	1140	1129	1157	1150	5.9	6.0
	médiane	1129		1128	1137	1129	3.9	4.0
	moyenne	1130		1128	1136	1130	4.0	4.1
	N	6	1	2	7	21	7	21
<b>G2004</b>	min	1073			1082	1075	0.0	1.8
	max	1147			1148	1159	5.6	7.0
	médiane	1113	1125		1129	1120	4.3	3.8
	moyenne	1116			1124	1120	3.7	3.8
	N	15	1		13	40	13	40
<b>G2011</b>	min	1100			1117	1065	0.1	0.6
	max	1149			1165	1175	4.5	6.4
	médiane	1128		1212	1151	1125	3.2	4.5
	moyenne	1129			1149	1118	2.8	4.3
	N	21		1	21	10	10	82

### 1.2.1 Grímsvötn 1823 et Grímsvötn 2004

Les éruptions de 1824 et 2004 ont probablement été très similaires c'est pourquoi leurs résultats sont présentés simultanément. Sept inclusions dans six cristaux d'olivines ont été étudiées au sein des tephra de G2004. Deux d'entre eux étaient, de plus, entourés de verre matriciel. Malheureusement, un seul couple possède un  $K_D^{(ol-liq)}(Fe-Mg)$  satisfaisant la contrainte d'équilibre et correspond à une température de 1125°C, température identique à la moyenne des couples Cpx-VM de G2004 qui est de 1124 °C (gamme allant de 1082 à 1148°C, n=13). Les couples Cpx-liq de l'éruption de 1823 décrivent la gamme de température suivante : 1099-1163°C (moyenne : 1139 °C, n=9), ils ont donc enregistré des températures légèrement plus élevées que pour G2004. La barométrie entre verre matriciel et clinopyroxène indique des pressions de cristallisation comprises entre 0 et 5.6 kbar (moyenne : 3.7 kbar, n=13 ; tableau 1) et entre -0.1 et 4.9 kbar (moyenne : 3.5 kbar, n=9 ; tableau 1) pour les tephra des éruptions de 2004 et 1823, respectivement (Annexes I-4c et I-4a).

La formation des MI dans les Cpx traduit des conditions de P et de T très similaires aux équilibres cristaux-VM avec une gamme de T comprise entre 1075 et 1159°C (moyenne : 1120°C ; n=40) et des P allant de 1.8 à 7.0 kbar (moyenne : 3.8 kbar) pour l'éruption de 2004. Celle de 1823 décrit des gammes plus restreintes : 1108-1164°C (moyenne 1133 ; n=14) et 2.5-

6.2 kbar (moyenne : 3.9 kbar). Les conditions plus contraintes de G1823 sont à contrebalancer par leur plus faible nombre. Néanmoins, il faut souligner que ces deux éruptions phréatomagmatiques ont émis des clinopyroxènes d'origines (P et T) similaires.

### **1.2.2 Grímsvötn 1873**

La variabilité compositionnelle du VM correspond à une gamme de T comprise entre 1125 et 1137°C incluant les températures des deux MI présentes dans des olivines, donnant 1126 et 1129°C pour des teneurs en forstérite similaires, 73 et 74. Le VM entourant cette dernière correspond à une température d'équilibre légèrement supérieure (mais dans l'erreur), de 1140°C. Les MI dans les Cpx se sont formées à des températures comprises entre 1092 et 1150°C, avec une moyenne de 1132°C (n=22) ce qui est identique (Tableau 1 et Annexe I-4b) aux résultats obtenus par l'étude des tephra de G2011. Les équilibres Cpx-VM donnent une gamme de température un peu plus élevée (1075-1157°C) mais la moyenne est similaire : 1129°C (n=7). Les inclusions dans les Cpx de G1873 se sont formées, en moyenne à 4,1 kbar (n=21) de profondeur, entre 2,0 et 6,0 kbar. Les équilibres entre Cpx et VM en bordure donnent 2,6-5,9 kbar, moyenne : 4 kbar (n=7).

### **1.2.3 Grímsvötn 2011**

En choisissant une teneur en eau de 0.6% poids, la thermométrie appliquée aux inclusions dans les plagioclases de G2011 donne en moyenne ~1149°C (gamme : 1117-1165°C). Ce qui est en accord avec la thermométrie basée uniquement sur la composition du verre matriciel (1100-1149°C). Le thermomètre Cpx-MI donne une gamme comprise entre 1065 et 1175°C, avec une moyenne de 1122°C, donc une hétérogénéité de température plus grande que pour la thermométrie des plagioclases (Tableau 1 et Annexe I-4d) décrivant une distribution presque gaussienne avec une médiane centrée sur 1135°C. Un des deux couples Ol-liq a un  $K_D$  de 0,26, donc légèrement en déséquilibre et n'est donc pas étudié. Par conséquent, il ne reste qu'une seule paire Ol-MI qui donne une température de 1212°C. Il est à noter que la température d'équilibre Cpx-liquide la plus basse (1065°C) est proche de la température déterminée expérimentalement (1070°C) permettant l'apparition des oxydes de Fe-Ti sous pression atmosphérique (Bell et Humphries 1972).

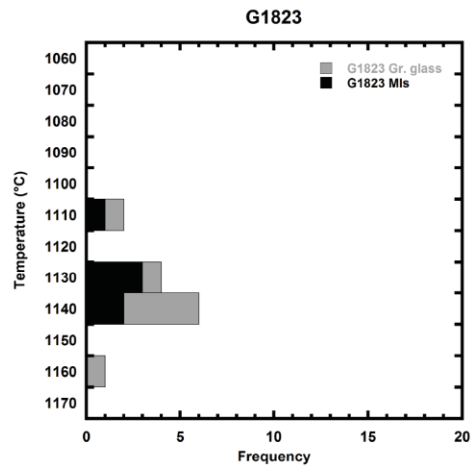
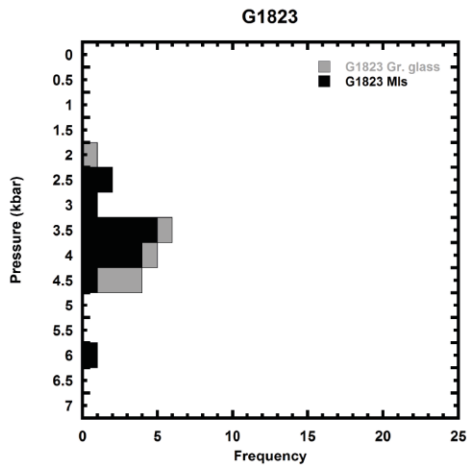
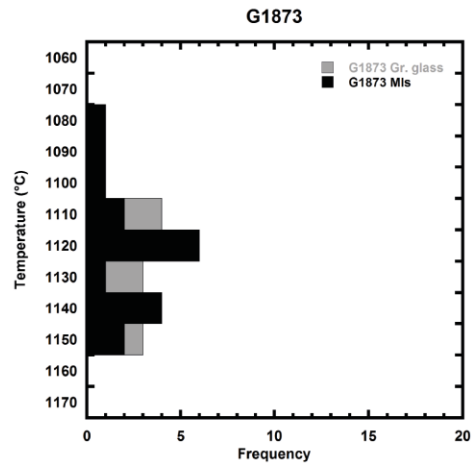
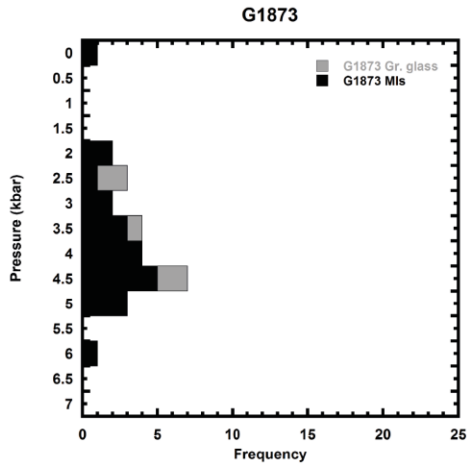
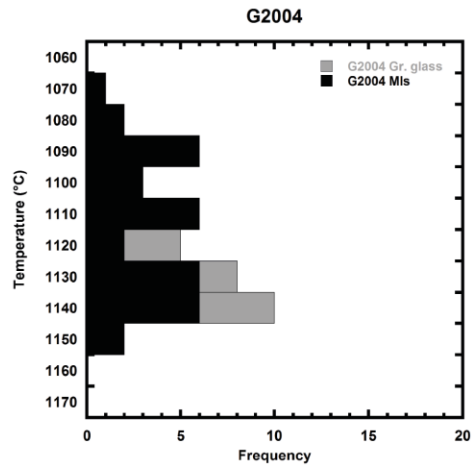
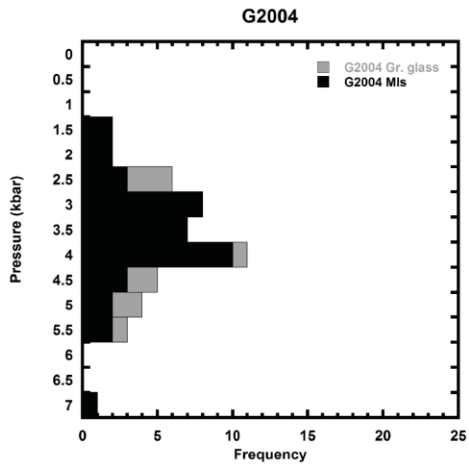
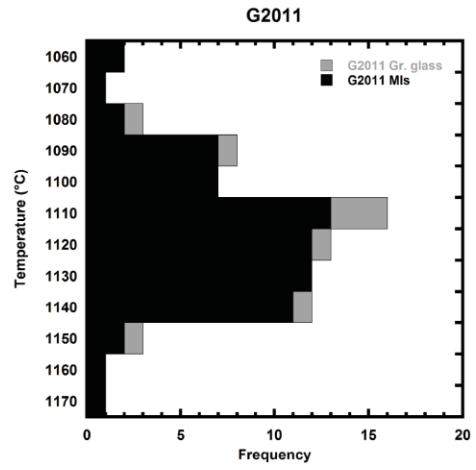
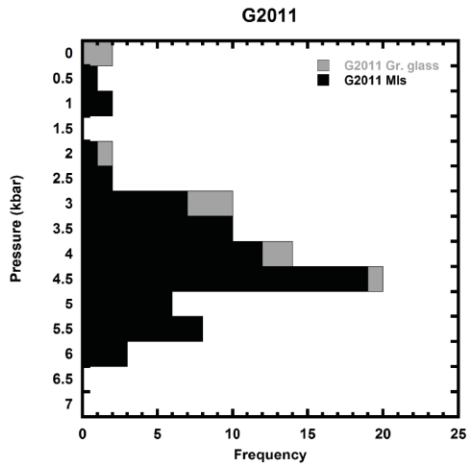
L'ensemble des pressions obtenues par les couples Cpx-liquide s'étend de 0,6 à 6,4 kbar (moyenne : 4,3 kbar). La distribution des pressions (Fig. 12) suggère que 95% des

clinopyroxènes proviennent de profondeurs comprises entre 2 et 6,4 kbar (la médiane de ces MI est de 4,5 kbar) tandis que les pyroxènes restants auraient cristallisé plus près de la surface, entre 0,5 et 1,5 kbar. Les dernières conditions P et T d'équilibre enregistrées par les Cpx sont observables par l'étude de leur bordure et du VM au contact de celle-ci. Des gammes de température et de pression considérables sont ainsi observées, 1082-1150°C et 0,1-4,5 kbar avec pour moyennes respectives 1118°C et 2,8 kbar (n=10).

#### **1.2.4 Grímsvötn : synthèse de la thermobarométrie**

Dans les tephra de chaque éruption, les pressions d'équilibre des couples Cpx-MI les plus élevées dépassent les 6 kbar. Il est impossible d'exclure que des clinopyroxènes se soient formés à des profondeurs plus importantes car l'équilibre Cpx-liq enregistré ne correspond qu'au dernier instant d'équilibre. La pression moyenne de cristallisation des MI dans les Cpx est de  $4,1 \pm 1,1$  SD (ou 0,1 SE ; Tableau 1). La dispersion des résultats suggère la mobilisation du système magmatique du Grímsvötn dans son ensemble, c'est-à-dire de 5 à 25 km de profondeur (MI : 1,8 à 6-7 kbar) et que la zone contribuant majoritairement aux éruptions de Grímsvötn se situe vers  $15 \pm 1$  km de profondeur.

Figure 12 [page suivante] : Résultats de géothermométrie basés sur l'équilibre Cpx-liquide (MI ou VM) des quatre éruptions de Grímsvötn.



L'évolution des températures de cristallisation du verre matriciel suggère que le système magmatique est en cours de refroidissement. En effet, les MI dans les tephra les plus jeunes (G2011 et G2004) ont enregistré des températures moyennes identiques ( $\sim 1120 \pm 21^\circ\text{C}$ , SD) tandis que G1873 a enregistré  $1130^\circ\text{C}$  de T moyenne tout comme G1823. Une température de  $1140^\circ\text{C}$  est suggérée pour l'éruption de 1783-84 du Laki ainsi que pour celles de la fin de la dernière glaciation (ex. Bindeman et al. 2006 ; Neave et al. 2015). Bien que cette tendance soit inférieure aux erreurs intrinsèques des thermomètres utilisés, cette tendance est également observable dans l'analyse des températures finales de cristallisation enregistrées par les couples Cpx-VM : T moyenne de G1823 =  $1139^\circ\text{C}$  ;  $1136^\circ\text{C}$  pour G1873 ;  $1124^\circ\text{C}$  pour G2004 et  $1118^\circ\text{C}$  pour G2011. Une telle baisse de température corrèle exactement avec l'augmentation des teneurs en éléments incompatibles des tephra historiques de Grímsvötn, augmentation résultant de la cristallisation fractionnée ayant lieu dans le système magmatique (Sigmarsson et al. 2016). Enfin, c'est la première fois que des oxydes de Fe et Ti sont observés dans les produits de Grímsvötn (Sigmarsson et al. 2013), ce qui est à mettre en relation avec une température moyenne des tephra plus faible (Figure 13).

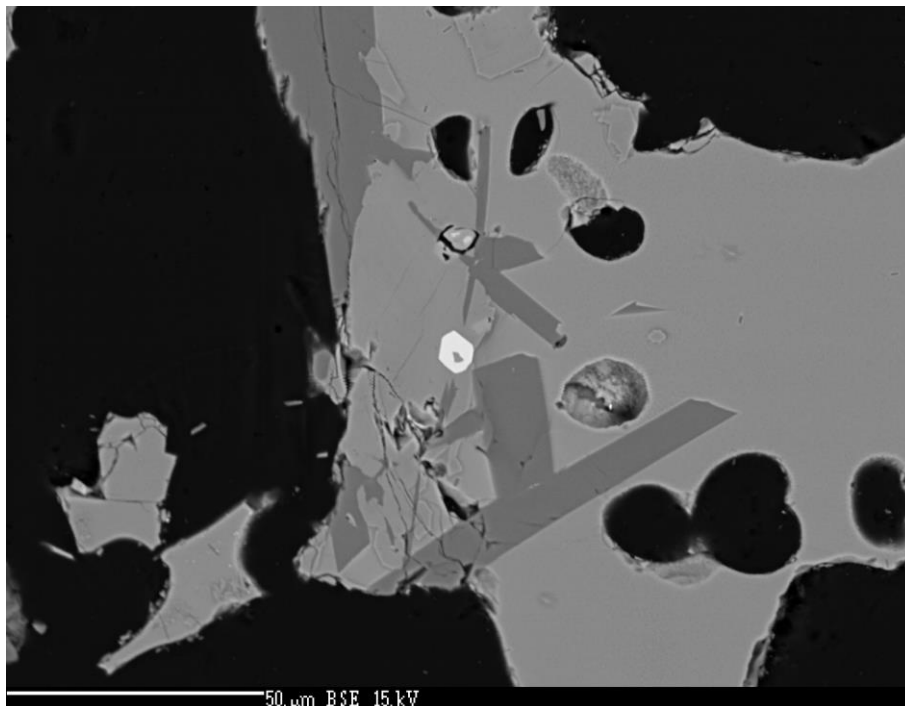


Figure 13 : Image obtenue au MEB du VM de G2011. Ce grain de verre matriciel est riche en phénocristaux de plagioclase et clinopyroxène. Au centre du cliché se trouve une titanomagnétite (en blanc). Il est à noter que ce grain de VM ne contient presque pas de microlites.

### 1.2.5 Relations entre P et T

Pour les éruptions de Grímsvötn, les pressions et températures moyennes basées sur l'équilibre Cpx-VM de chaque éruption sont identiques et décrivent les mêmes gammes de variabilité. Il en est de même pour l'éruption du Laki et celle de la fin de la dernière glaciation (Neave et al. 2013 et 2015). Toutefois, les différences de température (température maximale – température minimale =  $\Delta T$ ) calculées pour les équilibres Cpx-MI et pour le VM seul, montrent une plus grande variabilité pour les éruptions du 21<sup>ème</sup> siècle par rapport à celles du 19<sup>ème</sup> qui se traduit par : 84-110 °C et 56-58 °C selon les couples Cpx-MI et 49-74 °C and 12-32 °C pour les verres matriciels. Cela peut s'expliquer par des proportions différentes de magma basaltique profond mélangées à des basaltes plus évolués situés dans des parties plus superficielles de la portion active du système magmatique de Grímsvötn (Sigmarsson et al. 2016).

Par conséquent, une différence d'évolution thermique sépare les éruptions les plus jeunes des plus anciennes étudiées ici et c'est cette différence qui prévaut sur celle de l'explosivité pour le système volcanique du Grímsvötn.

Ainsi il existe une corrélation entre P et T dans les produits des éruptions les plus anciennes qui n'est plus observable dans ceux des plus récentes. Ceci pourrait s'expliquer par une modification, au cours du temps, de la portion du système magmatique impliquée dans la préparation d'une éruption. Dès lors :

- Une corrélation linéaire entre P et T caractérise un stockage magmatique allongé verticalement, un cylindre d'axe vertical, de type *dyke*.
- Une pression constante, associée à une gamme de température restreinte pourrait traduire un unique niveau, bien défini, de cristallisation, de type *sill*.
- L'absence de corrélation pourrait suggérer un plexus de *dykes* et de *sills*, sporadiquement interconnectés.

La figure 14 confronte les données P et T des résultats obtenus à partir des MI contenues dans les Cpx de chaque éruption étudiée. Les deux éruptions les plus récentes ne montrent pas de corrélation évidente ( $r^2=0,54$  et  $0,36$  pour G2011 et G2004, respectivement) ce qui suggère qu'actuellement le système magmatique actif du Grímsvötn se présente plutôt sous la forme d'un réseau de *dykes* et de *sills* interconnectés. Cela est cohérent avec l'étendue de la gamme de températures de G2011 ( $\Delta T \sim 100$  °C; Fig. 14). De plus, l'atténuation des ondes sismiques



observée par Alfaro et al. (2007) et l'analyse de la déformation affectant la surface de la caldeira au cours de la dernière décennie par Reverso et al. (2014) indiquent l'existence d'au moins deux niveaux distincts d'accumulation de magma.

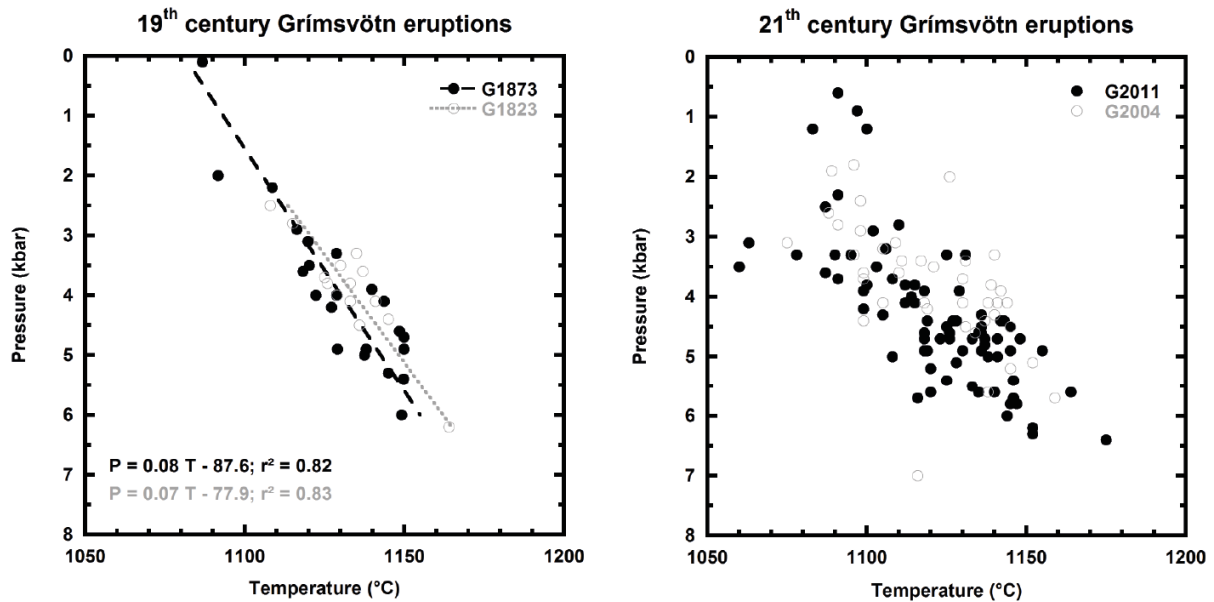


Figure 14 : Diagramme P-T de Grímsvötn. A gauche, les éruptions du 19<sup>ème</sup> siècle, à droite celles du 21<sup>ème</sup>. En noir sont représentées les éruptions pliniennes, en gris les phréatomagmatiques. Les lignes en pointillés explicitent les corrélations linéaires existant entre les P et T des deux plus anciennes éruptions.

La différence est flagrante pour les éruptions du 19<sup>ème</sup> siècle, qui soulignent chacune une forte corrélation entre P et T avec un  $r^2 \sim 0,82$  évoquant une connexion magmatique verticale de grande étendue, peut-être un cylindre ou un dyke allant de 7 à 21 km de profondeur (2-6 kbar). Les régressions linéaires indiquent un gradient de température d'environ 4 °C par km, soit 60 °C une fois intégré sur l'étendue des profondeurs mobilisées au cours du 19<sup>ème</sup> siècle. Cela correspond simplement à la traduction des  $\Delta T$  (56-58 °C) obtenus des équilibres MI-Cpx des produits du 19<sup>ème</sup> siècle. Les faibles  $\Delta T$  obtenus à partir uniquement de la composition du verre sont eux explicables par un mélange efficace de différents magmas dû à la forte perméabilité qui caractérisait le système magmatique peu de temps après l'évènement volcano-tectonique majeur du Laki.

Tableau 2 : Pour chaque éruption, l'équation et son coefficient de corrélation linéaires sont présentés. Le gradient thermique et la profondeur de l'isotherme 1200°C en sont déduits (Fig. 14). En raison de leurs faibles  $r^2$ , les gradients thermiques et la profondeur des isothermes des deux éruptions les plus récentes ne sont pas exploitables.

Eruption	Equation de la régression linéaire	Coefficient de corrélation	Gradient thermique [°C/km]	Profondeur de l'isotherme 1200°C [km]
<b>G2011</b>	T = 0,039 P – 39,01	$R^2 = 0,54$	95	13
<b>G2004</b>	T = 0,030 P – 29,39	$R^2 = 0,36$	125	10
<b>G1873</b>	T = 0,067 P – 71,55	$R^2 = 0,82$	55	22
<b>G1823</b>	T = 0,059 P – 63,23	$R^2 = 0,83$	60	20

En effet, cet évènement volcano-tectonique est connu pour avoir eu un fort impact sur le comportement éruptif du système volcanique du Grímsvötn et son système magmatique (ex. Sigmarsson et al. 1991 ; Thordarson et Self, 1993) : deux jökulhlaups résultèrent de la vidange du lac sous-glaciaire de la caldeira du Grímsvötn, le 5 avril 1784 et le 17 novembre 1785 (Thorarinsson 1980) alors que ces débâcles glaciaires ont normalement lieu tous les 6 à 10 ans en moyenne (Thordarson et Self, 1993). Ceci montre que la caldeira du GVS était le siège d'une intense activité géothermique. De plus, selon Larsen et al. (1998), suite à l'éruption du Laki, le GVS ne serait pas entré en éruption avant 1816, soit plus de 30 ans après le Laki, ce qui souligne, ici encore, l'impact de l'évènement volcano-tectonique du Laki sur le système volcanique du Grímsvötn.

Dès lors, la corrélation entre P et T au cours du 19<sup>ème</sup> siècle serait une conséquence de l'éruption du Laki et son influence aurait significativement diminué avant le début des années 2000. Ceci est à rapprocher de la diminution significative des émissions thermiques du Grímsvötn au cours du 20<sup>ème</sup> siècle (Björnsson 1988 ; Björnsson et Gudmundsson 1993), ce qui correspondrait au refroidissement et à la disparition de l'hypothétique dyke qui s'étendait entre 7 et 21 km de profondeur. En extrapolant de façon linéaire le gradient géothermique en Islande, il est possible d'obtenir la profondeur de l'isotherme 1200°C. C'est ce qu'ont réalisé Flovenz et Saemundsson (1993) avec les données de forages géothermiques islandais. La corrélation entre P et T des éruptions du 19<sup>ème</sup> siècle indique que l'isotherme 1200°C était situé vers 9 kbar de profondeur. En prenant pour densité moyenne de la croûte 2800 kg.m<sup>-3</sup> (ex. Keiding et Sigmarsson, 2012), une pression hydrostatique de 9 kbar correspond à près de 32 km de profondeur. Cela est très proche de l'épaisseur de la croûte estimée par tomographie sismique (ex. Bjarnason 2008) et correspond à un gradient thermique de ~40°C/km ce qui est à peine plus faible que l'estimation du gradient de point chaud islandais qui est de 50 °C/km (correspondant à 1400 °C à 30 km ; Bjarnason 2008). Il est possible que cela soit à relier à la différence de densité entre la croûte et le manteau, qui se matérialise par la discontinuité de Mohorovicic, niveau auquel il est probable que du magma s'accumule et soit stocké sous le système volcanique de Grímsvötn.

### 1.2.6 Cohérence thermobarométrique

Dans leur étude des séries de tephra du système volcanique du Grímsvötn datant du début de l'Holocène, Neave et al. (2015) calculent à partir de la composition du verre matriciel et des relations de phases basées sur l'équilibre olivine-plagioclase-pyroxène-liquide (OPAM) thermobarométrie des conditions P et T de 0-1,5 kbar et 1140°C, ce qui correspond également à la pression de saturation des éléments volatils CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O dans les inclusions magmatiques. Toutefois, les auteurs reconnaissent que le CO<sub>2</sub> a très probablement diffusé depuis les inclusions vers leur hôte et que, par conséquent, les estimations de pression et température basées sur la saturation CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O doivent être considérées, uniquement, comme des valeurs minimales. En appliquant le thermobaromètre de Putirka (2008), basé sur l'équilibre Cpx-liquide, donne 3,6-4,1 kbar à 1140°C ce qui est impossible à discerner des résultats présentés ici. Une application précédente de la méthode OPAM a été effectuée par Kelley et Barton (2008), en utilisant les analyses en éléments majeurs de Meyer et al (1985) sur les produits de l'ensemble "Bárðarbunga-Grímsvötn". Ils obtiennent une gamme de pression allant de 1 à 5,1 kbar. Il est possible de confronter la dépendance en pression des relations de phase OPAM déterminée par Yang et al. (1996) à celle du baromètre Cpx-liquide de Putirka (2008). Pour cela, la feuille de calcul en matériel supplémentaire de l'article de Kelley et Barton (2008) permet d'obtenir les résultats de l'application du baromètre de Yang et al. (1996) pour les tephra de Grímsvötn (Tableau 3).

Tableau 3 : Résultats de la méthode OPAM de Yang et al. (1996) pour les quatre éruptions de Grímsvötn.

P (kbar)	Inclusions dans les Cpx				Verre matriciel			
	Moyenne	1σ	N	SE	Moyenne	1σ	N	SE
<b>G2011</b>	5,2	1,5	93	0,2	4,3	1,5	23	0,3
<b>G2004</b>	5,4	2,3	36	0,4	4	1,3	15	0,3
<b>G1873</b>	4,7	1,1	25	0,2	2,9	1,6	6	0,7
<b>G1823</b>	5,7	1,8	8	0,6	3,3	1,8	10	0,6
<b>Plinienne</b>	5,1	1,5	118	0,1	4	1,6	29	0,3
<b>Phréatomagmatique</b>	5,5	2,2	44	0,3	3,7	1,5	25	0,3
<b>Grímsvötn</b>	5,2	1,7	162	0,1	3,9	1,6	54	0,2
<b>Grímsvötn : (MI+VM)</b>	<b>4,9</b>	<b>1,8</b>	<b>216</b>	<b>0,1</b>				

La composition des inclusions magmatiques donne 5,2 kbar ± 0,1 (SE) et 3,9 kbar ± 0,2 (SE) pour le verre matriciel (Tableau 3). En combinant ces résultats, la barométrie OPAM donne une pression de 4.9 kbar ± 0.1 (SE) ce qui est dans l'erreur du résultat obtenu avec le baromètre de Putirka (2008). Cette similarité peut être fortuite car l'équilibre OPAM est basé sur des

expériences qui doivent avoir atteint l'équilibre thermodynamique alors que la plupart des olivines ont un partage Fe-Mg en déséquilibre avec la composition du verre matriciel, laissant penser que l'équilibre OPAM ne soit pas atteint et soit éventuellement limité à PAM. Néanmoins, aucune différence significative n'est observable pour ces quatre éruptions et la moyenne, plus faible, obtenue pour le VM, logique en raison de sa formation plus tardive que les MI qu'il entoure, est dans l'erreur de celle obtenue uniquement pour les MI. Par conséquent, les résultats des différents baromètres sont cohérents pour les pressions d'équilibre de cristallisation des magmas du système volcanique de Grímsvötn, soit 14-18 km (4-5 kbar) et que les différents régimes éruptifs ne sont pas dus aux conditions (P-T) de cristallisation, comme illustré par la figure 15.

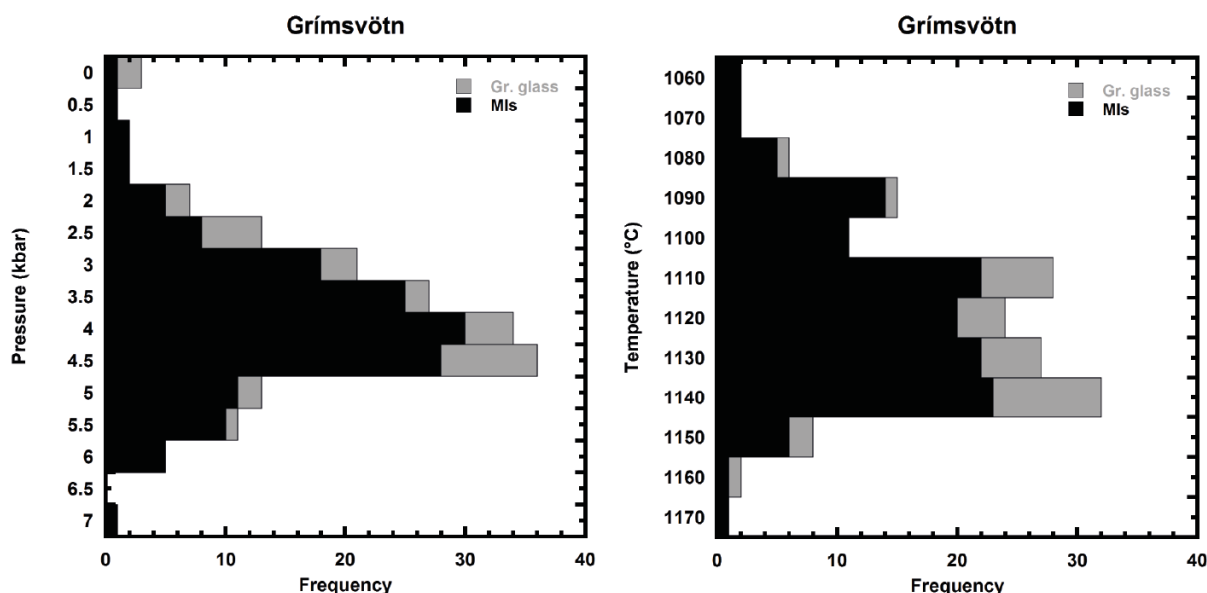


Figure 15 : Résultats de thermobarométrie basés sur les équilibres clinopyroxène-MI et Cpx-VM résumant les données des quatre éruptions de Grímsvötn.

### **1.3 Eléments volatils : soufre et chlore**

Le chlore et le soufre sont présents en quantité suffisante dans les tephra de Grímsvötn pour être quantifiés à la microsonde électronique. Ce n'est pas le cas du fluor dont la limite de détection était trop élevée pour cette étude, ce qui explique que cet élément ne sera pas discuté par la suite.

#### **1.3.1 Teneurs en S et Cl des inclusions et du verre matriciel**

Les inclusions magmatiques de Grímsvötn présentent des concentrations en soufre et en chlore comprises entre 1103 et 1904 ppm et 110 et 340 ppm, respectivement. Les teneurs les plus élevées sont atteintes dans les tephra pliniennes, G1873 et G2011 (tableau 4), les plus faibles dans les tephra des éruptions phréatomagmatiques. Les teneurs en éléments volatils du verre matriciel sont très variables, allant de 400 à 1750 ppm pour le S et de 140 à 310 ppm pour le Cl. Toutefois, la moyenne pondérée des teneurs en S dans le VM des éruptions phréatomagmatiques (1100 ppm) est nettement supérieure à celle des éruptions pliniennes (880 ppm). Une tendance similaire est observable avec le chlore : les deux moyennes les plus élevées sont celles des éruptions phréatomagmatiques (Fig. 16).

La différence entre la teneur maximale en S dans les inclusions magmatiques et la teneur moyenne en S du verre matriciel ( $\Delta S$ ) est nettement supérieure dans les éruptions pliniennes (~1000 ppm) comparée aux éruptions phréatomagmatiques (~600 ppm). Cela est confirmé par le  $\Delta Cl$  qui n'a une valeur positive que pour les éruptions pliniennes. Enfin, le  $\Delta S$  est significativement plus élevé pour les éruptions pliniennes (~55%) tandis que ceux des phréatomagmatiques sont autour de 35%. Ainsi, les dégazages du chlore et du soufre sont plus limités au cours des éruptions phréatomagmatiques et seulement un tiers du chlore disponible est dégazé au cours des éruptions pliniennes, ce qui confirme l'ordre de dégazage dans les tholéïtes de Grímsvötn : d'abord le S, puis le Cl.

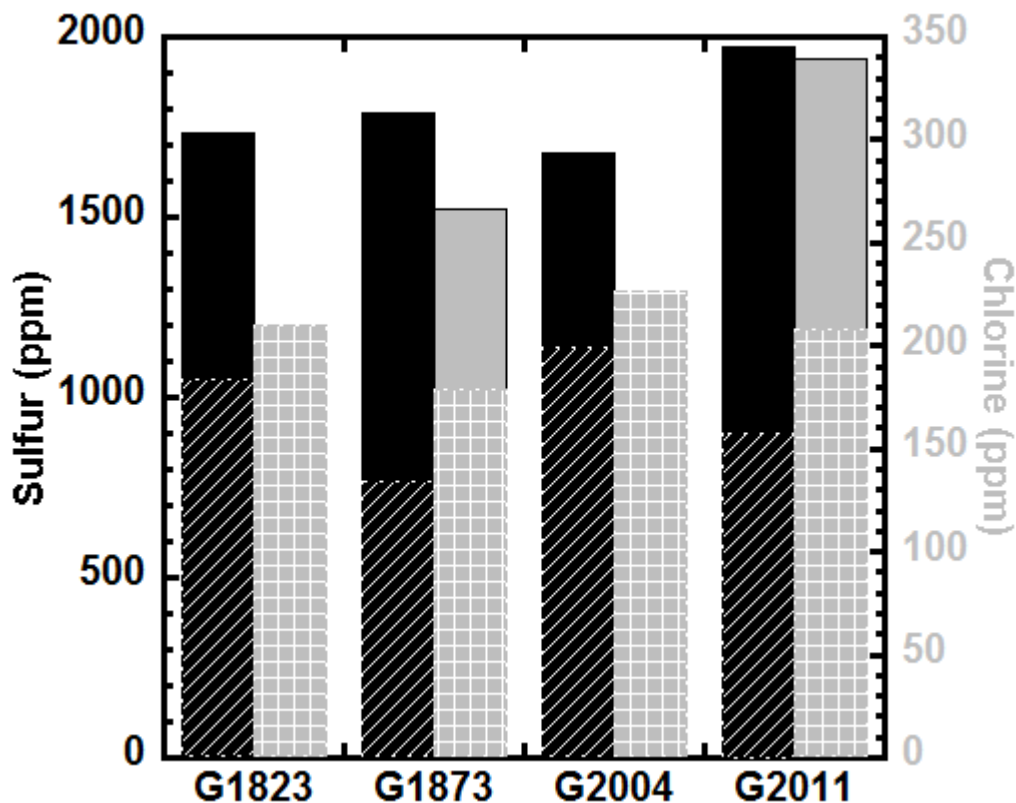


Figure 16 : Teneurs en S (noir) et en Cl (gris) des inclusions magmatiques et du verre matriciel (hachuré) pour les quatre éruptions du Grímsvötn (Annexes II-2 et II-3).

### 1.3.2 Dégazage des éruptions phréatomagmatiques et pliniennes

En faisant l'hypothèse que les inclusions magmatiques se sont comportées telles des systèmes fermés pour le S et le Cl, leurs valeurs maximales respectives, pour chaque éruption du Grímsvötn, suggèrent que les teneurs en S et en Cl des magmas alimentant des éruptions pliniennes étaient initialement plus élevées que celles des éruptions phréatomagmatiques : les magmas parentaux des éruptions pliniennes sont donc probablement plus riches en éléments volatils que ceux alimentant les éruptions phréatomagmatiques. Par conséquent, il est possible que la teneur initiale en éléments volatils détermine l'intensité de l'explosivité du Grímsvötn. L'exsolution pourrait être un autre facteur clé : elle est plus poussée pour les éruptions pliniennes. Or, les concentrations en éléments volatils sont corrélées négativement avec la viscosité d'un liquide silicaté (ex. Wilson 1980 ; Sparks 1997).

### 1.3.2.1 Exsolution du S et dégazage

En poursuivant le travail effectué par Sigmarsson et al. (2013), de nouvelles valeurs ont été obtenues pour la teneur en soufre maximale des MI de G2011 (1974 ppm, Tableau 4) et pour la concentration moyenne en S dans le VM (908 ppm). La méthode pétrologique révisée donne 1,47 Tg de SO<sub>2</sub>. Cette valeur est identique à celle estimée par Sigmarsson et al. (2013) en raison de  $\Delta S$  presque identiques : la nouvelle valeur est de 1066 ppm alors que la précédente estimation était de 1063 ppm. L'éruption de 2004 a été le sujet de thèse de Jude-Eton (2013) qui l'a étudiée dans le détail estimant ainsi un volume de magma de  $2,1 \pm 0,4 \times 10^{-2}$  km<sup>3</sup>, permettant de calculer la masse de SO<sub>2</sub> mobilisée par cette éruption, à savoir 0,06 Tg soit 25 fois moins que pour G2011 ! Il est impossible de quantifier la quantité de S qui n'a pas été émise dans l'atmosphère au cours de l'éruption de 2004 (donc la proportion de sulfures) car il n'y a pas de données satellite précises disponibles pour cette petite éruption. La quantification des émissions de SO<sub>2</sub> des éruptions du 19<sup>ème</sup> siècle est encore plus difficile à effectuer car il n'y a ni quantification des volumes émis par G1873, ni pour G1823, dans la littérature.

### 1.3.2.2 Soufre et volume DRE d'une éruption

La méthode suivante, répond à ce manque de données, en effet en utilisant les éruptions dont les  $\Delta S$  et  $V_{DRE}$  sont bien contraints (Fig. 17), il est possible d'estimer les volumes de magma émis par les éruptions du 19<sup>ème</sup> siècle.

L'étude de l'éruption du Laki (1783-84) par Thordarson et al. (1996) a permis l'estimation de la quantité de SO<sub>2</sub> émise, soit 122 Tg pour un volume DRE de 15,1 km<sup>3</sup> soit 8,1 Tg/km<sup>3</sup>. L'éruption de 2011 du Grímsvötn a mobilisé 1,47 ( $\pm 0,37$ ) Tg pour un volume de 0,25 ( $\pm 0,05$ ) km<sup>3</sup> ce qui correspond à 5,9 Tg/km<sup>3</sup>. Hreinsdóttir et al. (2014) ont estimé que 95 % de la déformation de l'édifice volcanique avait eu lieu au cours des premières vingt-quatre heures. Cela correspond à l'émission de 1,4 Tg SO<sub>2</sub> et un flux moyen de 58 Gg de SO<sub>2</sub> par heure. Selon Thordarson et al. (1996), le Laki a émis 60% de ses éléments volatils au cours des 45 premiers jours, ce qui correspond à un flux moyen de 68 Gg de SO<sub>2</sub> par heure. Ainsi, ces deux éruptions aux dynamiques éruptives extrêmes, produites par le même système volcanique, avaient des flux de SO<sub>2</sub> équivalents.

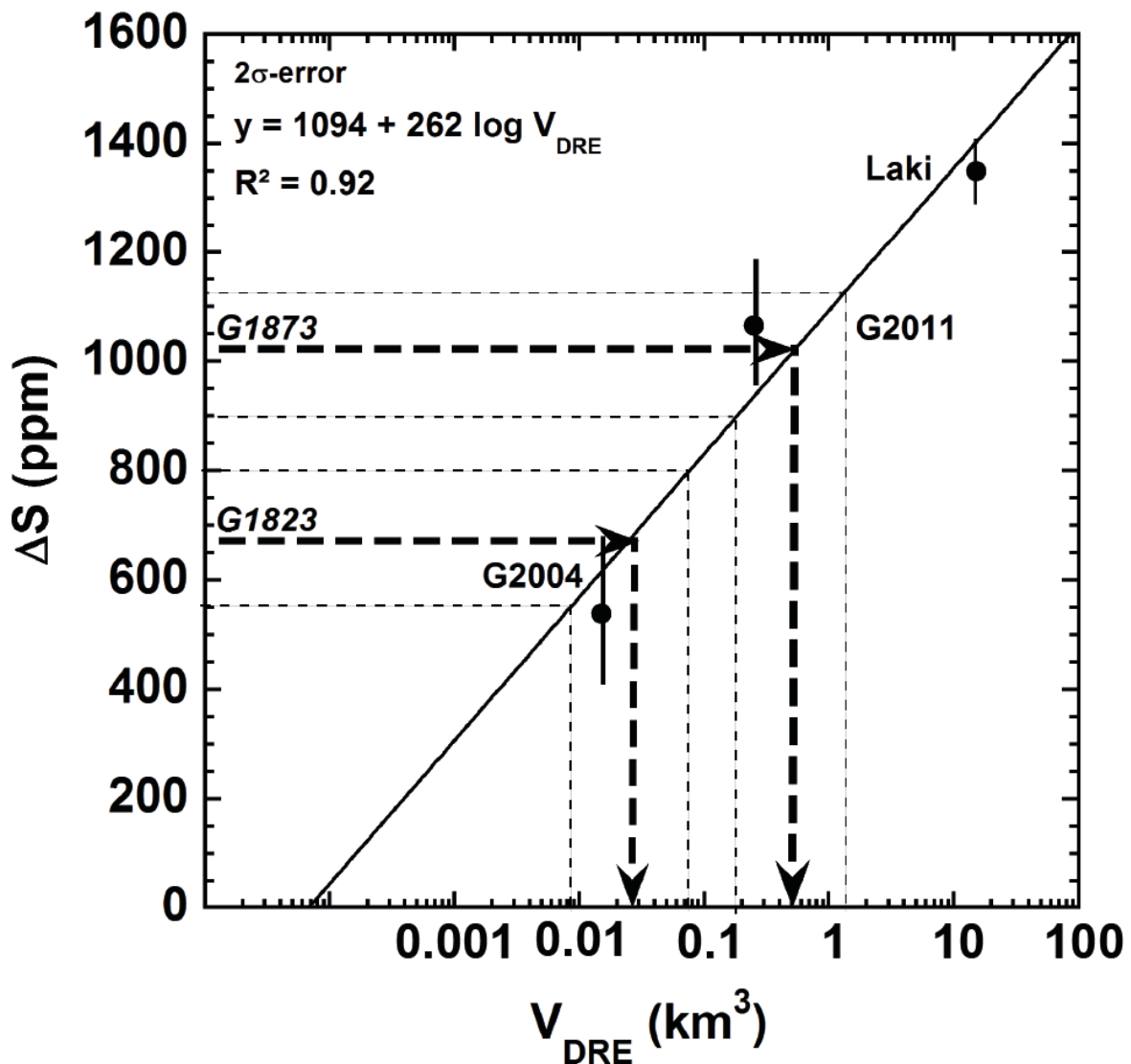


Figure 17 : Relation entre quantité de S dégazé ( $\Delta S = S \text{ max MI} - S \text{ moyen VM}$ , en ppm) et le volume DRE (en km<sup>3</sup>) et erreur standard associée pour les éruptions du système volcanique du Grímsvötn. Les disques pleins représentent les trois éruptions dont les données en S dégazé et le  $V_{DRE}$  sont connus. La barre verticale qui leur est associée correspond à l'erreur associée au  $\Delta S$ . Les flèches en gras indiquent les volumes DRE estimés pour les deux plus anciennes éruptions, en utilisant les valeurs  $\Delta S$  du tableau 4. Les valeurs indiquées par les pointillés correspondent aux gammes respectives associées aux erreurs.

La figure 17 montre la relation entre le logarithme du volume *dense rock equivalent* de magma émis par une éruption et son  $\Delta S$  associé, pour les éruptions du système volcanique du Grímsvötn dont le volume est connu. Les  $V_{DRE}$  du Laki, de G2004 et G2011 forment une droite avec coefficient de corrélation  $r^2$  de 0,92. Le Laki a le plus grand  $\Delta S$ , G2011 l'intermédiaire et G2004, l'éruption phréatomagmatique le plus faible. Avec les valeurs de  $\Delta S$  du tableau 4 pour



les éruptions du 19<sup>ème</sup> siècle, il est possible d'estimer leur volume respectif, soit  $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ km}^3$  pour G1823 and  $0,25 \text{ km}^3$  pour G1873, ce qui est cohérent avec les témoignages écrits dans les écrits islandais contemporains et confirme les différences de régime éruptif.

La quantification du dégazage en S ou, s'il y a du S piégé sous forme de sulfures, l'exsolution à partir du liquide silicaté, illustre la différence entre les éruptions communes et exceptionnelles du Grímsvötn. Le degré d'exsolution est calculé ainsi :  $D_s = 100 * \Delta S / S_{\text{initial}}$ , avec  $\Delta S = S_{\text{initial}} - S_{\text{VM}}$ . Il est de  $\sim 55\%$  pour les deux éruptions pliniennes et est significativement plus faible pour les éruptions phréatomagmatiques :  $D_s(\text{G1823}) = 39\%$  et  $D_s(\text{G2004}) = 32\%$ . Cela résulte en partie des valeurs de  $\Delta S$  :  $\Delta S(\text{G2011}) = 1066 \text{ ppm}$ , ce qui est proche de  $\Delta S(\text{G1873}) = 1023 \text{ ppm}$ , tandis que  $\Delta S(\text{G2004}) = 539 \text{ ppm}$  est proche de  $\Delta S(\text{G1823}) = 681 \text{ ppm}$ .

Les plus grandes éruptions du Grímsvötn ont donc des teneurs en éléments volatils initialement plus élevées et une capacité supérieure quant à leur mobilisation efficace. Cela est probablement lié au fait que les éruptions phréatomagmatiques tirent une partie non négligeable de leur explosivité de la réaction exothermique entre magma et eau glaciaire et que cet effet de trempe inhibe fortement l'exsolution des éléments volatils lorsque celle-ci a lieu dans les dernières dizaines de mètres avant la surface, comme ce doit être le cas pour le S et plus particulièrement pour le chlore dans les liquides basaltiques. Ce processus de trempe est probablement court-circuité par les éruptions pliniennes qui sont capables d'isoler efficacement leur événement et leur conduit de l'eau glaciaire. Ce phénomène est illustré par la figure 18 : l'augmentation du dégazage (ou exsolution) cause une diminution de la teneur en soufre moyenne dans le verre matriciel : les éruptions phréatomagmatiques (G1823 et G2004) présentent les verres matriciels les plus riches en S, suivies des éruptions pliniennes (G1873 et G2011) et enfin des trapps basaltiques (Laki 1783-84). Des observations similaires ont été effectuées par Óladóttir et al. (2007) pour les tephra Holocène du Katla.

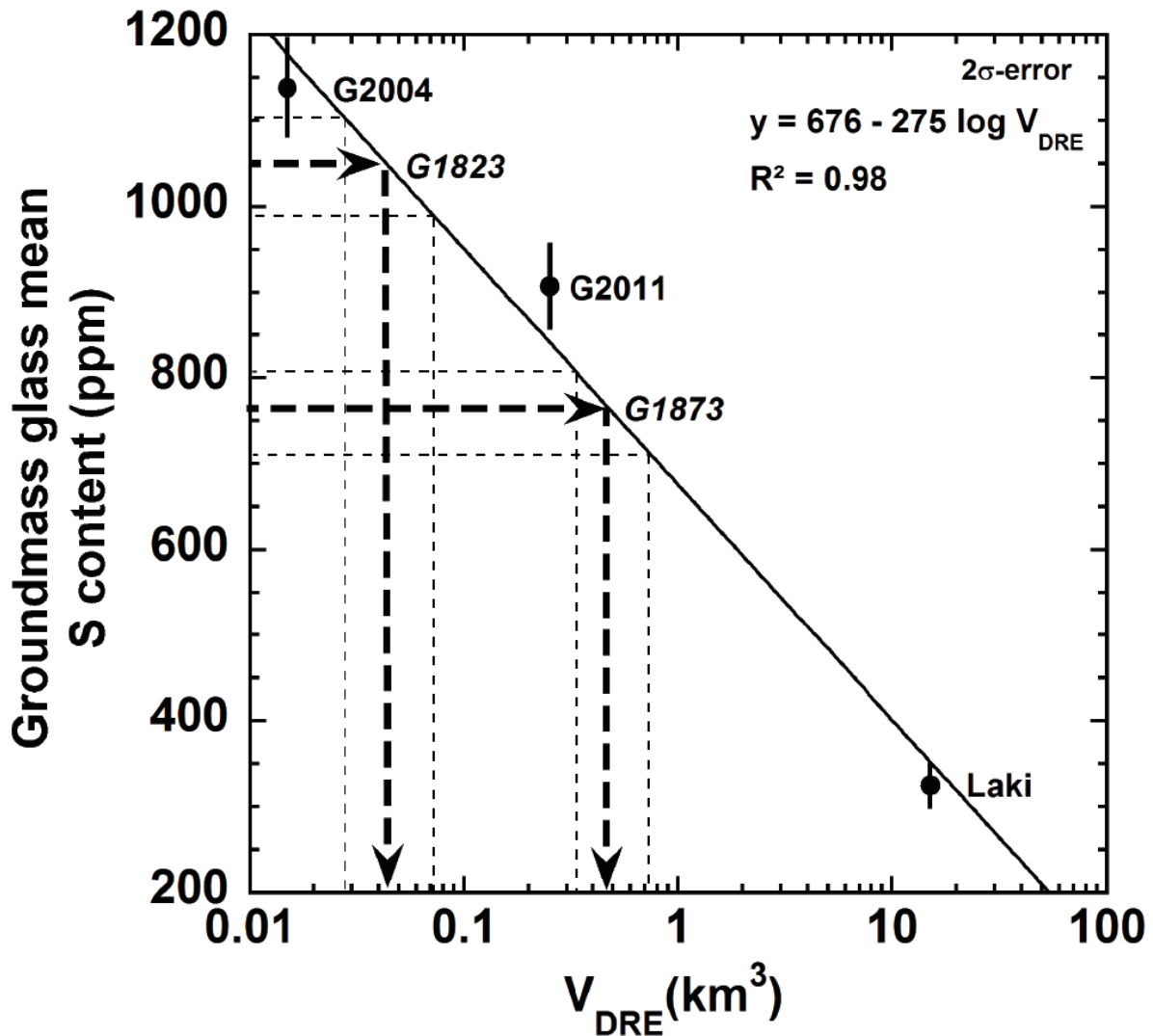


Figure 18 : Relations entre la teneur moyenne en soufre du verre matriciel (en ppm) et le volume *dense rock equivalent* (en km<sup>3</sup>) d'une éruption du système volcanique du Grímsvötn. Les disques noirs représentent les trois éruptions pour lesquelles les teneurs moyennes en S du verre matriciel et le  $V_{DRE}$  sont connus. Les valeurs proviennent du tableau 4.

### 1.3.2.3 Exsolution du Cl, dégazage et explosivité

L'ordre de dégazage classique des éruptions basaltiques est confirmé par les tephra du Grímsvötn et leurs teneurs en Cl. Pour les éruptions de G2011 et G1873, le  $\Delta Cl$  vaut 131 ppm et 86 ppm mais les tephra des deux éruptions phréatomagmatiques ont autant de Cl dans le VM que dans les MI (Fig. 16). Le dégazage en chlore a été empêché par une transition vitreuse précoce résultant de la trempe due à l'interaction magma-eau et non pas d'une plus grande solubilité dans le magma. Le  $D_{Cl}$  de G2011 est de 39%, celui de G1873 vaut 32%, cela correspond à la mobilisation de 0,1 Tg de HCl par l'éruption de 2011 du Grímsvötn en utilisant

une densité  $2750 \text{ kg/m}^3$  et un volume *dense rock equivalent* ( $0,25 \text{ km}^3$ ; Hreinsdóttir et al. 2013) de magma émis. Cet apport de HCl dans l'atmosphère est mille fois plus important que celui de l'éruption fissurale d'Holuhraun (2014-2015) où Gíslason et al. (2015) l'avaient estimé à 0,1 Mt bien que cette éruption récente ait produit environ  $1,6 \text{ km}^3$  de magma ! Ainsi pour une unité de volume donnée, G2011 a émis 10000 fois plus de HCl que Holuhraun 2014-15 ! Il est donc probable que le chlore soit proche de la saturation dans les tholéiites de Grímsvötn et donc prêt à dégazer si les facteurs externes le permettent.

En absence de quantification d'eau et de  $\text{CO}_2$ , la différence entre la somme des éléments majeurs analysés dans les verres et 100% peut être prise comme un indicateur des teneurs en éléments volatils. En procédant ainsi, des teneurs similaires en éléments volatils sont obtenues pour les quatre tephra, quel que soit le régime éruptif (Annexe I-3e). Par conséquent, il est peu probable qu'un degré de dégazage différent des éléments volatils ait conduit à des viscosités magmatiques différentes qui auraient, à leur tour, eu des répercussions sur l'explosivité propre au magma (ex. Wilson 1980). Dans leur ensemble, les analyses en éléments volatils soulignent l'ordre de dégazage des tholéiites de Grímsvötn, à savoir l'ordre classique respectant la séquence d'exsolution basaltique des éléments volatils :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , S puis Cl... ; ex. Webster et al. 1999 et 2001), et ce quel que soit le rôle joué par l'eau glaciaire.

	Soufre								Chlore							
	G 1823		G 1873		G 2004		G 2011		G 1823		G 1873		G 2004		G 2011	
	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$
min(MI)	1386		1410		1220		1103		164		122		114		112	
<b>max(MI)</b>	<b>1731</b>	<b>65</b>	<b>1789</b>	<b>73</b>	<b>1677</b>	<b>75</b>	<b>1974</b>	<b>70</b>	<b>205</b>	<b>34</b>	<b>266</b>	<b>36</b>	<b>226</b>	<b>42</b>	<b>339</b>	<b>37</b>
Moyenne (MI)	1571		1594		1443		1578		183		175		161		180	
min(VM)	407		513		671		465		166		142		173		153	
max(VM)	1758		1047		1586		1749		182		209		307		252	
<b>Moyenne (VM)</b>	<b>1050</b>	<b>56</b>	<b>766</b>	<b>47</b>	<b>1138</b>	<b>62</b>	<b>908</b>	<b>55</b>	<b>210</b>	<b>13</b>	<b>180</b>	<b>27</b>	<b>227</b>	<b>39</b>	<b>208</b>	<b>34</b>
<b><math>\Delta X</math></b>	<b>681</b>	<b>121</b>	<b>1023</b>	<b>120</b>	<b>539</b>	<b>137</b>	<b>1066</b>	<b>125</b>	<b>-5</b>	<b>47</b>	<b>86</b>	<b>63</b>	<b>-1</b>	<b>81</b>	<b>131</b>	<b>71</b>
<b><math>D_x</math> (%)</b>	<b>39</b>	<b>8</b>	<b>57</b>	<b>9</b>	<b>32</b>	<b>10</b>	<b>54</b>	<b>8</b>	<b>--</b>	<b></b>	<b>32</b>	<b>28</b>	<b>--</b>	<b></b>	<b>39</b>	<b>25</b>

Tableau 4 : Méthode pétrologique appliquée au soufre et au chlore. Basée sur la différence entre teneur maximale dans les inclusions magmatiques et valeur moyenne dans le verre matriciel du même élément (i.e.:  $X_{\text{max MI}} - X_{\text{moyenne VM}} = \Delta X$ ).  $D_x$  est la proportion de X initialement disponible qui s'est séparée du liquide magmatique,  $D_x = 100 * \Delta X / (X_{\text{max MI}})$ . Il suffit de multiplier  $\Delta X$  par le volume DRE d'une éruption et par sa densité moyenne pour obtenir la masse de X mobilisée par cette éruption.

## **1.4 Comment réconcilier géophysique et pétrologie ?**

L'étude de la déformation, avant et pendant l'éruption de 2011, a révélé le rôle prépondérant joué par la chambre magmatique superficielle en supposant une grande compressibilité magmatique (Hreinsdóttir et al. 2014).

Les inclusions magmatiques dans les Cpx ont enregistré une pression de cristallisation comprise entre 60 et 640 MPa. En prenant un gradient crustal de 28 MPa/km, les inclusions magmatiques ont piégé des liquides basaltiques à des profondeurs comprises entre 2 et 23 km, avec près de 95 % d'entre elles qui proviennent de plus de 7 km de profondeur, ce qui souligne une plus grande complexité du système magmatique impliqué lors de l'éruption de G2011. Il est possible qu'au lieu de correspondre à la vidange de cette chambre magmatique superficielle, la déformation soit le résultat du gonflement d'une « poche de gaz », un ballon, situé au sommet du système magmatique. Du gonflement de ce ballon aurait résulté une dépressurisation permettant l'ascension d'un magma profond riche en gaz. Cela permettrait d'expliquer l'explosivité anormalement violente de cette éruption et le fait que le panache ait dépassé les 20 km d'altitude au cours des premières 24 heures. Une contribution importante de magma profond pourrait expliquer l'ordre de grandeur de différence entre le volume DRE et la déformation mesurée. Cette hypothèse n'implique pas la nécessité d'une compressibilité magmatique importante et est en accord avec les pressions des derniers équilibres Cpx-liq, vers 15 km de profondeur (Fig. 15). Enfin, très peu de couples clinopyroxène-liquide ont enregistré de faibles profondeurs compatibles avec la très faible profondeur du sommet du système magmatique du Grímsvötn, à savoir la « chambre magmatique » à 1,7 km de profondeur. Cela suggère un transfert rapide à travers le système magmatique crustal ce qui aurait généré une forte explosivité permettant au panache éruptif de pénétrer dans la stratosphère.

## **1.5 Les éléments volatils classiques peuvent-ils déformer un volcan?**

Les signaux de gonflement et dégonflement observés sur les volcans actifs indiquent, classiquement, l'accumulation de magma et l'extrusion de magma, respectivement, d'une chambre profonde qui correspondrait à l'endroit où se concentre la variation de pression observée. Les volumes de magma émis ou injectés en profondeur sont le plus souvent fortement plus grands que ceux modélisés à partir des relevés de surface, ce qui est justifié par une forte compressibilité du magma en profondeur (Rivalta et Segall 2008). D'autres facteurs peuvent néanmoins contribuer à la déformation d'un édifice volcanique, tels que la cristallisation, le

dégazage, l'expansion du système hydrothermal ou encore la réactivation d'un corps magmatique superficiel en cours de cristallisation (Caricchi et al. 2014).

L'architecture du système magmatique ou du réservoir au sens large est très mal connue mais la combinaison des observations géophysiques et géochimiques indique un réseau de sills et de dykes interconnectés que ce soit pour le Piton de la Fournaise, sur l'île de la Réunion ou le Kilauea à Hawaï (Lénat et Bachèlery 1990 ; Pietruszka et al. 2015). Une recharge du système magmatique ferait expérimenter, pour chaque poche de magma, un refroidissement variable car dépendant de sa profondeur, de l'état thermique de l'encaissant et de la composition magmatique. Les volatils s'accumuleraient alors au sommet du système magmatique en formant une phase gazeuse lorsque le liquide magmatique aurait atteint la saturation.

Cela justifie l'étude de la capacité d'une phase volatile à générer le signal de déformation associé à l'éruption de 2011 de Grímsvötn. En d'autres termes, est-il possible, au sein d'une chambre magmatique, de générer une surpression suffisante à partir de l'accumulation des principaux gaz magmatiques basaltiques ( $H_2O$  et  $CO_2$ ) au sommet du système magmatique ( $\sim 1.7$  km de profondeur, Hreinsdóttir et al. 2014) ? Le changement de volume syn-éruptif d'une chambre magmatique de type source de Mogi a été estimé à  $0,027 \pm 0,003$  km<sup>3</sup>, ce qui n'est que le dixième du volume de magma émis en surface  $0,27 \pm 0,07$  km<sup>3</sup>. Le facteur 10 serait dû à la compressibilité du magma et à la rigidité de l'encaissant (Hreinsdóttir et al. 2014). Nous allons tester une autre explication plausible en quantifiant la contribution possible de  $H_2O$  et  $CO_2$  à cette déformation.

Le volume minimal de gaz en profondeur dépend de la compressibilité, de la dilatation thermique et de la solubilité des éléments volatils dans le liquide. Le volume de gaz capable de s'exsoler d'un magma profond (4,5 kbar ; soit la médiane des MI dans les Cpx de G2011) et de s'accumuler dans un réservoir superficiel au sommet du système magmatique (0,47 kbar ou  $\sim 1,7$  km) peut être estimé à partir des relations connues entre la pression et la solubilité des éléments volatils. Ce volume peut ensuite être comparé à la variation de volume au cours de l'éruption.

### **1.5.1 La contribution potentielle de l'eau et du dioxyde de carbone à la déformation enregistrée.**

La loi de solubilité de l'eau dans les liquides basaltiques a été déterminée par Stolper et Holloway (1988) :  $x(\text{H}_2\text{O}) = 6,8 \times 10^{-8} P^{0.7}$ , avec pour fraction massique d'eau  $x(\text{H}_2\text{O})$  comprise entre 0 et 1. En prenant un gradient de 28 MPa/km (obtenu à partir de la pression hydrostatique et d'une densité crustale moyenne de  $2,8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ), la chambre magmatique superficielle serait donc à une profondeur de  $47 \pm 5 \text{ MPa}$ . Cela correspondrait à une fraction d'eau de  $x(\text{H}_2\text{O})_{\text{superficielle}} = 1,6 \pm 0,1 \times 10^{-2}$  si toute l'eau présente dans cette chambre avait été exsolvée à partir du magma uniquement présent dans celle-ci. Si cette eau provenait d'un magma présent à 16 km de profondeur soit la valeur de la médiane des couples Cpx-MI (4,5 kbar) alors la fraction massique d'eau soluble dans le liquide magmatique serait de :  $x(\text{H}_2\text{O})_{16\text{km}} = 7,6 \times 10^{-2}$ . En supposant que toute l'eau de cette profondeur ait migré vers la chambre superficielle, sa densité serait de l'ordre de  $\sim 520 \text{ kg/m}^3$  (qui est la valeur à  $1000^\circ\text{C}$  et  $47 \text{ MPa}$  ; Saul et Wagner, 1989 ; Palliser et McKibbin, 1998). En divisant la fraction massique par sa densité, on obtient la fraction volumique  $x_v(\text{H}_2\text{O})_{16\text{km}}$  qui vaut alors 0,15. Ainsi si tout le magma émis en surface ( $0,27 \text{ km}^3$ ) provenait de 16 km de profondeur et que l'eau aurait formé une phase vapeur, le volume de gaz serait de  $0,041 \text{ km}^3$ . En fait, le changement de volume syn-éruptif de  $0,027 \text{ km}^3$  pourrait être totalement expliqué par l'exsolution de seulement  $2/3$  de l'eau dissoute dans le magma profond.

La contribution du  $\text{CO}_2$  est bien plus faible, soit  $2,0 \times 10^{-3}$  pour un liquide basaltique à 16 km de profondeur, calculé à partir de la loi de solubilité :  $x(\text{CO}_2) = 4.4 \times 10^{-12} \times P$  (Stolper et Holloway 1988). L'extrapolation des données de Takenouchi et Kennedy (1964) sur la phase vapeur à  $47 \text{ MPa}$  et  $1000^\circ\text{C}$  avec une densité proche de  $200 \text{ kg/m}^3$ , implique que  $x_v(\text{CO}_2)_{16\text{km}} = 0,01$ . Cela expliquerait  $1/3$  de la déformation enregistrée. La phase gazeuse dans les niveaux superficiels des volcans basaltiques actifs a probablement une importance significative pour l'étude de leur déformation et la compréhension de celle-ci.

Cette conclusion est confirmée par l'utilisation des modèles classiquement utilisés pour l'estimation de la pression par l'étude des teneurs en eau et dioxyde de carbone dans les MI. Ainsi, en prenant la valeur maximale obtenue par Neave et al. (2015) pour les dépôts de

Saksunarvatn (2100 ppm de CO<sub>2</sub> ; P=5,2 kbar) et le modèle de Shishkina et al. (2010), il vient que  $x(\text{H}_2\text{O})_{19\text{km}} = 6,8 \times 10^{-2}$ .

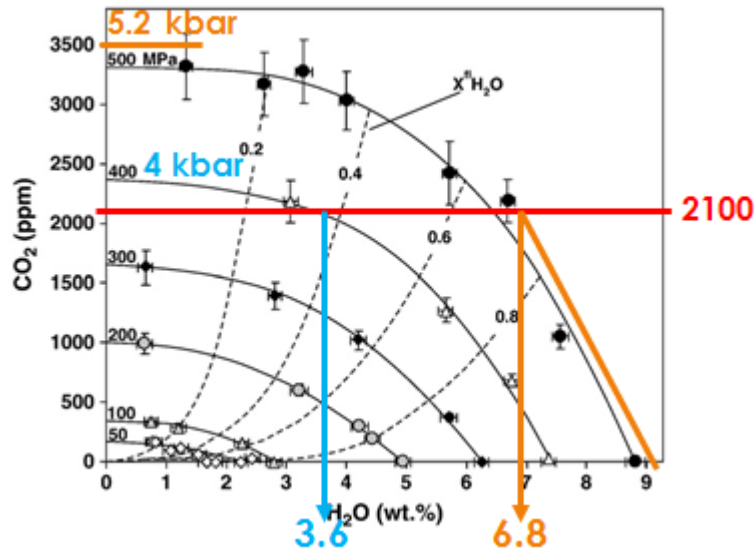


Figure 19 : Solubilité de l'eau et du dioxyde de carbone dans les liquides basaltiques, extrait de Shishkina et al. (2010). Les courbes continues sont des isobares et correspondent à des extrapolations empiriques des données expérimentales. Les courbes en pointillés sont des isoplèthes de même composition extrapolées à partir des données expérimentales (Shishkina et al. 2010). La concentration maximale de l'étude de Neave et al. (2015) est placée en rouge et est associée par ces auteurs à une pression de 5,2 kbar, correspondant à une concentration de 6,8 % d'eau. Si cette même concentration de 2100 ppm provenait d'une zone à 4 kbar, cette dernière pourrait contenir près de 3,6 % d'eau/

### 1.5.2 L'exsolution des gaz et le gonflement d'une chambre superficielle

Il y a plus de 25 ans, Tait et al. (1989) ont établi une équation permettant d'estimer le gonflement d'une chambre magmatique résultant de l'exsolution d'une phase gazeuse, en système fermé, donc sans contribution de magma profond. Ils supposent que la chambre est sphérique, qu'elle se comporte comme un système fermé et que l'encaissant se comporte de manière élastique. La variation de volume résultant de l'exsolution de la phase gazeuse est :

$$\Delta V/V = 2\sigma/\mu,$$

Avec  $\mu$  la rigidité de l'encaissant (allant de 10 à 20 GPa) et  $\sigma$  sa résistante à la contrainte ( $2\sigma = \Delta P$ , avec  $\sigma$  compris entre 2 et 8 MPa). Albino et al (2010) ont estimé un volume de 14 km<sup>3</sup> pour la chambre superficielle en utilisant  $\sigma = 5$  MPa et  $\mu = 10$  GPa (Tait et al. 1989), ce qui donne un  $\Delta V$  de 0,014 km<sup>3</sup>. En utilisant les valeurs minimales et maximales de Tait et al. (1989), on obtient une gamme allant de 0,0028 km<sup>3</sup> à 0,0224 km<sup>3</sup> pour  $\Delta V$ . Le gonflement de ce



réservoir superficiel correspondrait alors à entre 10 et 85 % de la variation de volume syn-éruptive mesurée par Hreinsdóttir et al. (2014). Ainsi, le gonflement d'une chambre magmatique superficielle uniquement dû à l'exsolution d'une phase gazeuse lors de la cristallisation de cette chambre peut contribuer significativement, mais pas totalement, à la déformation enregistrée lors de l'éruption de 2011.

Par conséquent, l'accumulation de gaz au sommet du système magmatique joue probablement un rôle prépondérant dans la source de gonflement du volcan.

### 1.5.3 Expansion thermique et compressibilité

L'eau apparaît comme la phase gazeuse principale ayant contribué à l'éruption 2011 de Grímsvötn. Lorsqu'elle est chauffée, l'eau occupe un volume supérieur, mais elle peut être comprimée sous de fortes pressions. Ces deux effets antagonistes peuvent être quantifiés avec la méthode suivante :

Soit  $\alpha_{\text{eau}}$ , le coefficient d'expansion thermique à volume constant de l'eau. Il vaut  $9,46 \pm 0,83 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Pour le liquide basaltique,  $\alpha_{\text{basalte}} = 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (Spera, 2000). Le coefficient de compressibilité isothermale de l'eau  $\beta_{\text{eau}}$  vaut  $-3,15 \pm 0,60 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$  (Spera, 2000) tandis que celui du liquide basaltique,  $\beta_{\text{basalte}}$  est compris entre 0,4 et  $2 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$  (Rivalta et Segall, 2008).

En appliquant la loi des gaz parfaits à l'eau sous une pression de 4,5 kbar ( $= 4.5 \times 10^8 \text{ Pa}$ ) provenant de l'équilibre Cpx-MI, avec la constante  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et une température  $T$  de  $1150 \text{ }^\circ\text{C} = 1423 \text{ }^\circ\text{K}$ , on obtient le nombre de mole par unité volumique, ou  $n/V = 38036 \text{ mol m}^{-3}$ . Ainsi  $\alpha_{\text{eau}} = 38036 \times 9,46 \times 10^{-9} = 3,60 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  et  $\beta_{\text{eau}} = -38036 \times 3,15 \times 10^{-6} = -1,20 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ . Ce qui permet le calcul d'un rapport absolu ( $\gamma_{16 \text{ km}}$ ) entre les différences entre compressibilité et dilatation de l'eau et du magma :

$$\gamma_{16 \text{ km}} = |\Delta\beta / \Delta\alpha| = | -1,2 \times 10^{-10} - 1,2 \times 10^{-10} | / | 5 \times 10^{-5} - 3,6 \times 10^{-4} | \sim 10^{-6}, \text{ ou } \alpha \sim 10^6 \times \beta.$$

Pour des pressions plus faibles telles que celle de la chambre superficielle, avec  $P_{\text{chambre superficielle}} = 47 \text{ MPa}$ , une différence d'un ordre de grandeur est observée :  $\gamma_{1,7 \text{ km}} \sim 10^{-5}$  (i.e.  $\alpha_{1,7} \sim 10^5 \times \beta_{1,7}$ ). Ceci démontre que la dilatation thermique  $\alpha$  domine largement la compressibilité  $\beta$  en conditions (P-T) magmatiques, et ce de plusieurs ordres de grandeur.

Il est à noter que ces estimations ne supposent aucun excès de volatils (donc pas d'excès en soufre) ce qui fait que ces valeurs sont probablement des valeurs minimales étant donné que la dilatation thermique est très nettement supérieure pour le gaz, comparé au liquide. Un liquide basaltique profond, saturé en volatils, en cours d'ascension vers la surface dégaze de façon exothermique, générant une dilatation thermique de la phase gazeuse et une augmentation de la pression, en raison de la faible contribution de la compressibilité par rapport à celle de la dilatation. Par conséquent, la majorité, si ce n'est la totalité des variations de pression et la déformation associée peuvent être générées par la phase gazeuse seule.

## 1.6 Conclusions

Les conclusions principales de cette étude sont les suivantes :

1. Les estimations de pression de cristallisation pour l'ensemble des éruptions étudiées ont pour moyenne  $4,1 \pm 1,1$  kbar ce qui équivaut à une profondeur d'environ 15 km. La température de cristallisation des clinopyroxènes présente une grande gamme de variabilité s'étendant de 1065 à 1175 °C. Seules les éruptions du 19<sup>ème</sup> siècle présentent une corrélation marquée entre pression et température de cristallisation des clinopyroxènes.
2. Les concentrations en soufre et en chlore sont plus élevées dans les inclusions magmatiques des éruptions (sub?)-pliniennes (1974 ppm et 339 ppm, respectivement) et minimales dans leur verre matriciel.
3. La trempe au contact de l'eau glaciaire explique les concentrations plus élevées en éléments volatils dans le verre matriciel des éruptions phréatomagmatiques. La différence entre concentration en éléments volatils et concentration moyenne du verre matriciel pour les tephra de chaque éruption est proportionnelle aux volumes des éruptions du 21<sup>ème</sup> siècle pour lesquelles le volume a été estimé. Il en est de même pour l'évènement volcano-tectonique du Laki, ce qui nous permet d'estimer les volumes des éruptions plus anciennes.
4. Les tephra des quatre éruptions étudiées ont enregistré les mêmes profondeurs de cristallisation : les magmas alimentant les éruptions d'explosivités différentes ne proviennent donc pas de portions plus ou moins profondes du système magmatique du Grímsvötn. Des concentrations plus élevées en éléments volatils, dans les inclusions magmatiques des éruptions les plus grandes, traduisent probablement des recharges (périodiques, tous les ~140ans ?) de magma d'origine plus profonde et relativement riche en gaz.
5. La phase gazeuse résultant de l'exsolution des éléments volatils d'un réservoir magmatique à ~15 km de profondeur, peut entièrement expliquer la déformation pré- et syn-éruptive mesurée sur le Grímsvötn.

## **CHAPITRE II : Le complexe des Puys de La Vache-Lassolas**

## Table des matières

<b>2.</b>	<b>Le complexe des Puys de La Vache et de Lassolas .....</b>	<b>68</b>
<b>2.1</b>	<b>La Chaîne des Puys .....</b>	<b>68</b>
2.1.1	Contexte géologique.....	68
2.1.2	Origine du volcanisme de la Chaîne des Puys .....	71
2.1.3	Evolution pétrogénétique de la Chaîne des Puys .....	74
<b>2.2</b>	<b>Le complexe des Puys de La Vache-Lassolas .....</b>	<b>76</b>
2.2.1	Les composants du complexe des Puys de La Vache-Lassolas .....	76
2.2.2	Histoire éruptive du complexe La Vache-Lassolas.....	78
2.2.3	Echantillons étudiés .....	80
2.2.4	Pétrologie : nature et composition des phases en présence .....	82
<b>2.3</b>	<b>Comportement des éléments volatils : S, Cl et F et contexte géodynamique .....</b>	<b>86</b>
2.3.1	Teneurs en S, Cl et F des inclusions et du verre matriciel .....	86
2.3.2	Quantification des masses de volatils émises lors de l'éruption .....	91
2.3.3	Comparaison avec d'autres éruptions .....	92
<b>2.4</b>	<b>Thermobarométrie appliquée aux produits des Puys de La Vache-Lassolas .....</b>	<b>100</b>
2.4.1	Equilibre clinopyroxène-liquide.....	100
2.4.2	Equilibre plagioclase-liquide.....	101
2.4.3	Equilibre olivine-liquide .....	101
2.4.4	Bilan <i>P-T</i> .....	102
2.4.5	Apport pour la compréhension magmatologique de la Chaîne des Puys .....	104
<b>2.5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>106</b>

## 2. Le complexe des Puys de La Vache et de Lassolas

### 2.1 La Chaîne des Puys

#### 2.1.1 Contexte géologique

##### 2.1.1.1 Morphostructure

A l'Oligocène (-34 à -23 Ma), la partie occidentale de l'Europe subit une extension générant la formation de grabens ou bassins d'effondrement, tels que celui de la Limagne (Fig. 1). Celui-ci est comblé par des sédiments détritiques, puis marneux et calcaires, évolution résultant de son approfondissement. Le fossé de la Limagne atteint près de 3000 mètres de profondeur dans la région de Riom (12 km au Nord de Clermont-Ferrand ; Boivin et al. 2009).

Au Miocène (-23 à -5,3 Ma), les failles rejouent en réponse à la surrection alpine : le Massif Central subit un soulèvement généralisé qui se traduit par un rehaussement des horsts parmi lesquels se trouve le plateau des Dômes (Fig.1). Délimité par les bassins d'Olby (à l'Ouest) et de la Limagne (à l'Est), ce horst présente aujourd'hui une altitude moyenne de près de 1000 m et surplombe de près de 700 m le bassin de la Limagne.

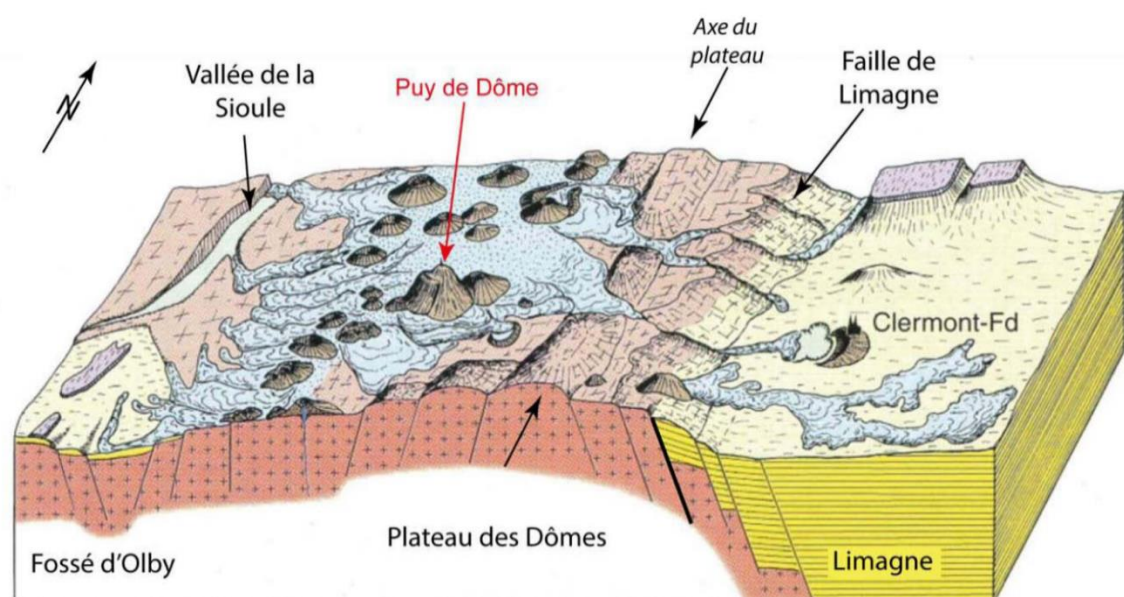


Figure 1 : Schéma structural simplifié de la portion centrale de la Chaîne des Puys dans sa configuration actuelle (schéma modifié d'après Boivin et al. 2009).

La Chaîne des Puys (Fig. 2, CdP) est un ensemble volcanique monogénétique de plus de 80 volcans à la diversité morphologique exceptionnelle, allant des maars aux dômes trachytiques, en passant par les cônes de scories basaltiques (p. ex. Miallier et al. 2004 ; Jannot 2005 ; Boivin et al. 2009). Les volcans s'alignent sur le horst cristallin du plateau des Dômes selon un axe Nord-Sud, parallèle au fossé d'effondrement de la Limagne (Figs. 1 et 2). La Chaîne des Puys

est le siège d'une activité volcanique depuis près de 5 Ma mais cela fait seulement ~100 ka que la chaîne actuelle est active (Condomines et al. 1982).

Les édifices volcaniques reposent directement sur le plateau granitique des Dômes et sont donc plus élevés que leur environnement immédiat. Vers l'ouest, le socle présente une pente plutôt douce et régulière, idéale pour l'écoulement des laves (Fig. 2). Tandis qu'à l'est, les coulées sont canalisées dans d'étroites vallées encaissées, ce qui leur a parfois permis d'atteindre la plaine de la Limagne

Des études géophysiques antérieures ont proposé l'existence de chambres magmatiques uniquement partiellement refroidies sous la Chaîne des Puys. En se basant sur la détection de roches magnétiques en profondeur, Aubert et Camus (Aubert 1973, Aubert et Camus 1974, Camus 1975) ont conclu que l'enveloppe externe de ce(s) réservoir(s) aurait un axe Nord-Sud de près de 20 km, allant du lac d'Aydat au Col de la Nugère. Gallé (1986) a identifié des zones de faible viscosité où les ondes sismiques se propagent moins vite, dans la partie Nord de la CdP, entre le Gour de Tazenat et le Puy de la Nugère vers 2 et 5-6 km de profondeur. Malheureusement, les données de cette étude n'étaient pas de qualité suffisante pour la partie sud. Enfin, l'étude gravimétrique de Thévenon (1996) confirme la présence d'une anomalie de quelques kilomètres de diamètre dans ce secteur (entre les Puys de Louchadière et de la Nugère). Sur la base d'arguments géochimiques et pétrologiques, France et al. (2016) ont aussi défendu l'hypothèse d'une chambre magmatique encore partiellement fondue sous la Chaîne des Puys.

#### 2.1.1.2 Chronologie

Dans le Massif Central, le volcanisme du Tertiaire et du Quaternaire est de type intraplaque et riche en éléments alcalins (par exemple, Villemant et al. 1980) et a connu deux pics d'activité entre Oligocène et début Miocène et fin Miocène – début Quaternaire. La Chaîne des Puys est ainsi le dernier champ volcanique à s'être mis en place et elle a été le siège d'éruptions parmi les plus récentes du territoire métropolitain. Le Puy de Chantat est le premier édifice à être entré en éruption au sein de la Chaîne des Puys, il y a près de 90 ka, tandis que l'activité se serait arrêtée il y a 8600 ans avec l'éruption du complexe de La Vache-Lassolas (Boivin et al. 2009 ; Jordan et al. 2016). Notons néanmoins que l'éruption la plus récente en France métropolitaine date de près de 7000 ans et a eu lieu au lac Pavin (Bourdier 1980), et n'est pas liée à la Chaîne des Puys (ex : Boivin et al. 2009).

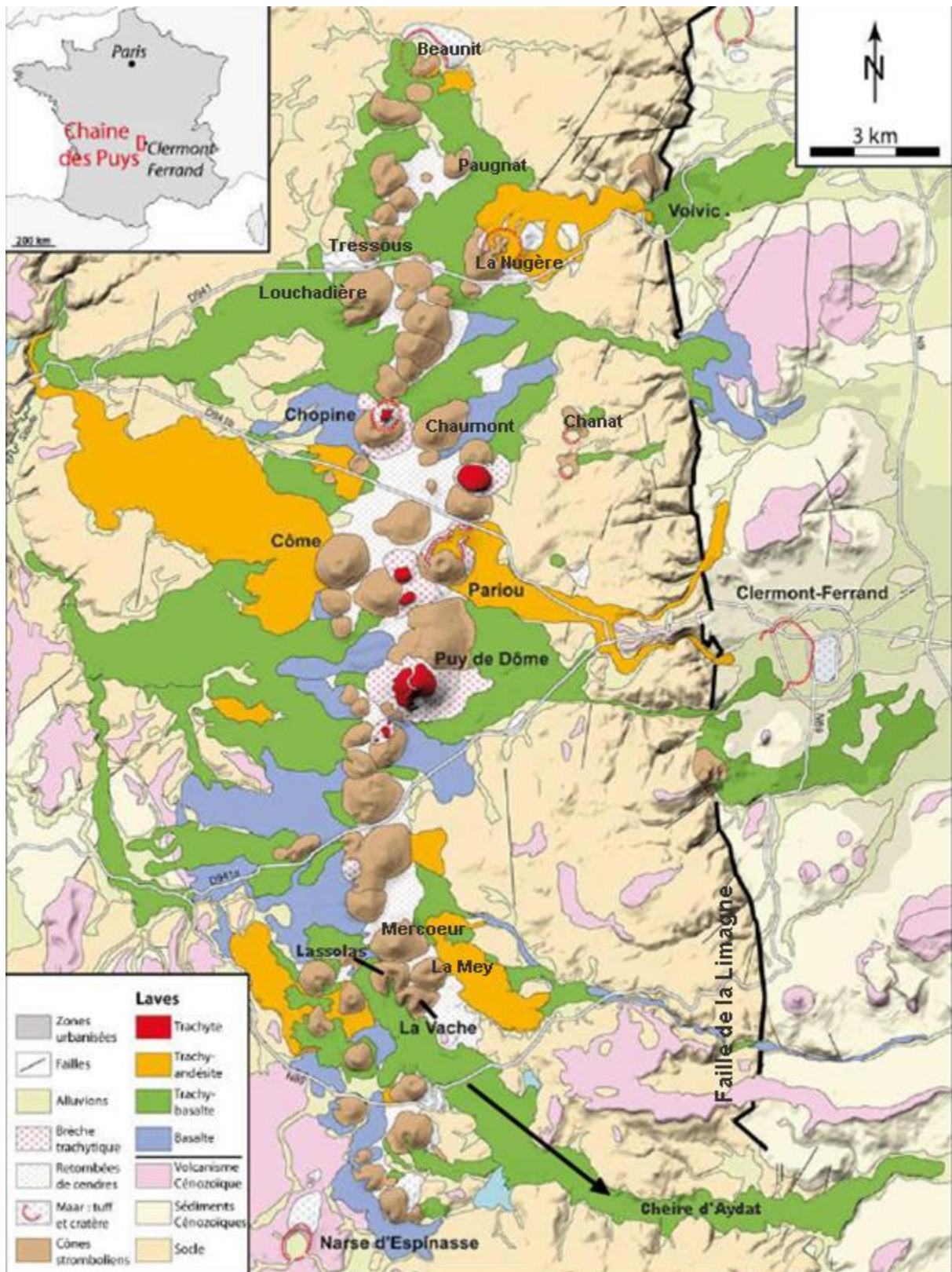


Figure 2 : Carte volcanologique simplifiée de la Chaîne des Puys, modifiée d'après Boivin et Thouret (2014).



## **2.1.2 Origine du volcanisme de la Chaîne des Puys**

### 2.1.2.1 Le volcanisme intraplaque

Trois contextes géodynamiques se partagent les manifestations volcaniques : les zones de subduction, les rides océaniques et les zones intraplaques. Correspondant à des limites de plaques, qu'elles convergent (subduction) ou divergent (rides), les deux premiers contextes géodynamiques sont les sièges de la majorité des éruptions volcaniques. Le volcanisme intraplaque a pour particularité de ne pas être (directement) lié au déplacement de plaques lithosphériques car il se produit au sein même de ces dernières. Le volcanisme intraplaque peut être continental ou océanique selon qu'il affecte une plaque continentale ou océanique. Souvent associé à un point chaud ou diapir mantellique, le volcanisme intraplaque océanique est très étudié et commence à faire consensus. Ce n'est pas le cas du volcanisme intraplaque continental qui apparaît comme beaucoup plus complexe en raison de la proportion et de la diversité des roches les plus évoluées des séries magmatiques. Deux processus magmatiques peuvent expliquer cette richesse en roches différenciées : la contamination crustale et une cristallisation fractionnée poussée à partir d'un magma peu évolué. Ces deux processus affectent fréquemment les produits d'un même volcan.

Les roches volcaniques continentales sont majoritairement alcalines et sous-saturées en  $\text{SiO}_2$  (McBirney 2006). D'un point de vue géochimique, ces roches sont en opposition avec le caractère appauvri du manteau supérieur source des basaltes de ride océanique. L'étude des minéraux accessoires des xénolites mantelliques (p. ex. Downes et Dupuy 1987) met en évidence un métasomatisme se traduisant en une signature géochimique enrichie. Toutefois, la fusion de la lithosphère mantellique métasomatisée ne suffit pas à décrire les compositions isotopiques des produits volcaniques continentaux. Pour cela, il est nécessaire de combiner la fusion de la lithosphère mantellique métasomatisée à un matériel mantellique enrichi qui peut provenir d'un point chaud ou d'une remontée asthénosphérique dans un contexte extensif (Downes et Dupuy 1987).

Après avoir étudié l'influence d'un panache mantellique en Islande sur les magmas émis par le volcan central du Grímsvötn, ce chapitre est motivé par l'étude de l'existence d'un panache mantellique sous le Massif Central qui aurait alimenté les éruptions de la Chaîne des Puys.

### 2.1.2.2 Origine du volcanisme intraplaque du Massif Central : l'hypothèse du point chaud

L'origine du volcanisme du Massif Central demeure, encore aujourd'hui, largement débattue. Un premier groupe de modélisateurs défend l'hypothèse d'un point chaud mantellique. Perrier et Ruegg (1973) publient les premières données géophysiques sur le Massif Central et les interprètent comme caractéristiques d'une remontée asthénosphérique liée aux contraintes extensives auxquelles serait soumise la lithosphère sous-jacente. En s'appuyant sur ces résultats, Froidevaux et al. (1974) proposent pour le volcanisme intraplaque du Massif Central une origine mantellique dans un contexte de point chaud. Dans la même veine, Coisy et Nicolas (1978) développent un modèle de diapir (Fig. 3) : un corps d'origine asthénosphérique se mettrait en place dans la lithosphère ce qui se traduirait, en surface, par une fracturation du

socle, l'ouverture des rifts et le volcanisme syn-rift associé. Le diapir, par sous-plaquage, s'étalerait sous la croûte, générant ainsi un second épisode volcanique (Brousse et Bellon, 1983 ; Lucazeau et al. 1984). Enfin, l'étude des xénolites de péridotites dans les basaltes du Massif Central pousse Nicolas et al. (1987) à réviser le modèle de diapir unique et à lui préférer un modèle basé sur plusieurs petits diapirs indépendants.

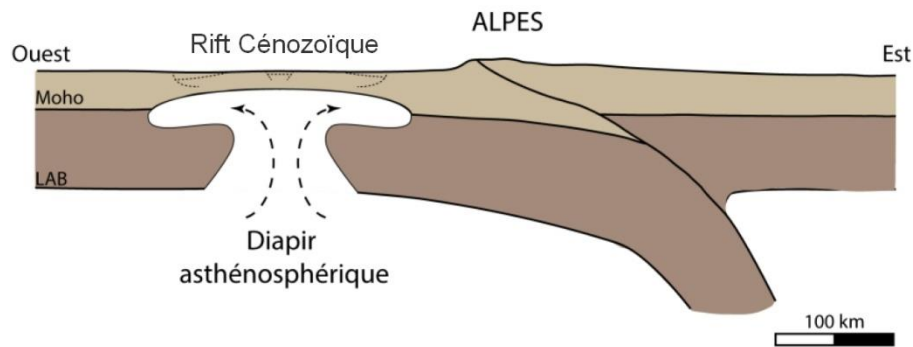


Figure 3 : Illustration du modèle diapirique proposé pour expliquer le volcanisme Est-Européen au cours du Cénozoïque (soit les 65 derniers Ma). Schéma modifié d'après Brousse et Bellon (1983) et Portal (2015). LAB correspond à la limite lithosphère-asthénosphère.

Les laves des rifts européens ont des signatures géochimique et isotopique semblables à celles des basaltes d'îles océaniques (Villemant et al. 1980 ; Wilson et Downes 1991). Différentes hypothèses ont été envisagées pour expliquer ces signatures, parmi lesquelles : (1) un manteau avec une composition enrichie à la base de la lithosphère, (2) le recyclage d'une lithosphère océanique, ou (3) l'alimentation du volcanisme par un panache mantellique. Wilson et Downes (1991) défendent d'abord le modèle d'un unique panache mantellique, ou point chaud, à l'échelle européenne. La localisation des provinces volcaniques européennes combinée aux études géophysiques en périphérie des Alpes, suggère à différents auteurs (Granet et al. 1995 ; Sobolev et al. 1997 ; Lustrino et Wilson 2007) non pas un, mais plusieurs petits points chauds individualisés, un sous chaque région volcanique en périphérie des Alpes, donc un sous le Massif Central. Ces petits panaches seraient alimentés par un panache profond qui se subdivise dans l'asthénosphère. Cette théorie fait plus ou moins consensus parmi les tenants de l'hypothèse d'un panache mantellique. Toutefois la formation des rifts périalpins demeure débattue : Zeyen et al. (1997) proposent que les rifts et les volcanismes récents résultent uniquement de l'activité du panache mantellique tandis que Granet et al. (1995) et Lustrino et Wilson (2007) s'accordent sur le fait que les contraintes extensives lithosphériques périalpines sont liées à la surrection des Alpes.

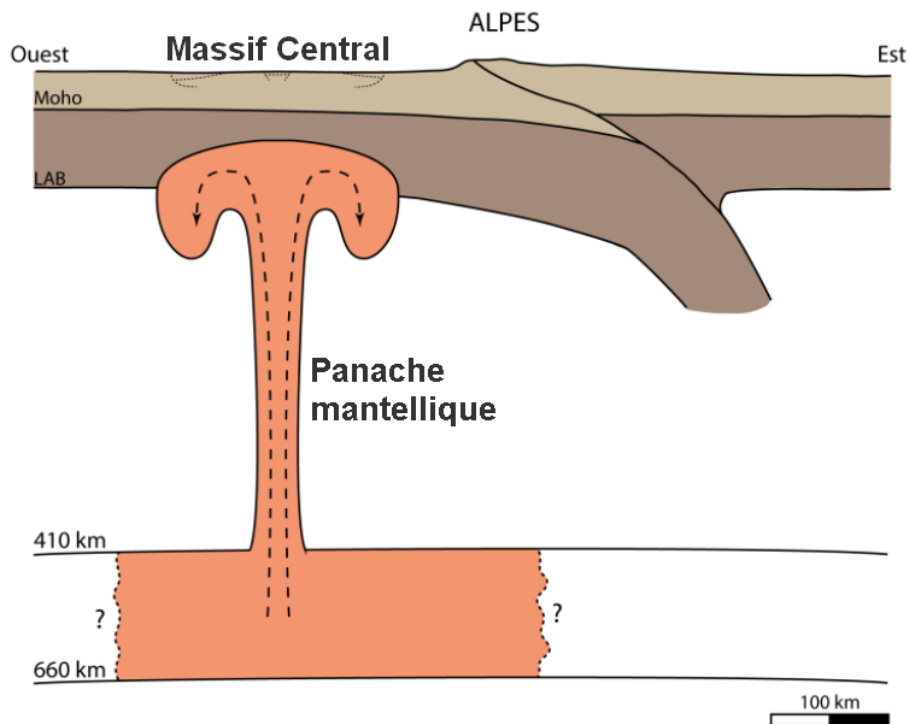


Figure 4 : Modèle de panache mantellique alimentant le volcanisme du Massif Central (Granet et al. 1995 ; Lustrino et Wilson 2007), modifié d'après Portal (2015).

### 2.1.2.3 Rôle de la surrection alpine : riftings passif et actif.

Un second groupe d'études propose une théorie radicalement différente dans laquelle la surrection alpine est l'élément clé de l'origine du volcanisme dans le Massif Central (Merle et Michon 2001). Cette théorie se fonde sur l'étude de la chronologie et de la localisation du volcanisme (Michon et Merle 2001), des modélisations numériques (Channell et Mareschal 1989) et analogiques (Merle et al. 1998). La surrection alpine aurait ainsi provoqué deux phases de rifting, la première de type passif (Fig. 5a), la seconde de type actif (Fig. 5b). La phase de rifting passif est liée au plongement de la plaque Européenne sous la plaque Africaine, ce qui crée les Alpes. La lithosphère de la plaque subduite est alors soumise à des contraintes extensives qui se traduisent par l'ouverture du rift du Massif Central et des fossés d'effondrement périalpins. La seconde étape de rifting est active (Fig. 5b) : la racine lithosphérique alpine, en s'enfonçant dans l'asthénosphère, crée un flux asthénosphérique dirigé vers l'ouest. L'érosion thermique et le soulèvement lithosphérique générés par ce flux sont à l'origine du volcanisme (Merle et Michon 2001).

Plus récemment, un modèle alternatif a été proposé par Meyer et Foulger (2007). Celui-ci est identique au précédent si ce n'est qu'il n'invoque pas de flux asthénosphérique généré par la racine lithosphérique alpine (Fig. 6). Ainsi, la subduction alpine générerait des contraintes et structures extensives entraînant une remontée asthénosphérique et donc un amincissement lithosphérique. Des cellules de convection se mettraient en place sous la LAB, dans l'asthénosphère, provoquant ainsi, par décompression adiabatique, la fusion partielle et donc le volcanisme du Massif Central.

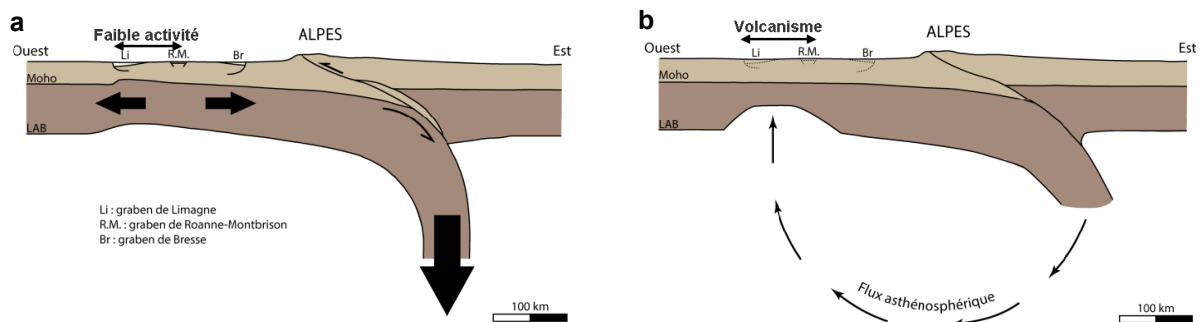


Figure 5 a-b : Modèle proposé par Merle et Michon (2001) pour expliquer la formation du rift du Massif Central et l'origine du volcanisme. a) De l'Oligocène supérieur jusqu'au Miocène inférieur, une phase de rifting passif résulte de la subduction de la plaque Européenne sous la plaque Africaine. Le fossé de la Limagne se forme alors, accompagné d'une faible activité volcanique. b) A partir du Miocène supérieur, le rifting devient actif : un flux asthénosphérique, résultant de la subduction alpine, est à l'origine du volcanisme du Massif Central.

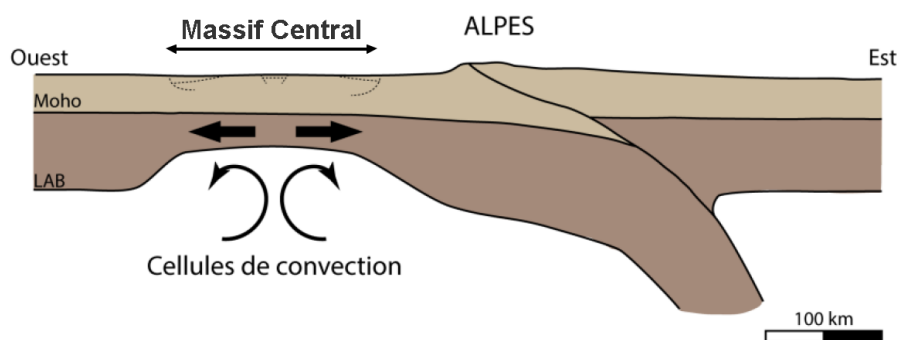


Figure 6 : Modèle proposé par Meyer et Foulger (2007) dans lequel des cellules de convection asthénosphériques alimentent le volcanisme du Massif Central. Figure modifiée d'après Portal (2015).

### 2.1.3 Evolution pétrogénétique de la Chaîne des Puys

Les roches de la Chaîne des Puys ont été le sujet d'études dès la fin du 19<sup>ème</sup> siècle (Michel Lévy 1890) et sont décrites de manière exhaustive par Boivin et al. (2009). Elles sont majoritairement aphyriques ou pauvres en phénocristaux, les basaltes et trachytes étant les roches les plus riches en cristaux de la Chaîne des Puys (Boivin et al. 2009). Les laves constituent un très bon exemple de série de différenciation magmatique par cristallisation fractionnée (Maury et al. 1980 ; Villemant et al. 1980, 1981) : leur diversité s'étend des basaltes alcalins aux trachytes, en passant par les trachy-basaltes et trachy-andésites (Fig. 7). Près de 8 km<sup>3</sup> de basaltes ont été mis en place depuis ~80 ka auxquels s'ajoutent 1 à 2 km<sup>3</sup> de produits trachytiques (Boivin et al. 2009). Ces auteurs constatent une double évolution des laves :

- Les termes les moins différenciés sont des basanites et des basaltes au début de l'histoire de la Chaîne des Puys et évoluent avec le temps vers des trachy-basaltes, avec pour exemple le Puy de La Vache.

- La différenciation augmente au cours de l'histoire de la CdP : les trachy-andésites basaltiques apparaissent vers 45 ka, les trachy-andésites vers 40 ka (Puy de Laschamp) et enfin les trachytes il y a 14 ka.

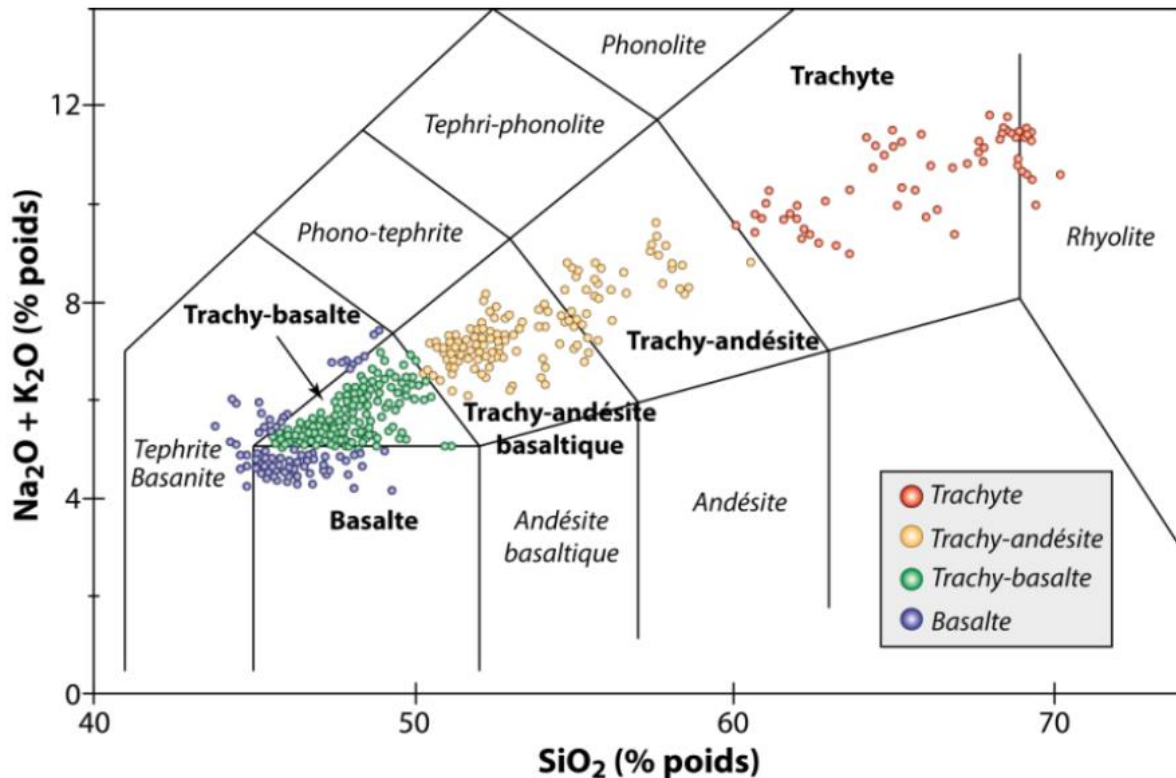


Figure 7 : Variabilité compositionnelle des laves de la Chaîne des Puys. Source : Boivin et al. (2009).

Selon Maury et al. (1980), les laves de la Chaîne des Puys proviennent d'une chambre magmatique profonde. Villemant et al. (1980) suggèrent une différenciation en deux étapes. La première étape aurait lieu en profondeur et ne serait pas observable en surface. La seconde consisterait en une évolution dans une ou plusieurs chambre(s) intra-crustale(s), ce qui permet d'expliquer la genèse des trachytes, en particulier. Boivin et al. (2009) proposent aussi un modèle à deux niveaux pour expliquer en particulier l'apparition tardive des trachytes dans l'histoire volcanique de la Chaîne des Puys :

- En base de croûte (vers 30 km de profondeur) se trouverait un grand réservoir de magma peu différencié (maximum : trachy-basaltes).
- Autour de 10 km, de petites chambres formeraient un système plus ou moins complexe. C'est au sein de ce second niveau que la différenciation pourrait atteindre le stade des trachytes.

Contrairement au modèle de Villemant et al. (1980), les basaltes proviendraient directement de la chambre profonde tandis que les roches les plus évoluées se seraient différenciées plus superficiellement.

Pour terminer, il faut noter que la géochimie isotopique, en particulier les rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  et les isotopes de l'oxygène, a mis en évidence une contamination crustale non négligeable lors de l'évolution magmatique sous la Chaîne des Puys (Condomines et al. 1982 ; France et al. 2016).

L'étude des inclusions magmatiques pourrait apporter des arguments supplémentaires vis-à-vis des processus de différenciation. Le volcan le plus récent de la Chaîne des Puys a été sélectionné comme cible pour cette étude, à savoir le complexe La Vache-Lassolas (Bourdier 1980).

## **2.2 Le complexe des Puys de La Vache-Lassolas**

### **2.2.1 Les composants du complexe des Puys de La Vache-Lassolas**

#### **2.2.1.1 Deux cônes jumeaux égueulés**

Les cônes de scories de La Vache et Lassolas se sont érigés au sud du Puy de Mercœur et à l'ouest du Puy de la Mey (Figs. 4, 8), qui sont, eux aussi, des cônes de scories. Le Puy de Mercœur témoigne d'une activité plus ancienne et est daté à  $18,1 \pm 2,2$  ka (Boivin et al. 2009) tandis que le Puy de La Mey date de  $9,69 \pm 2,0$  ka (Guérin 1983). L'édification du complexe de La Vache-Lassolas a été datée à -8600 ans par thermoluminescence par Didier Miallier (Jordan et al. 2016). Les Puys de La Vache et Lassolas présentent une morphologie en fer à cheval, avec un égueulement vers le sud ou le sud-sud-ouest. Le traitement de données Lidar (Fig. 8) de ce secteur a permis à Jordan et al. (2016) de quantifier les dimensions des deux édifices :

- Le Puy de La Vache s'élève de 187 m sur le plateau des Dômes, atteignant ainsi une altitude de 1167 m ; il a un diamètre en base de cône de 799 m et son cratère fait 415 m de diamètre.
- Le Puy de Lassolas est quant à lui un peu plus volumineux, s'élevant de 200 m pour atteindre 1187 m. Il fait 894 m de diamètre en base de cône et son cratère fait 475 m de diamètre.

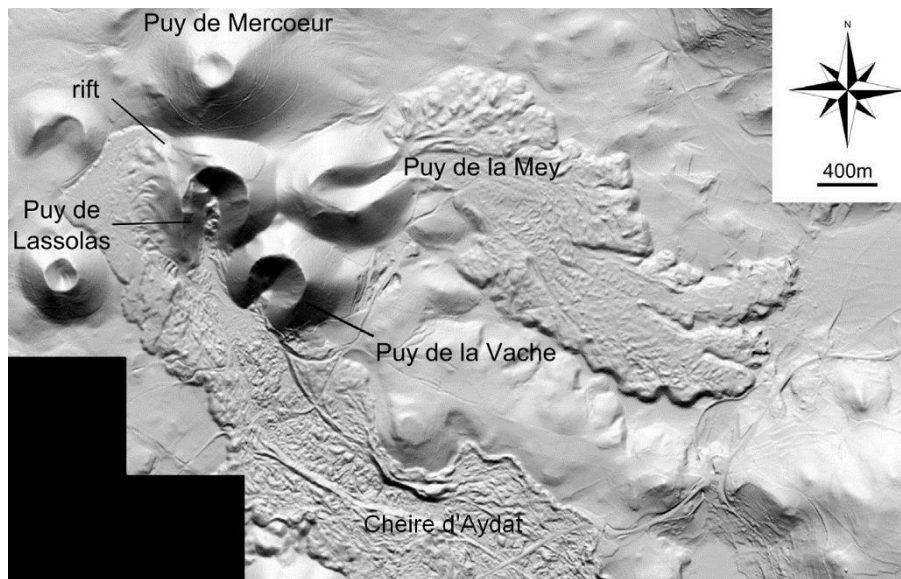


Figure 8 : Image Lidar (CRAIG-APEI-SINTEGRA 2013) du complexe La Vache-Lassolas montrant que les deux cônes et le Puy de la Mey s'appuient sur le Puy de Mercoeur, plus ancien. La cheire d'Aydat est la coulée qui prend naissance au niveau des deux cratères égueulés, possiblement à cause de la présence d'un rift visible sur le flanc sud-ouest du Puy de Lassolas. Image extraite de Jordan et al. (2016).

#### 2.2.1.2 La cheire d'Aydat

Les deux cônes ont alimenté une coulée basaltique de 22 km de long, la cheire d'Aydat qui bloqua une vallée, ce qui forma les lacs d'Aydat et de la Cassière. La coulée de lave, contemporaine de l'édification des cônes de scories, transporta, tel un tapis roulant, des pans entiers des cônes, favorisant leur égueulement.

#### 2.2.1.3 Les retombées de tephra

Le troisième composant du complexe des Puys de La Vache-Lassolas est représenté par des retombées de tephra de même composition trachy-basaltique que les cônes de scories et que la coulée de lave. Ces retombées de tephra se distinguent de la plupart des retombées de tephra de la Chaîne des Puys par leur grande étendue : 30 km<sup>2</sup> (Fig. 9).

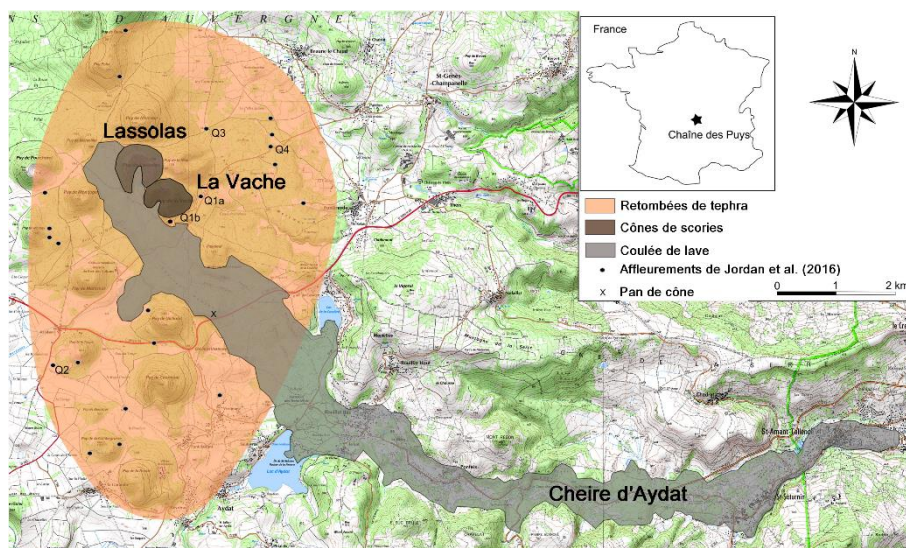


Figure 9 : Carte des dépôts de l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas montrant en orange l'étendue des retombées de tephra, en gris foncé les cônes de scories et en gris clair la cheire d'Aydat (schéma modifié d'après Jordan et al. 2016).

### 2.2.2 Histoire éruptive du complexe La Vache-Lassolas

Les produits éruptifs du complexe La Vache-Lassolas ont une composition constante de type trachy-basaltique (Boivin et al. 2009). Deux stages d'étudiants en Master 1 au LMV ont ainsi qualifié cette éruption de sub-plinienne (Boussicault 1996 ; Desmulier 1996). Toutefois, l'intensité a considérablement varié au cours de l'éruption de La Vache-Lassolas. En effet, grâce à une étude texturale détaillée des produits, Jordan et al. (2016) ont mis en évidence cinq phases éruptives distinctes :

#### 1- Phase d'initiation, séquence L1

L'éruption a commencé par une phase très énergétique. La séparation d'une poche de gaz du dyke ayant alimenté l'éruption aurait constitué un flux de gaz capable d'éroder l'encaissant (Jordan et al. 2016). Cette poche de gaz aurait également été capable de transporter de petites quantités dispersées de magma (Menand et Tait 2001) : c'est ce qui expliquerait l'aspect poivre et sel du dépôt basal (L1).

#### 2- Phase sub-plinienne, séquence L2

Cette phase est d'intensité croissante, avec une colonne éruptive de plus en plus élevée. Elle correspondrait au début de l'édification des deux cônes grâce aux retombées directes de la partie inférieure de la colonne éruptive, comme suggéré par Valentine et al. (2005) pour le cône de scories de Lathrop Wells (USA). Les deux cônes ont probablement généré leur propre colonne éruptive, les deux colonnes pouvant être réunies en une seule à plus haute altitude. Cette phase 2 se termine par un pic d'explosivité au sommet de la séquence L2 (Jordan et al. 2016).



### 3- Phase strombolienne violente, séquence L3

Cette phase correspond au début de la mise en place de la coulée commune aux deux cônes, synchrone d'une phase d'éjection constante de tephra due à un apport continu de magma. C'est cette séquence qui a probablement le plus contribué à l'édification des cônes de La Vache-Lassolas. La coulée de lave se mettant en place en même temps, ceux-ci ne se sont pas « fermés ». Selon Pioli et al. (2009), la coexistence d'activités explosive et effusive synchrones au sein d'un même édifice peut s'expliquer par une séparation efficace, au sein du conduit, entre un magma riche en gaz (bulles et gaz dissous) qui va se comporter de manière explosive et un magma dégazé qui va s'écouler en surface. Jordan et al. (2016) suggèrent que cela résulte de la mise en place d'une intrusion superficielle latérale où aurait eu lieu cette ségrégation entre magma riche et pauvre en gaz.

### 4- Phase strombolienne violente, séquence L4

Au début de cette séquence, la présence de scories arrondies suggère une vidange du système : le magma dégazé, dans le conduit, résultant de la phase L3, est expulsé. On passe ensuite à des clastes de faible densité, fortement vésiculés et dans lesquels les cristaux libres sont rares : ces produits proviennent d'un « nouveau » magma, possiblement riche en gaz, fraîchement injecté dans le système et caractérisé par une vitesse d'ascension magmatique très élevée. Au sommet de cette séquence, les clastes deviennent de plus en plus denses, arrondis et la proportion de cristaux libres augmente : le magma est de plus en plus dégazé, jusqu'à ce que l'éruption devienne purement effusive (Jordan et al. 2016).

### 5- Coulée de lave, séquence L5

Cette séquence est marquée par l'arrêt de toute activité explosive significative et par la poursuite de la mise en place de la coulée de lave appelée « cheire d'Aydat ». Celle-ci atteint la longueur remarquable de 22 km (Fig. 2). Jordan et al. (2016) ont quantifié le volume de matériel émis par l'éruption du complexe La Vache-Lassolas (Table 1). Il apparaît ainsi que près de 90% du matériel émis au cours de cette éruption l'a été de manière effusive, ce qui permet aux auteurs de conclure que la ségrégation des gaz et le dégazage ont été très efficaces au cours de l'éruption et qu'il s'agit des principaux facteurs ayant contrôlé cette éruption.

La dispersion des dépôts des phases L1-L3 est plein Sud. Or, de nos jours, ces conditions météorologiques n'ont lieu que quelques jours par an, suggérant que ces trois phases aient eu lieu dans un intervalle de temps restreint (Jordan et al. 2016). La dispersion des produits de la phase L4 est différente : essentiellement vers l'Est.

Tableau 1 : Estimations des aires, volumes et volumes *Dense rock Equivalent* des différents produits de l'éruption du complexe La Vache-Lassolas (Jordan et al. 2016).

	<b>Aire (m<sup>2</sup>)</b>	<b>Volume (m<sup>3</sup>)</b>	<b>V<sub>DRE</sub> (m<sup>3</sup>)</b>
<b>Cônes</b>	1.00E+06	2.90E+07	1.70E+07
<b>Tephra</b>	3.00E+07	5.60E+07	3.00E+07
<b><i>Coulée de lave :</i></b>			
Partie dense	1.64E+07	3.28E+08	3.28E+08
Partie scoriacée	1.64E+07	1.34E+08	7.90E+07
<b>Total</b>		5.47E+08	4.54E+08

### 2.2.3 Echantillons étudiés

Les échantillons étudiés ont été sélectionnés au cours d'une mission de terrain l'été 2014 en compagnie des auteurs de Jordan et al. (2016). Notre objectif était d'étudier le niveau le plus explosif de l'éruption, qui correspond à la séquence L2, qualifiée de subplinienne (Fig. 10 a-b). Le lieu d'échantillonnage est appelé Q1a dans l'article de Jordan et al. (2016) et est situé à ~250 m à l'est du cratère du Puy de La Vache (Fig. 9). Il s'agit d'une section verticale de près de 8,1 m dont la téphrostratigraphie a été caractérisée de manière très détaillée par Jordan et al. (2016 ; Fig. 10a). Les échantillons collectés, PVL2 (pour Puy de La Vache-Lassolas, séquence L2) sont des tephra centimétriques au milieu de la séquence L2, ce qui correspond à une hauteur de près d'un mètre dans le log de la Figure 10a. Environ 5 kg de tephra de PVL2 ont ainsi été prélevés. Plus de 2 kg de tephra ont ensuite été préparés pour en extraire les cristaux contenant des inclusions magmatiques primaires. Les phénocristaux de clinopyroxène, olivine et plagioclase ont été séparés pour l'étude de leurs inclusions magmatiques (voir Annexe : Objets et Méthodes).

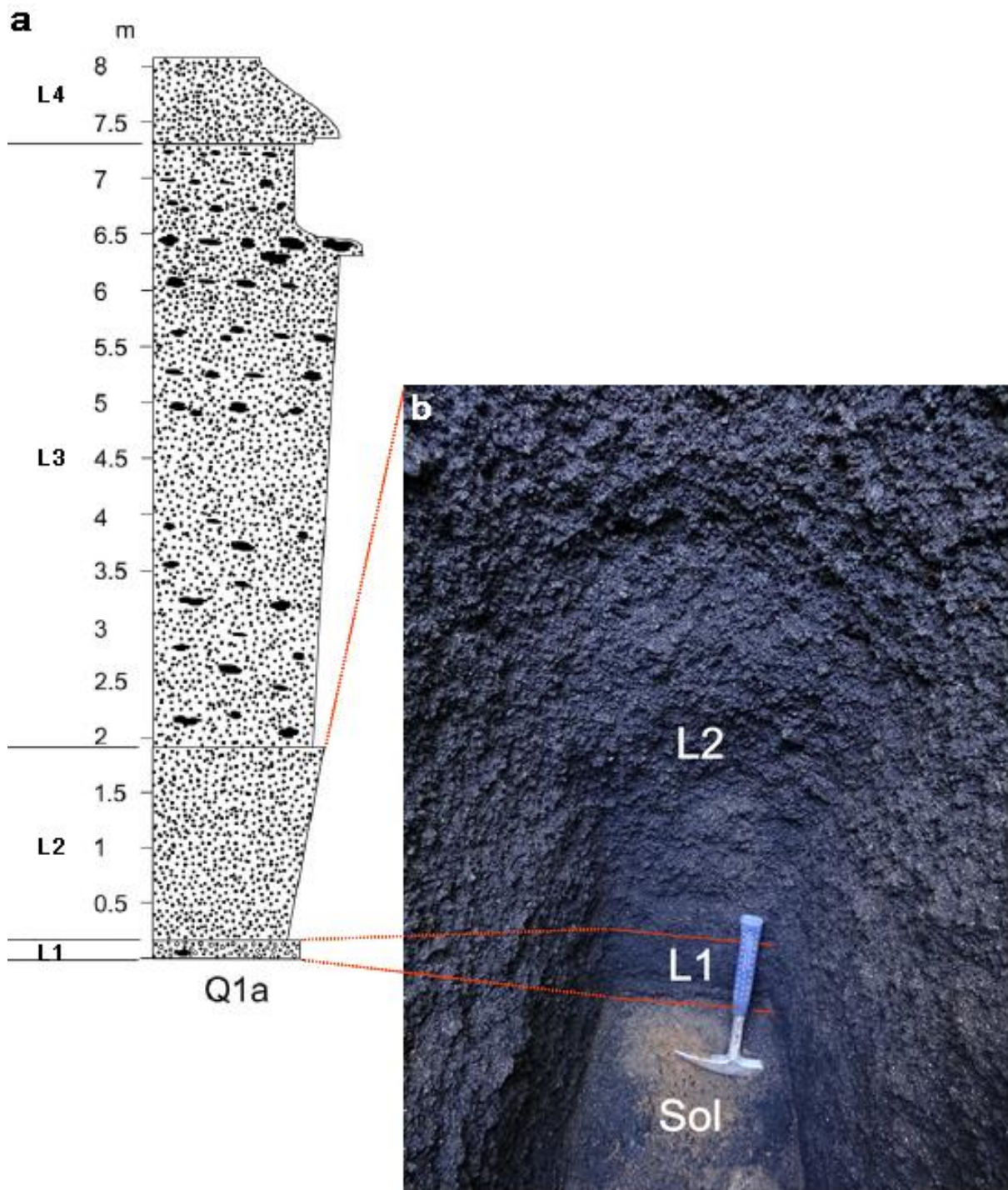


Figure 10 a-b : Affleurement Q1a. a : Log stratigraphique de l’affleurement Q1a de Jordan et al. (2016). La phase subplinienne (L2) a une épaisseur de près d’1,70 m. b : Photographie de la base de l’affleurement. A sa base se trouve un paléosol. Le niveau L1, d’aspect poivre et sel fait près de 20 cm d’épaisseur et est composé de tephra de quelques mm de diamètre et de lithiques (blancs) de même taille (médiane : 1,4 mm ; Jordan et al. 2016). Le niveau L2 est plus grossier : les tephra allant du mm à quelques cm, et présente un granoclasement inverse (la médiane est ainsi comprise entre 2,5 et 5,9 mm ; Jordan et al. 2016).

## 2.2.4 Pétrologie : nature et composition des phases en présence

Les tephra centimétriques prélevés au point Q1a sont très majoritairement composés de verre matriciel (95 %) et sont très pauvres en phénocristaux (moins de 5 %), ce qui a particulièrement compliqué la sélection des cristaux. Par ordre d'abondance décroissante, on trouve des olivines, des clinopyroxènes et des plagioclases. Ces cristaux ont été sélectionnés dans les fractions 250-500 et 500-1000  $\mu\text{m}$ , ce qui permet l'étude des inclusions dans de bonnes conditions. Les compositions des phénocristaux, de leurs inclusions et des plages de verre matriciel au contact des cristaux sont présentées en Annexes (III-1 et III-2).

### 2.2.4.1 Verre matriciel

Les verres matriciels ont une composition légèrement évoluée mais globalement trachybasaltique et riche en alcalins. Ils contiennent entre 47 et 54 % de  $\text{SiO}_2$ , de 2,58 à 4,34 % pds de  $\text{MgO}$  (moyenne : 3,57 %), de 4,21 à 12,28 % de  $\text{FeO}$  (moyenne : 10,66 %), de 2,23 à 4,13 %  $\text{K}_2\text{O}$  (moyenne : 2,75 %) et de 1,53 à 3,54 % de  $\text{TiO}_2$  (moyenne : 2,92 % ; toutes les concentrations sont en pourcentages pondéraux). Dans le diagramme TAS de Le Maitre et al. (1989), les verres matriciels se positionnent majoritairement dans le champ des trachybasaltes, avec quelques données dans le champ des téphrites et phonotéphrites (Fig. 11). En analyses roches totales, les produits de La Vache et Lassolas sont également des trachy-basaltes (Maury et al. 1980 ; Boivin et al. 2009).

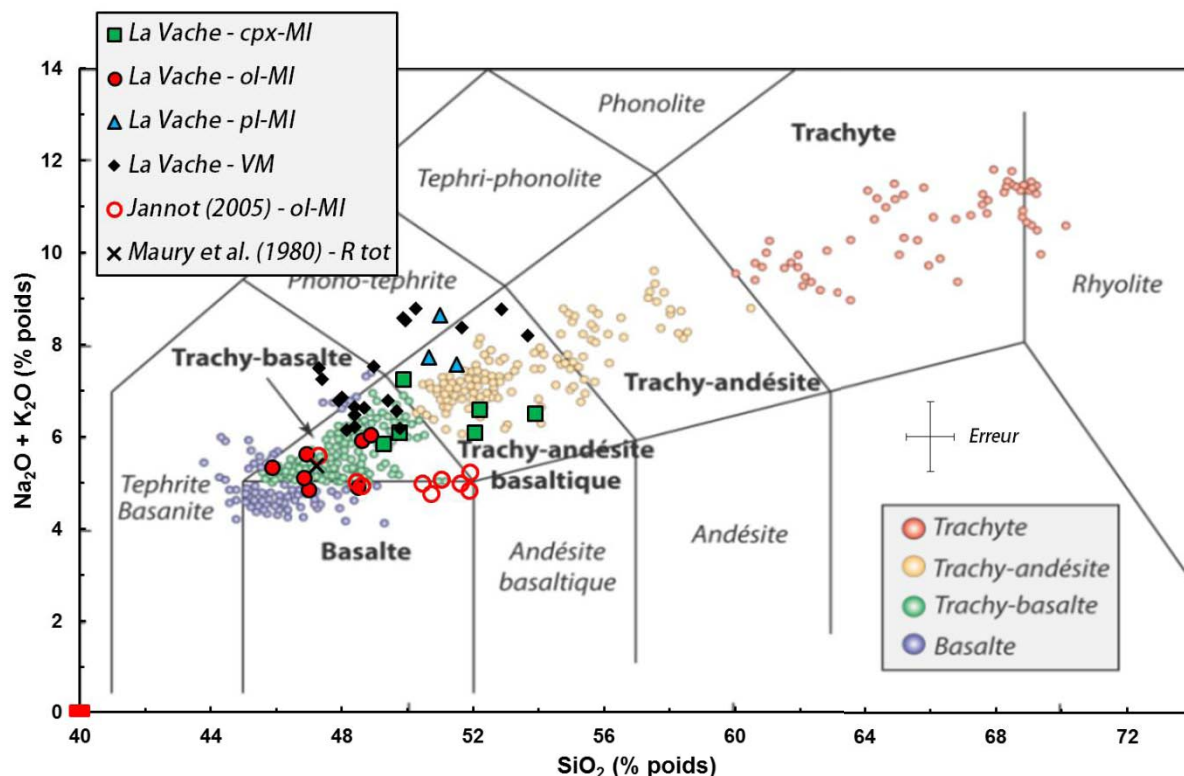


Figure 11 : Diagramme TAS de Le Maitre et al. (1989). Les liquides magmatiques provenant du complexe La Vache-Lassolas tombent dans les champs des trachy-basaltes, et trachy-

andésites basaltiques. Quelques MI dans des olivines sont dans le champ des basaltes. Le VM est plus riche en alcalins que les liquides piégés dans les olivines. L'analyse roche totale de Maury et al. (1980) est dans le champ des trachy-basaltes. Les liquides piégés dans les plagioclases sont les plus riches en alcalins, ceux dans les Cpx étant intermédiaires entre ces deux extrêmes. Le rectangle rouge correspond à la variabilité compositionnelle des olivines-hôtes des MI de Jannot (2005).

Ainsi, d'après la classification de Le Maitre et al. (1989), la majorité des liquides magmatiques impliqués dans cette éruption du complexe La Vache-Lassolas sont de composition trachy-basaltique et trachy-andésite basaltique. Pour ces catégories, il existe une nomenclature spécialisée : en fonction des teneurs relatives en Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O :

Tableau 2 : Classification des roches intermédiaires, en vert et jaune dans les figures 7 et 11. D'après Le Maitre et al. (1989).

Na <sub>2</sub> O – K <sub>2</sub> O (% pds)	Série	Trachy-basalte	Trachy-andésite basaltique	Trachy-andésite
≥ 2	Sodique	Hawaïite	Mugéarite	Benmoréite
≤ 2	Potassique	Trachy-basalte potassique	Shoshonite	Latite

Les compositions des données verre matriciel de La Vache-Lassolas sont, en général, dans la catégorie potassique avec une moyenne de Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O de 1,69 (±0,69 ; 1σ) tandis que les MI sont plutôt sodiques avec une moyenne de 2,24 (±0,61 ; 1σ). Le verre matriciel du complexe La Vache-Lassolas est donc soit un trachy-basalte potassique soit une shoshonite tandis que les inclusions sont plutôt des hawaïites et des mugéarites (Tableau 2). La roche totale de Maury et al. (1980) est un échantillon de la cheire d'Aydat. Il s'agit d'une hawaïite avec une différence Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O de 2,02.

#### 2.2.4.2 Phénocristaux

*Plagioclases.* Les plagioclases du complexe La Vache-Lassolas n'ont pas fait l'objet d'une étude détaillée en raison de leur rareté. Les deux cristaux échantillonnés sont très évolués : An<sub>52</sub> et An<sub>65</sub>.

*Clinopyroxènes.* Une thèse sur les clinopyroxènes (Cpx) des basaltes alcalins du Massif Central a été effectuée par Boumehdi (1988). L'auteur a identifié quatre types de Cpx aux Puys de La Vache-Lassolas :

- 1- des Cpx à cœur relativement automorphe
- 2- des Cpx à cœur résorbé
- 3- des Cpx sans inclusions et fortement corrodés
- 4- des Cpx avec des inclusions de kaersutite (amphibole brune à noire calcique et riche en titane).

Seuls les deux premiers groupes sont représentés dans notre échantillonnage. Les Cpx à cœur automorphe ont des teneurs en alumine comprises entre 8 et 10 %, ~2 % de TiO<sub>2</sub>, ~9 % de FeO total. La zonation cœur-bordure se traduit par une augmentation du Mg# dans les Cpx à cœur

automorphe, et par une diminution du Mg# dans les Cpx à cœur résorbé. Les neuf Cpx échantillonnés ont un Mg# compris entre 60 et 70 %, avec une moyenne de 65 %.

*Olivines.* Dix olivines provenant de cette éruption ont été échantillonnées. Leur composition n'est pas primitive : leurs teneurs en forstérite, Fo, sont comprises entre 77 et 85 %, avec une moyenne de 79 %.

Les olivines les plus primitives de l'éruption du complexe La Vache-Lassolas (Mg# 85-86 %) ont fait l'objet d'une étude approfondie dans le cadre de la thèse de Jannot (2005). Les concentrations en éléments majeurs et volatils mesurées par S. Jannot dans les inclusions magmatiques de ces olivines sont incorporées dans la discussion qui suit. La variabilité compositionnelle de ces olivines-hôtes est représentée par le rectangle rouge sur la Fig. 11.

Les clinopyroxènes de notre étude font entre 300 et 900  $\mu\text{m}$ , les olivines entre 300 et 1350  $\mu\text{m}$  et les plagioclases entre 650 et 850  $\mu\text{m}$ . Jannot (2005) décrit également des clinopyroxènes de 2 à 3 mm (correspondants au type 4 de Boumehdi 1988) et des olivines de 1 à 2 mm pour les tephra de La Vache-Lassolas.

#### 2.2.4.3 Les inclusions magmatiques

L'obtention d'inclusions magmatiques primaires était le préalable indispensable à cette étude. C'est pourquoi 880 cristaux ont été montés sur lame mince afin d'étudier la présence éventuelle d'inclusions magmatiques en leur sein. Après les différentes étapes de sélection et préparation, 21 cristaux ont été analysés à la microsonde électronique. Douze phénocristaux contiennent 16 MI, 5 phénocristaux présentent des plages de verre matriciel à leur contact. Six plages de verre ont également été analysées. Cinq phénocristaux sont entourés d'une plage de verre matriciel et contiennent au moins une MI. Les inclusions magmatiques primaires ont été obtenues au sein de phénocristaux de clinopyroxène, olivine et plagioclase (Tableau III-1 et III-2) :

- 5 clinopyroxènes contiennent 6 inclusions magmatiques,
- 5 olivines contiennent 7 inclusions magmatiques,
- et 2 plagioclases contiennent 3 inclusions magmatiques.

Les inclusions dans les clinopyroxènes font entre 15 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre, celles dans les plagioclases entre 20 et 30  $\mu\text{m}$  et celles dans les olivines entre 30 et 80  $\mu\text{m}$ .

Les inclusions dans les olivines présentent les concentrations en  $\text{K}_2\text{O}$  les plus faibles, suivies de celles dans les clinopyroxènes et les plagioclases (Fig. 12). Le verre matriciel présente les concentrations les plus élevées. Il est également possible de distinguer au moins deux lignées magmatiques distinctes grâce à cette figure 12 avec des rapports Ti/K variables (Fig. 12a) ou grâce à la Fig. 12c qui permet de proposer deux tendances de différenciation magmatique distinctes.

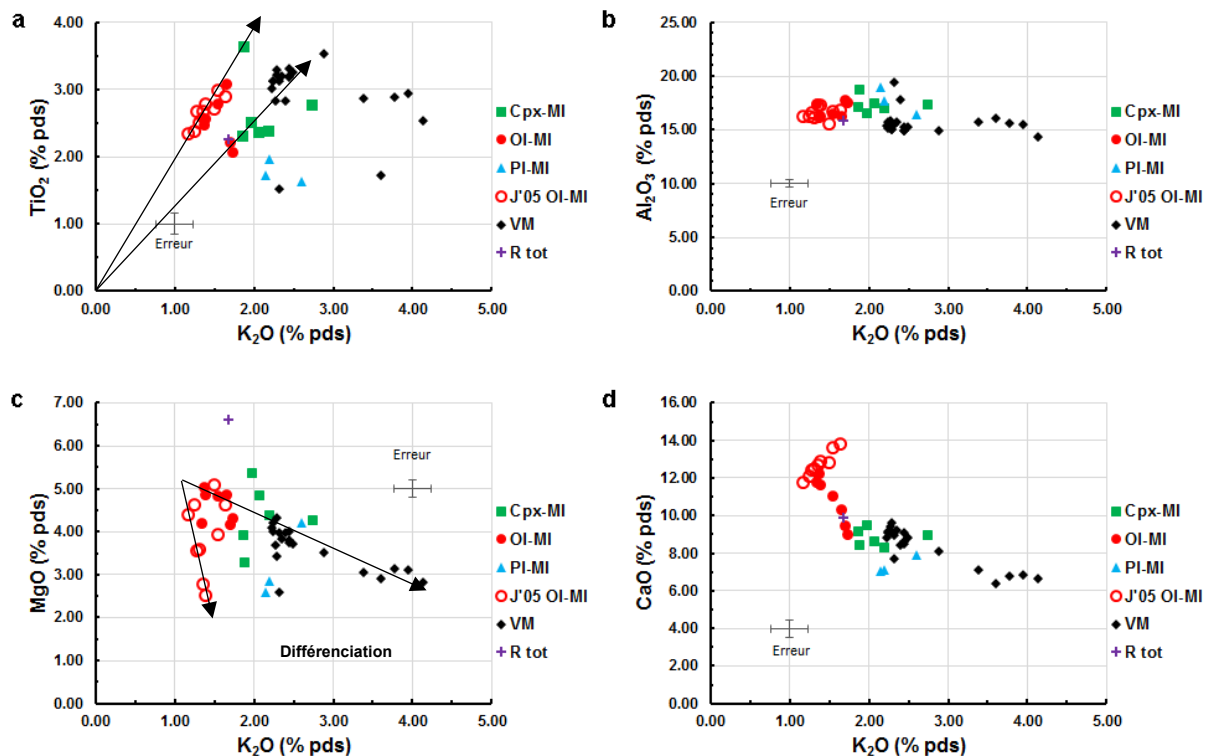


Figure 12a-d : Compositions des inclusions et du verre matriciel de l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas. Les erreurs présentées sont des erreurs moyennes à  $2\sigma$ . Ces quatre graphiques montrent que les analyses des inclusions sont significativement différentes de celles du verre matriciel et que les inclusions des olivines ont les compositions les plus primitives. Dans la Fig. 12a, les flèches traduisent des rapports Ti/K différents. Celles dans la Fig. 12c soulignent deux tendances de différenciation distinctes.

#### 2.2.4.4 Ordre de cristallisation

Classiquement, l'olivine est la première phase à cristalliser dans les séries peu différenciées, comme cela est le cas à Hawaii (ex. Eggin 1992). Dans le cas de basaltes de la rivière Columbia (CRB, USA), la phase au liquidus peut être le Cpx lorsque la pression est relativement élevée, soit au moins 1 GPa (Takahashi et al. 1998).

Le premier cas est le plus classique et permet l'obtention d'une pression de cristallisation minimale : elle est inférieure à l'apparition de l'olivine au liquidus. C'est aussi une des raisons justifiant la quête des inclusions dans les olivines les plus primitives pour étudier les sources mantelliques, d'où le travail de Jannot (2005). Dans le second cas, si le taux de fusion mantellique est très faible, Laporte et al. (2014) ont montré que les premiers liquides à se former sont des phonolites (MgO de l'ordre de 5-6% pds) ce qui favorise l'apparition du Cpx avant celle d'Ol au liquidus. L'étude des conditions de formation de ces cpx par le biais des baromètres utilisant l'équilibre Cpx-liquide, qui sont facilement applicables à des pressions de l'ordre de 1 GPa (Putirka 2008), pourrait permettre de trancher entre ces deux cas. Afin d'étudier ce problème, la partie 2.4 est consacrée aux estimations de  $P$  et  $T$  des liquides et équilibres cristaux-liquides de La Vache-Lassolas tandis que la partie 2.3 étudie les éléments volatils dans les liquides trempés (MI et verre matriciel) du complexe La Vache-Lassolas car il

a été proposé qu'ils jouaient un grand rôle dans la sous-saturation en silice des roches volcaniques continentales (ex. Spera 1984 ; Zimmer et al. 2010).

## 2.3 Comportement des éléments volatils : S, Cl et F et contexte géodynamique.

### 2.3.1 Teneurs en S, Cl et F des inclusions et du verre matriciel

Les teneurs en soufre, chlore et fluor ont été mesurées dans les différents types de verre en présence : verre matriciel et verre dans les inclusions magmatiques. Contrairement au cas des tephra de Grímsvötn, le fluor est ici présent en quantité suffisante pour être quantifiée à la microsonde électronique. Les inclusions magmatiques du complexe de La Vache-Lassolas présentent des concentrations en volatils comprises entre 1755 et 4065 ppm pour le soufre, entre 1292 et 2760 ppm pour le chlore, et entre 495 et 1966 pour le fluor (Tableau 3). Pour comparaison, les teneurs en éléments volatils dans le verre matriciel varient entre 123 et 953 ppm de S, entre 1602 et 4138 ppm de Cl, et entre 1133 et 3051 de fluor.

Globalement, les inclusions dans les minéraux ferromagnésiens (Ol et Cpx) sont plus riches en F et en S que celles contenues dans les plagioclases (Pl). Les inclusions dans les olivines sont significativement plus pauvres en Cl que les autres : l'inclusion la plus riche en Cl a une concentration similaire aux teneurs en Cl minimales des inclusions dans les Cpx et Pl.

Tableau 3 : Bilan des concentrations en éléments volatils dans les inclusions magmatiques (en fonction du minéral-hôte: Pl, Cpx ou Ol) et dans le verre matriciel des tephra des Puys de la Vache-Lassolas.

	ppm	Cl	F	S
<b>Pl-MI (n=3)</b>	min	1683	495	1755
	max	2254	1065	2102
	moyenne	2060	695	1885
<b>Cpx-MI (n=6)</b>	min	1763	1184	2421
	max	2760	1966	4065
	moyenne	2141	1464	3180
<b>Ol-MI (n=7)</b>	min	1292	863	2011
	max	1739	1467	3391
	moyenne	1477	1265	2735
<b>VM (n=18)</b>	min	1602	1133	123
	max	4138	3051	953
	moyenne	2208	1550	358

On peut comparer nos mesures avec celles faites par Jannot (2005) dans des inclusions magmatiques primaires contenues dans des olivines très primitives du Puy de La Vache (Mg# 85-86 ; Tableau 4). Les teneurs en éléments volatils des inclusions dans les olivines les plus primitives sont nettement inférieures à la plupart de nos mesures (Tableaux 3 et 4; Fig. 13).



Parmi nos mesures, une seule a été faite dans une inclusion d'olivine primitive (Fo 85-86) : elle présente effectivement des teneurs en volatils plus faibles que les autres inclusions et en bon accord avec les teneurs mesurées par Jannot (p. ex. Fig. 13). Les éléments volatils se comportent de manière incompatible au cours de la cristallisation des magmas basaltiques et se concentrent dans la phase liquide (en l'absence de phase gazeuse) : il est donc qualitativement normal que des inclusions mesurées dans des olivines moins magnésiennes soient enrichies en S, Cl et F (Fig. 13).

Tableau 4 : Concentrations en éléments majeurs et volatils des inclusions dans les olivines les plus primitives trouvées dans les tephra du Puy de La Vache par Jannot (2005).

% poids	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO <sup>tot</sup>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	F	S	H <sub>2</sub> O	Total	Cl/K
V10-E11	46.97	2.71	15.51	--	8.18	5.07	12.76	3.27	1.51	0.63	0.152	0.066	0.238		97.1	0.24
V11-L9	48.70	2.50	16.13	--	7.87	3.57	12.43	3.50	1.32	0.52	0.112	0.066	0.200		96.9	0.20
V8-B2	50.26	2.34	16.15	--	6.88	4.37	11.74	3.51	1.18	0.43	0.105	0.057	0.175		97.2	0.21
V10-F4	49.54	2.66	17.21	--	6.80	2.75	12.64	3.57	1.36	0.56	0.128	0.043	0.215		97.5	0.23
V8-A9	48.82	2.67	16.54	--	6.88	3.55	12.37	3.43	1.29	0.50	0.122	0.052	0.201	1.44	97.9	0.23
V8-B8	49.30	2.77	17.25	--	6.25	2.49	12.84	3.59	1.39	0.51	0.120	0.054	0.173	1.40	98.1	0.21
V8-B3	48.78	2.37	16.15	--	7.09	4.60	12.07	3.33	1.26	0.52	0.123		0.188		96.5	0.24
V8-H3	45.78	2.97	16.64	--	7.91	3.93	13.58	3.20	1.55	0.59	0.149	0.059	0.314	1.62	98.3	0.23
V8-J1	44.99	2.88	16.76	--	7.91	4.61	13.77	3.68	1.65	0.61	0.139	0.076	0.206	1.67	99.0	0.20
											min	0.105	0.043	0.173	1.40	0.20
											max	0.152	0.076	0.314	1.67	0.24
											moyenne	0.128	0.059	0.212	1.53	0.22

On remarque que les concentrations en éléments volatils de ces MIs ne sont pas supérieures à celles de cette étude et n'affectent donc pas les bilans de dégazage en S, Cl et F. Néanmoins, les teneurs en éléments volatils des inclusions les plus primitives sont nettement inférieures à celles des olivines de notre étude (Tableau 4). Les éléments volatils S et Cl sont des éléments incompatibles dans les magmas basaltiques silicatés : plus la teneur en forstérite d'une olivine est faible, plus son inclusion devrait être riche en S, Cl et F, cela est confirmé par l'étude des Fig. 13a-b. La seule inclusion dans une olivine (Ol-MI) qualifiable de primitive, selon les critères de Jannot (2005), présente les plus faibles concentrations en ces trois éléments volatils du groupe des Ol-MI (Fig. 13).

Dans la figure 13a, la teneur en F du verre matriciel est identique à celle qu'aurait une MI en extrapolant la flèche de différenciation. Il en est de même pour le Cl dans la Fig. 13b. Toutefois, ce n'est pas le cas pour le S (Fig. 13a), en effet l'exsolution du soufre peut s'expliquer par :

- Un dégazage du soufre.
- La formation de sulfures et leur ségrégation gravitaire, comme cela est suggéré pour l'éruption de 2011 de Grímsvötn (Sigmarsson et al. 2013).
- La formation d'une autre phase qui puiserait du soufre dans le liquide magmatique. Boivin et Camus (1981) ont ainsi démontré l'existence de scapolites en profondeur dans des systèmes magmatiques de la Chaîne des Puys.

Pour mieux comprendre le comportement du soufre, on a projeté l'ensemble des données sur les liquides dans le diagramme S vs. K<sub>2</sub>O (Fig. 14). Dans ce dernier, les inclusions dans les olivines et les clinopyroxènes définissent une tendance commune dont les inclusions dans les plagioclases ne font pas partie. Cette observation souligne l'importance du choix du type de cristal-hôte : on reviendra sur le cas des inclusions dans les plagioclases plus loin. Les inclusions dans les Ol et les Cpx montrent une corrélation positive entre S et K<sub>2</sub>O, avec une droite de corrélation qui passe proche de l'origine. Cela signifie que le soufre et le potassium ont des degrés d'incompatibilité similaires et que le rapport S/K<sub>2</sub>O reste quasiment constant au début

de la cristallisation du magma (valeur moyenne : 0,16). A l'exception d'un point, toutes les mesures faites sur les inclusions dans des Ol ou des Cpx ont des teneurs en  $K_2O \leq 2,2 \%$  alors que pratiquement tous les verres matriciels ont des teneurs en  $K_2O \geq 2,2 \%$ . Cette valeur  $K_2O = 2,2 \%$  correspond aussi à une rupture dans l'évolution du soufre qui chute de plus de 4000 ppm dans l'inclusion la plus riche à moins de 400 ppm en moyenne dans les verres matriciels.

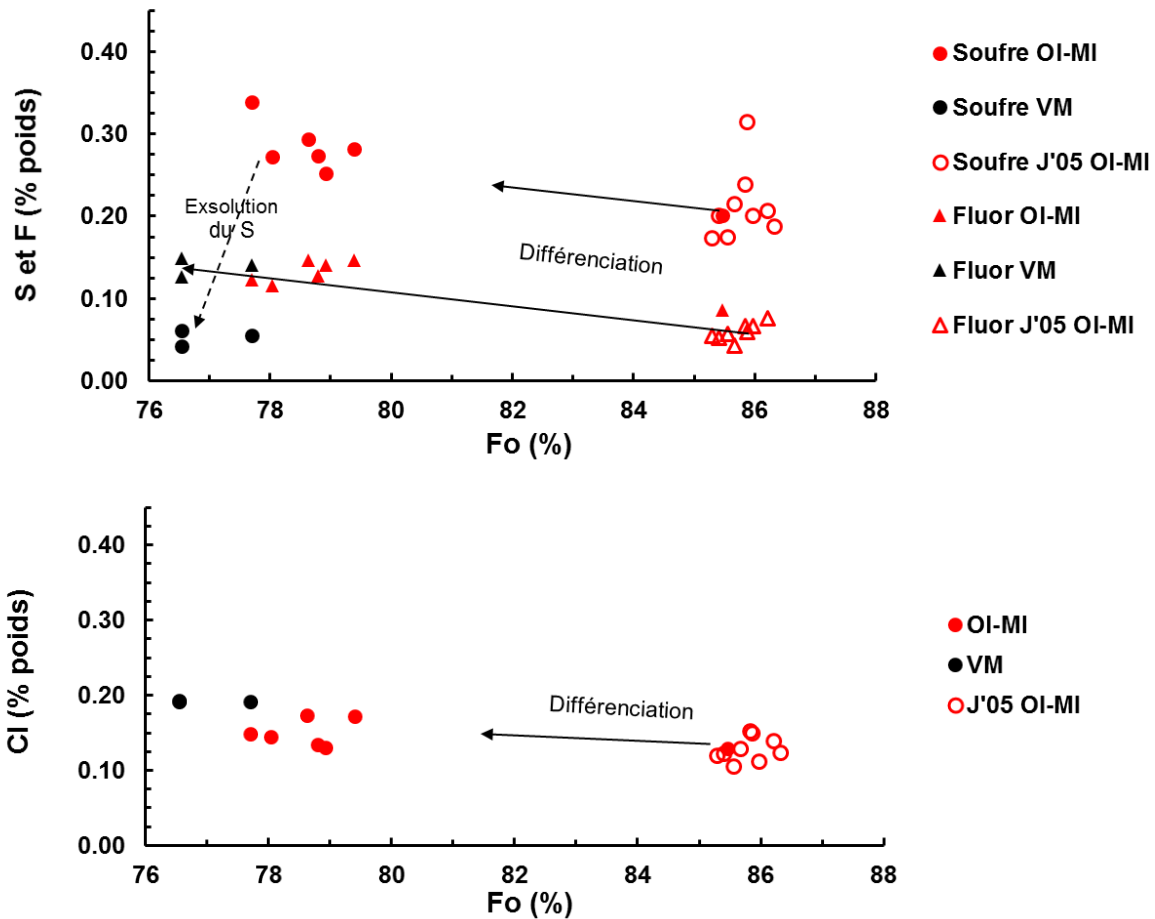


Figure 13 a-b : Concentration en S et F (Fig. 13a) et en Cl (Fig. 13b) des inclusions présentes dans des cristaux d'olivine (OI-MI) et de plages de verre au contact de ces mêmes olivines (VM) en fonction de la teneur en forstérite (Fo, en %) de l'olivine. Les données J'05 OI-MI correspondent aux inclusions de Jannot (2005). Les flèches « Différenciation » dans la Fig. 13a-b visualisent qualitativement l'augmentation des concentrations en volatils dans la phase liquide au cours de la cristallisation des magmas basaltiques, et ne sont donc pas des vecteurs de différenciation. La saturation en S est atteinte vers 0,3% pds, ce qui provoque l'immiscibilité entre sulfures et liquide silicaté ou la précipitation de sulfures voire de scapolite.

Cette chute des teneurs en soufre matérialise un événement d'exsolution d'ampleur considérable : près de 90% du S présent initialement dans le magma s'est séparé de ce dernier. Si l'on prend pour référence la teneur en  $K_2O$  minimale dans les inclusions (1,18 % ; Tableau 4) et que l'on considère que le potassium se comporte de manière parfaitement incompatible, la valeur de 2,2 % de  $K_2O$  est atteinte pour un degré de cristallisation égal à 46 %. Ce degré de cristallisation important aboutit pratiquement à un doublement de la teneur en S : de 2000 à 4000 ppm.

Quelle est la place des inclusions dans les plagioclases dans cette évolution ? Ces inclusions contiennent environ 2,2 %  $K_2O$ , mais seulement  $\sim 2000$  ppm S : à teneur équivalente en  $K_2O$ , elles sont donc deux fois moins riches en soufre que les inclusions dans les olivines ou les clinopyroxènes. Un processus tardif tel que la cristallisation du minéral hôte ne peut pas expliquer ces caractéristiques puisque l'incorporation même en petite quantité de  $K_2O$  dans le plagioclase devrait se traduire par une augmentation du rapport S/ $K_2O$  dans le liquide, pas une diminution. En s'appuyant sur la teneur en  $K_2O$  de 2,2 % et sur les teneurs relativement faibles en S, il est tentant de proposer que la croissance du plagioclase à l'origine du piégeage des inclusions se produit pendant la phase d'exsolution, et peut-être en conséquence de cette exsolution ou qu'elle soit une conséquence du dégazage.

Enfin, dans la première partie de ce chapitre, l'absence de lignée magmatique unique implique la mobilisation de plusieurs réservoirs aux compositions différentes, ce qui empêche l'estimation de la concentration du magma initial. Les deux flèches noires continues (Fig. 14) montrent les valeurs minimales et maximales que l'on pourrait choisir comme teneur initiale en soufre. Une régression linéaire ( $r^2 = 0,81$ ) utilisant les concentrations en S et en  $K_2O$  de toutes les MI dans des cristaux ferromagnésiens est matérialisée par les pointillés noirs et permet d'obtenir une valeur maximale moyenne de S de 3478 ppm dans le magma initial pour l'éruption du complexe La Vache-Lassolas (matérialisée par l'étoile orange). Cette régression est forcée à passer par l'origine car il a été montré que le S ne diffuse quasiment pas de l'inclusion vers l'olivine (Gaetani et al. 2012).

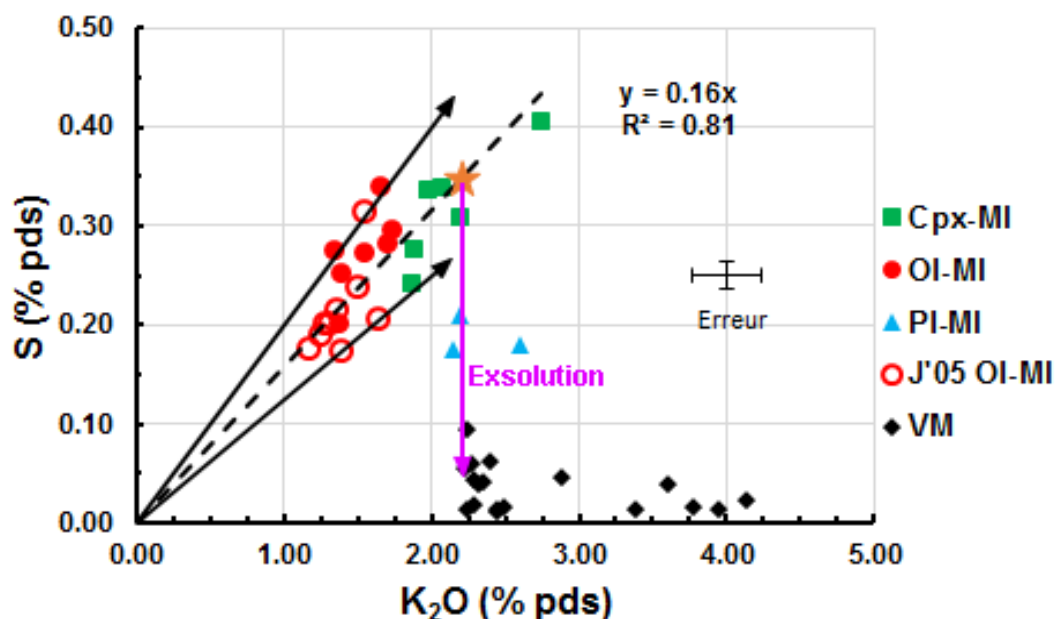


Figure 14 : Concentrations en S en fonction des concentrations en  $K_2O$  des inclusions magmatiques (MI) et du verre matriciel (VM) du complexe La Vache-Lassolas. La notation « Cpx-MI » correspond aux inclusions dans des cristaux de clinopyroxène, etc... ; les données de Jannot (2005) sont représentées par les cercles vides. Les pointillés noirs soulignent l'évolution compositionnelle des inclusions dans les Cpx et Ol. Les flèches noires soulignent les valeurs minimales et maximales que l'on pourrait prendre pour la concentration en S du magma initial. Ces flèches reflètent symboliquement les différentes lignées magmatiques en profondeur. La flèche en violet matérialise l'exsolution du soufre (l'étoile orange indique la

teneur en soufre moyenne au début de l'exsolution). Les erreurs présentées sont des erreurs moyennes à  $2\sigma$ .

Dans le diagramme Cl vs.  $K_2O$  (Fig. 15), toutes les données sur les inclusions magmatiques s'alignent sur une même droite passant par l'origine, à l'exception d'une donnée dans le plagioclase. On peut noter le très bon accord entre nos données et celles de Jannot (2005). Le comportement du chlore et du potassium peut s'expliquer par le fait que ces deux éléments ont des degrés d'incompatibilité semblables dans les liquides basaltiques (p. ex. Anderson 1974 ; Michael et Cornell 1998) : au cours de la cristallisation, les teneurs en Cl et  $K_2O$  augmentent, mais le rapport Cl/ $K_2O$  reste constant (ici Cl/ $K_2O$  = 0,095). La plus potassique des inclusions dans le Pl et la majorité des verres matriciels se placent sous la droite dessinée par l'ensemble des inclusions magmatiques : cela traduit une diminution du rapport Cl/ $K_2O$  qui pourrait être en relation avec la précipitation d'une phase riche en Cl ou le dégazage partiel du Cl. Cependant, contrairement au cas du soufre, on n'observe pas de chutes brutales des teneurs en Cl, ce qui signifie que la volatilité du chlore est très inférieure à celle du soufre. De fait, il n'y a pas de tendance évolutive nette qui se dégage pour les verres matriciels (flèches vertes ; Fig. 15) : diminution du Cl avec augmentation du  $K_2O$ , très légère augmentation du Cl avec augmentation du  $K_2O$  ; c'est même dans un verre matriciel que l'on a obtenu la teneur en chlore la plus élevée (plus de 4000 ppm) de l'ensemble de la base de données. Ainsi, le dégazage en Cl apparaît négligeable.

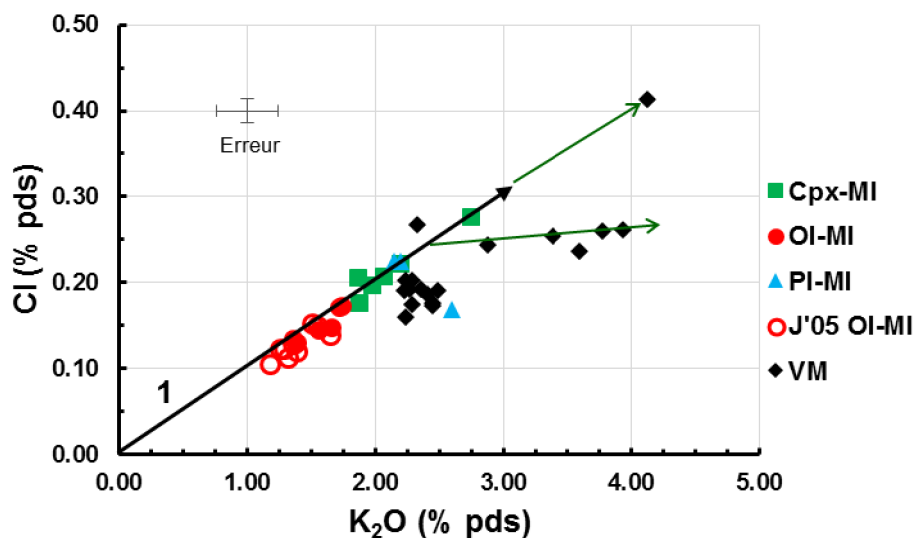


Figure 15 : Concentrations en Cl et en  $K_2O$  des inclusions magmatiques (MI) et du verre matriciel (VM) du complexe La Vache-Lassolas. Les MI dans les Cpx et Ol (y compris celles de Jannot 2005) et 2 données sur 3 dans le Pl présentent un rapport Cl/ $K_2O$  constant (0,095 de rapport moyen ; flèche n°1). La plus potassique des données dans le Pl et la majorité des verres matriciels se placent sous la flèche 1, ce qui traduit une diminution du rapport Cl/ $K_2O$  en relation possible avec le dégazage. Le comportement du chlore au-delà de  $K_2O = 2,2$  % n'est pas clairement défini (flèches vertes). Les erreurs présentées sont des erreurs moyennes à  $2\sigma$ .

Enfin, il reste le fluor. Il y a globalement plus de F dans le VM que dans les MI ce qui explique pourquoi l'erreur relative sur le  $D_F$  est de près de 100 % (Tableau 5). Néanmoins, la Fig. 16 montre que le rapport F/Cl varie peu, que les cpx-MI sont les plus riches en Cl et en F tandis que les MI dans les olivines les plus primitives ont les concentrations les plus faibles en halogènes.

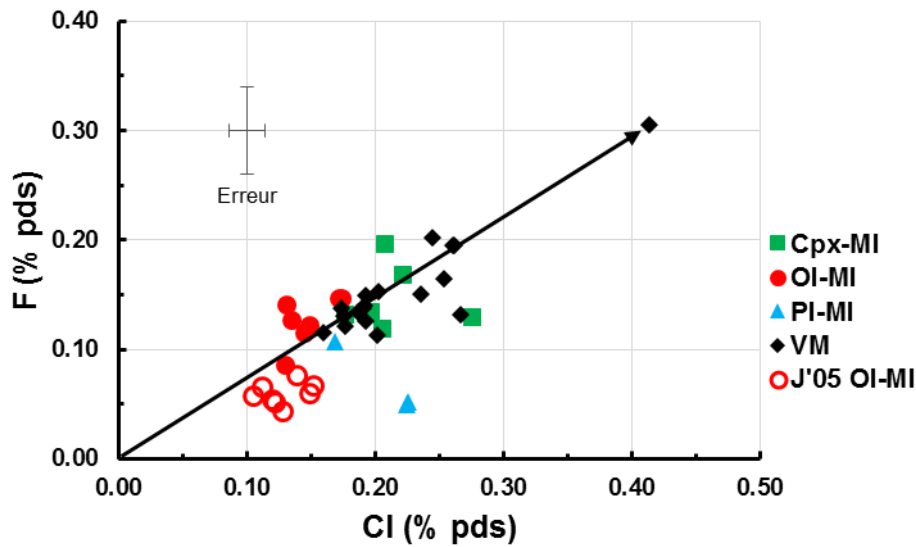


Figure 16 : Concentrations en F et en Cl des inclusions et du verre du complexe La Vache-Lassolas. Le rapport F/Cl est globalement constant. Les valeurs les plus basses sont très proches de la limite de détection du F. Les erreurs présentées sont des erreurs moyennes à  $2\sigma$ .

### 2.3.2 Quantification des masses de volatils émises lors de l'éruption

La « méthode pétrologique » permet de quantifier le dégazage d'éruptions anciennes pour lesquelles les observations par satellite n'étaient pas disponibles. Pour un élément volatil X donné, elle est basée sur la différence entre la concentration initiale du magma,  $X_0$ , et la concentration résiduelle,  $X_{RES}$ , dans les produits dégazés émis en surface ( $X_0$  et  $X_{RES}$  sont en ppm ci-dessous) : comme estimateur de la concentration initiale  $X_0$ , on utilise la valeur maximale de X mesurée dans les inclusions magmatiques ; comme estimateur de la concentration résiduelle  $X_{RES}$ , on utilise la valeur moyenne de X dans le verre matriciel. Pour chaque élément, on calcule deux paramètres :

- La différence absolue (ppm) :  $\Delta_X = X_0 - X_{RES}$  Equation (1)

- Le pourcentage de dégazage (%) :  $D_X = 100 \times \frac{X_0 - X_{RES}}{X_0} = 100 \times \frac{\Delta_X}{X_0}$  Equation (2)

On peut calculer la masse  $m_X$  de l'élément volatil X libérée au cours de l'éruption en utilisant l'équation :

-  $m_X = \rho \cdot V_{DRE} \cdot (x_0 - x_{RES})$  Equation (3)

où  $m_X$  est en kg,  $\rho$  est la masse volumique du magma ( $\text{kg/m}^3$ ),  $V_{DRE}$  est le volume de magma ( $\text{m}^3$ ) calculé sur une base « Dense Rock Equivalent » (DRE), c'est-à-dire avec une vésicularité ramenée à zéro, et  $x_0$  et  $x_{RES}$  sont les fractions pondérales initiale et résiduelle de l'élément volatil X dans le magma. Avec  $X_0$  et  $X_{RES}$  en ppm, la différence  $x_0 - x_{RES}$  est égale à  $\Delta_X \cdot 10^{-6}$ .

Tableau 5 : Bilan du dégazage pour les éléments S, Cl et F lors de l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas. Les paramètres  $\Delta X$  et  $D_X$  sont définis par les équations 1 et 2, respectivement. Les masses de volatils libérées au cours de l'éruption ( $m_x$ ) sont calculées avec l'équation 3 et sont exprimées en térogrammes : 1 Tg = 1 Mt = 10<sup>12</sup> g.

	Chlore		Fluor		Soufre	
	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$
<b>Inclusions magmatiques</b>						
Minimum	1292		495		1755	
Maximum = $X_0$	2760	71	1966	179	3478*	85
Moyenne	1836		1233		2742	
<b>Verre matriciel</b>						
Minimum	1602		1133		123	
Maximum	4138		3051		953	
Moyenne = $X_{RES}$	2208	71	1550	211	358	49
$\Delta_x$ (ppm)	<b>552</b>	<b>142</b>	<b>416</b>	<b>390</b>	<b>3120</b>	<b>134</b>
$D_x$ (%)	<b>20</b>	<b>5</b>	<b>21</b>	<b>20</b>	<b>90</b>	<b>3</b>
$m_x$ (Tg)	<b>0,64</b>	<b>0,34</b>	<b>0,48</b>	<b>0,58</b>	<b>3,6<sub>5</sub></b>	<b>1,1<sub>3</sub></b>

Le bilan du dégazage pour les éléments S, Cl et F lors de l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas est résumé dans le Tableau 5. Pour quantifier les masses de Cl, F et S émises dans l'atmosphère par l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas, on a utilisé une masse volumique de  $2550 \pm 50$  kg/m<sup>3</sup> (McBirney 2006) et la valeur de  $V_{DRE}$  estimée par Jordan et al. (2016) : 0,454 km<sup>3</sup> (avec une précision que nous fixons à  $\pm 25\%$ , comme pour l'éruption 2011 de Grímsvötn ; Hreinsdóttir et al. 2014). Les masses obtenues sont égales à :

- 0,64 Tg pour Cl, ou 0,66 Tg HCl
- (0,48 Tg pour F, ou 0,51 Tg HF)
- 3,65 Tg pour S, ou 7,3 Tg SO<sub>2</sub>.

La méthode pétrologique permet donc d'estimer à 0,66 Tg, 0,51 Tg et 7,3 Tg les masses de HCl, HF et SO<sub>2</sub> émises respectivement lors de l'éruption des Puys de La Vache et Lassolas. Les pourcentages de dégazage,  $D_x$ , sont intéressants : environ 20% pour le Cl et le F, mais plus de 90% pour le S. En tenant compte des erreurs associées aux mesures, le pourcentage de dégazage pour le fluor pourrait être nul, mais pas pour le chlore (Tableau 5). Ainsi, l'ordre de dégazage classique des éruptions basaltiques (S > Cl > F) semble être respecté par l'éruption trachy-basaltique de La Vache et Lassolas.

Enfin, les teneurs en eau de quatre inclusions dans des olivines du Puy de La Vache ont été mesurées par Jannot (2005) et sont comprises entre 1,4 et 1,67 % pds (Tableau 4). La concentration résiduelle en eau du magma a été estimée en mesurant la teneur en eau de poudres de roche totale avec un analyseur élémentaire FLASH 2000 CHNS/O : elle est égale à  $0,27 \pm 0,02$  ( $1\sigma$ ) % poids d'eau. On calcule ainsi que le pourcentage de dégazage est égal à 84% pour l'eau et que la masse d'eau libérée dans l'atmosphère est égale à 1,6 Tg.

### 2.3.3 Comparaison avec d'autres éruptions

### 2.3.3.1 Comparaison avec d'autres éruptions de la Chaîne des Puys

Une étude des teneurs en éléments volatils d'inclusions magmatiques primaires dans les olivines de quelques volcans basaltiques (s.l.) de la Chaîne des Puys a été réalisée par Jannot (2005) : les Puys Beaunit, Chaumont, Pagnat, Tressous et de La Vache ont ainsi été caractérisés (Tableau 6). Les Puys Beaunit, Pagnat et Tressous appartiennent à la partie la plus septentrionale de la Chaîne des Puys, le Puy Chaumont est dans la zone centrale tandis que les Puys de La Vache-Lassolas sont dans la partie méridionale. Les gammes de concentrations en S et Cl sont très similaires pour ces 5 volcans. Il en est de même pour les concentrations en eau des Puys Chaumont, Tressous et La Vache-Lassolas. Notons, néanmoins, que les Puys de La Vache-Lassolas présentent les teneurs en F les plus élevées dans les inclusions magmatiques présentes dans les cristaux d'olivine (Tableau 6). Dans l'ensemble, nous n'observons pas de contraste net entre les teneurs en éléments volatils de ces cinq volcans. Par rapport aux autres éruptions dans la Chaîne des Puys, la phase subplinienne de l'éruption de La Vache-Lassolas n'est donc probablement pas due à une concentration anormalement élevée en S, Cl ou H<sub>2</sub>O dans le magma profond ayant alimenté l'éruption de La Vache-Lassolas. Cela est confirmé par l'étude du rapport Cl/K : le Cl et le K étant aussi incompatible l'un que l'autre dans les liquides basaltiques. En effet, ce rapport présente une valeur identique pour les cinq volcans (~0.1), suggérant que la phase subplinienne de l'éruption de La Vache-Lassolas ne soit pas la conséquence directe d'une forte concentration en S, Cl ou H<sub>2</sub>O dans le magma profond.

Tableau 6 : Concentrations en éléments volatils dans les inclusions présentes dans les olivines des magmas de la Chaîne des Puys. Les données des Puys Chaumont, Beaunit et Tressous proviennent de Jannot (2005) tandis que celles du Puy de La Vache-Lassolas intègrent également nos données.

	Puy Beaunit	Puy Chaumont	Puy Pagnat	Puy de Tressous	La Vache	Unité
<b>S min</b>	1200	1600	1100	1800	1600	
<b>S max</b>	3200	2800	3700	3600	3400	<i>ppm</i>
<b>Cl min</b>	1400	700	1450	1200	1100	
<b>Cl max</b>	1900	2600	2050	1600	1750	<i>ppm</i>
<b>F min</b>	600	550	--	700	400	
<b>F max</b>	850	800	--	950	1450	<i>ppm</i>
<b>H<sub>2</sub>O min</b>	--	1.0	--	1.62	1.40	
<b>H<sub>2</sub>O max</b>	--	1.5	--	1.68	1.67	<i>% pds</i>
<b>Cl/K min</b>	0.10	0.06	0.08	0.10	0.10	
<b>Cl/K max</b>	0.13	0.13	0.12	0.12	0.12	<i>Rapport massique</i>

### 2.3.3.2 Comparaison avec les éruptions de Grímsvötn 2011 et Holuhraun (2014-15)

Dans cette section, on compare le bilan du dégazage de l'éruption des Puys de La Vache et Lassolas avec ceux calculés pour les éruptions de Grímsvötn 2011 et Holuhraun (2014-15). Les résultats pour ces trois éruptions sont récapitulés dans le Tableau 7. Il donne à la fois les quantités totales de volatils émises par ces éruptions et les quantités émises par km<sup>3</sup> de magma, ce qui facilite la comparaison des trois éruptions. L'éruption des Puys de La Vache-Lassolas a

émis 16,1 Tg de SO<sub>2</sub> par km<sup>3</sup> de magma, c'est-à-dire trois fois plus que les éruptions de Grímsvötn et Holuhraun (5,4 et 6,4 Tg/km<sup>3</sup>, respectivement). Cette production importante de SO<sub>2</sub> s'explique par la très forte concentration initiale en soufre des magmas des Puys de La Vache-Lassolas (> 4000 ppm S) combinée à un pourcentage de dégazage très élevé (> 90 %). Au final, la quantité totale de SO<sub>2</sub> émise par la « petite » éruption des Puys de La Vache-Lassolas (7,3 Tg) est proche des 10,2 Tg émis par l'éruption de Holuhraun (2014-15), trois à quatre fois plus importante en termes de volume de magma produit. Or l'éruption récente de Holuhraun a eu des répercussions significatives sur la vie des Islandais, ce qui permet d'imaginer l'impact d'une éruption telle que celle du complexe de La Vache-Lassolas si elle avait lieu de nos jours.

En ce qui concerne le chlore, l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas se distingue encore des éruptions islandaises par une libération de HCl beaucoup plus importante (HCl total et HCl par km<sup>3</sup> de magma ; Tableau 7). Cela s'explique par le fait que les magmas du complexe de La Vache-Lassolas contiennent 8 à 15 fois plus de Cl que les magmas islandais. Le pourcentage de dégazage du chlore est cependant moins élevé pour La Vache-Lassolas (20 %) que pour Grímsvötn (~40 %) et Holuhraun (~ 50%) : ceci suggère une exsolution plus poussée pour les magmas tholéiitiques donc saturés en SiO<sub>2</sub>, et plus faible dans les magmas alcalins (non saturés en SiO<sub>2</sub>) comme ceux de La Vache-Lassolas. Pour chaque éruption, la masse d'HCl libérée par km<sup>3</sup> de magma est plus de 10 fois plus faible que celle de SO<sub>2</sub>, et l'exsolution du Cl est toujours moins poussée que celle du S. On ne dispose pas des données sur le fluor pour les éruptions islandaises car cet élément est en concentrations trop faibles pour être mesurées à la microsonde électronique. Dans le cas de l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas, le fluor montre un comportement proche du chlore : presque autant d'HF que d'HCl a été émis dans l'atmosphère et le pourcentage de dégazage du F est similaire à celui du Cl.

Tableau 7 : Récapitulatif des bilans de dégazage pour les trois principales éruptions étudiées au cours de cette thèse. Les volumes de magma émis pour les éruptions de Grímsvötn, Holuhraun et des Puys de La Vache-Lassolas proviennent de Hreinsdóttir et al. (2014), Gíslason et al. (2015) et Jordan et al. (2016), respectivement. Pour les concentrations initiales en volatils (S<sub>0</sub>, Cl<sub>0</sub>, F<sub>0</sub>), on utilise la valeur maximale mesurée dans les inclusions magmatiques ; pour les concentrations résiduelles (S<sub>RES</sub>, Cl<sub>RES</sub>, F<sub>RES</sub>), on utilise la valeur moyenne des verres matriciels.



		Grímsvötn 2011	Holuhraun 2014-15	Puy de La Vache
$V_{DRE}$ (km <sup>3</sup> )		0.27	1.60	0.45
$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )		2750	2600	2550
<b>Soufre</b>	SO <sub>2</sub> (Tg)	1.47	10.2	7.3
	SO <sub>2</sub> /km <sup>3</sup> , (Tg/km <sup>3</sup> )	5.44	6.38	16.1
	S <sub>0</sub> , (ppm)	1974	1591	3478*
	S <sub>RES</sub> , (ppm)	908	389	358
	Exsolution (%)	54	76	90
<b>Chlore</b>	HCl (Tg)	0.10	0.10	0.66
	HCl/km <sup>3</sup> , (Tg/km <sup>3</sup> )	0.37	0.06	1.45
	Cl <sub>0</sub> , (ppm)	339	178	2760
	Cl <sub>RES</sub> , (ppm)	208	92	2208
	Exsolution (%)	39	48	20
<b>Fluor</b>	HF (Tg)	--	--	0.51
	HF/km <sup>3</sup> , (Tg/km <sup>3</sup> )	--	--	1.12
	F <sub>0</sub> , (ppm)	--	--	1966
	F <sub>RES</sub> , (ppm)	--	--	1550
	Exsolution (%)	--	--	21

### 2.3.3.3 Comparaison en fonction du contexte géodynamique

L'étude de Wallace (2003) est centrée sur le dégazage magmatique et les bilans des émissions volcaniques d'éléments volatils. La figure 17 en est extraite, elle montre d'abord que les deux dernières éruptions islandaises confirment la relation entre la masse de SO<sub>2</sub> et le volume magmatique émis des basaltes des panaches mantelliques (Hawaii, Islande), mais aussi que les émissions du complexe La Vache – Lassolas sont un ordre de grandeur plus riches en soufre. Ce phénomène est très bien connu pour les volcans des zones de subduction et est appelé « excès de soufre » : la cause en résultant est l'accumulation d'une phase gazeuse profonde en excès par rapport au volume du magma émis lors d'une éruption (p. ex. Métrich et Wallace 2008 ; Wallace et Edmonds 2011).

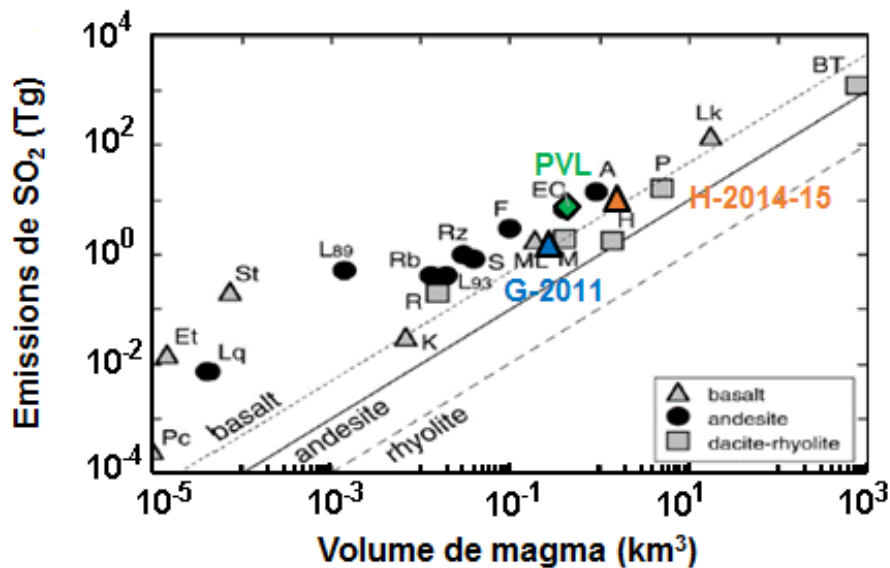


Figure 17 : Emissions volcaniques de SO<sub>2</sub> en fonction du volume DRE de magma émis G2011, H-2014-15 et PVL correspondent aux éruptions de Grímsvötn 2011, Holuhraun 2014-15 et des Puys de La Vache-Lassolas. Les données en noir et nuances de gris proviennent de Wallace (2003) et des références citées par cet auteur. Pour comparaison, les relations prédites entre émissions de SO<sub>2</sub> et volume de magma émis pour des liquides basaltiques (pointillés), andésitiques (ligne continue) et rhyolitiques (tirets) sont présentées en supposant que tout le SO<sub>2</sub> émis au cours de l'éruption était initialement dissout dans le liquide magmatique. A l'exception de Mauna Loa, Laki et Kīlauea, les émissions de SO<sub>2</sub> sont systématiquement au moins un ordre de grandeur plus élevées que pour le dégazage syn-éruptif de S dissout uniquement. Ceci peut être expliqué par l'accumulation d'une phase vapeur pendant les périodes inter-éruptives (p. ex. Wallace 2001) ou par l'intrusion d'un magma basique dans un corps magmatique silicique (p. ex. Kress 1997). Les abréviations correspondent à : (A) Agung 1963, (BT) Bishop Tuff, (EC) El Chichón 1982, (Et) Etna 1975, (F) Fuego 1974, (H) Cerro Hudson 1991, (K) Kīlauea moyenne annuelle, (L<sub>89</sub>) Láscar 1989, (L<sub>93</sub>) Láscar 1993, (Lk) Laki 1783-4, (Lq) Lonquimay 1989, (ML) Mauna Loa 1984, (M) mont Saint Helens 1980, (Pc) Pacaya 1972, (P) Pinatubo 1991, (Rb) Rabaul 1994, (R) Redoubt 1989-90, (Rz) Nevado del Ruiz 1985, (S) mont Spurr (1992) et (St) Stromboli moyenne annuelle.

Pour préciser ce constat, comparons nos résultats avec ceux obtenus sur quelques volcans représentatifs des grands contextes géodynamiques. Quatre édifices ou éruptions ayant fait l'objet d'études approfondies ont été sélectionnés :

- Le Piton de la Fournaise, Ile de la Réunion, et le Kilauea à Hawaii comme exemples de volcans boucliers classiques d'îles océaniques ou de « points chauds » (Bureau et al. 1998, Michon et al. 2015, Edmonds et al. 2013).
- L'éruption Roza du groupe des basaltes de la rivière Columbia (Columbia River basalts [CRB], Etats-Unis) comme exemple de volcanisme intraplaque de type trapp (Thordarson et Self 1996).
- Le volcan Cerro Negro (Nicaragua) comme exemple de volcan de zone de subduction (McKnight et Williams 1997).

### *Le Piton de la Fournaise*

Au Piton de la Fournaise (PdF), exemple classique de point chaud océanique, les teneurs en soufre des inclusions magmatiques dans les olivines varient entre 130 et 1780 ppm avec une concentration moyenne de 1210 ppm (Bureau et al. 1998 ; Di Muro et al. 2014). Le chlore est compris entre 150 et 370 ppm (moyenne : 270 ppm), le fluor est non quantifiable et les teneurs en eau vont de 0,5 à 1,16 % pds (moyenne : 0,78 % pds). Le verre matriciel a pour valeurs moyennes en S, Cl et H<sub>2</sub>O : 280, 230 et 2550 ppm, respectivement. Cela correspond à des pourcentages de dégazage de 84 % pour le soufre, 39 % pour le chlore et 78 % pour l'eau (Tableau 8).

### *Le Kilauea*

Les concentrations en éléments volatils des inclusions magmatiques dans les olivines de la période 2008-2010 de l'éruption sommitale du Kilauea ont été étudiées par Edmonds et al. (2013). Elles contiennent entre 370 et 1530 ppm de soufre (moyenne : 910 ppm), le chlore est compris entre 60 et 130 ppm (moyenne : 90 ppm), le fluor présente une gamme allant de 260 à 470 ppm (moyenne : 380 ppm) et entre 0,13 et 0,36% pds d'eau (moyenne : 0,25 % pds). Le verre matriciel a pour concentrations moyennes en S, Cl, F et H<sub>2</sub>O : 230, 90, 350 et 600 ppm, respectivement. Cela correspond à des pourcentages de dégazage de 85 % pour le soufre, 35 % pour le chlore, 24 % pour le fluor et 84 % pour l'eau (Tableau 8).

Les inclusions des volcans de points chauds (Holuhraun, Kilauea et Piton de la Fournaise) présentent donc des concentrations initiales en S et des pourcentages d'exsolution comparables (Tableaux 7 et 8) : 75 % pour Holuhraun, 85 % pour Kilauea et le Piton de la Fournaise. Les inclusions magmatiques du Piton de la Fournaise sont deux fois plus riches en Cl que celles d'Holuhraun, mais on retrouve ce facteur 2 également pour le verre matriciel, ce qui donne des pourcentages d'exsolution comparables : ~40 % au PdF et ~50 % pour Holuhraun. Pour ce qui est de l'eau, la concentration maximale en eau dans les inclusions magmatiques d'Holuhraun est de 0,5 % pds (Bali et al. 2015) et le verre matriciel contient en moyenne 0,12 % pds d'eau, ce qui donne un pourcentage d'exsolution de 76 % : les concentrations en eau sont donc inférieures à celles du Piton de la Fournaise, mais le pourcentage d'exsolution est similaire (78 % au Piton de la Fournaise). Il est possible d'appliquer un raisonnement similaire pour le Kilauea et de conclure que les pourcentages d'exsolution des éléments volatils S, Cl et H<sub>2</sub>O sont quasi-identiques pour ces trois volcans de point chaud : ~80 % pour le S, ~80 % pour l'eau et ~40 % pour le Cl.

Les inclusions du complexe de La Vache-Lassolas sont deux fois plus riches en S que celles du Piton de la Fournaise mais le verre matriciel de ce dernier est un peu plus pauvre en S (Tableaux 7-8) ce qui se traduit par des pourcentages de dégazage assez proches : 84 % pour le PdF vs. 90 % pour La Vache-Lassolas. Les inclusions magmatiques des Puys de La Vache-Lassolas sont plus riches en eau que celles du PdF (1,67 vs. 1,16 % pds, respectivement) mais les verres matriciels ont les mêmes concentrations en eau (0,27 vs. 0,26 % pds). Cela se traduit par un pourcentage d'exsolution un peu plus élevé pour La Vache-Lassolas (84 %) que pour le PdF (78 %). La notion de pourcentage de dégazage n'est pas très discriminante lorsque les valeurs sont élevées : les MI de la Vache-Lassolas sont 30 % plus riches en eau que celles du PdF alors que leur pourcentage de dégazage est de près de 80 %. Enfin, les inclusions et le verre matriciel

du complexe de La Vache-Lassolas sont 10 fois plus riches en Cl que ceux du Piton de la Fournaise, mais le degré de dégazage exprimé en pourcentage y est moitié moindre : 20 % contre 39 % pour le PdF (Tableaux 7 et 8). Ainsi, le volcan en contexte intraplaque présente un degré d'exsolution de S et H<sub>2</sub>O un peu plus élevé que celui des volcans de point chaud (PdF, Kilauea et Bárðarbunga [Holuhraun 2014-15]) et un degré d'exsolution du Cl moitié moindre.

#### *L'éruption Roza du groupe des Columbia River basalts*

La province ignée des Columbia River basalts (Washington, USA) a produit il y a près de 14,7 Ma l'unité appelée Roza (Thordarson et Self 1996) qui correspond à un volume de près de 1300 km<sup>3</sup> (Tolan et al. 1989). Cette unité a la composition d'une tholéiite à quartz normatif (Wright et al. 1973), similaire aux produits classiques de Grímsvötn (Óladóttir et al. 2011). Les inclusions magmatiques de Roza contiennent 1965 ppm de S et 295 ppm de Cl tandis que le verre matriciel proche de l'évent contient 665 ppm de S et 175 ppm de Cl (Thordarson et Self 1996), d'où des pourcentages de dégazage égaux à 66 % pour le soufre et 41 % pour le chlore.

Le pourcentage de dégazage du S est parmi les plus faibles mais demeure malgré tout égal à 2/3 du S initialement présent dans le magma tandis que celui du Cl est parmi les plus élevés et très proche de celui de Grímsvötn 2011. Malheureusement l'eau n'a pas été quantifiée pour cette éruption.

#### *Cerro Negro*

Ce jeune volcan du Nicaragua connaît de nombreuses éruptions depuis 1850 : plus d'une vingtaine, ce qui en fait le volcan le plus actif du Nicaragua (Roggensack et al. 1997). Roggensack et al. (1997) et Venugopal et al. (2016) ont étudié les inclusions magmatiques contenues dans des olivines du Cerro Negro. Le S varie entre 300 et 1705 ppm (moyenne 1245 ppm), le Cl entre 700 et 1500 (moyenne : 920 ppm) et l'eau entre 2,48 et 4,27 % pds (moyenne 3,36 % pds). Le verre matriciel contient en moyenne 145 ppm de S, 1175 ppm de Cl et 0,036 % pds d'eau. On en déduit des pourcentages de dégazage de 91 % pour le S, 22 % pour le Cl et 99 % pour H<sub>2</sub>O (Tableau 8).

Par rapport au Cerro Negro, les inclusions magmatiques du complexe de La Vache-Lassolas contiennent le double de S et de Cl mais le verre matriciel associé est aussi deux fois plus riche en S et en Cl. Par conséquent, les pourcentages d'exsolution du soufre (~90 %) et du Cl (~20 %) sont identiques pour ces deux volcans. Le cas de l'eau n'est pas très différent. En effet, les inclusions magmatiques du Cerro Negro sont plus de deux fois plus hydratées que celles des Puys de La Vache-Lassolas et le verre matriciel près de dix fois plus déshydraté : on a donc un dégazage de l'eau quasi-total au Cerro Negro (99 %) alors qu'il n'est que de 84 % pour le volcan intraplaque continental, ce qui demeure très élevé.

Tableau 8 : Bilan des pourcentages d'exsolution et valeur moyenne du rapport pondéral Cl/K pour les six exemples étudiés. Le rapport Cl/K pour Cerro Negro est compris entre 0,41 et 0,89 avec une valeur à 3,5 : la moyenne de 0,57 ne prend pas en compte la valeur à 3,5.

	Grímsvötn 2011	Holuhraun 2014-15	Puy de La Vache	Piton de la Fournaise	Kilauea 2008-10	Cerro Negro	Roza (CRB)
D <sub>S</sub> (%)	54	76	90	84	85	91	66
D <sub>Cl</sub> (%)	39	48	20	39	35	22	41
D <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (%)	--	76	84	78	84	99	--
Cl <sub>0</sub> (ppm)	339	178	2760	370	133	1500	295
Cl/K	0,09	0,09	0,23	0,09	0,03	0,57	0,05

Ainsi, de ces quatre études, c'est le dégazage des éléments volatils du Cerro Negro qui présente le plus de similitudes avec celui des Puys de La Vache-Lassolas.

### Systematique Cl-K

Rowe et al. (2015) ont compilé les concentrations initiales en Cl et les concentrations en K des magmas en fonction du contexte géodynamique et projeté les données dans le diagramme Cl/K vs. Cl (Fig. 18 ; Tableau 8). Le rapport moyen Cl/K est égal à 0,05 pour le volcanisme intraplaque de type trapp (Roza), compris entre 0,03 et 0,09 pour les volcans sous l'influence d'un point chaud océanique (Kilauea, Islande et Piton de la Fournaise), mais bien plus élevé (0,23) pour les Puys de La Vache-Lassolas et pour le volcan de zone de subduction (Cerro Negro ; 0,57).

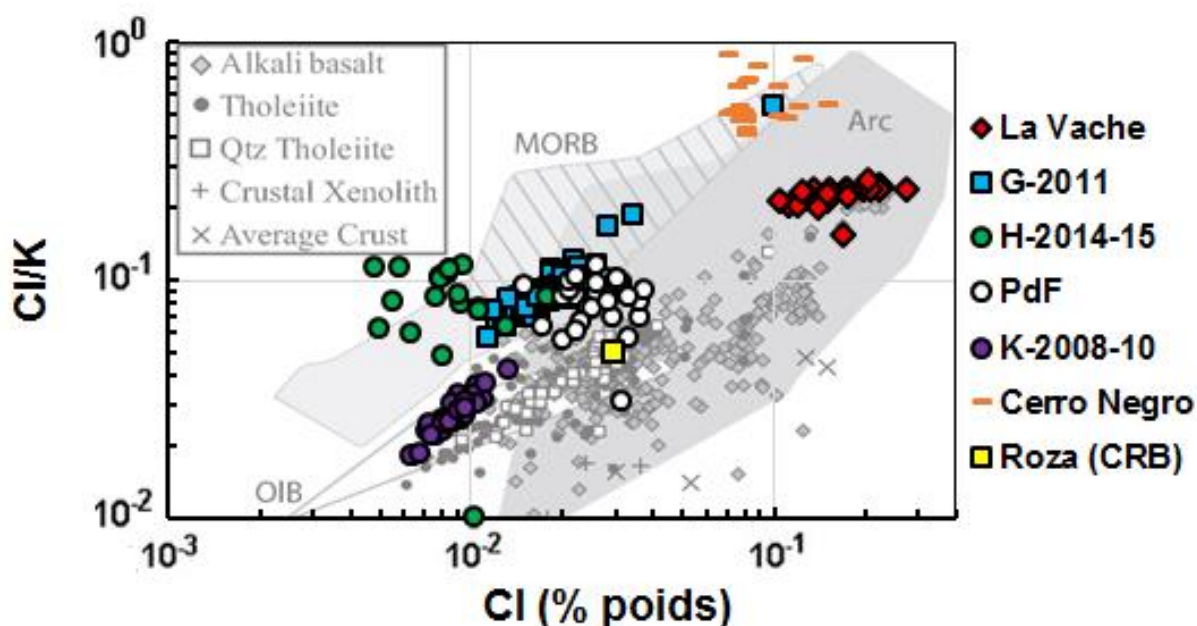


Figure 18 : Rapport pondéral Cl/K en fonction de la concentration en Cl (en % poids) dans les inclusions magmatiques des Puys de La Vache-Lassolas, de Grímsvötn 2011, de Holuhraun (2014-15), du Piton de la Fournaise (Bureau et al. 1998 ; Di Muro et al. 2014), du Kilauea (2008-10 ; Edmonds et al. 2013), du Cerro Negro (Roggensack et al. 1997 ; Venugopal et al. 2016) et de l'éruption Roza (Thordarson et Self 1996). Les aires et les symboles en niveaux de gris sont une compilation extraite de Rowe et al. (2015). Notons la similitude du domaine des données des Puys de La Vache-Lassolas avec celui des volcans d'arc.

Dans le diagramme Cl/K vs. Cl, les données pour le volcan Cerro Negro sont dans le domaine des magmas d'arc prévu par Rowe et al. (2015). Par contre, celles du Piton de la Fournaise sont décalées vers le haut par rapport au champ des basaltes d'îles océaniques (OIB), celles du Kilauea correspondent exactement au champ des OIB. Les données pour l'Islande se rapprochent du champ des MORB, ce qui doit souligner l'influence de la dorsale Nord-Atlantique. La compilation de Rowe et al. (2015) ne définit pas de domaine pour le magmatisme intraplaque continental, donc on ne dispose pas de base de référence pour l'éruption Roza et le complexe de La Vache-Lassolas. L'opposition la plus marquante qui se dégage finalement de la Figure 18 est celle entre des magmas très riches en Cl (Cerro Negro, La Vache-Lassolas) et des magmas beaucoup plus pauvres (les cinq autres exemples). Il est intéressant de noter que ce sont les magmas ayant les teneurs initiales les plus riches en Cl qui montrent les plus faibles pourcentages de dégazage de cet élément (20-22 % ; Tableau 8), ce qui confirme la faible volatilité du Cl dans les magmas basaltiques (Webster et al. 1999).

## **2.4 Thermobarométrie appliquée aux produits des Puys de La Vache-Lassolas**

Les démarches et méthodes utilisées pour l'étude des pressions et température d'équilibre entre liquides et cristaux de l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas sont identiques à celles du chapitre sur Grímsvötn et sont décrites dans Haddadi et al. (2016). Une teneur moyenne en eau dans les liquides de 1,5 % poids est introduite dans les calculs thermobarométriques des inclusions magmatiques, d'après les mesures de Jannot (2005). Ce choix est confirmé par l'estimation de la concentration en eau des liquides basaltiques parentaux de la Chaîne des Puys, soit 1,5 % pds (Martel et al. 2013).

### **2.4.1 Equilibre clinopyroxène-liquide**

L'étude de l'équilibre clinopyroxène-liquide permet d'obtenir des informations thermiques et barométriques avec des marges d'erreur de  $\pm 42^\circ\text{C}$  et  $\pm 0,16$  GPa (Putirka 2008). Les sept cristaux de Cpx échantillonnés fournissent 13 couples Cpx-liquide : 6 avec des inclusions, 7 avec du verre matriciel. Pour la concentration en eau de la phase liquide, on prend donc 1,5 % pds pour les inclusions magmatiques (comme dans les inclusions piégées dans les olivines primitives), et 0,3 % pds pour le verre matriciel (analyses CHNS-O). Les équilibres Cpx-inclusion donnent une pression moyenne de 0,89 GPa (gamme : 0,77 à 0,98 GPa) et des températures comprises entre 1142 et 1188°C (moyenne : 1169°C). Cette estimation de pression pour les inclusions magmatiques dans les clinopyroxènes indique que le magma a séjourné et cristallisé dans une chambre relativement profonde : 30 km environ. Les pressions et températures obtenues pour les couples Cpx-verre matriciel sont comprises entre 0,65 et 0,91 GPa et entre 1113 et 1157 °C, avec des moyennes de 0,80 GPa et 1138°C. Ces conditions *P-T* sont inférieures à celles obtenues pour les inclusions magmatiques, ce qui est logique dans un contexte d'ascension magmatique et d'éruption, et démontre que les MI se sont formées dans les mêmes conditions, voire légèrement plus profondes et plus chaudes.

L'approximation d'une teneur en eau de 1,5 % est probablement valide pour les inclusions les plus primitives. L'inclusion la plus pauvre en  $K_2O$  en contient 1,18 % pds. Les inclusions dans les Cpx contiennent en moyenne 2,12 % pds de  $K_2O$ . En supposant que le K soit parfaitement incompatible, cela correspond à un degré de cristallisation moyen de 44 % et donc à une teneur moyenne en eau d'environ 2,7 % pds. Cette modification de la teneur en eau des Cpx se traduit par une augmentation moyenne de  $P$  de 0,09 GPa et une baisse de la  $T$  d'équilibre de 17°C, ce qui, compte tenu des erreurs associées aux thermomètre et baromètre utilisés, ne modifie pas les estimations de  $P$  et  $T$  d'équilibre des couples Cpx-MI. En utilisant les teneurs en eau calculées par cette méthode, la nouvelle gamme de pression s'étend de 0,83 à 1,10 GPa (moyenne : 0,98 GPa) et les températures vont de 1130°C à 1171°C (moyenne : 1152°C).

#### **2.4.2 Equilibre plagioclase-liquide**

L'étude de l'équilibre plagioclase-liquide permet d'obtenir des informations sur la température du liquide : l'équation 24a de Putirka (2008) détermine la température d'équilibre entre le liquide et le cristal de plagioclase associé avec une erreur de  $\pm 36^\circ\text{C}$ . Malheureusement, ce thermomètre dépend à la fois de la pression et de la teneur en eau. Seulement deux phénocristaux de plagioclase ont été échantillonnés dans les tephra des Puys de la Vache-Lassolas et l'on ne dispose que de quatre couples Pl-liquide : trois paires Pl-inclusion magmatique et une paire Pl-verre matriciel. Les trois couples Pl-inclusion donnent des températures de 1143, 1160 et 1144°C pour une  $P$  fixée à 1 GPa et 1,5 % pds d'eau, et le couple Pl-verre matriciel donne une température de 1115°C pour une  $P$  de 0,1 GPa et 0,3 % pds d'eau.

Une autre possibilité est d'utiliser les  $P$  et  $T$  obtenues grâce aux équilibres Cpx-liquide. Comme il est probable que le plagioclase cristallise après le clinopyroxène, il convient de sélectionner les valeurs minimales de ces gammes  $P$ - $T$  soit 1142 et 0,77 GPa pour les couples Pl-MI et 1113 et 0,65 GPa pour le couple Pl-VM. L'hygromètre de Waters et Lange (2015) retourne alors des teneurs en eau de 1,5 %, 2,1 % et 0,5 % pour les couples Pl-MI et 0,7 % pds pour le VM. Ces estimations sont cohérentes avec les mesures de Jannot (2005) dont la gamme varie entre 1,4 et 1,67.

#### **2.4.3 Equilibre olivine-liquide**

Initialement, le thermomètre « équation 22 » de Putirka (2008) avait été sélectionné pour l'étude de l'équilibre olivine-liquide en raison de sa faible erreur : 29°C et son excellent coefficient de corrélation  $r^2$  de 0,95. Comme cet équilibre est sensible à la pression  $P$ , il faut avoir une estimation indépendante de  $P$  pour pouvoir l'utiliser. Les calculs ci-dessous ont été faits pour des pressions crustales :  $P = 1$  GPa pour les équilibres olivine-inclusion et  $P = 0,1$  GPa pour les équilibres olivine-verre matriciel. Une teneur en eau de 1,5 % a été sélectionnée pour les inclusions magmatiques et de 0,3 % pour le verre matriciel (valeur minimale, le VM étant quasi-anhydre en surface). Sous ces conditions, les couples Ol-inclusion ont une  $T$  moyenne de 1131°C (gamme : 1114 – 1150°C) tandis que les couples Ol-VM ont enregistré une gamme de 1074 à 1091 °C (moyenne : 1082°C). Comparées aux autres équilibres, ces températures sont anormalement basses. Nous avons donc décidé d'utiliser le thermomètre de Beattie (1993) que Putirka (2008) a réarrangé en son « équation 19 ». Celle-ci a un coefficient

de corrélation  $r^2$  de 0,83 associé à une erreur de  $\pm 55^\circ\text{C}$ . Pour une pression de 1 GPa, les sept couples Ol-inclusion décrivent une gamme de température comprise entre 1140 et 1178°C (moyenne : 1162°C). En fixant une P de 0,1 GPa pour les paires Ol-VM, la T moyenne est de 1108°C (gamme : 1099 - 1115°C). Ces températures sont logiquement inférieures à celles des couples Ol-inclusions ci-dessus, ce qui démontre la formation précoce des inclusions, illustrée d'ailleurs par les compositions plus primitives des inclusions par rapport au verre matriciel. Ces résultats suggèrent que la calibration du thermomètre Ol-liq dans l'équation 22 de Putirka (2008) n'est probablement pas adaptée à l'étude des équilibres olivine-liquide des Puys de La Vache-Lassolas.

La similitude des températures de cristallisation des Cpx et Ol ne permet pas de statuer sur la composition de la première phase au liquidus. Dans les contextes de pression et températures changeantes où les cinétiques d'équilibrage du clinopyroxène avec le liquide doivent être prises en compte n'est pas discuté ici. On abordera cette problématique de manière détaillée dans le chapitre III en nous appuyant sur une approche expérimentale.

Tableau 9 : Récapitulatif des estimations de pression et température obtenues pour l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas. Dans la première colonne les numéros d'équations correspondent à ceux de Putirka (2008), W & L à l'hygromètre de Waters et Lange (2015). VM et MI signifient verre matriciel et inclusion magmatique. Le nombre d'estimations, l'erreur associée aux équations thermométrique ou barométrique et les hypothèses faites pour le calcul sont données dans les trois colonnes de droite et expliquées dans le texte.

Equation	calcul	min	moyenne	max	unité	N	erreur	hypothèses	
19	T Ol-VM	1099	1108	1115	°C	3	55	H <sub>2</sub> O=0,3% pds P=0,1 GPa	
19	T Ol-MI	1140	1162	1178		7	55	H <sub>2</sub> O=1,5% pds P=1 GPa	
24a	T PI-VM		1115			1	36	H <sub>2</sub> O=0,3% pds P=0,1 GPa	
24a	T PI-MI	1143	1149	1160		3	36	H <sub>2</sub> O=1,5% pds P=1 GPa	
33	T Cpx-VM	1113	1138	1157		7	42	H <sub>2</sub> O=0,3% pds	
33	T Cpx-MI	1142	1169	1188		6	42	H <sub>2</sub> O=1,5% pds	
30	P Cpx-VM	0,65	0,80	0,91		GPa	7	0,16	H <sub>2</sub> O=0,3% pds
30	P Cpx-MI	0,77	0,89	0,98			6	0,16	H <sub>2</sub> O=1,5% pds
W & L	H <sub>2</sub> O PI-VM		0,5		% pds	1	0,35	T=1142°C P=0,1 GPa	
W & L	H <sub>2</sub> O PI-MI	0,6	1,4	2,1		3	0,35	T=1113°C P=1 GPa	

#### 2.4.4 Bilan P-T

En tenant compte des erreurs associées à chaque thermomètre utilisé, on peut conclure que les équilibres cristal-liquide ont enregistré les mêmes conditions thermiques quelle que soit la nature du cristal (Fig. 19).



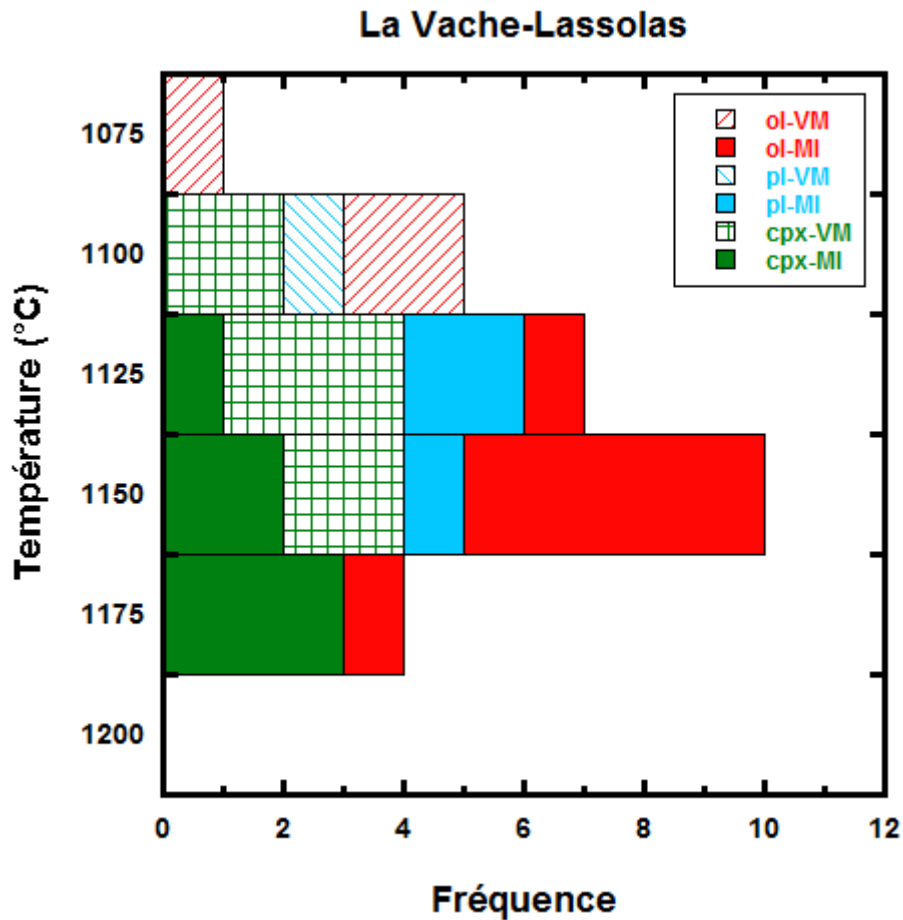


Figure 19 : Histogramme des estimations de température obtenues à partir des différents thermomètres utilisant la composition des inclusions ou du verre matriciel et en fixant la pression et la teneur en eau respectivement à 1 GPa et 1,5 % et 0,1 GPa et 0,3 %. Chaque classe fait 25°C, afin d'être cohérent avec les erreurs associées aux thermomètres utilisés.

Avec une pression moyenne de 0,89 GPa à 0,98 GPa, le baromètre de Putirka (2008) appliqué aux couples Cpx-inclusion magmatique montre que le magma a séjourné et cristallisé dans une chambre relativement profonde (Figure 20). Les estimations de pression Cpx-liq sont en bon accord avec celle donnée par Boivin et Camus (1981) dans leur étude des basanites potassiques entre Enval et Volvic, à moins de 10 km au Nord-Est de l'axe principal de la Chaîne des Puys. En étudiant des mégacrists de clinopyroxène et les conditions de coexistence de la paragenèse scapolite + amphibole + clinopyroxène + oxydes de fer et titane + apatite, ces auteurs ont estimé que ces laves s'étaient formées dans un domaine  $P$ - $T$  aux alentours de 1 GPa et 1100°C.

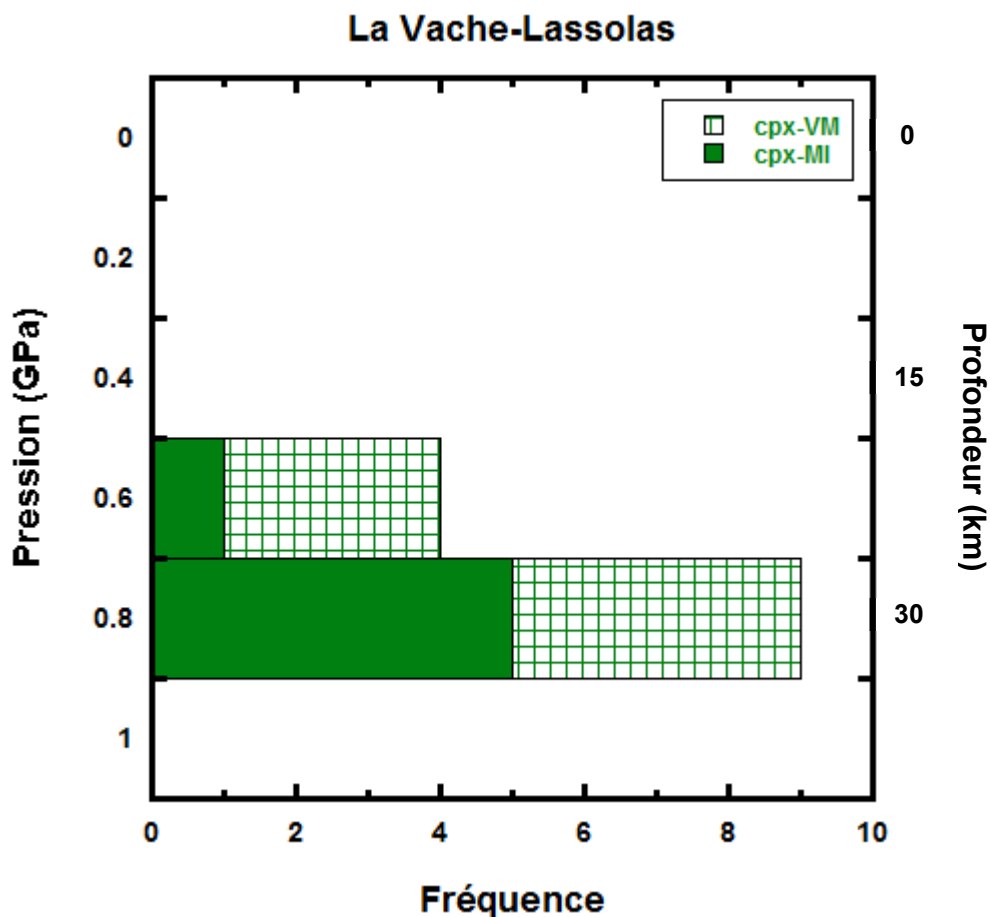


Figure 20 : Histogramme des estimations de pression obtenues à partir du baromètre de Putirka (2008), en utilisant la composition des inclusions ou du verre matriciel. Chaque classe fait 0,2 GPa, afin d'être cohérent avec les erreurs associées aux baromètres utilisés. La profondeur est calculée pour une densité crustale moyenne de 2,7 g/cm<sup>3</sup>.

#### 2.4.5 Apport pour la compréhension magmatologique de la Chaîne des Puys

Dans leur synthèse chronologique sur le volcanisme de la Chaîne des Puys, Boivin et al. (2009) ont constaté une différenciation de plus en plus poussée au cours du temps des produits volcaniques. Ils s'appuient sur ce résultat pour proposer un modèle de stockage et de différenciation des magmas à deux niveaux (Fig. 21) :

- En base de croûte (~30 km), un grand réservoir profond aurait stocké, il y a 100 000 ans environ, un grand volume de magmas basiques (basanites) issus de la fusion du manteau sous-jacent (cf. 2.1.2). La différenciation dans ce réservoir se ferait par cristallisation fractionnée de l'assemblage olivine + clinopyroxène + spinelle, et ne dépasserait pas le stade des trachy-basaltes. Les magmas stockés à ce niveau pourraient soit être directement transportés vers la surface (c'est le cas des Puys de La Vache-Lassolas ; Boivin et al. 2009), soit être transférés dans un réservoir plus superficiel.

- Vers 10 km de profondeur, se situerait un niveau de réservoirs superficiels dans lesquels les magmas poursuivraient leur différenciation, d'abord jusqu'aux trachy-andésites par cristallisation fractionnée, puis éventuellement jusqu'au stade des trachytes.

Selon Martel et al. (2013), le niveau superficiel ne serait pas composé de petites chambres isolées, mais d'une seule chambre de grande dimension. D'après leurs calculs thermiques, les magmas dans cette grande chambre superficiale seraient encore partiellement liquides actuellement. L'étude des isotopes de l'oxygène de France et al. (2016) est également en faveur d'une grande chambre superficiale unique, encore partiellement fondue, pour expliquer la production des termes les plus différenciés de la Chaîne des Puys.

Même si la cristallisation fractionnée est le principal mécanisme de différenciation à l'origine de la suite magmatique de la Chaîne des Puys (Maury et al. 1980), il ne faut pas négliger le rôle de la contamination crustale pendant la cristallisation (Condomines et al. 1982 ; France et al. 2016). La coulée de lave issue des Puys de La Vache-Lassolas (la Cheire d'Aydat) a un rapport isotopique de l'oxygène  $\delta^{18}\text{O}$  égal à 5,7‰ (France et al. 2016) qui est dans la gamme des  $\delta^{18}\text{O}$  du manteau dans le Massif Central ( $5,6 \pm 0,4\text{‰}$  ; Downes et al. 1991). Cela montre que l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas a été alimentée par un magma très peu ou pas affecté par la contamination crustale, et qui aurait été transféré très rapidement du réservoir profond à l'interface croûte-manteau jusqu'à la surface sans subir d'interactions chimiques avec la croûte encaissante.

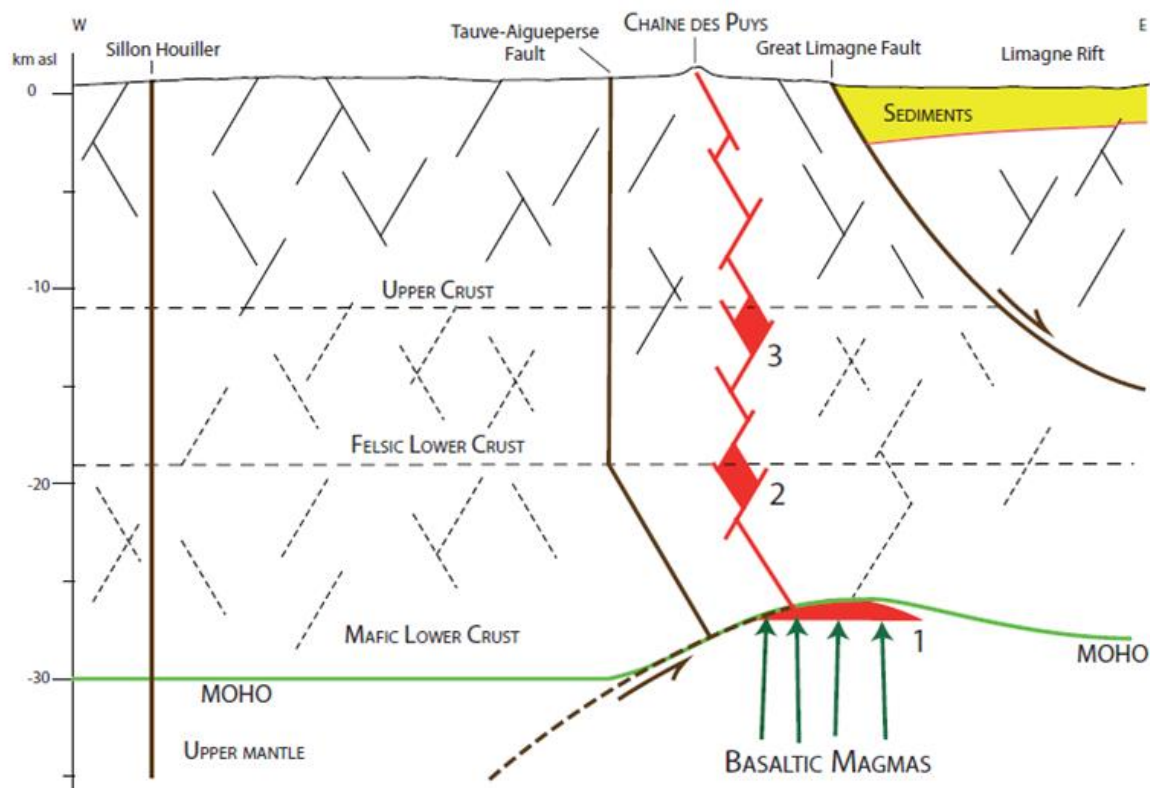


Figure 21 : Coupe schématique de la croûte continentale sous la Chaîne des Puys, modifiée d'après Martel et al. (2013). Les liquides basaltiques mantelliques s'accablent à l'interface

croûte-manteau (réservoir 1). Les données sismiques permettent l'identification de deux discontinuités dans la croûte, vers 10-12 km et 18-20 km, au niveau desquelles les magmas peuvent être stockés (réservoirs 2 et 3). Les réservoirs à 10-12 km (réservoir 3) sont à l'origine des trachytes. Leurs caractéristiques sont controversées : selon Boivin et al. (2009), il s'agirait de petites chambres isolées ; selon Martel et al. (2013) et France et al. (2016), il s'agirait d'une grande chambre unique encore partiellement fondue actuellement

## 2.5 Conclusion

- (1) L'absence de Cpx formés à faible profondeur suggère que l'éruption de La Vache-Lassolas a pour premier avantage d'être caractérisée par un transfert rapide du réservoir profond à la surface. Le magma ayant alimenté les Puys de La Vache-Lassolas il y a près de 8600 ans aurait donc traversé, sans s'arrêter, la croûte.
- (2) Les concentrations en éléments volatils, que ce soit en S ou en Cl, des inclusions magmatiques primaires des Puys de La Vache-Lassolas sont très différentes des volcans de « points chaud » mais comparables à celles des magmas d'arc. Cela suggère donc que les modèles d'alimentation magmatique basés sur la notion de point chaud, pour la Chaîne des Puys, sont peu probables.
- (3) Les inclusions sont nettement plus différenciées dans le Cpx que dans l'Ol (p. ex. Fig. 15) : ce qui pourrait traduire l'ordre de cristallisation à savoir Ol puis Cpx. Les travaux de pétrologie expérimentale de Bender et al. (1978) montrent que c'est la bonne séquence de cristallisation dans le diagramme de phases des tholéiites, vers 1 GPa. A plus haute pression, par exemple, 1,2 GPa, le Cpx devrait cristalliser en premier, suivi du Pl. Ainsi, cela pourrait traduire une double information : la séquence de cristallisation est olivine puis clinopyroxène puis plagioclase et la  $P$  est en accord avec le baromètre de Putirka (2008). Les pourcentages de cristallisation sont assez élevés, pourtant la proportion de phénocristaux est inférieure à 5 %, ce qui suggère une séparation efficace des cristaux et l'existence de cumulats de grandes dimensions en profondeur.
- (4) Les inclusions dans les plagioclases se comportent différemment des autres inclusions. Elles se seraient formées plus tardivement, au cours du dégazage et donc à plus basse pression que les inclusions dans les minéraux ferromagnésiens. Ceci est confirmé par Boivin et al. (2009), selon lesquels la différenciation profonde se ferait en l'absence de Pl. Dans le diagramme de phases des tholéiites de Bender et al. (1978), c'est également le cas : il n'y a pas de Pl à 1 GPa. Etant donné que le Pl n'a pas cristallisé dans un réservoir profond et que le transfert de magma aurait eu lieu rapidement et sans pause dans la croûte, il est probable que le Pl ait poussé au cours de l'ascension.
- (5) Ces informations nous permettent d'établir un scénario éruptif :
  - 1- En profondeur, un magma se différencie et commence à cristalliser de l'olivine et du clinopyroxène. A ces minéraux ferromagnésiens s'ajouterait le spinelle selon Boivin et al. (2009).

- 2- Après un certain laps de temps, probablement sous l'effet d'une surpression, l'encaissant se fracture ou une faille préexistante est réactivée, ce qui permet l'ascension d'un petit volume de magma. Il est probable qu'il s'agisse d'une réactivation d'une ancienne structure NW-SE qui correspondrait grossièrement à la fissure éruptive de La Vache-Lassolas.
- 3- Ascension mise en mouvement par la flottabilité du magma, puis accélérée par le dégazage superficiel.
- 4- Eruption.

# **CHAPITRE III : Etude expérimentale de l'équilibre clinopyroxène-liquide basaltique**

## Table des matières

<b>3.</b>	<b>Etude expérimentale de l'équilibre clinopyroxène-liquide basaltique : applications au volcanisme islandais.....</b>	<b>111</b>
<b>3.1</b>	<b>Problématique.....</b>	<b>111</b>
3.1.1	De la difficulté d'estimer la profondeur des différents constituants d'un système magmatique .....	111
3.1.2	Objectifs expérimentaux .....	112
<b>3.2</b>	<b>Techniques expérimentales.....</b>	<b>113</b>
3.2.1	La technologie piston-cylindre .....	113
3.2.2	Matériaux de départ.....	114
3.2.3	Capsules et assemblage expérimental .....	116
3.2.4	Principe de fonctionnement.....	118
3.2.5	Contrôle de la pression et de la température .....	119
3.2.6	Arrêt des expériences .....	121
<b>3.3</b>	<b>Techniques analytiques.....</b>	<b>124</b>
3.3.1	Le microscope électronique à balayage (MEB) .....	124
3.3.2	Analyse des éléments majeurs à la microsonde électronique .....	124
<b>3.4</b>	<b>Expériences à l'équilibre .....</b>	<b>125</b>
3.4.1	Procédure expérimentale .....	125
3.4.2	Expériences à 1 GPa.....	126
3.4.3	Expériences à 0,5 GPa.....	129
3.4.4	Composition des phases .....	130
3.4.5	Diagramme de phases.....	136
<b>3.5</b>	<b>Expériences de décompression : cinétique de rééquilibrage du couple clinopyroxène-liquide lors de l'ascension magmatique .....</b>	<b>138</b>
3.5.1	Stratégie.....	138
3.5.2	Série DEC1 .....	141
3.5.3	Série DEC2.....	142

3.5.4	Composition des phases .....	145
<b>3.6</b>	<b>Confrontation expérimentation-thermobarométrie.....</b>	<b>149</b>
3.6.1	Degré d'équilibre thermodynamique dans les échantillons expérimentaux.....	149
3.6.2	Résultats .....	152
<b>3.7</b>	<b>Implications volcanologiques-Perspectives.....</b>	<b>158</b>
3.7.1	Signification de l'olivine dans les magmas du Bárðarbunga à Holuhraun .....	158
3.7.2	Application de la thermobarométrie Cpx-liquide au volcanisme islandais.....	159
3.7.3	Vitesse de dissolution des Cpx et migration latérale de magma à Holuhraun (2014-15).....	159
3.7.4	Perspectives expérimentales.....	160



## **3. Etude expérimentale de l'équilibre clinopyroxène-liquide basaltique : applications au volcanisme islandais**

### **3.1 Problématique**

L'étude de la structure verticale des systèmes magmatiques est très complexe et relativement peu contrainte. Les différentes approches utilisées peuvent donner des résultats contradictoires avec, en général, la tendance suivante : les techniques géophysiques estiment des profondeurs plus faibles que les techniques pétrologiques, et ce en étudiant le même système volcanique voire la même éruption. La question qui se pose est alors la suivante : est-ce que ces deux méthodes sous-estiment et surestiment, respectivement, la profondeur ou étudient-elles deux objets différents ? Une étude expérimentale des relations de phases et de la cinétique d'équilibration d'un basalte de l'éruption de Holuhraun (2014-15) a été réalisée pour apporter des éléments de réponse à cette question.

#### **3.1.1 De la difficulté d'estimer la profondeur des différents constituants d'un système magmatique**

##### **3.1.1.1 Exemples en Islande**

L'étude des éruptions les plus récentes ayant eu lieu en Islande illustre parfaitement la difficulté d'estimer la profondeur des chambres magmatiques : c'est le cas des éruptions de Holuhraun (2014-15) et Grímsvötn (2011). Concernant cette dernière, la déformation observée en surface, par géodésie, s'explique par le gonflement-dégonflement d'une chambre magmatique à 1,7 km de profondeur (Hreinsdóttir et al. 2014) tandis que les estimations thermobarométriques indiquent des profondeurs significativement plus grandes (Chapitre I) : entre 2,2 et 24 km (correspondant à 0,06-0,64 GPa) pour cette même éruption avec près de 95 % des couples clinopyroxène (Cpx)-liquide donnant des valeurs supérieures à 7 km de profondeur.

Cela est également valable pour l'éruption la plus récente d'Holuhraun, bien que les estimations géophysiques et pétrologiques aient tendance à converger avec le temps. Les estimations pétrologiques basées sur l'équilibre Cpx-liquide donnent des profondeurs comprises entre 11 et 26 km avec une moyenne à 16 km (Haddadi et al. 2015). Les valeurs obtenues sur la base de la solubilité des volatils (H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>) dans les inclusions magmatiques, valeurs minimales car elles supposent qu'il n'y a pas eu la moindre diffusion de H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub>, donnent une pression de 0,3 GPa soit près de 11 km (Bali et al. 2015). Les estimations pétrologiques sont donc très cohérentes entre elles. Les profondeurs déduites des études géophysiques sont quant à elles assez variables, mais nettement plus faibles que les estimations pétrologiques :

- une chambre magmatique située à 3 ou 6 km de profondeur sous la caldera de Bárðarbunga expliquerait les déformations observées par Riel et al. (2015). Toutefois, ces mêmes auteurs expliquent qu'ils ne peuvent pas éliminer la possibilité d'une contribution plus profonde, supérieure à 10 km.

- selon Green et al. (2015) et Sigmundsson et al. (2015), le magma aurait parcouru les 40 km qui séparent la caldera du Bárðarbunga du champ de lave d'Holuhraun de façon horizontale à une profondeur moyenne de 7 km. Sigmundsson et al. (2015) estiment que la majorité du magma injecté dans le dyke est située à une profondeur plus faible que la sismicité (qui est comprise entre 5 et 8 km de profondeur). De plus, en observant des différences entre le volume de la subsidence qui affecte la caldera de façon synchrone à la propagation du dyke, ils proposent que du magma d'une source plus profonde contribue significativement à l'alimentation de cette éruption. Enfin, Green et al. (2015) confirment la propagation d'un dyke vers 7 km de profondeur et évoquent une possible alimentation par un sill horizontal à 16,8 km de profondeur sous la caldera du Bárðarbunga.

### 3.1.1.2 Barométrie et équilibre

Les géothermomètres et baromètres peuvent apporter des informations très intéressantes lorsqu'ils sont utilisés de façon raisonnée. Il faut utiliser ces outils en respectant les conditions pour lesquelles ils ont été développés, à savoir une certaine gamme de température, de pression ou de teneur en eau, voire une gamme de compositions ou la présence/absence de certaines phases. Il est également primordial de se référer aux domaines utilisés lors de la calibration faite par les auteurs. Par exemple, les thermobaromètres de Putirka (2008) basés sur l'équilibre Cpx-liquide manquent de contraintes dans le domaine des pressions comprises entre 0,1 et 0,7 GPa, à savoir le domaine d'intérêt majeur pour l'étude du volcanisme. Enfin, l'utilisation des thermobaromètres suppose un état d'équilibre thermodynamique entre un certain nombre de phases (minéraux et/ou liquide) : il est donc important de contrôler l'absence d'indice de déséquilibre textural ou chimique. Par conséquent, il est recommandé de vérifier que les conditions d'utilisation d'un thermobaromètre donné sont bien satisfaites et d'étudier l'équilibre entre deux phases naturellement contiguës.

Les magmas dans les systèmes volcaniques subissent des variations rapides de pression et de température ( $P$  et  $T$ , respectivement), dues par exemple à l'ascension ou au refroidissement. Or les thermomètres et baromètres sont basés sur un état d'équilibre à un instant  $t$ , qui est figé lors de la trempe du magma. Il est donc impossible de prendre en compte les aspects cinétiques, ce qui a pour conséquence que l'on ne peut pas étudier l'évolution de  $P$  et  $T$  au cours de l'ascension magmatique pour un seul et même couple cristal-liquide.

### 3.1.2 Objectifs expérimentaux

Les thermobaromètres Cpx-liquide de Putirka (2008) sont construits à partir d'une base qui manque de données dans le domaine des basses pressions (0,1-0,7 GPa) qui est critique pour les applications volcanologiques. Le premier volet de ce travail expérimental avait pour objectif de vérifier l'applicabilité de ces thermobaromètres pour l'étude des systèmes basaltiques islandais, c'est-à-dire, pour les conditions crustales (au sens large) en Islande : soit les 30 premiers kilomètres (Bjarnason 2008) et les huit premiers kilobars. Pour atteindre cet objectif, le principe est de réaliser des expériences d'équilibre Cpx-liquide avec une composition et des températures représentatives des basaltes islandais et à des pressions crustales.

Le second volet expérimental avait pour objectif d'évaluer le temps nécessaire pour qu'un couple Cpx-liquide se rééquilibre lorsqu'il est soumis à de nouvelles conditions  $P$ - $T$ . Dans le cas de l'éruption de 2014-15 à Holuhraun, il y a un désaccord important entre l'hypothèse d'une migration latérale de magma à faible profondeur et les valeurs relativement élevées de pression estimées par les méthodes pétrologiques : ce désaccord pourrait être lié, entre autres, à un rééquilibrage incomplet du clinopyroxène et du liquide au cours de l'ascension et de la migration du magma. Pour évaluer cette hypothèse, des expériences de décompression visant à simuler l'ascension du magma d'une chambre profonde à une chambre superficielle ont été effectuées.

Il était initialement prévu que ce projet expérimental soit réalisé avec l'autoclave à chauffage interne qui devait être livré au LMV en septembre 2013. Cet autoclave était parfaitement adapté à cette étude car il permettait de travailler à des pressions de moins de 0,1 GPa jusqu'à 1 GPa et à des températures allant jusqu'à 1450°C ; il était aussi spécialement conçu pour simuler l'ascension des magmas grâce à son système de décompression programmée. Malheureusement, cette opération a pris beaucoup de retard suite à de multiples péripéties chez le fabricant et l'autoclave n'est toujours pas livré au moment de l'écriture de ce manuscrit. Il a donc été décidé de réaliser les expériences dans les presses de type piston-cylindre du LMV, ce qui impose de travailler à des pressions supérieures ou égales à 0,5 GPa. L'autoclave tant désiré devrait arriver fin 2016, ce qui permettrait alors de répondre aux questions suivantes : comment évolue l'équilibre Cpx-liquide entre 0,1 et 0,5 GPa ? Combien de temps un cristal de Cpx est-il stable à 7 km de profondeur ? Quelle est la paragenèse d'un échantillon trempé à ~0,2 GPa ?

## **3.2 Techniques expérimentales**

### **3.2.1 La technologie piston-cylindre**

Toutes les expériences décrites ci-dessous ont été réalisées avec des instruments de type piston-cylindre (PC). Ces instruments sont utilisés depuis près de soixante ans en pétrologie expérimentale. En effet, de nombreuses études ont montré la capacité du PC à reproduire, en routine, les conditions magmatiques dans la gamme de pression de 0,5 à 3 GPa, voire plus (ex. Boyd et England 1960 ; Holloway et Wood 1988).

A la différence des autoclaves dans lesquels la pression sur l'échantillon est exercée par une phase gazeuse (argon, azote, etc.), les appareils de type piston-cylindre sont des appareils dits « à pression solide » (Boyd et England, 1960). La charge expérimentale est située au centre d'un assemblage cylindrique (Fig. 1) composé de chlorure de sodium, de verre, de graphite et de céramiques. L'assemblage est placé dans une chambre cylindrique en carbure de tungstène : pour générer la pression, on écrase l'assemblage entre le support de base et le piston, tous deux en carbure de tungstène. L'utilisation de matériaux qui deviennent ductiles ou visqueux à haute température (sel, verre) permet de transformer la pression axiale exercée par le piston en une pression hydrostatique.

Deux types de piston-cylindre ont été utilisés pour cette étude. Le premier volet de l'étude expérimentale (expériences à pression constante) a été réalisé dans un piston-cylindre sans

contre-pression de diamètre interne 3/4" (19,05 mm ; PC nos. 1 et 2 du LMV). Le second volet (expériences de décompression) a été mené dans un piston-cylindre avec contre-pression de diamètre interne 1/2" (12,7 mm ; PC no. 3 du LMV). Le PC no. 3 a été utilisé pour ce 2<sup>ème</sup> volet car il est muni d'une pompe manuelle à cabestan qui permet de réaliser facilement des rampes de décompression bien contrôlées. Les trois PC utilisés ont des vitesses de trempe similaires : dans les pistons-cylindres 3/4" elle est de l'ordre de 60°C/s et atteint 70 voire 80°C/s au PC 1/2". Plus cette vitesse est élevée, plus il y a de chance que les formes et les relations texturales des clinopyroxènes soient préservées à la fin des expériences de décompression.

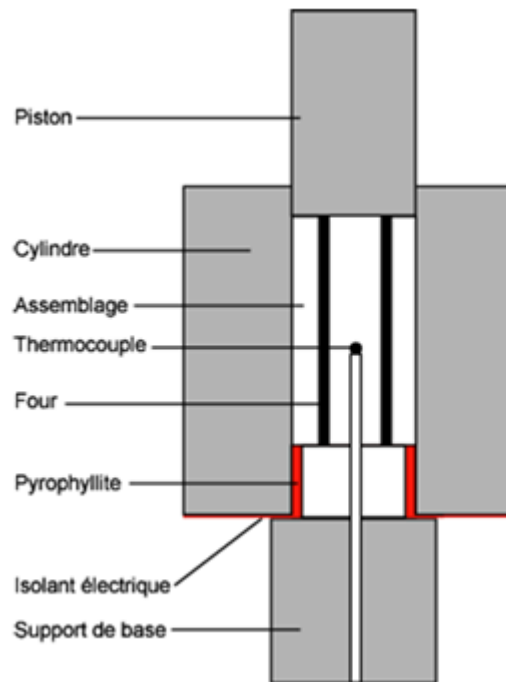


Figure 1 : Schéma de principe du piston-cylindre. L'assemblage solide est placé dans le cylindre en carbure de tungstène (en gris). La pression est générée en écrasant l'assemblage entre le piston et le support de base (tous deux en carbure de tungstène) ; la température est générée par le passage d'un courant de fort ampérage (300-400 A, 4-5 V) dans le four de graphite. Les isolants électriques sont figurés en rouge. La capsule contenant l'échantillon (non représentée) est située au centre de l'assemblage, juste au-dessus de la pointe du thermocouple.

### 3.2.2 Matériaux de départ

Différents types de matériaux peuvent servir de base à une étude expérimentale, à savoir des mélanges d'oxydes, des gels ou des échantillons naturels. Les gels peuvent être utilisés lorsque l'on souhaite doper une poudre qui n'est pas assez riche en un élément d'intérêt. Ils sont réactifs et homogènes. Les mélanges d'oxydes sont bien adaptés à l'étude des systèmes chimiques simples, tels que le CMAS ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ), mais peuvent aussi être utilisés dans le cas des systèmes chimiques plus complexes. Ils permettent une atteinte rapide de l'équilibre dans toute la capsule (ex. Falloon et al. 1999). Des échantillons naturels peuvent aussi servir de matériaux de départ pour l'expérimentation. Dans le but d'optimiser la réactivité des échantillons naturels, il est nécessaire de les broyer très finement. Cela permet de favoriser l'homogénéisation de la charge et l'atteinte de l'équilibre, y compris dans le cas de l'étude des

premiers degrés de fusion (Laporte et al. 2004). Le broyage est particulièrement important dans le cas des échantillons contenant des minéraux qui ont tendance à présenter des zonations ou des cœurs hérités, ce qui est le cas des clinopyroxènes.

Nous avons choisi de travailler sur un échantillon naturel FL-3 (anciennement WM 23 ; Sigmarsson et Halldórsson, 2015) collecté au début de l'éruption par William Moreland (doctorant à l'Université d'Islande) lors de l'éruption d'Holuhraun (Islande). Il s'agit de tephra basaltiques fraîchement tombés. La composition en éléments majeurs de l'échantillon FL-3 est donnée dans le tableau 1. Il s'agit d'un basalte à 49 % pds SiO<sub>2</sub>, 12,5 % pds FeO total et 7,1 % pds MgO, relativement classique pour une lave du système magmatique du Bárðarbunga dont les tephra ont pour concentrations moyennes les valeurs suivantes : MgO = 7,19% pds, K<sub>2</sub>O = 0,19, un Mg# compris entre 49 et 63 (ici il est de 50) et un rapport molaire CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compris entre 1,35 et 1,65 (ce qui est le cas car il est de 1,57). L'échantillon FL-3 est un basalte saturé en silice et riche en fer, ou tholéiite basaltique, à olivine normative, ce qui correspond à un basalte faiblement évolué, Grímsvötn produisant, par exemple, majoritairement des tholéiites à quartz normatif (ex. Sigmarsson et al. 2013), soit des roches un peu plus évoluées que les tholéiites à ol-normative.

Tableau 1 : Composition roche totale de trois tholéiites : FL-3, matériel de départ de cette étude, TR101 6D9 de Fisk et al. (1980) qui est une tholéiite très primitive draguée dans la zone FAMOUS, à 700 km au Sud des Açores, dans l'océan Atlantique et enfin, l'échantillon 527-1-1 de Bender et al. (1978), dragué sur la portion de la dorsale médio-Atlantique au Sud de l'Islande (ride de Reykjanes).

% poids	FL-3	TR101 6D9	527-1-1
SiO <sub>2</sub>	48,98	50,51	48,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,69	13,09	16,3
FeO	12,47	12,39	8,92
MgO	7,07	7,20	10,7
CaO	11,78	11,25	12,0
Na <sub>2</sub> O	2,32	2,13	1,95
K <sub>2</sub> O	0,22	0,19	0,09
TiO <sub>2</sub>	1,84	1,32	0,73
MnO	0,22	0,20	0,25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,22	--
H <sub>2</sub> O	0,12	0,11	--
<b>Total</b>	<b>98,89</b>	<b>98,61</b>	<b>99,09</b>

La concentration en eau du basalte FL-3 a été mesurée avec un analyseur élémentaire Thermo Scientific™ FLASH 2000 CHNS : 0,12 ± 0,02[1-σ] % pds H<sub>2</sub>O.

Pour commencer les tephra FL-3 ont été lavés à l'eau distillée et passés dans trois bains d'ultrasons successifs. Ils ont ensuite été broyés grossièrement au mortier en agate en présence d'éthanol puis finement au micro-broyeur, afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 10 µm. La poudre obtenue a alors été homogénéisée et brûlée à 400°C pendant 24 heures, puis stockée à l'étuve à ~120°C. Toutes les séries d'expériences ont été effectuées à partir du même matériel de départ.

### 3.2.3 Capsules et assemblage expérimental

#### 3.2.3.1 Capsules

La poudre d'échantillon doit être chargée dans un conteneur fermé qui doit satisfaire deux conditions : premièrement, le conteneur doit être parfaitement étanche et empêcher toute interaction entre l'échantillon et l'environnement extérieur ; deuxièmement, le conteneur (la capsule) doit être parfaitement inerte et ne pas interagir avec l'échantillon. Sous de hautes pressions et températures, les constituants de la capsule peuvent devenir réactifs, voire poreux à certains éléments, ou même instables. Il est donc primordial de sélectionner un conteneur totalement inerte, imperméable aux gaz et stable à haute température. Ce matériau idéal... n'existe pas ! Celui qui s'en approche le plus est l'or mais son point de fusion est de 1064°C à 1 atm, 1093°C à 0,5 GPa et 1120°C à 1 GPa (Mirwald et Kennedy 1979). Or nos expériences doivent être réalisées à des températures plus élevées que 1150°C. Les capsules en platine, et dans une moindre mesure en alliage or-palladium, peuvent incorporer du fer à haute température et donc provoquer une perte en fer de la charge expérimentale (p. ex. Merrill et Wyllie 1973 ; Johannes et Bode 1978 ; Kawamoto et Hirose 1994). Pour cette étude, nous avons opté pour des capsules doubles Pt-graphite (Fig. 2) : le conteneur interne de graphite sépare la charge expérimentale de la capsule de platine et permet d'éviter les pertes en fer ; la capsule externe en Pt limite la circulation des fluides. La poudre FL-3 est pauvre en eau (moins de 0,5 % pds) et a une fugacité d'oxygène comprise entre FMQ-1 et FMQ, ce qui fait des conteneurs platine-graphite la solution idéale pour nos expériences.

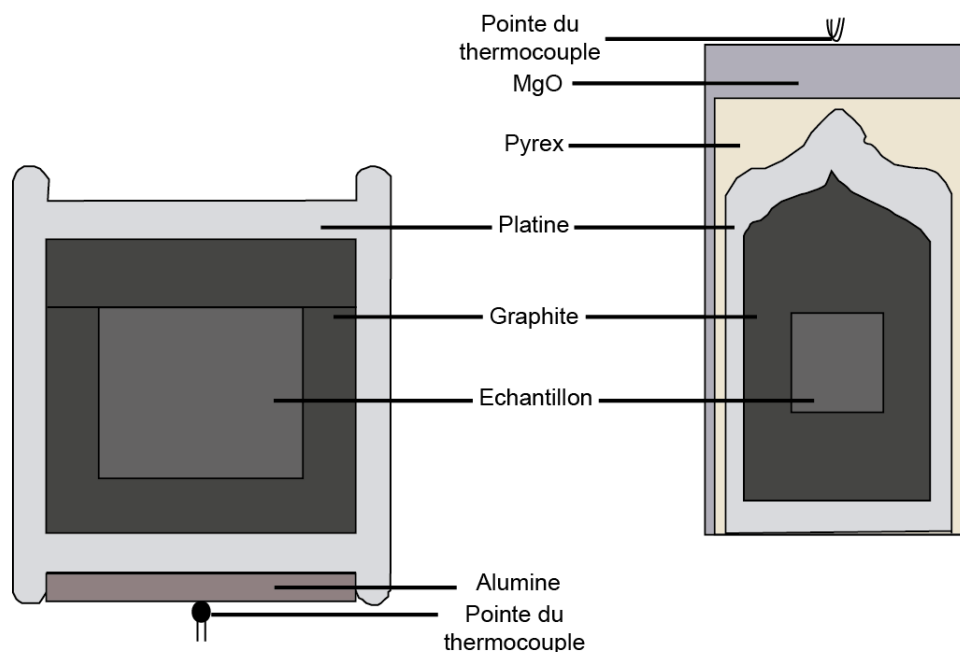


Figure 2 : Capsules platine-graphite utilisées dans les expériences en piston-cylindre 3/4" (c'est-à-dire, avec un piston de diamètre trois quarts de pouce, soit 19,05 mm ; à gauche) et en piston-cylindre 1/2" (piston de diamètre 12,7 mm ; à droite). L'emplacement du thermocouple est à souligner : sous la capsule en PC 3/4" ; au-dessus en PC 1/2". Echelles : le diamètre externe de la capsule de platine est égal à 5 mm à gauche et à 4 mm à droite.

### 3.2.3.2 Assemblages

Les assemblages expérimentaux enveloppant la capsule vont être décrits de l'extérieur vers l'intérieur (Fig. 3). La partie externe de l'assemblage est une cellule de sel (NaCl) enveloppée d'une fine feuille de téflon (0,05 mm). Cette dernière permet de minimiser les frictions entre l'assemblage et les parois du cylindre en carbure de tungstène et d'extraire facilement l'assemblage à la fin de l'expérience. A l'intérieur de la cellule de sel se trouve un cylindre de pyrex dans lequel s'insère un four de graphite. Le sel et le pyrex ont un rôle primordial car ils sont visqueux à haute température et transforment ainsi la pression uniaxiale exercée par le piston en une pression isotrope.

Les pièces situées à l'intérieur du four de graphite sont légèrement différentes dans les assemblages pour PC 3/4" et 1/2". Dans les assemblages 3/4", on a un 2<sup>ème</sup> cylindre de pyrex, puis une série de pièces en céramiques usinables (« fused MgO ») qui servent à maintenir en place la capsule et la canne de thermocouple (canne de mullite ; Fig. 3). Dans les assemblages 1/2", il n'y a pas de cylindre de pyrex à l'intérieur du four, uniquement des pièces en céramiques usinables (MgO). Entre la pointe du thermocouple et la capsule se trouve une rondelle d'alumine de 0,5 mm d'épaisseur qui permet d'éviter un contact direct du thermocouple avec la capsule. Dans tous les assemblages, la gaine de MgO doit avoir une longueur fixe (15,3 mm ou 13,5 mm pour les assemblages 3/4" et 1/2", respectivement) de telle sorte que la capsule soit toujours située au centre de l'assemblage, dans la zone où le gradient de température est minimal (voir ci-dessous). Cela permet de garantir une très bonne reproductibilité des conditions de température dans les séries d'expériences.

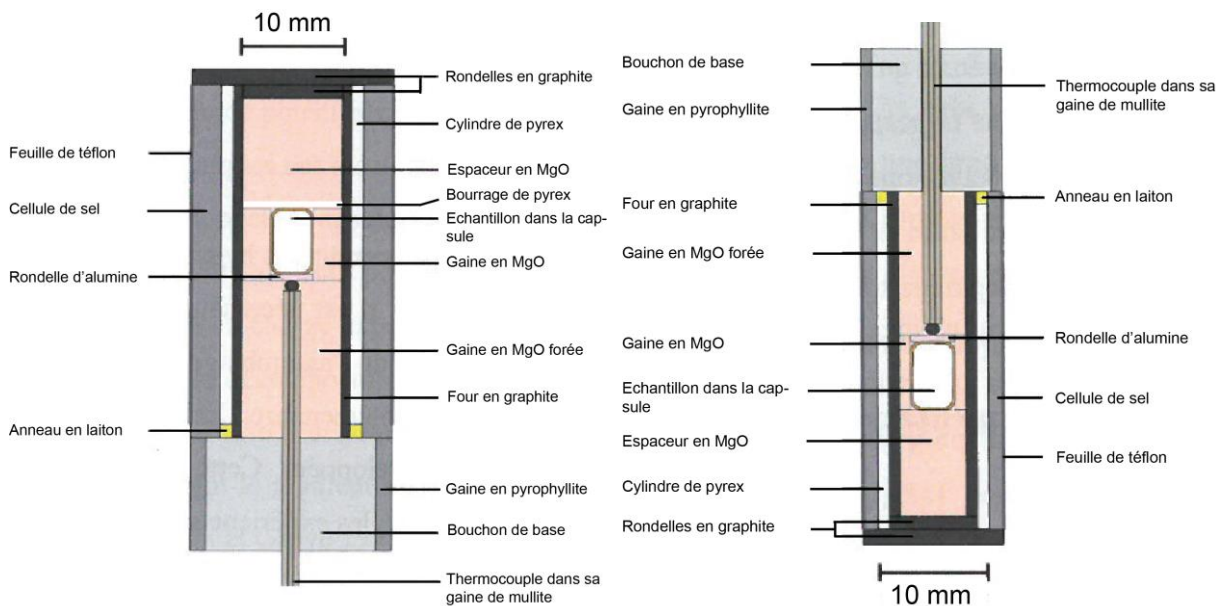


Figure 3 : Schémas des assemblages utilisés dans cette thèse (assemblages 3/4" à gauche et 1/2" à droite ; schémas modifiés d'après Condamine 2015).

### 3.2.4 Principe de fonctionnement

Lorsque l'assemblage est prêt, il est mis en place dans le cylindre en carbure de tungstène. L'assemblage est alors comprimé entre le support de base et le piston en carbure de tungstène (Fig. 1). La pression nominale dans la chambre expérimentale,  $P_{\text{échantillon}}$ , est égale au produit de la pression d'huile dans le vérin (qui actionne le piston ; Fig. 4),  $P_{\text{huile}}$ , par le rapport de la surface du vérin par la surface du piston,  $S_{\text{vérin}}/S_{\text{piston}}$  :

$$P_{\text{échantillon}} = P_{\text{huile}} \times \frac{S_{\text{vérin}}}{S_{\text{piston}}} \quad [1]$$

Pour des pistons de 3/4" ou de 1/2" et des vérins qui font typiquement 4 à 5 pouces de diamètre, on a des rapports d'intensification  $S_{\text{vérin}}/S_{\text{piston}}$  de  $\approx 25$  à 100 : avec des pressions d'huile de 200 à 500 bar, on peut donc générer des pressions nominales de 0,5 à 5 GPa. Les Figures 4 et 5 montrent un schéma de principe et une photo du piston-cylindre 3/4".

Le passage d'un courant de fort ampérage (400 A et 4-5 V) dans le four de graphite permet de produire par effet Joule des températures atteignant 1600°C au cœur de l'assemblage. Le thermocouple permet le suivi de la température au plus près de la capsule. Le thermocouple est constitué de deux fils en alliages de tungstène et rhénium dans des proportions différentes, à savoir  $W_{95}Re_5$  et  $W_{74}Re_{26}$  (thermocouple de type C). Pour éviter l'oxydation des fils de WRe au cours de l'expérience, une buse fournit continuellement un flux d'argon à la base du thermocouple.

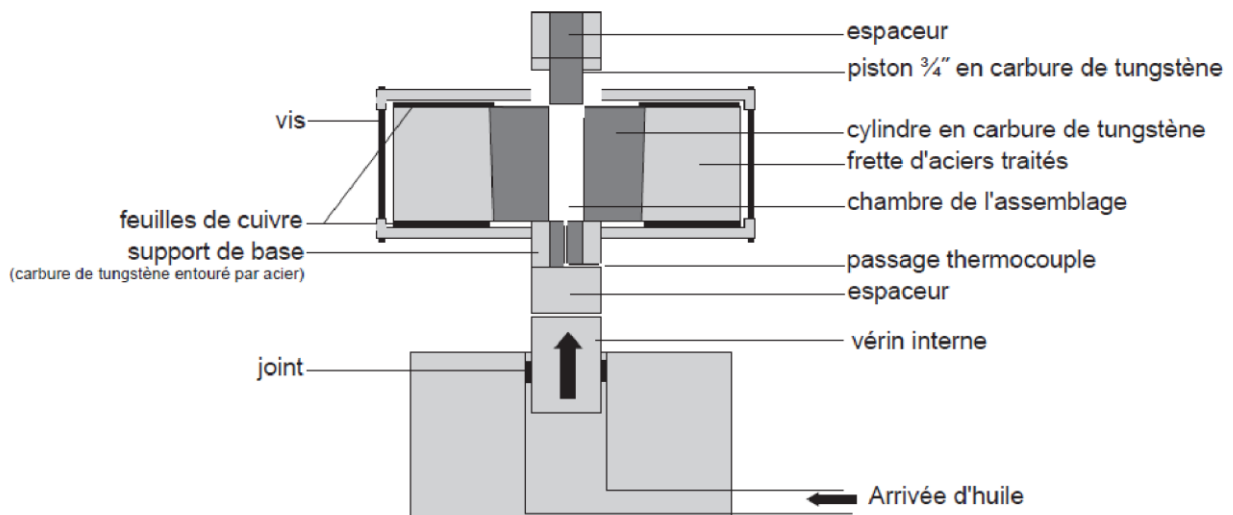


Figure 4 : Schéma de principe des pistons-cylindres 3/4" du LMV (PC nos. 1 et 2 ; Lambart 2010). L'assemblage contenant la charge expérimentale se positionne dans la chambre. Une pompe manuelle (non représentée) permet d'injecter l'huile dans le vérin basal et d'écraser l'assemblage entre le support de base et le piston.



### 3.2.5 Contrôle de la pression et de la température

#### 3.2.5.1 Erreurs sur la pression

La pression d'huile dans le circuit hydraulique est mesurée à l'aide d'un capteur de pression et convertie en pression « solide » sur l'échantillon connaissant le rapport des surfaces du vérin et du piston (équation 1). Cependant, la pression vraie sur l'échantillon peut différer de la pression nominale calculée à partir de l'équation 1 parce que : (i) une partie de la charge exercée par le vérin interne peut être perdue par friction du piston et de l'assemblage contre les parois du cylindre ; (ii) certains des matériaux constitutifs de l'assemblage peuvent avoir un seuil de plasticité non négligeable et donc encaisser une partie des contraintes sans fluer ; ou (iii) en fonction des matériaux en présence, une partie de l'assemblage cylindrique, par exemple la partie axiale, peut porter une part anormalement élevée de la charge, d'où une surpression. La pression dans les assemblages 3/4" a été calibrée en utilisant la courbe de fusion de NaCl comme référence (D. Laporte, communication orale). Cette calibration a montré que la pression vraie sur l'échantillon est légèrement plus élevée que la pression nominale donnée par l'équation 1 : 0,54 GPa au lieu de 0,5 GPa ; 1,52 GPa au lieu de 1,5 GPa. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature : l'utilisation d'assemblages à base de NaCl et verre permet de réduire à un niveau très bas les corrections de pression (Johannes et al. 1971 ; Boettcher et al. 1981). Il faut noter que l'assemblage 3/4" sur lequel a porté cette calibration de pression était légèrement différent de l'assemblage actuel : feuille de plomb au lieu de la feuille de téflon ; utilisation de graisse à base de MoS<sub>2</sub> pour lubrifier la paroi interne du vérin *versus* MoS<sub>2</sub> solide directement incorporé à la cellule de sel.

L'assemblage 1/2" du LMV n'a fait l'objet que d'expériences de calibration partielles, surtout à haute pression (3 GPa), qui indiquent que la pression vraie sur l'échantillon est légèrement inférieure à la pression nominale. Cette observation est en accord avec les résultats de la littérature (McDade et al. 2002) pour des assemblages à base de NaCl et pyrex similaires au nôtre : la correction de friction pour ce type d'assemblage est de -3 % (la pression vraie est inférieure de 3 % à la pression nominale). La correction est donc dans le sens inverse de celle observée dans les assemblages 3/4". L'explication est probablement que les effets de friction contre les parois du cylindre sont d'autant plus importants que le diamètre du cylindre est petit.

En plus du décalage systématique de pression lié aux caractéristiques de l'assemblage, il y a des variations quotidiennes de la pression d'huile dans le circuit hydraulique liées aux fluctuations de température dans le laboratoire d'expérimentation. Ces variations sont de  $\pm 0,01$  à  $\pm 0,02$  GPa/jour pour les expériences à 0,5 GPa et de  $\pm 0,02$  à  $\pm 0,03$  GPa/jour pour les expériences à 1 GPa.

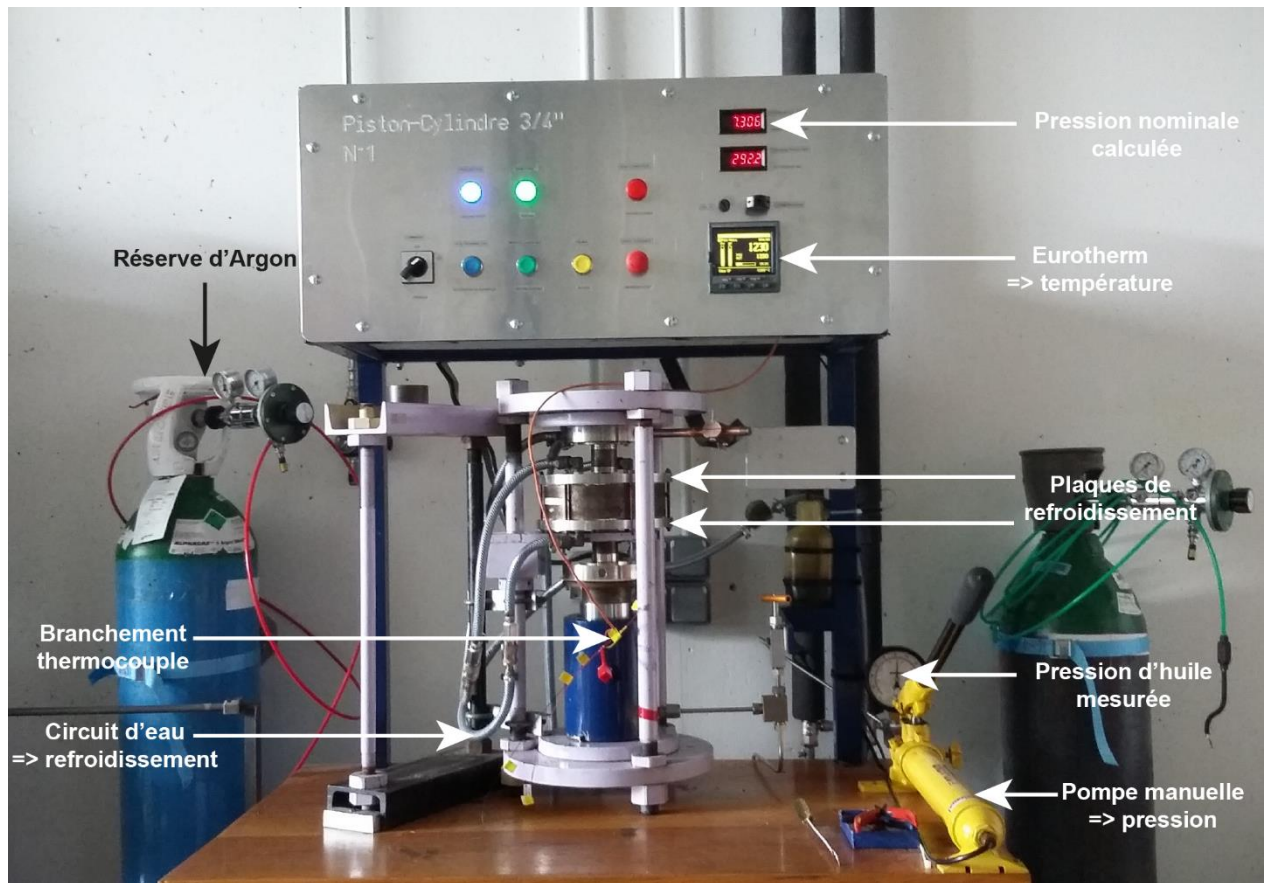


Figure 5 : Photographie légendée du piston-cylindre no. 1 du LMV (3/4").

### 3.2.5.2 Incertitudes sur les températures

L'incertitude sur la température de l'échantillon est liée au thermocouple utilisé, à la qualité de la régulation de température et aux gradients thermiques au sein de l'assemblage. Les thermocouples WRe utilisés sont calibrés par le fabricant et ont une précision de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  dans la gamme de températures de cette étude. De plus, la température au cours de l'expérience est contrôlée par un régulateur-programmateur de température Eurotherm qui assure un maintien de la température dans une gamme de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  (PC no. 2) à  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  (PC no. 1) de la température de consigne. Par conséquent, la principale cause d'incertitude sur la température est liée au gradient thermique au sein de l'assemblage. Watson et al. (2002) ont caractérisé la distribution tri-dimensionnelle de la température au sein d'un assemblage 3/4" dans une expérience à  $1400^{\circ}\text{C}$ . Leurs mesures montrent qu'il y a un volume utile de 5-6 mm de haut et 5 mm de diamètre situé environ à mi-hauteur de l'assemblage et à l'intérieur duquel la température est très peu variable (comprise entre  $1380$  et  $1400^{\circ}\text{C}$ ). Par contre, dès que l'on se positionne hors de cette zone utile, les gradients de température longitudinaux (c-à-d. le long de l'axe du four) deviennent très élevés :  $20^{\circ}\text{C}/\text{mm}$  ou plus.

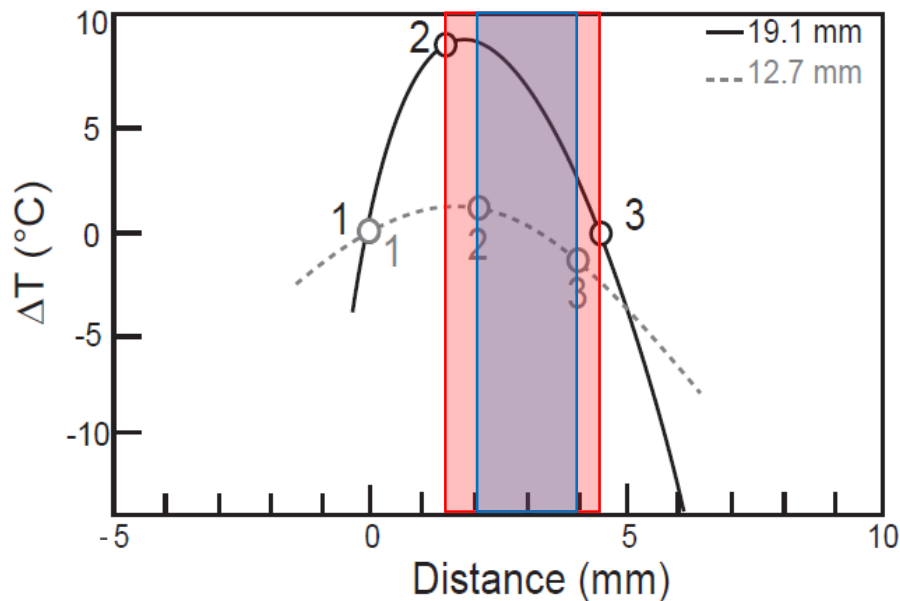


Figure 6 : Comparaison des profils de T dans les assemblages 3/4" et 1/2" du LMV. Les mesures ont été effectuées à 1 GPa et 900°C pour l'assemblage 3/4" (en noir ; Laporte et al. 2004) et à 1 GPa et 1000°C pour l'assemblage 1/2" (pointillés gris ; Médard 2004). La distance est mesurée par rapport au thermocouple 1 qui est placé à mi-hauteur environ de l'assemblage ; l'ordonnée correspond à la différence de température  $\Delta T$  par rapport au thermocouple 1. Les zones rouge et bleue indiquent les positions des échantillons dans les assemblages 3/4" et 1/2", respectivement. Figure modifiée d'après Lambart (2010).

La Figure 6 montre les profils de température longitudinaux dans les assemblages 3/4" et 1/2" du LMV. Ces profils ont une forme approximativement parabolique, avec un maximum situé à 1 ou 2 mm près à mi-hauteur du four. Le gradient de température est relativement faible dans les 2-3 mm de part et d'autre du point chaud, mais il augmente très fortement au-delà. D'où l'importance de bien placer la capsule expérimentale systématiquement à la même hauteur dans le four de graphite et le plus près possible de la pointe du thermocouple, afin de garantir une reproductibilité optimale. Pour minimiser les effets des gradients thermiques, le réservoir le graphite dans lequel on charge la poudre a une profondeur de 2,2 à 3 mm, et la distance entre la pointe du thermocouple et le centre du réservoir mesure 2,5 à 3 mm. La variation de température à l'intérieur des capsules est d'environ 5°C dans les expériences en PC 3/4" et 10°C en PC 1/2" (Figure 6).

Si l'on prend en compte l'ensemble des causes d'incertitude, on estime que la précision sur la température est de  $\pm 10^\circ\text{C}$  pour les assemblages 3/4" et  $\pm 15^\circ\text{C}$  pour les assemblages 1/2" (pour la gamme des températures de notre étude ; voir aussi Holloway et Wood 1988).

### 3.2.6 Arrêt des expériences

Les expériences ont été arrêtées après une durée comprise entre 4 et 8 jours. L'arrêt des expériences a été déclenché manuellement afin d'être présent lors de la trempe : la coupure du courant provoque une chute brutale de la température de 60°C/s au PC 3/4" et de plus de 70°C/s au PC 1/2". Une fois l'assemblage à température ambiante, la pression est lentement ramenée

à la pression atmosphérique. Les assemblages expérimentaux sont extraits puis démontés minutieusement afin d'inspecter le four et les fils de thermocouple (pour vérifier l'absence de traces d'oxydation). Une attention particulière est également accordée à la position du thermocouple pour s'assurer qu'il ne s'est pas éloigné de la capsule (« extrusion du thermocouple »). Les capsules en platine sont ensuite récupérées puis ouvertes délicatement pour extraire le conteneur en graphite que l'on enrobe dans une résine acrylique pour le couper en deux dans la longueur. Puis les deux moitiés d'échantillon sont imprégnées sous vide dans un moule d'un pouce de diamètre rempli de résine époxy.

L'échantillon est pré-poli sur du papier SiC de granulométrie 1200, puis poli avec une série de suspensions diamantées. Entre chaque tapis de pré-polissage puis de polissage, l'échantillon est rincé quelques minutes au bain à ultrasons, jusqu'à atteindre une surface parfaitement polie au  $\frac{1}{4}$  de  $\mu\text{m}$ . Le polissage est alors vérifié en microscopie optique, ce qui permet de se faire une première idée de l'assemblage de phases, de leurs proportions, des zonations, etc. Enfin on place l'échantillon dans un évaporateur/métalliseur pour déposer une fine couche de quelques dizaines de nm de carbone.

Le Tableau 2 récapitule l'ensemble des paramètres techniques (pression, température, durée) et des résultats pour les deux séries d'expériences.

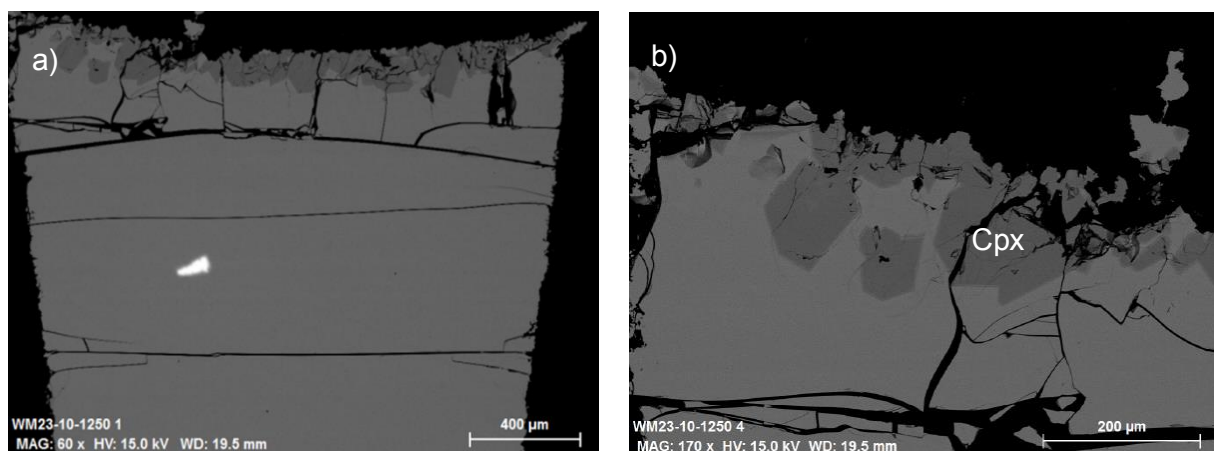
Tableau 2 : Résumé des 25 expériences réalisées en piston-cylindre à partir de l'échantillon FL-3. La série TEST correspond aux essais préliminaires, EQUI aux expériences à P et T constantes. Les séries DEC1 et 2 sont celles des expériences de décompression, la première série correspondant à une décompression isotherme, la seconde à une décompression parallèle à la pente du liquidus. DEC-INIT a permis d'étudier la paragenèse de départ des séries de décompression mais elle aurait pu s'appeler EQUI-10-1240.

Série	Expérience	Piston-Cylindre	Palier 1			Palier 2			Paragenèse / conclusion
			P (GPa)	T (°C)	t	P (GPa)	T (°C)	t	
TEST	TEST-5-1200 a	3/4"	0.5	1200	80h 24min				Suppression du palier 0 à 1300°C
	TEST-10-1200 a		1.0		80h 15min				
EQUI	EQUI-5-1180	3/4"	0.5	1180	98h				Cpx + Pl + liq?
	EQUI-5-1190			1190	92h 28min				Cpx + Pl + liq
	EQUI-10-1180		1.0	1180	90h 15min				Cpx + Pl + liq?
	EQUI-10-1200			1200	80h 22min				Cpx + Pl + liq?
	EQUI-10-1210			1210	93h 12min				Cpx + Pl + liq
	EQUI-10-1220			1220	90h 14min				Cpx + Pl + liq
	EQUI-10-1230			1230	97h 52min				Cpx + Pl + liq
	EQUI-10-1250			1250	100h 18min				Cpx + liq
	EQUI-10-1260			1260	95h 15min				Cpx + liq
	EQUI-5-1190 a			1/2"	0.5				1190
DEC	INIT	1/2"	1.0	1240	96h 30min				Cpx + Pl + liq
DEC1	DEC1-0h	1/2"	1.0	1240	96h	0.5	1240	0	Cpx + liq
	DEC1-30min				96h 03min			30min	Cpx + liq
	DEC1-4h				96h 03min			4h 12min	100% liquide
DEC2	DEC2-0h	1/2"	1.0	1240	96h	0.5	1190	0	Cpx + Pl + liq
	DEC2-30min a				96h			30min	<i>Fuite container en graphite</i>
	DEC2-30min				96h			4h	Cpx + Pl + liq
	DEC2-4h a				95h41			4h	<i>Palier 1 : trempe : 2 arcs électriques</i>
	DEC2-4h				96h			4h	Cpx + liq
	DEC2-24h				96h			24h	Cpx + liq
	DEC2-72h a				~33h			72h	<i>Palier 1 : trempe : 1 arc électrique</i>
	DEC2-72h b				--			72h	<i>Fuite d'eau pendant chauffage</i>
	DEC2-18h				96h			96h => 18h	<i>Palier 2 : 18h : trempe, 100% liquide</i>

### 3.3 Techniques analytiques

#### 3.3.1 Le microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation avec un MEB JEOL JSM-5910 LV permet l'inspection de la capsule et la localisation d'éventuelles zones d'intérêt à analyser par la suite. En utilisant le mode EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), le MEB permet également de faire une analyse rapide des phases en présence, d'étudier leurs relations texturales et d'acquérir des photographies de très bonne résolution des zones intéressantes dans chaque charge (Fig. 7). Dans certains cas, l'observation au MEB a permis de détecter des anomalies telles que des fractures dans le conteneur en graphite ayant conduit à un contact direct du liquide silicaté et du platine et donc à une perte en fer.



#### 3.3.2 Analyse des éléments majeurs à la microsonde électronique

##### 3.3.2.1 Principe analytique

La microsonde électronique permet une analyse quantitative ponctuelle et non destructive d'un échantillon. Celui-ci, bombardé par un faisceau d'électrons, émet des rayons X. Leur spectre contient des pics (raies) caractéristiques qui permettent d'identifier les éléments constituant l'échantillon. Les détecteurs mesurent une intensité et l'attribuent à une longueur d'onde connue par réfraction sur un cristal monochromateur d'orientation variable, en utilisant la loi de Bragg :  $n\lambda = 2d\sin\theta$  avec  $n$  un nombre entier,  $\lambda$  la longueur d'onde de la raie d'un élément,  $d$  la distance entre deux plans cristallographiques (distance inter-réticulaire) et  $\theta$  l'angle entre le faisceau incident et la surface du cristal. C'est de l'intensité des pics que découle la quantification.

La microsonde électronique disponible au Laboratoire Magmas et Volcans est une CAMECA SX 100 qui possède quatre spectromètres et huit cristaux. Si le faisceau d'électrons est focalisé,

la poire d'excitation (c-à-d. le volume excité par le faisceau bombardant l'échantillon) correspond à environ  $1 \mu\text{m}^3$ . Dans ces conditions, on peut analyser de toutes petites surfaces d'échantillon, et donc mesurer la bordure d'un cristal, le verre à proximité et ainsi vérifier l'état d'équilibre ou non.

### 3.3.2.2 Conditions d'analyse

L'analyse des verres a été effectuée sous une tension d'accélération de 15 kV, un courant de 8 nA et un faisceau défocalisé à 20  $\mu\text{m}$  lorsque cela était possible, à 10 ou 5  $\mu\text{m}$  sinon. Les cristaux ont été analysés sous une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 15 nA avec un faisceau focalisé. Le temps de comptage de chaque élément est de 10 secondes. La calibration a été réalisée à l'aide des standards suivants :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al), albite (Na),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Cr), fayalite (Fe), forstérite (Mg),  $\text{MnTiO}_3$  (Ti, Mn), NiO (Ni), orthose (K) et wollastonite (Ca, Si).

### 3.3.2.3 Traitement des données et bilans de masse

Les analyses réalisées à la microsonde sont évaluées : celles qui présentent des compositions non significatives sont systématiquement éliminées : il peut s'agir d'analyses à cheval sur deux cristaux ou de figures de trempe analysées par erreur... La sélection des analyses de verre est basée sur le total analytique : s'il est inférieur à 97%, l'analyse n'est pas conservée.

Des bilans de masse ont été réalisés pour la série d'expériences réalisée afin d'établir le diagramme de phases d'une tholéiite basaltique. Le logiciel utilisé a été développé par Ariel Provost (Albarède et Provost 1977) et permet, à partir des compositions chimiques des phases et de la roche totale, de calculer les bilans de masses de chaque expérience. L'erreur sur les fractions modales de chaque phase prend en compte toutes les incertitudes sur les compositions de la roche totale et des phases en présence.

## 3.4 Expériences à l'équilibre

### 3.4.1 Procédure expérimentale

Douze expériences à l'équilibre ont été réalisées pour caractériser les paragenèses et les compositions des phases du basalte FL-3 à 0,5 et à 1 GPa et dans la gamme de température 1180-1260°C (Tableau 2). Dans les deux premières expériences à 0,5 et à 1 GPa (et 1200°C), on avait choisi d'introduire un premier palier de température à 1300°C ( $\approx 16$  h), puis de baisser la température à 1200°C. L'objectif était de fondre complètement le basalte FL-3 pour éviter des problèmes tels que des couronnes de surcroissance autour de cœurs hérités. Il s'est avéré que c'était un mauvais choix : l'expérience à 1 GPa, par exemple, a produit quelques grains géants et zonés au lieu d'une multitude de petits grains à l'équilibre. Cela traduit probablement une difficulté de nucléation du clinopyroxène et du plagioclase, les deux phases attendues dans ces conditions expérimentales.

Pour les expériences suivantes, on a décidé de supprimer le palier à 1300°C. La mise en pression et en température des expériences a été réalisée en quatre étapes : (i) pressurisation à froid

jusqu'à 0,35 GPa ; (ii) chauffage jusqu'à 650°C (pour « ramollir » l'assemblage) ; (iii) augmentation de la pression jusqu'à la valeur finale (0,5 ou 1 GPa) pendant un palier de sept minutes à 650°C ; (iv) chauffage final jusqu'à la température visée (1180 à 1260°C). Les deux étapes de chauffage ont été réalisées à un taux de 50°C/min. Toutes les expériences ont été maintenues à la température finale pendant 96 heures avant d'être trempées. Sur les douze expériences d'équilibre, dix ont été réalisées en PC 3/4". Les deux autres ont été réalisées en PC 1/2" comme les expériences de décompression : l'objectif était de bien caractériser l'état d'équilibre du système avant ou après l'étape de décompression (voir section 3.5).

### **3.4.2 Expériences à 1 GPa**

Sept expériences ont été réalisées à 1 GPa avec des températures comprises entre 1180 et 1260°C. Les conditions expérimentales et les principaux résultats sont résumés dans la Table 2. La suite des paragenèses est la suivante :

(1) à 1260 et 1250°C, la paragenèse est clinopyroxène + liquide. L'échantillon EQUI-10-1260 (expérience à 1 GPa et 1260°C) ne contient qu'un seul grand cristal de clinopyroxène (300 x 500 µm) dans du verre très fracturé (Fig. 8). Dans l'expérience à 1250°C (EQUI-10-1250 ; Fig. 7), le clinopyroxène se présente sous la forme d'un liseré de cristaux de 50 à 200 µm. Dans les deux expériences, les cristaux de Cpx sont automorphes et ne présentent pas de signes de déséquilibre textural. On verra plus loin (section 3.6) qu'ils sont aussi en équilibre chimique avec le liquide environnant, les paires Cpx-liquide donnant des pressions et des températures en très bon accord avec les conditions de l'expérience. Le petit nombre de grains de Cpx et leur grande taille, en particulier à 1260°C, témoignent de l'efficacité des processus de dissolution-précipitation à ces hautes températures et fortes fractions volumiques de liquide. Ces deux expériences démontrent que la phase au liquidus à 1 GPa est le clinopyroxène. On ne connaît pas précisément la température du liquidus, mais on sait qu'elle est comprise entre 1260°C et 1300°C (d'après les deux expériences avec un premier palier à 1300°C). Les bilans de masses réalisés l'estiment proche de 1260°C.



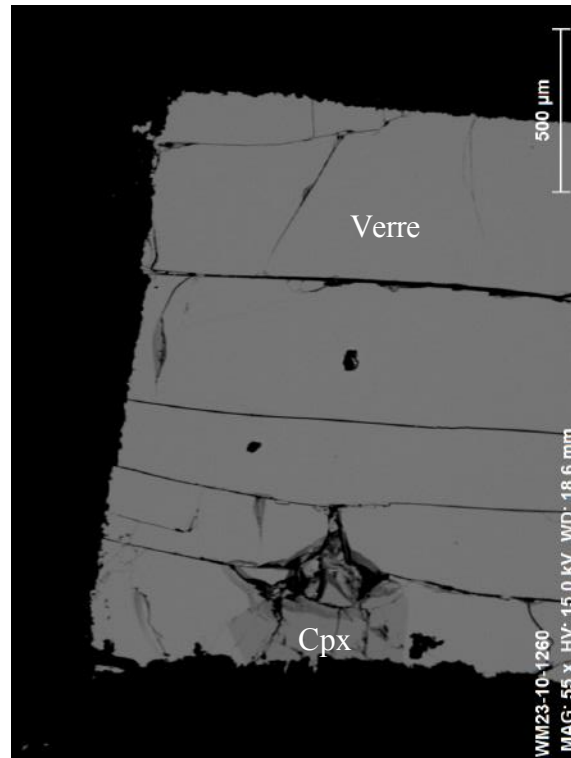


Figure 8 : Image MEB de la charge EQUI-10-1260 (1 GPa et 1260°C). La charge a été très fracturée lors de la décompression et/ou de la préparation (tronçonnage, pré-polissage).

(2) à 1230, 1220, 1210, 1200 et 1180°C, la paragenèse est clinopyroxène + plagioclase (Pl) + liquide ; l'olivine n'a été observée dans aucune expérience. Dans les expériences à 1230 et 1220°C, on observe la même structure interne avec de bas en haut (Fig. 9a) : une zone composée d'un agrégat de Cpx et Pl avec un peu de verre interstitiel, une zone intermédiaire presque purement vitreuse, et une moitié supérieure composée de cristaux de Cpx (et quelques rares Pl) dispersés dans du verre. Les cristaux de Cpx et Pl sont zonés (Fig. 9b). Les cristaux de l'expérience à 1220°C sont plus petits que ceux de l'expérience à 1230°C : par exemple, les Cpx de la moitié supérieure font 10 à 50 µm à 1220°C, contre 50 à 100 µm à 1230°C. A  $T \leq 1210^\circ\text{C}$ , les échantillons sont nettement plus cristallisés qu'à  $T \geq 1220^\circ\text{C}$ , et leur degré de cristallisation augmente régulièrement de 1210°C à 1180°C. La plus grande partie des échantillons est composée par un agrégat de cristaux jointifs de Cpx et Pl avec un peu de verre interstitiel (dont la quantité diminue de haut en bas de la capsule ; Fig. 10a). Une petite couche enrichie en verre et appauvrie en Pl est présente en haut de l'échantillon à 1210 et 1200°C (Fig. 10b), mais pas à 1180°C.

La faible fraction volumique de liquide dans les expériences à  $T \leq 1210^\circ\text{C}$  et la présence de zonation dans les minéraux (Fig. 11) vont compliquer l'analyse des Cpx et du verre pour les calculs thermobarométriques. Les couches enrichies en liquide dans les échantillons à 1210 et 1200°C sont les zones les plus favorables pour l'obtention de couples Cpx-liquide exploitables.

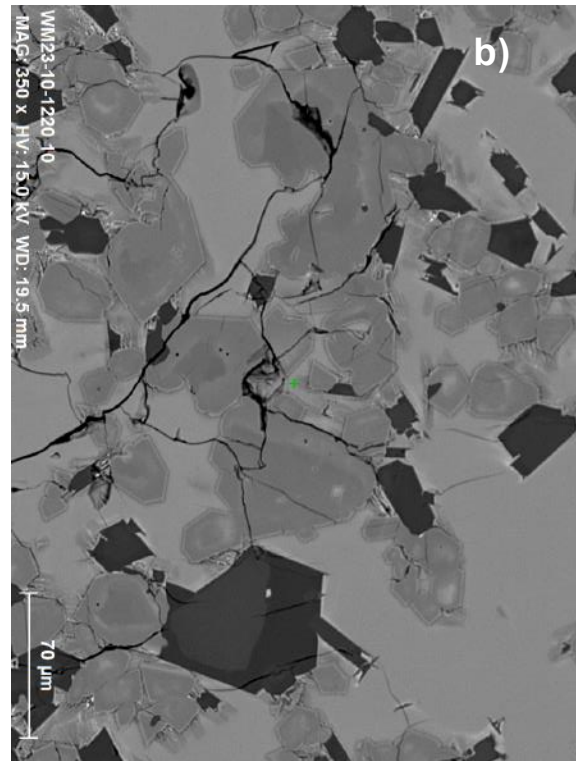
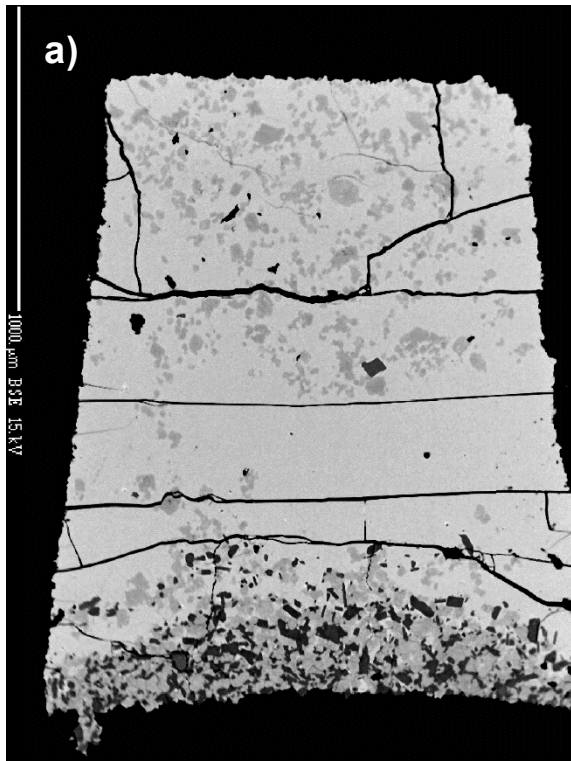


Figure 9a-b : Vue d'ensemble de l'échantillon EQUI-10-1230 (a) et détail de l'échantillon EQUI-10-1220 (b). Ces deux échantillons montrent des structures internes, des textures et des paragenèses similaires. Les phases en présence sont : Cpx (gris), Pl (gris foncé) et verre (gris clair).

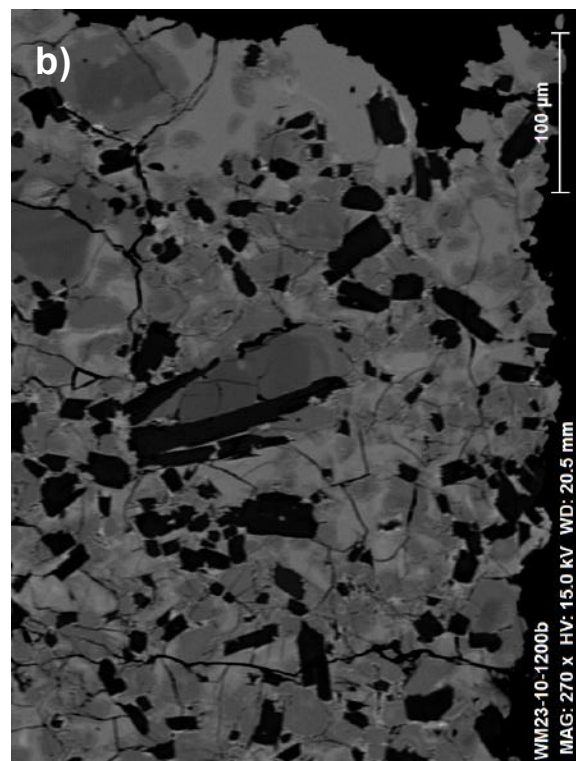
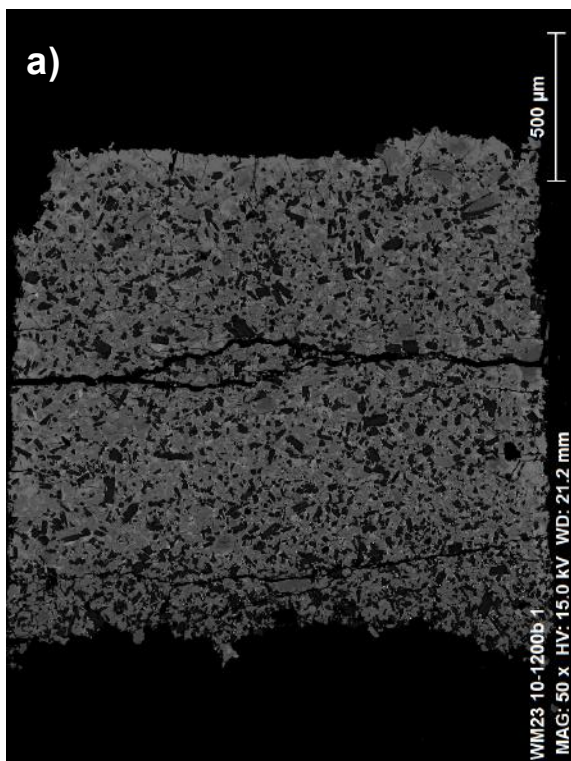


Figure 10a-b : Vue d'ensemble (a) et détail (b) de l'échantillon EQUI-10-1200 (1 GPa-1200°C). Les phases en présence sont : Cpx (gris), Pl (gris foncé) et verre (gris clair). On observe une

mince couche enrichie en verre et appauvrie ou dépourvue de plagioclase en haut de l'échantillon.

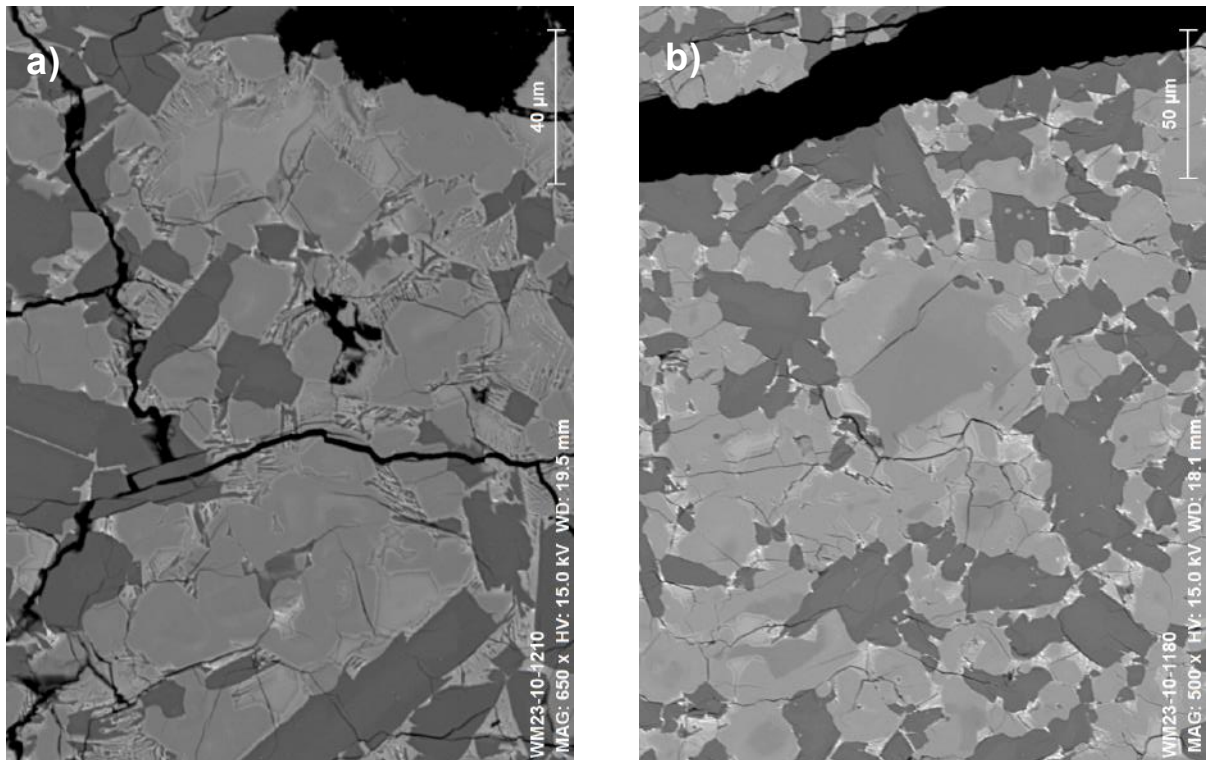


Figure 11a-b : Textures internes des agrégats à Cpx (gris) + Pl (gris sombre) + verre (gris clair) dans les expériences à  $T \leq 1210^{\circ}\text{C}$  : (a) EQUI-10-1210 ; (b) EQUI-10-1180. L'analyse du verre est compliquée par la croissance de cristaux de trempe (a) et/ou la petite taille des plages de verre (b) ; les minéraux montrent des zonations internes.

### 3.4.3 Expériences à 0,5 GPa

Trois expériences ont été réalisées en PC 3/4" à 0,5 GPa et entre 1180 et 1200°C (Tableau 2). Les expériences à 1190 et 1180°C montrent la même paragenèse à Cpx + Pl + liquide. L'échantillon EQUI-5-1190 est composé principalement de verre ( $\geq 80\%$ ), sauf dans sa partie supérieure qui est constituée d'une couche riche en cristaux de Cpx et Pl (Fig. 12) ; on observe aussi quelques cristaux de Cpx dans les coins inférieurs de la charge. La taille des cristaux de Cpx et de Pl peut dépasser 200 μm mais est le plus souvent comprise entre 50 et 100 μm ; les cristaux montrent des zonations internes.

L'expérience à 1180°C montre une structure interne similaire à celle observée à 1 GPa et 1220 ou 1230°C (cf. Fig. 9a) avec : (i) une zone supérieure composée de cristaux de Cpx de 20 à 150 μm (zonés ou non), accompagnés de quelques petits cristaux de Pl, flottant dans du verre (Fig. 13a) ; une zone intermédiaire constituée presque exclusivement de verre ; et (iii) un tiers inférieur enrichi en cristaux de Cpx et Pl atteignant au maximum une centaine de μm (Fig. 13b).

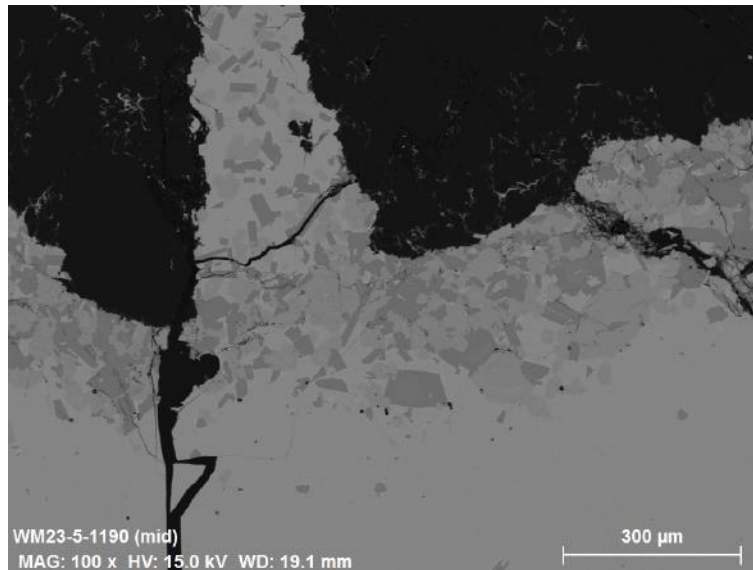


Figure 12 : Microphotographie au MEB montrant les cristaux de Cpx et Pl (plus sombres) dans la partie supérieure de l'échantillon EQUI-5-1190.

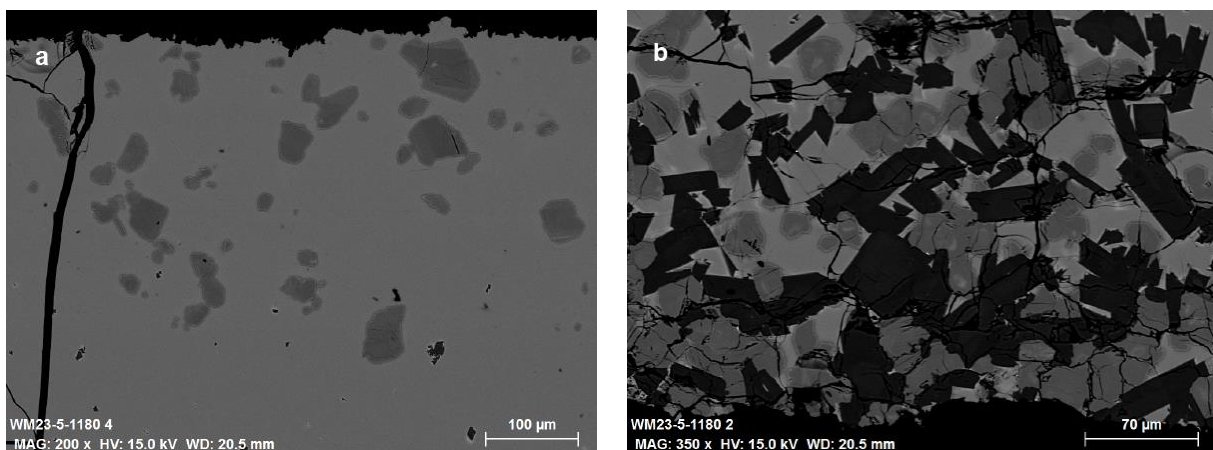


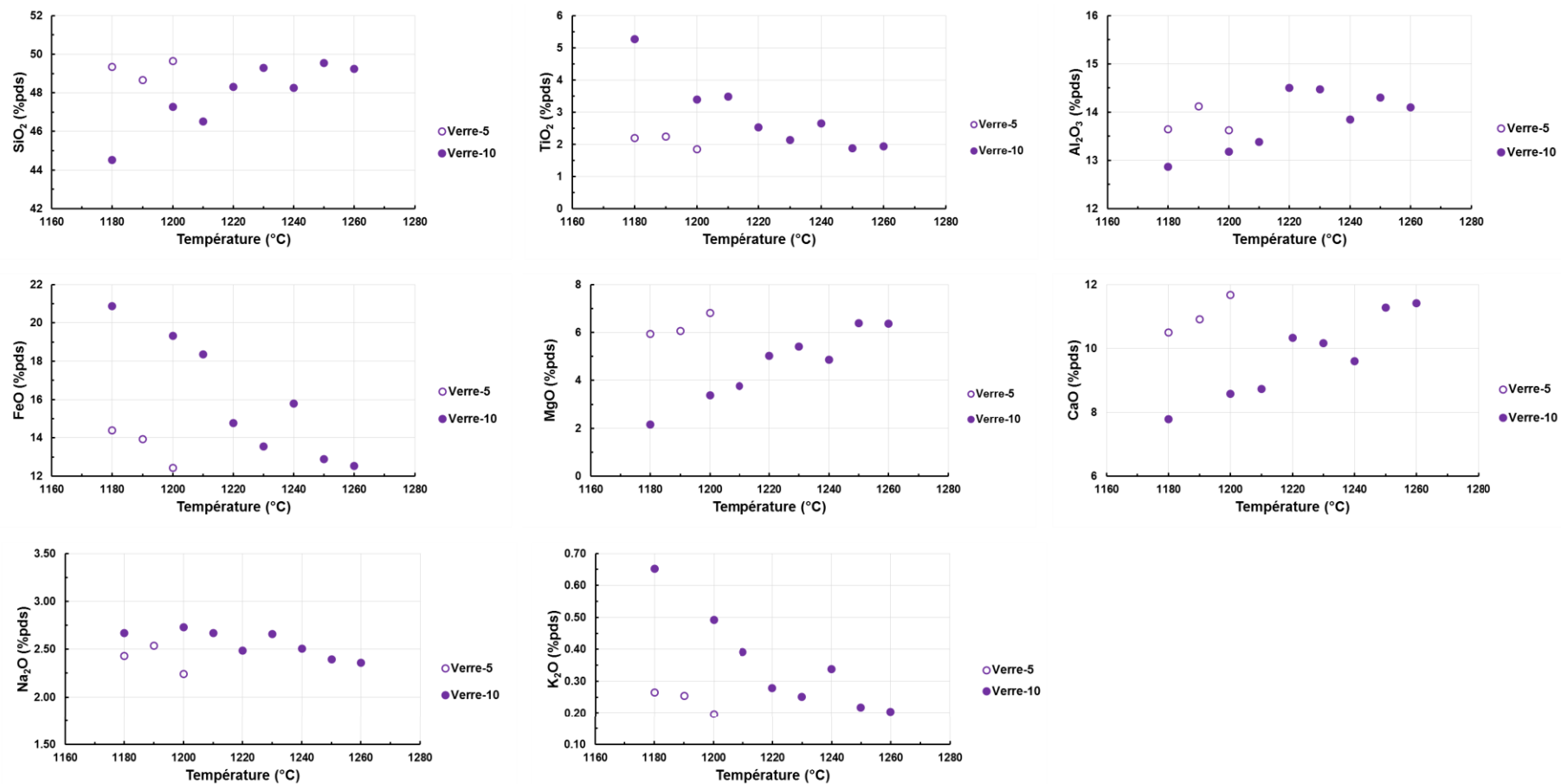
Figure 13a-b : Détails MEB de la charge 5-1180 avec le même code couleur. A gauche, il s'agit de la partie haute de la charge où les Cpx peuvent dépasser les 100 µm et sont zonés. A droite, les Cpx et les Pl sont zonés et de dimensions comparables.

#### 3.4.4 Composition des phases

Table 3 : Composition en éléments majeurs des phases des expériences à l'équilibre et proportions de ces phases (deux dernières colonnes) calculées par bilans de masses (Albarède et Provost 1977).

		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	% phase	±1σ
EQUI-5-1180	Verre	49.34	2.20	13.64	14.39	0.26	5.94	10.50	2.43	0.26	76.75	5.87
	± 2σ	1.25	0.33	0.49	0.82	0.11	0.66	0.33	0.30	0.11		
	Pl	52.37	0.17	28.60	1.01	0.00	0.47	13.17	3.85	0.09	9.14	2.98
EQUI-5-1190	Verre	48.67	2.24	14.12	13.94	0.28	6.06	10.91	2.54	0.25	83.29	6.15
	± 2σ	0.86	0.47	0.69	0.97	0.11	0.46	0.38	0.20	0.09		
	Pl	51.43	0.10	30.12	0.02	0.23	14.00	3.49	0.06	0.01	4.96	3.36
EQUI-10-1180	Verre	44.51	5.26	12.87	20.88	0.23	2.15	7.78	2.67	0.65	36.17	4.13
	± 2σ	0.13	0.03	0.23	0.13	0.06	0.19	0.02	0.08	0.02		
	Pl	51.17	0.08	30.27	0.90	0.01	0.18	13.87	3.42	0.12	23.49	6.35
EQUI-10-1200	Verre	47.27	3.39	13.18	19.31	0.30	3.38	8.57	2.73	0.49	38.58	6.06
	± 2σ	1.13	0.69	0.42	2.17	0.03	1.38	1.24	0.30	0.48		
	Pl	52.30	0.11	29.42	0.88	0.03	0.23	12.89	3.99	0.12	23.12	2.82
EQUI-10-1220	Verre	48.31	2.53	14.50	14.78	0.22	5.03	10.33	2.49	0.28	67.83	6.20
	± 2σ	0.68	0.26	0.54	1.17	0.19	0.48	0.36	0.13	0.06		
	Pl	54.03	0.10	28.71	0.59	0.02	0.26	12.18	4.59	0.09	9.13	3.24
EQUI-10-1230	Verre	49.28	2.14	14.47	13.56	0.23	5.40	10.16	2.66	0.25	80.97	3.84
	± 2σ	0.92	0.17	0.24	0.41	0.08	0.26	0.39	0.18	0.08		
	Pl	48.11	0.03	32.44	0.71	0.01	0.23	16.54	2.09	0.04	3.86	2.03
EQUI-10-1240	Verre	48.26	2.65	13.84	15.79	0.23	4.87	9.61	2.51	0.34	57.82	3.59
	± 2σ	1.15	0.26	0.31	0.49	0.05	0.36	0.28	0.20	0.08		
	Pl	53.90	0.10	28.55	0.62	0.00	0.15	11.98	4.74	0.14	14.89	1.79
EQUI-10-1250	Verre	49.54	1.88	14.30	12.89	0.23	6.39	11.29	2.40	0.22	92.48	2.86
	± 2σ	0.77	0.28	0.65	0.39	0.08	0.29	0.35	0.16	0.05		
	Pl	51.62	0.59	4.63	7.88	0.18	15.72	18.80	0.47	0.01	6.83	2.39
EQUI-10-1260	Verre	49.24	1.93	14.10	12.53	0.25	6.36	11.41	2.36	0.20	95.00	2.95
	± 2σ	0.93	0.25	0.45	0.54	0.12	0.42	0.31	0.10	0.14		
	Pl	51.67	0.58	4.72	7.53	0.19	15.62	18.55	0.46	0.01	5.14	2.65

Figure 14 : Evolutions de la composition en éléments majeurs des verres moyens et température des charges expérimentales de la série EQUI. Verre-5 correspond à la série EQUI-5.



#### 3.4.4.1 Verres

Les verres à 0,5 et 1 GPa présentent quelques différences compositionnelles avec une rupture de pente quasi-systématique vers 1220°C sur les graphes de la Fig. 14. On observe ainsi que la composition des verres est de plus en plus primitive à mesure que la T augmente avec un Mg# croissant des basses vers les hautes températures. La teneur en SiO<sub>2</sub> est plutôt constante, autour de 48 % pds. On note également que l'influence de la cristallisation des Cpx décroît nettement vers les hautes températures, ce qui sera souligné par les bilans de masse, par la suite.

#### 3.4.4.2 Plagioclases

Les plagioclases moyens de chaque expérience appartiennent au groupe des labradors (An<sub>50</sub>-An<sub>70</sub>), à l'exception d'EQUI-10-1230 qui présente une composition de bytownite (An<sub>70</sub>-An<sub>90</sub>), significativement plus primitive An<sub>78</sub>, plus riche en Ca et plus pauvre en Na et K que les autres plagioclases moyens (Fig. 15). Si l'on met de côté une analyse unique de composition An<sub>86</sub> (c.-à-d. 86 % pds d'anorthite), les plagioclases expérimentaux décrivent une gamme allant de An<sub>55</sub> à An<sub>72</sub> avec pour valeur moyenne An<sub>61</sub>, appartenant ainsi au domaine des labradors. Les plagioclases obtenus 0,5 GPa sont légèrement plus anorthiques que ceux à 1 GPa, à l'exception précédente près.

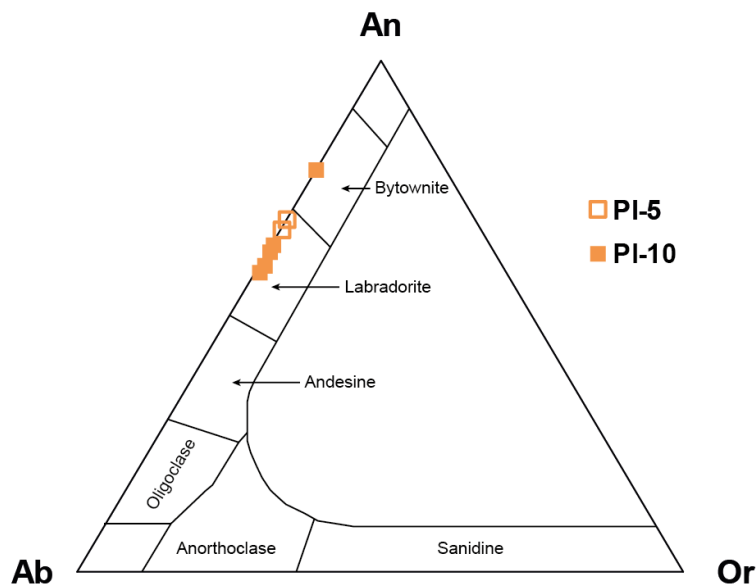


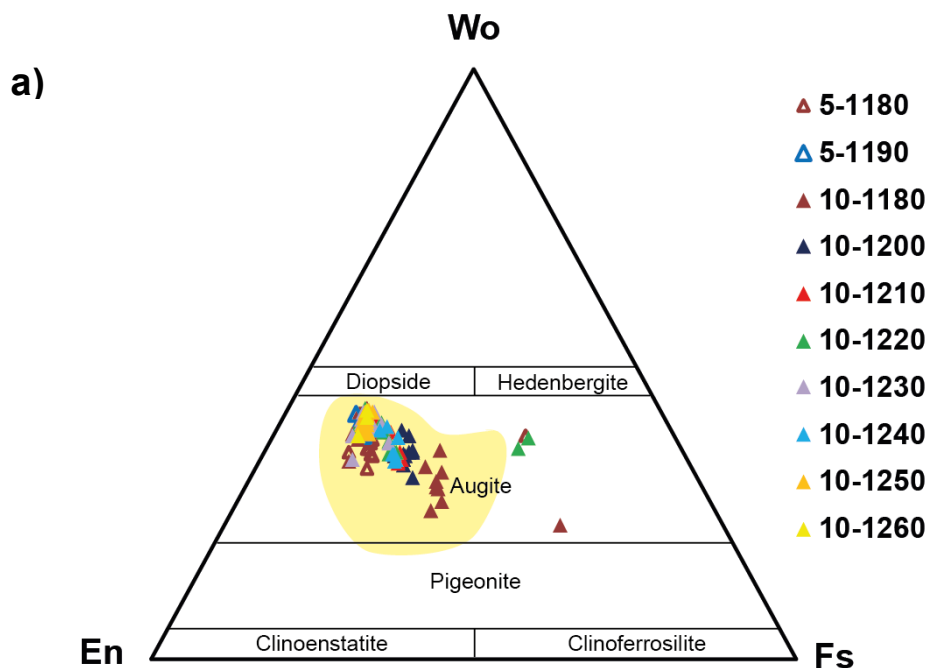
Figure 15 : Compositions des plagioclases projetées dans le diagramme ternaire orthose (Or : KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) - albite (Ab : NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) - anorthite (An : CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). PI-5 correspond aux plagioclases à 5 kbar. Seule EQUI-10-1230 tombe dans le champ des bytownites.

Les pl de la charge EQUI-10-1230 se divisent en deux populations : le premier groupe est en moyenne à An<sub>70</sub> (gamme d'An<sub>67</sub> à An<sub>73</sub>), le second à An<sub>85</sub> (gamme : An<sub>82</sub>-An<sub>88</sub>). Cette particularité est à mettre en relation avec Geiger et al. (2016) qui ont étudié ~175 cristaux de plagioclases d'échantillons de laves d'Holuhraun (2014-15) et qui ont trouvé que la plupart des plagioclases les plus riches en An (c.à.d. les bytownites) étaient des cristaux qui ne provenaient pas du même magma que celui qui a alimenté l'éruption étudiée. Néanmoins, l'étude des

plagioclases présents dans les tephra d'Holuhraun et non dans les laves donne des résultats différents : ils sont nettement plus calciques allant d'An<sub>82</sub> à An<sub>87</sub> (Haddadi et al 2015 ; Gauthier et al 2016). Les cristaux de plagioclases sont majoritairement zonés, la figure précédente est donc le résultat d'une intégration de ces zonations, une moyenne, mais ne permet pas de visualiser la gamme compositionnelle propre à chaque charge. Les plagioclases zonés présentent tous une zonation normale avec un cœur plus riche en Ca que leur bordure respective. Les cœurs sont également plus riches en Al mais plus pauvres en Na et en Si. Cela correspond aux substitutions classiques Ca-Si et Na-Al.

### 3.4.4.3 Clinopyroxènes

Les clinopyroxènes obtenus dans les expériences à l'équilibre appartiennent au groupe des augites (Fig. 16), ce qui correspond à la composition classique des Cpx des tephra tholéitiques basaltiques d'Islande tels que ceux de Grímsvötn (Haddadi et al. 2016) et de Holuhraun (Haddadi et al. 2015 ; Gauthier et al. 2016 ; Geiger et al. 2016).





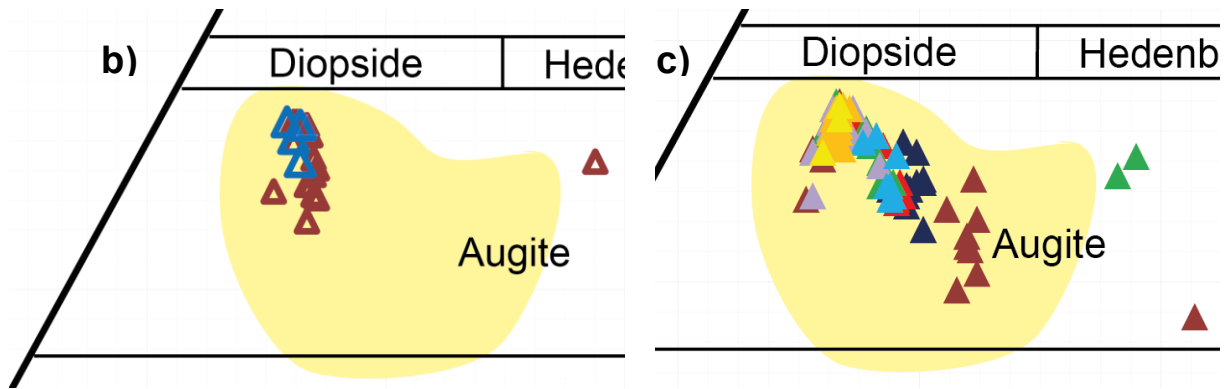


Figure 16a-c : (a) Classification des pyroxènes dans le triangle wollastonite (Wo :  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ )-ferrosilite (Fs :  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ )- enstatite (En :  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ). (b) Composition des clinopyroxènes des expériences d'équilibre à 0,5 GPa dans le triangle Wo-Fs-En. (c) Idem à 1 GPa. Le champ en jaune pâle correspond aux cpx analysés par Geiger et al. (2016) dans les laves d'Holuhraun (2014-15).

Comparés aux Cpx obtenus à 0,5 GPa, les Cpx obtenus à 1 GPa sont globalement :

- Plus pauvres en  $\text{SiO}_2$ .
- Plus riches en  $\text{TiO}_2$  à basse température, mais cela s'amenuise vers  $1220^\circ\text{C}$ .
- Plus riches en  $\text{FeO}$ , mais cela s'amenuise vers  $1220^\circ\text{C}$ .
- Un peu plus pauvres en  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$  mais cela s'amenuise vers  $1220^\circ\text{C}$ .

Les Cpx peuvent présenter une zonation cœur-bordure ou, plus rarement, en sablier. Ces zonations chimiques résultent de la vitesse de diffusion des éléments chimiques impliqués à l'interface cristal-liquide. La zonation sectorielle en sablier résulte du fait que l'affinité des faces du cristal n'est pas identique, les grandes faces incorporant plus facilement le Ti et l'Al que le Si. La zonation cœur-bordure a été étudiée et les Cpx se divisent en deux catégories : d'une part, ceux pour lesquels le cœur est plus pauvre en Si que la bordure, ont également un cœur plus pauvre en fer mais la bordure est plus pauvre en Ti et Al. L'autre catégorie a un cœur plus riche en Si que la bordure et a plus de Ca et Mg mais moins d'Al, Fe et Ti que la bordure. Le premier groupe correspond à la tendance classique observée dans les Cpx de roches basaltiques : ceux-ci devenant de plus en plus riches en Fe au cours de la cristallisation, en effet, la cristallisation du Cpx est possible dans un grand domaine  $P$ - $T$  pour FL-3, comme le montre le diagramme de phases (§ 3.4.5, Fig. 17).

Afin de s'affranchir de ce problème cœur-bordure dans la quantification thermobarométrique, seules les relations entre bordures de Cpx et verre sont étudiées.

### 3.4.5 Diagramme de phases

En combinant les informations obtenues dans les deux séries d'expériences, il est possible de construire une ébauche du diagramme de phases des tholéiites basaltiques d'Holuhraun (2014-15). Même si les données expérimentales sont encore incomplètes, on peut déjà tirer les conclusions suivantes (Fig. 17) :

(1) La phase au liquidus à 1 GPa est le clinopyroxène. La température du liquidus est quelque part entre 1260°C et 1300°C (d'après les deux expériences avec un premier palier à 1300°C), mais probablement juste un peu au-dessus de 1260°C. Le plagioclase est la 2<sup>ème</sup> phase à cristalliser à 1 GPa (entre 1250 et 1230°C).

(2) Comme notre expérience à 0,5 GPa-1200°C a échoué et que les expériences à 1190 et 1180°C contiennent Cpx et Pl, on ne peut pas dire si c'est le clinopyroxène ou le plagioclase qui est la phase au liquidus à 0,5 GPa.

(3) Aucun cristal d'olivine n'a été obtenu dans ces charges expérimentales : soit l'olivine cristallise à des températures inférieures à 1180°C (à 0,5 et 1 GPa), soit cette phase n'est pas en équilibre avec le magma d'Holuhraun. On reviendra plus loin sur les implications de ce résultat (cf. section 3.7.1).

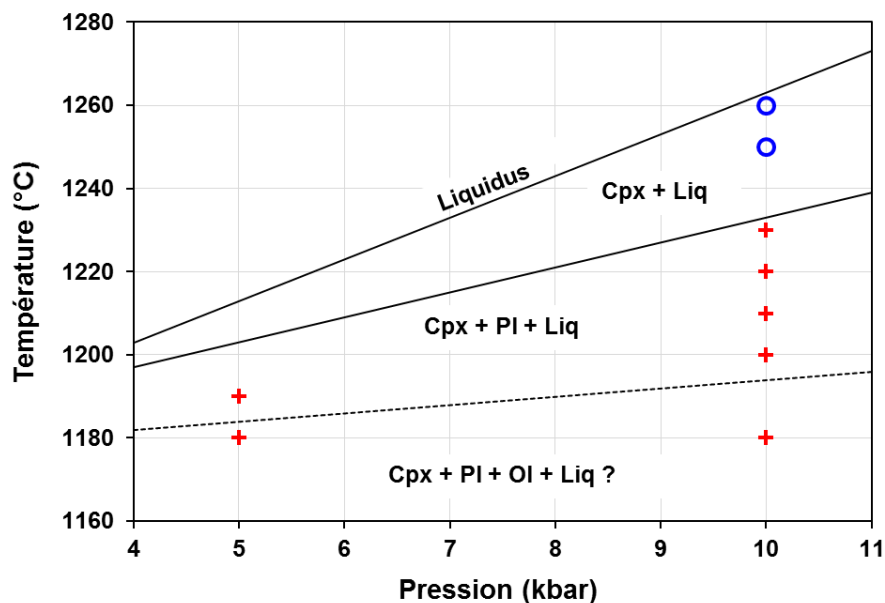


Figure 17 : Diagramme de phases du basalte FL-3 de l'éruption 2014-15 d'Holuhraun. Les paragenèses expérimentales sont représentées par les ronds bleus (Cpx + Liq) et les croix rouges (Cpx + Pl + Liq). Les droites d'apparition du Cpx (au liquidus), du Pl et de l'olivine (Ol) sont celles proposées par Fisk et al. (1980) pour la composition TR101 6D9 qui est très proche de la composition FL-3. Aucune olivine n'ayant été observée dans nos échantillons, l'olivine doit apparaître à plus basse température dans la composition FL-3 que dans TR101 6D9.

Dans la Figure 17 sont reportées les courbes d'apparition du Cpx, du Pl et de l'olivine (Ol) proposées par Fisk et al. (1980) pour l'échantillon TR101 6D9, un basalte tholéitique dragué sur la ride de Reykjanes. Ce basalte a une composition très proche de FL-3 (Tableau 1) et constitue donc une bonne base de comparaison. Il faut cependant noter que le diagramme de

phases du basalte TR101 6D9 dans l'article de Fisk et al. (1980) est hypothétique. Il s'appuie en effet sur les températures de cristallisation mesurées à pression atmosphérique et sur l'hypothèse d'une augmentation linéaire de la température de stabilité des phases solides avec la pression : 100°C/GPa pour le Cpx, 60°C/GPa pour le Pl et 20°C/GPa pour l'OI, ces pentes étant estimées à partir d'études expérimentales à haute pression sur d'autres compositions basaltiques. Il y a un très bon accord entre le diagramme de phases hypothétique du basalte TR101 6D9 et nos résultats expérimentaux à 1 GPa en ce qui concerne la température de liquidus, la phase au liquidus et la température d'apparition du Pl. La présence de Cpx et Pl dans nos deux expériences à 0,5 GPa est aussi en accord qualitativement avec le diagramme de Fisk et al. (1980). Selon ces auteurs, la phase au liquidus reste le Cpx jusqu'à 0,3 GPa, le Pl devenant la phase au liquidus en dessous de 0,3 GPa.

Le principal désaccord entre le diagramme de Fisk et al. (1980) et les observations expérimentales concerne l'OI qui n'a jamais été observée dans les expériences. Pour comparaison, la Figure 18 montre le diagramme de phases du verre tholéitique 527-1-1 de la zone FAMOUS (ride médio-atlantique ; Bender et al. 1978). Ce verre a une composition de tholéïte à olivine très primitive (Tableau 1), avec un rapport  $Mg/(Mg+Fe^{2+})$  égal à 0,68. On voit que, dans ce cas, l'olivine est une phase majeure du diagramme de phases puisqu'elle est la phase au liquidus de la pression atmosphérique jusqu'à 1,05 GPa. La cristallisation tardive de l'olivine dans le basalte TR101 6D9, ainsi que les températures de liquidus plus faibles, sont à mettre en relation avec son caractère nettement plus différencié ( $Mg/(Mg+Fe^{2+}) = 0,51$ ). Avec un rapport  $Mg/(Mg+Fe^{2+})$  de 0,50, la composition FL-3 est légèrement plus différenciée que TR101 6D9, ce qui pourrait expliquer la cristallisation encore plus tardive de l'olivine.

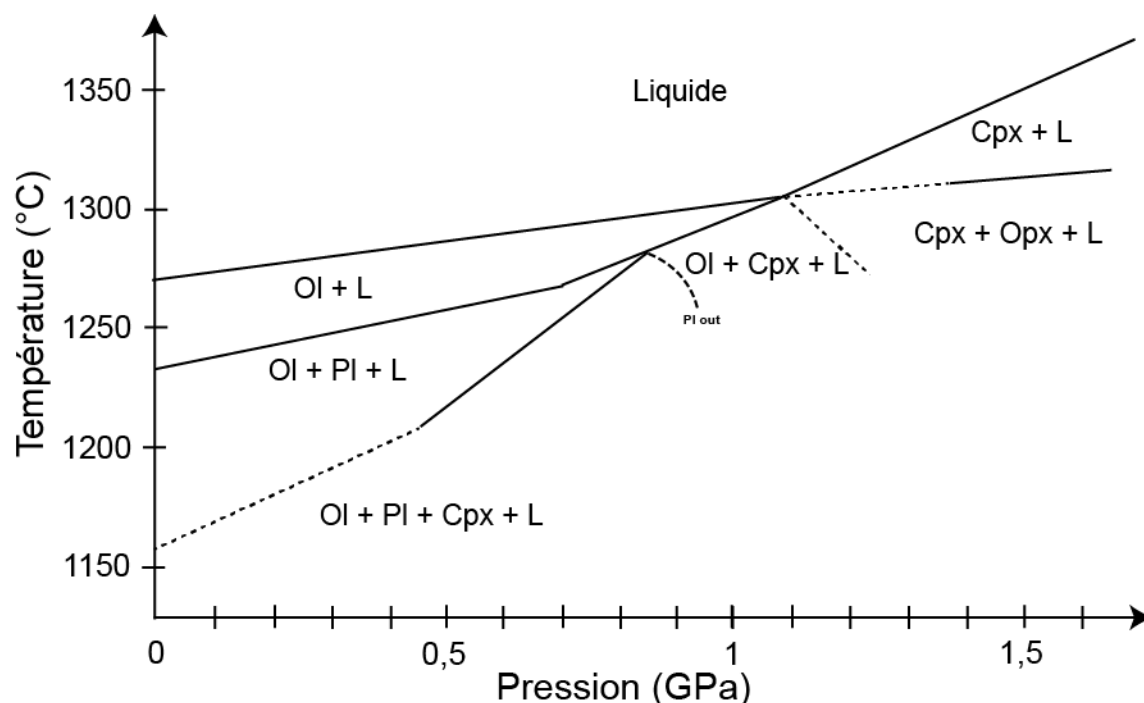


Figure 18 : Diagramme de phases simplifié de 527-1-1, modifié d'après Bender et al. (1978). L'olivine est au liquidus jusqu'à plus d'1 GPa ce qui n'est pas le cas pour TR101 6D9 (Fisk et al. 1980) et FL-3, qui sont deux tholéïtes plus différenciées que 527-1-1.

## 3.5 Expériences de décompression : cinétique de rééquilibrage du couple clinopyroxène-liquide lors de l'ascension magmatique

### 3.5.1 Stratégie

Des expériences de décompression visant à simuler l'ascension du magma d'une chambre profonde à une chambre superficielle ont été effectuées. L'objectif est d'évaluer le temps nécessaire pour qu'un couple Cpx-liquide se rééquilibre lorsqu'il est soumis à de nouvelles conditions  $P$ - $T$ . A cause du retard de livraison de l'autoclave à chauffage interne Nova Swiss, les expériences ont été réalisées en piston-cylindre à des pressions un peu plus élevées que les pressions attendues en Islande : la première étape a été faite à 1 GPa et la seconde à 0,5 GPa. Deux scénarios ont été envisagés en ce qui concerne l'évolution de la température au cours de l'étape de décompression (Fig. 19) :

(1) Dans le premier scénario, on considère que le magma ne perd pas de chaleur, ou pratiquement pas, au cours de son ascension. Cette ascension adiabatique suppose qu'un grand volume de magma passe très rapidement de 1 à 0,5 GPa (soit ~37 à 18 km de profondeur) et que l'environnement thermique à 0,5 GPa soit similaire à l'environnement initial. Le gradient adiabatique correspond à une diminution très faible de la température au cours de l'ascension : de l'ordre de 10°C/GPa. En pratique, on a donc choisi de simuler ce cas de figure en réalisant des expériences isothermes : cela correspond à la série DEC1 dans la Figure 19. La température retenue est 1240°C, c'est-à-dire que l'on se situe dans le champ à Cpx + liquide, mais à la limite du champ à Cpx + Pl + liquide. Si l'on part de cette température initiale, une conséquence inévitable d'une décompression en mode isotherme ou adiabatique est que le magma va franchir la courbe de liquidus au cours de son ascension et que le clinopyroxène ne sera plus stable à 0,5 GPa. Le premier scénario est donc intéressant pour étudier les figures et la cinétique de dissolution du Cpx, mais ne permet pas d'aborder le problème de la cinétique de rééquilibrage Cpx-liquide.

(2) Dans le second scénario, le magma se refroidit significativement de telle sorte que le Cpx reste stable au cours de l'ascension et à la pression finale. Pour ce scénario, on a choisi un trajet  $P$ - $T$  parallèle au liquidus du basalte : 100°C/GPa (Fisk et al. 1980), avec une température initiale de 1240°C et une température finale de 1190°C : c'est la série DEC2 (Fig. 19). Dans l'état final (0,5 GPa-1190°C), l'état d'équilibre du système est caractérisé par la paragenèse Cpx + Pl + liquide.

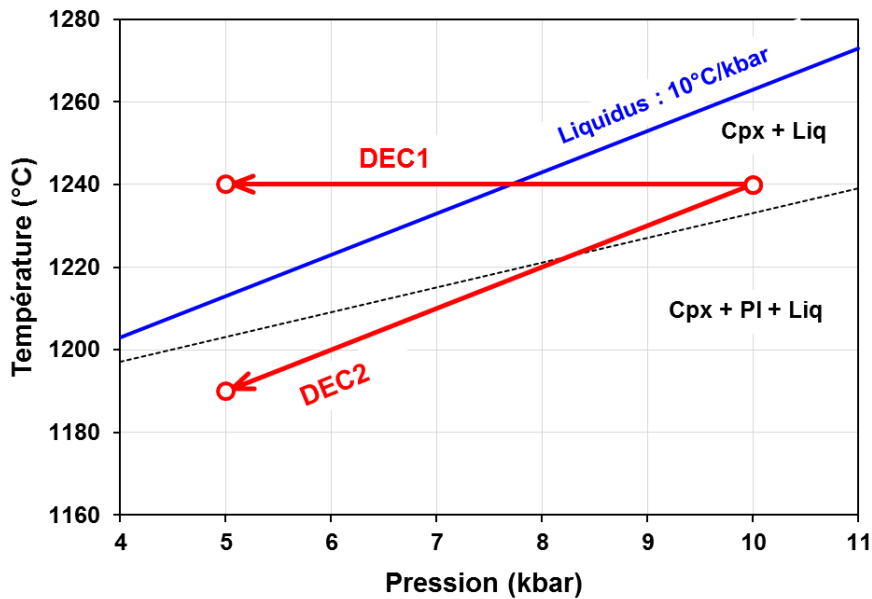


Figure 19 : Représentation schématique des deux séries d'expériences de décompression DEC1 et DEC2 dans un diagramme  $P$ - $T$ . Les relations de phases indiquées sont celles attendues pour la composition TR101 6D9 de Fisk et al. (1980). NB : 1GPa = 10 kbar.

Les expériences de décompression ont été réalisées dans le piston-cylindre no. 3 avec des assemblages 1/2", au lieu des assemblages 3/4" utilisés pour les expériences d'équilibre. L'intérêt du piston-cylindre no. 3 est qu'il est muni d'une pompe manuelle à cabestan qui permet de réaliser des rampes de décompression bien contrôlées. Les étapes de mise en pression et de chauffage des expériences de décompression sont identiques à celles décrites plus haut pour les expériences à l'équilibre (cf. 3.4.1). Après 96 h à 1 GPa-1240°C, l'étape de décompression est lancée : le taux de décompression est de 10 bar/s, donc il faut 500 s pour atteindre 0,5 GPa ; pendant cette étape, la température est soit maintenue constante (DEC1) ou elle est diminuée de 50°C (DEC2). L'expérience est finalement maintenue pendant une durée variable à 0,5 GPa et 1240°C (DEC1) ou 1190°C (DEC2) avant d'être trempée. La vitesse initiale de trempage est de l'ordre de 70°C/s, donc le système est complètement figé en quelques secondes. Le nom des expériences de décompression est composé du numéro de série suivi de la durée du palier à 0,5 GPa : par exemple, DEC2-30min.

L'ensemble des conditions expérimentales est résumé dans le Tableau 2. La série DEC1 est composée de 2 expériences réussies avec des durées de 0 et 4 h à 0,5 GPa et 1240°C ; une 3<sup>ème</sup> expérience de 30 min a échoué à cause d'un problème de fracturation du conteneur en graphite qui a mis en contact le basalte et la capsule en platine. Pour la série DEC2, on a réalisé au total 9 expériences, mais cinq d'entre elles ont échoué pour différentes raisons (Tableau 2). Ce fort taux d'échec est lié, entre autres, à un comportement instable du four dans les assemblages 1/2" à basse pression. La série DEC2 est donc composée de quatre expériences avec des durées de 0, 30 min, 4 h et 24 h à 0,5 GPa-1190°C. En plus des expériences de décompression, on a réalisé une expérience de 4 jours à 1 GPa-1240°C en assemblage 1/2" pour caractériser l'état initial du système dans les séries DEC1 et DEC2 avant l'étape de décompression (expérience DEC-INIT du Tableau 2).

La structure interne de l'échantillon DEC-INIT est illustrée dans la Figure 20. La charge est composée, en haut, d'une partie vitreuse qui occupe environ 40% de la surface. Les 60% restants, en bas, sont constitués d'un agrégat de Cpx et Pl avec un peu de verre interstitiel (Fig. 21a). A l'interface entre cet agrégat et la partie vitreuse, il n'y a presque que des cristaux de Cpx (Fig. 21b). La paragenèse de l'expérience DEC-INIT est en bon accord avec les résultats des expériences d'équilibre à 1 GPa et suggère que le plagioclase apparaît entre 1250 et 1240°C à cette pression (Fig. 17). Cependant, dans le détail, l'échantillon DEC-INIT semble avoir un degré de cristallisation un peu plus élevé que celui de l'échantillon EQUI-10-1230 (Fig. 9). Cela signifie qu'il y a un petit décalage en pression et/ou en température entre les expériences faites avec les assemblages 3/4" et celles faites avec les assemblages 1/2".

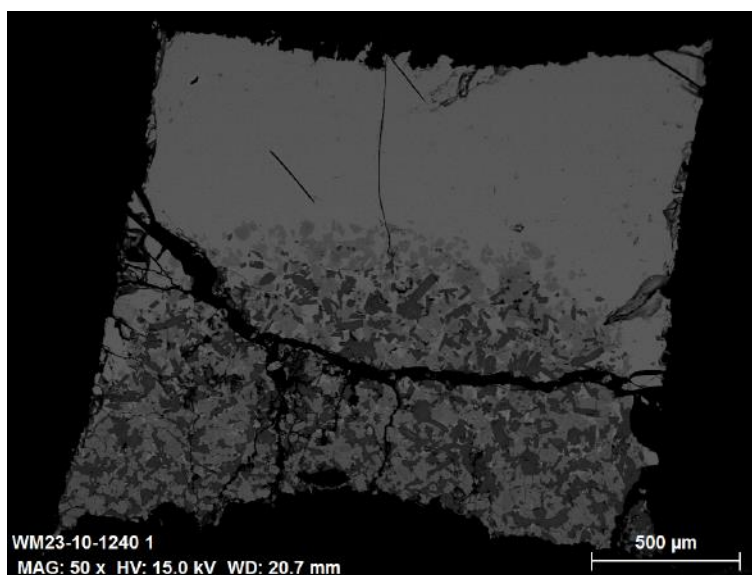


Figure 20 : Vue d'ensemble au MEB de l'échantillon DEC-INIT (expérience de 4 jours à 1 GPa-1240°C faite en PC 1/2"). Les phases en présence sont le Cpx (gris), le Pl (gris foncé) et le verre (gris clair).

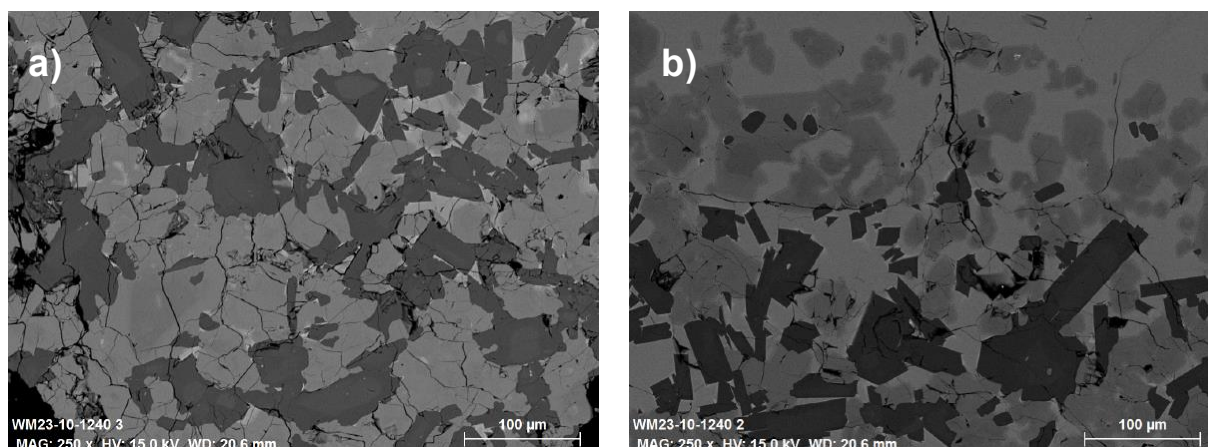


Figure 21a-b : Détails illustrant les textures dans la partie cristallisée de l'échantillon DEC-INIT. (a) A proximité du conteneur en graphite, les cristaux de Cpx et Pl (gris sombre) sont jointifs et la fraction de verre interstitiel est très faible. (b) A l'interface entre l'agrégat à Cpx +

Pl et la moitié vitreuse de l'échantillon, la fraction de verre interstitiel augmente et les Cpx deviennent dominants. Les clinopyroxènes et les plagioclases montrent des zonations internes.

### 3.5.2 Série DEC1

L'échantillon DEC1-0h a été trempé directement à la fin de la rampe de décompression de 1 à 0,5 GPa. Cette charge est essentiellement vitreuse, à plus de 90 % (Fig. 22a). Une bande de moins de 10 % en volume est constituée d'un amas de cristaux de Cpx en cours de dissolution (Fig. 22b). Malgré la courte durée de l'étape de décompression (500 s), les grains de plagioclase présents à 1 GPa ont totalement disparu.

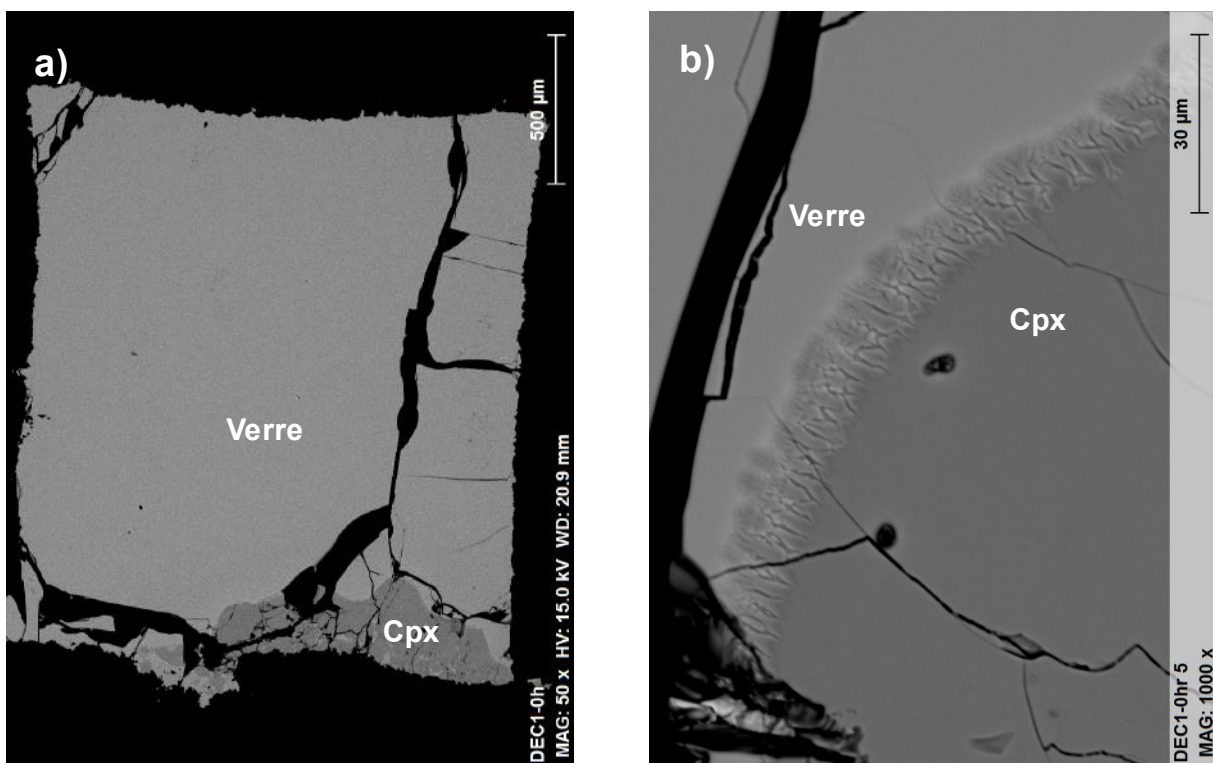


Figure 22a-b : (a) Vue d'ensemble au MEB de l'échantillon DEC1-0h ; (b) Détail montrant les textures de dissolution à la périphérie des grains de Cpx. Les phases en présence sont : Cpx (gris foncé) et verre (gris).

L'échantillon DEC1-4h a été trempé après 4 heures à 0,5 GPa et 1240°C. Malgré cette durée assez courte, on constate que tous les Cpx et Pl de l'étape à 1 GPa ont été dissous : la charge est totalement vitreuse (Fig. 23). Conformément aux prévisions de la Fig. 19, le basalte FL-3 franchit son liquidus lorsque la décompression se fait à température constante (décompression isotherme) ou presque (décompression adiabatique). Les expériences DEC1-0h et 4h montrent que les effets du franchissement du liquidus se manifestent très rapidement : disparition immédiate du Pl (à la fin de la décompression), suivie du Cpx en moins de 4 heures. La cinétique de dissolution des phases cristallines est donc très rapide, d'autant plus que la texture initiale avec un agrégat de grains jointifs presque dépourvu de verre interstitiel était très défavorable aux interactions minéral-liquide.

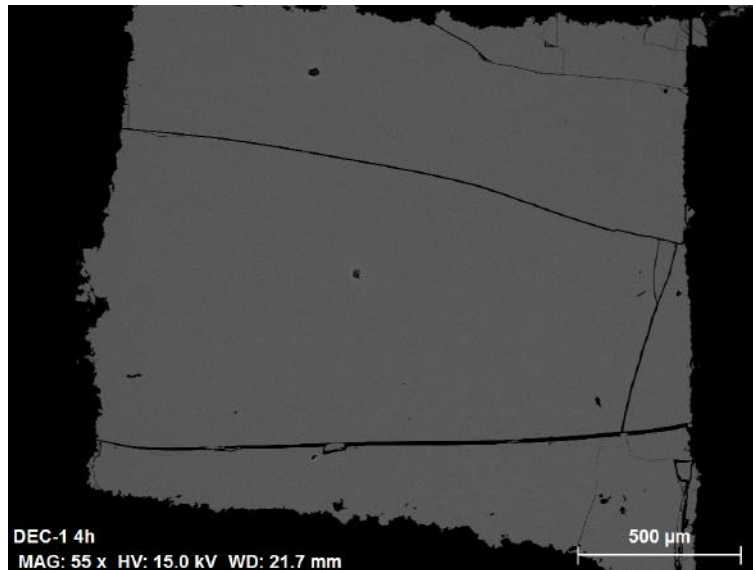


Figure 23 : Image MEB de l'échantillon DEC1-4h qui est totalement vitreux.

### 3.5.3 Série DEC2

La Figure 24a montre la structure d'ensemble de l'échantillon DEC2-0h, trempé immédiatement à la fin de la rampe de décompression à 0,5 GPa-1190°C. On y retrouve des éléments caractéristiques de l'échantillon DEC-INIT (Fig. 20), à savoir l'association Cpx + Pl + liquide et la coexistence d'une partie vitreuse et d'une partie fortement cristallisée. Si l'on zoome sur la partie cristallisée (Fig. 24b), on constate cependant que le verre occupe une fraction beaucoup plus importante que dans l'échantillon DEC-INIT (Fig. 21a) et que les cristaux de Cpx et de Pl sont en cours de résorption. Les Cpx et les Pl présentent en effet des parties concaves (golfes de dissolution) ; les Pl sont plus petits (max 50-60 µm) que dans l'échantillon DEC-INIT. Localement les relations entre le Pl et le Cpx évoquent une texture coronitique, avec des formes qui s'emboîtent et une couche continue de liquide séparant le Cpx du Pl : ces microtextures semblent témoigner d'une réaction  $\text{Cpx} + \text{Pl} \rightarrow \text{liquide}$ . Les minéraux, en particulier le Cpx, montrent des zonations très complexes.

Après 30 minutes à 0,5 GPa-1190°C (Fig. 25), on retrouve encore l'association minérale Cpx + Pl, mais la fraction cristalline a fortement diminué. A première vue, on pourrait conclure que le système approche un état d'équilibre textural à cause, en particulier, des gros grains de Cpx à tendance automorphe. L'observation rapprochée montre cependant des microtextures réactionnelles le long des contacts Cpx-Pl. La grande (40µm) « inclusion » vitreuse dans le plagioclase au centre de la Fig. 25b pourrait d'ailleurs correspondre à un golfe de corrosion en 3-D. On assiste probablement, dans l'échantillon DEC2-30min, à la fin du rééquilibrage de la partie basale de l'agrégat à Cpx-Pl qui s'est développé à 1 GPa-1240°C (Fig. 21a). La base de l'agrégat se caractérisant par une texture grossière, une faible fraction de liquide interstitiel et son éloignement du réservoir principal de liquide, c'est la partie qui doit être la plus résistante aux processus de dissolution et de remise à l'équilibre.



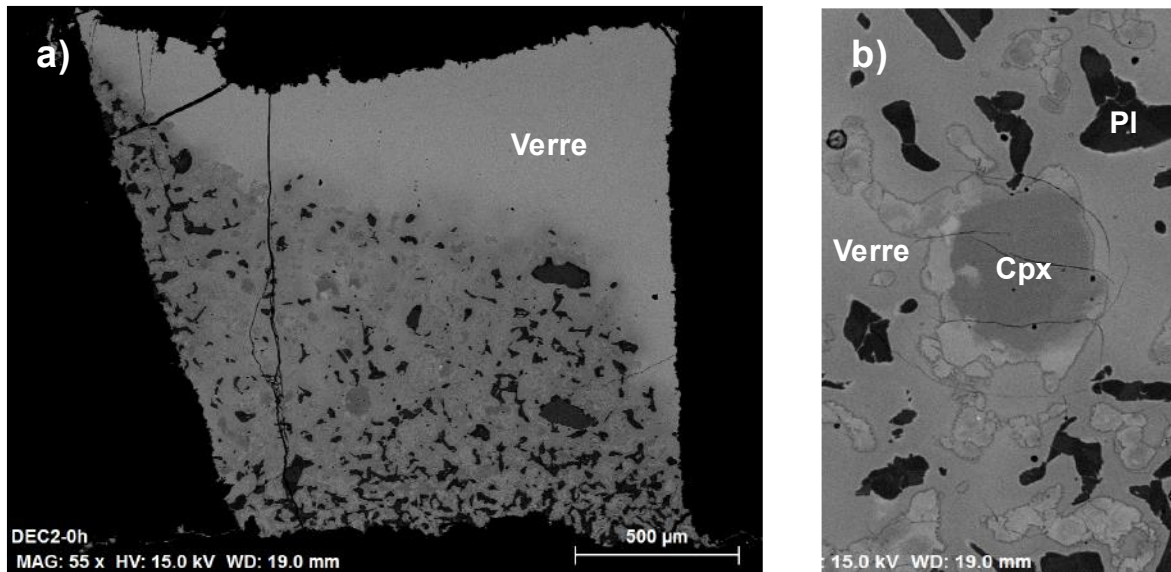


Figure 24a-b : (a) Vue d'ensemble au MEB de l'échantillon DEC2-0h. Les phases en présence sont le PI (noir), le Cpx (gris foncé) et le verre (gris). (b) Photographie au MEB de la partie cristallisée de l'échantillon DEC2-0h, le cœur du Cpx fait environ 80μm de diamètre.

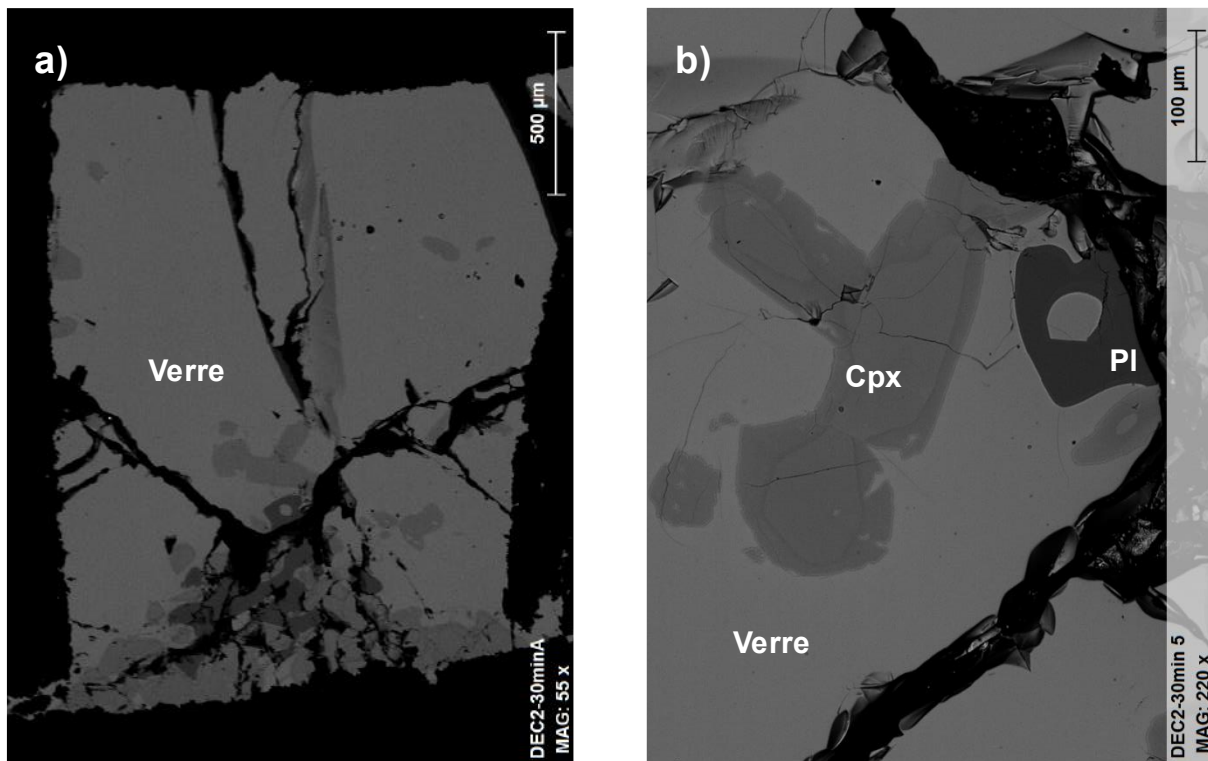


Figure 25a-b : (a) Vue d'ensemble au MEB de l'échantillon DEC2-30min ; (b) Zoom sur la zone enrichie en cristaux. Les phases en présence sont le Cpx (gris), le PI (gris foncé) et le verre (gris clair). Les Cpx et PI peuvent dépasser 250 μm ; certains sont zonés.

Après 4 heures et 24 heures à 0,5 GPa-1190°C, le plagioclase a complètement disparu et il reste une petite quantité de Cpx (Fig. 26). On observe une très forte évolution texturale entre ces deux durées. Après 4 heures, les Cpx sont petits, dispersés et ont des formes très irrégulières (Fig. 26a). Après 24 heures, les Cpx se sont concentrés au fond du conteneur où ils forment une

couche continue de grands cristaux jointifs dépassant 100  $\mu\text{m}$  (Fig. 26b) ; au centre, au milieu du verre, on observe aussi un Cpx géant de 300  $\mu\text{m}$  (Fig. 27), parfaitement automorphe et montrant une zonation. Il y a un désaccord entre l'expérience de décompression DEC2-24h et l'expérience à l'équilibre EQUI-5-1190 dans laquelle le plagioclase était stable. Là encore, cela trahit un petit décalage en pression et/ou en température entre les expériences faites en assemblages 3/4" ou en assemblages 1/2".

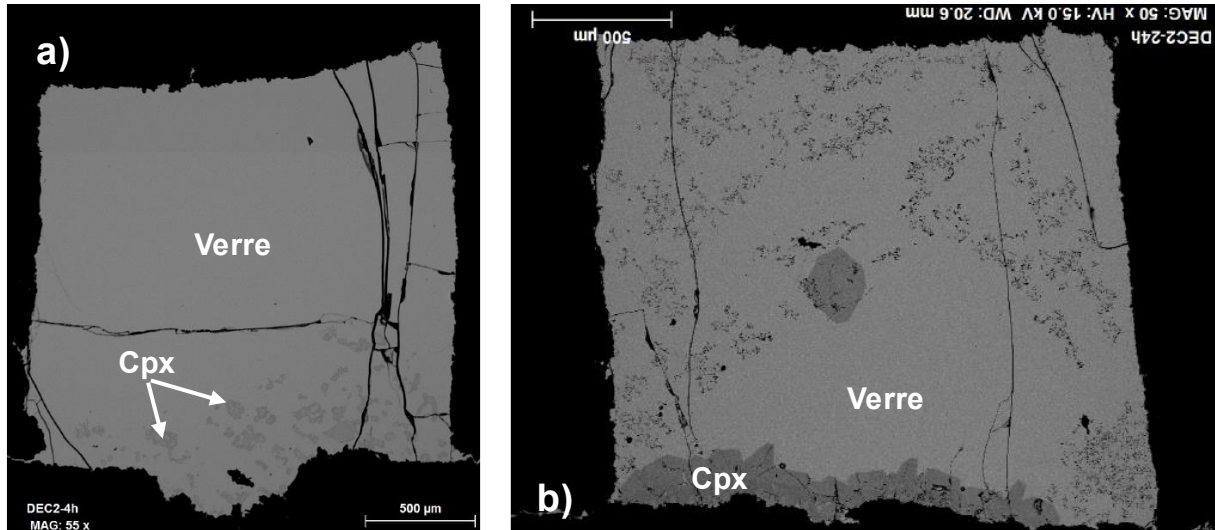


Figure 26a-b : Vues d'ensemble au MEB des échantillons DEC2-4h (a) et DEC2-24h (b). Les phases en présence sont le Cpx (gris) et le verre (gris clair). Les « pattes de mouche » en (b) sont des défauts de métallisation.

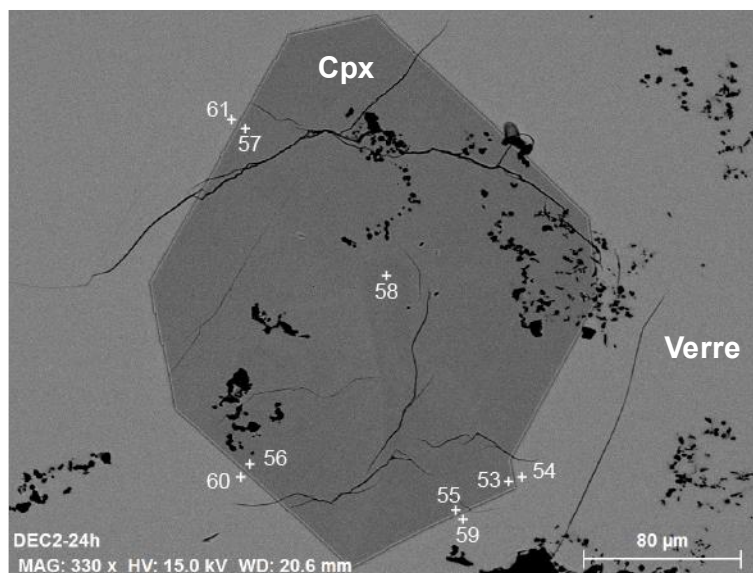


Figure 27 : Microphotographie au MEB du Cpx géant au centre de l'échantillon DEC2-24h. Ce cristal semble montrer une zonation en sablier. Les croix blanches numérotées correspondent aux points dont la composition a été quantifiée.

### 3.5.4 Composition des phases

#### 3.5.4.1 Zonation

Ce paragraphe se concentre sur la zonation cœur-bordure dans les cristaux. Lorsqu'elle existe, au MEB, le cœur du cristal apparaît plus sombre que la bordure.

Pour les expériences de décompression avec un palier de 0 min à 5 kbar, les cœurs des Pl sont plus riches en Al et Ca que les bordures et plus pauvres en Na et Si (Fig. 29). Ainsi les cœurs des Pl sont plus calciques que leurs bordures, celles-ci étant plus sodiques. Dans les charges où les cristaux sont zonés, la zonation est toujours similaire à cela.

Globalement, le cœur des Cpx est plus riche en Mg et Ca que les bordures et plus pauvre en Ti, Al, Na et Fe. Les évolutions opposées observables dans DEC1-0h, peuvent s'expliquer aisément par une cristallisation en déséquilibre étant donné que la charge est trempée dès qu'elle atteint 0,5 GPa après une décompression isotherme de 1 à 0,5 GPa. Dans le cas de DEC2-24h, l'équilibre est probablement atteint, le Cpx-1 est probablement un cristal qui aurait survécu au broyage. Le Cpx central de DEC2-24h est zoné : la zone plus sombre est plus riche en Si, Fe et Mg et plus pauvre en Ti, Al et Ca que la zone claire. Cela ne se traduit pas par un grand changement dans la classification du Cpx : sombre ou claire, la composition est augitique et passe de  $Wo_{40}-En_{49}-Fs_{12}$  à  $Wo_{42}-En_{47}-Fs_{12}$ .

Dans la série DEC2 il semble que le verre ne soit que peu affecté par la dissolution des cristaux existants à 1240°C et 1 GPa. En effet, la Figure 28 montre que les compositions moyennes en éléments majeurs du verre sont quasi constantes, seule DEC2-30min est légèrement différente, avec une teneur en Si et Mg un peu plus faible mais plus élevée en Fe.

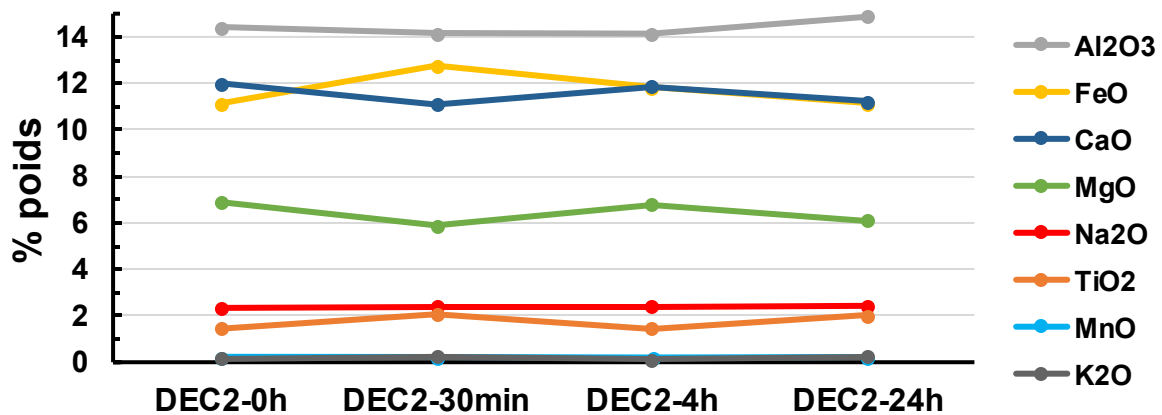


Figure 28 : Composition en éléments majeurs du verre moyen des expériences de décompression. Les concentrations en SiO<sub>2</sub> ne varient presque pas et ne sont pas représentées. Seule DEC2-30min semble légèrement différente des autres charges.

#### 3.5.4.2 DEC2-24h vs. EQUI-5-1190.

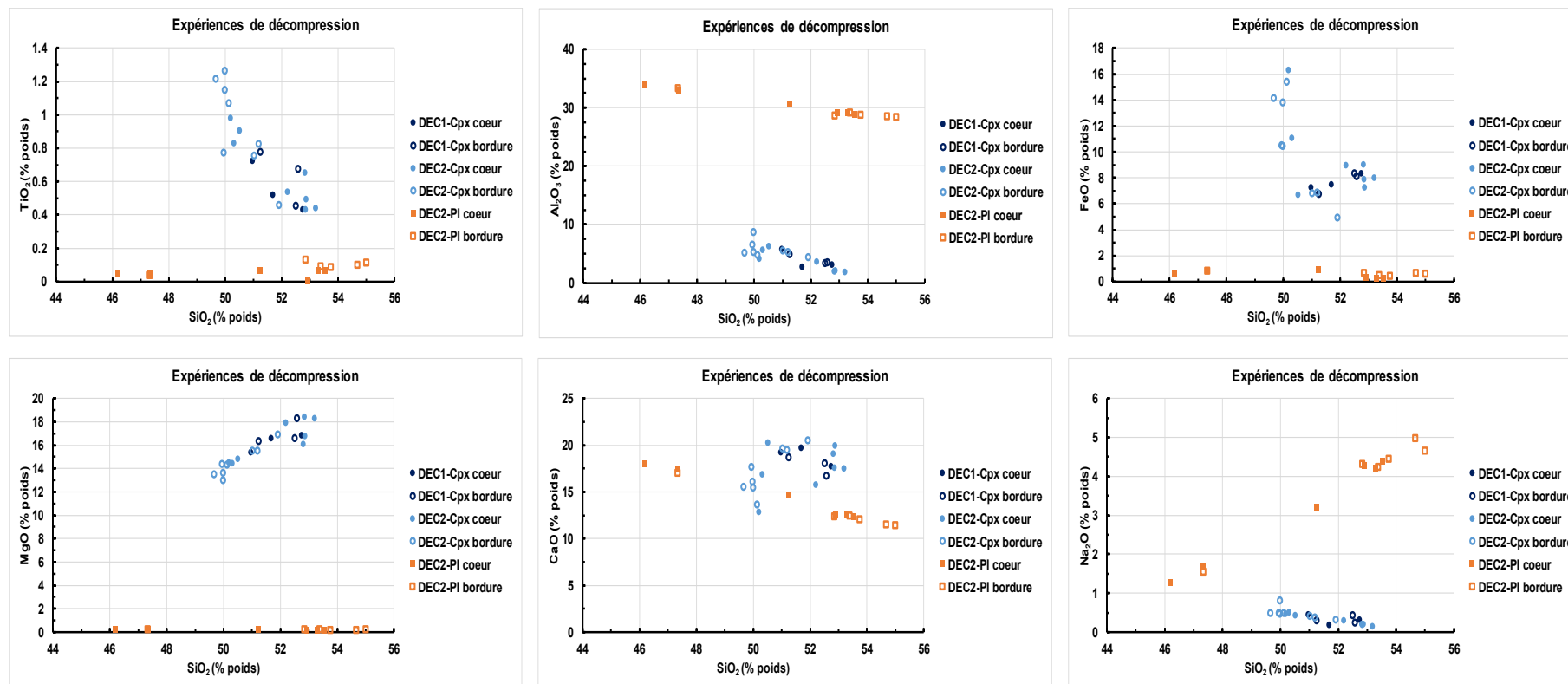
La composition du verre de DEC2-24h est proche de celle de EQUI-5-1190, elle est plus riche en Si (+1 % pds), en Al (+ 0,75 %) et en Ca (+0,3 %) et plus pauvre en Fe (-2,8 %) et Ti (-0,2 %). Les concentrations en Na et Mg sont similaires (Tableau 4).

Le Cpx central de DEC2-24h présente une composition moyenne très proche de celle des Cpx de EQUI-5-1190 (Tableau 4) : il est plus riche en Si (+0,6 %), en Al (+0,7 %) et en Na (+0,2 %) mais plus pauvre en Fe (-0,65 %) et en Mg (-0,3 %). Enfin, en plaçant la composition des Cpx de DEC2-24 h dans la Fig. 16b, on observe que les points de DEC2-24h sont confondus avec ceux d'EQUI-5-1190 et permet d'établir que l'équilibre chimique a bien été atteint en moins de 24 h et confirme, par la même occasion que les Cpx expérimentaux sont bien similaires aux Cpx naturels de l'éruption d'Holuhraun (champs jaunâtres de Geiger et al. 2016 ; Fig. 16).

Tableau 4 : Composition en éléments majeurs des cœurs et bordures de Cpx et Pl d'expériences de décompression.

%pds	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
DEC2-0h-A-plag1 coeur	47.35	0.05	32.89	0.81	0.00	0.20	17.39	1.67	0.01	0.04	100.41
DEC2-0h-A-plag2 coeur	46.19	0.04	33.87	0.55	0.02	0.22	17.93	1.25	0.05	0.00	100.12
DEC2-0h-A-plag3 coeur	51.25	0.07	30.51	0.90	0.01	0.23	14.65	3.21	0.12	0.02	100.96
DEC2-30minB-plag1coeur	53.54	0.06	28.81	0.24	0.00	0.14	12.32	4.38	0.10	0.00	99.59
DEC2-30minB-plag2 coeur	53.30	0.06	29.09	0.26	0.02	0.12	12.56	4.20	0.10	0.00	99.72
DEC2-30minB-plag3 coeur	52.92	0.00	29.02	0.32	0.03	0.13	12.60	4.28	0.08	0.00	99.36
DEC1-0h-A-cpx1 coeur pr 34	52.74	0.43	2.99	8.35	0.20	16.83	17.74	0.31	0.00	0.13	99.71
DEC1-0h-A-cpx1 coeur pr 36	51.69	0.52	2.69	7.48	0.21	16.61	19.70	0.18	0.00	0.18	99.24
DEC1-0h-A-cpx1 coeur pr 39	50.97	0.72	5.65	7.22	0.14	15.35	19.21	0.44	0.00	0.13	99.82
DEC2-0h-A-cpx1 coeur	53.20	0.44	1.74	8.01	0.25	18.30	17.51	0.14	0.00	0.16	99.73
DEC2-0h-A-cpx2 coeur	50.31	0.83	5.59	11.04	0.27	14.42	16.85	0.51	0.02	0.00	99.84
DEC2-0h-A-cpx3 coeur	52.87	0.49	2.06	7.22	0.19	16.79	19.90	0.19	0.00	0.13	99.83
DEC2-0h-A-cpx4 coeur	50.19	0.98	4.08	16.30	0.32	14.49	12.79	0.46	0.00	0.01	99.61
DEC2-0h-A-cpx6 coeur	52.82	0.65	1.95	9.02	0.25	16.10	19.10	0.20	0.00	0.02	100.12
DEC2-4h cpx3 coeur	52.85	0.43	1.90	7.87	0.27	18.39	17.54	0.18	0.00	0.15	99.58
DEC2-24h-B-cpx1 coeur	50.51	0.91	6.16	6.67	0.20	14.82	20.23	0.42	0.02	0.15	100.09
DEC2-24h-B-cpx4 coeur	52.20	0.54	3.60	8.97	0.25	17.90	15.72	0.30	0.00	0.04	99.53
DEC2-0h-A-plag1 bordure	54.69	0.10	28.34	0.60	0.01	0.11	11.46	4.97	0.16	0.00	100.43
DEC2-0h-A-plag2 bordure	47.35	0.03	33.20	0.80	0.01	0.18	16.94	1.54	0.01	0.00	100.07
DEC2-0h-A-plag3 bordure	55.01	0.11	28.20	0.57	0.05	0.19	11.40	4.64	0.16	0.00	100.34
DEC2-30minB-plag1 bordure	53.76	0.08	28.60	0.41	0.00	0.15	11.98	4.43	0.10	0.01	99.51
DEC2-30minB-plag2 bordure	53.39	0.09	29.02	0.46	0.01	0.17	12.36	4.22	0.08	0.00	99.79
DEC2-30minB-plag3 bordure	52.85	0.13	28.47	0.60	0.00	0.18	12.30	4.30	0.05	0.01	98.90
DEC1-0h-A-cpx1 bordure	52.52	0.45	3.30	8.29	0.29	16.55	17.97	0.41	0.00	0.13	99.92
DEC1-0h-A-cpx1 bordure	51.26	0.77	4.78	6.69	0.16	16.33	18.63	0.29	0.00	0.11	99.02
DEC1-0h-A-cpx1 bordure	52.59	0.67	3.34	8.06	0.17	18.25	16.66	0.22	0.00	0.08	100.05
DEC2-0h-A-cpx1 bordure	50.00	1.26	8.49	10.42	0.19	12.97	16.01	0.79	0.02	0.08	100.23
DEC2-0h-A-cpx2 bordure	50.00	1.14	5.18	13.75	0.35	13.56	15.40	0.46	0.00	0.06	99.92
DEC2-0h-A-cpx3 bordure	49.68	1.21	4.97	14.08	0.30	13.45	15.46	0.48	0.01	0.00	99.64
DEC2-0h-A-cpx4 bordure	50.14	1.07	4.69	15.34	0.33	14.30	13.59	0.48	0.00	0.00	99.94
DEC2-0h-A-cpx6 bordure	49.96	0.77	6.36	10.48	0.19	14.34	17.62	0.47	0.00	0.00	100.18
DEC2-4h cpx3 bordure	51.92	0.45	4.25	4.87	0.15	16.85	20.48	0.31	0.02	0.15	99.44
DEC2-24h-B-cpx1 bordure	51.20	0.82	5.15	6.82	0.13	15.50	19.39	0.36	0.01	0.09	99.48
DEC2-24h-B-cpx4 bordure	51.03	0.75	5.44	6.79	0.20	15.45	19.54	0.40	0.01	0.12	99.74

Figure 29 : Evolution cœur-bordure de la composition en éléments majeurs des Cpx et Pl des expériences de décompression.



### 3.6 Confrontation expérimentation-thermobarométrie

Les résultats de thermobarométrie présentés dans cette section sont d'un très grand intérêt pour cette thèse car ils permettent de valider, pour les basaltes tholéitiques islandais, les différents thermomètres et baromètres utilisés dans les chapitres précédents. Pour ce faire, nous allons comparer les pressions et les températures calculées à partir des couples Cpx-liquide (mesurés dans les échantillons à l'équilibre) avec les pressions et les températures expérimentales qui sont connues avec précision. De plus, les couples Cpx-liquide mesurés dans les expériences de décompression vont nous permettre de voir comment les thermomètres et baromètres se comportent dans les systèmes hors équilibre.

#### 3.6.1 Degré d'équilibre thermodynamique dans les échantillons expérimentaux

Dans un système fermé à pression et température constantes, l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'énergie libre (enthalpie libre de Gibbs) a atteint son niveau minimum. Dans ce calcul, on néglige les énergies interfaciales (tensions de surface). Par contre, on les prend en compte pour définir un état d'équilibre textural (= un état qui correspond à un niveau minimum d'énergie interfaciale par unité de volume). Cependant, le fait qu'il y ait équilibre textural n'implique pas qu'il y ait équilibre chimique (cas d'un cristal zoné). De même, un cristal bien automorphe ne signifie pas qu'il y ait équilibre textural : cela peut être une forme de croissance.

Les expériences d'équilibre à 0,5 et 1 GPa ont une durée de quatre jours et des températures élevées (1180 à 1260°C). La bonne cohérence des résultats expérimentaux (Fig. 17) suggère que les échantillons ont atteint un état proche de l'équilibre thermodynamique. De plus, dans les séries DEC1 et DEC2, on constate que le système répond très rapidement à un changement de pression et de température : la paragenèse finale est réalisée en moins de quatre heures dans les deux cas. On observe aussi une très forte évolution texturale dans la série DEC2 entre 4 heures et 24 heures, ce qui montre que les processus de dissolution-précipitation sont très efficaces. L'ensemble de ces arguments permet de considérer que les expériences des séries EQUI à 0,5 et 1 GPa sont idéales pour tester la fiabilité de la thermobarométrie Cpx-liquide (Putirka 2008) dans le cas des basaltes islandais à moyenne pression.

On peut anticiper plusieurs difficultés dans l'application des méthodes thermobarométriques aux échantillons expérimentaux :

##### 3.6.1.1 Homogénéité des phases expérimentales.

Dans des expériences de plusieurs jours à  $P$  et  $T$  constantes, on peut considérer que la composition du liquide sera homogène à l'intérieur de l'échantillon. Les Figures 9b et 11b, par exemple, montrent que ce n'est pas le cas du Cpx et du Pl qui sont nettement zonés dans de nombreuses charges expérimentales. Ces zonations internes sont dues au fait que les vitesses de diffusion dans les minéraux sont très inférieures aux vitesses de diffusion dans les liquides (ex. Chakraborty 1995 ;

Brady et Cherniak 2010 ; Zhang et al. 2010). L'hétérogénéité des cristaux de Cpx et Pl est un problème récurrent en pétrologie expérimentale : l'homogénéisation de ces phases se fait en effet via des processus de diffusion à l'état solide impliquant des substitutions couplées et des éléments avec des vitesses de diffusion très faibles (comme  $Al^{3+}$  ou  $Ti^{4+}$ ). L'homogénéisation très lente des phases cristallines justifie le broyage très fin des matériaux de départ pour l'expérimentation (lorsque l'on utilise des roches ou des minéraux naturels ; Laporte et al. 2004). Même avec une granulométrie initiale micrométrique, le temps de rééquilibrage des fragments cristallins par diffusion est très long : de l'ordre du mois pour un clinopyroxène de  $4 \mu m$  de diamètre (en prenant une vitesse de diffusion de l'ordre de  $7 \times 10^{-20} m^2/s$  ; ex. Brady et Cherniak 2010, Cherniak et Dimanov 2010) ce qui explique la préservation de cœurs hérités dans certains Cpx en fin d'expérience. En considérant que ces cœurs sont en proportion volumique relativement faible par rapport au reste de la charge, ils n'ont que peu d'effet sur les bilans de masse et les équilibres de phases. Considérons un cristal sphérique de rayon  $5 \mu m$ , soit un volume de  $\sim 520 \mu m^3$ , et un cœur de rayon  $2 \mu m$ , soit un volume de  $34 \mu m^3$  : le volume du cœur ne représente que 6 % du volume du cristal ! En ce qui concerne les applications thermobarométriques, il est primordial d'exclure les cœurs de grains pour s'affranchir du problème de l'hétérogénéité des phases cristallines. Dans la section suivante, la discussion s'appuie sur des couples Cpx-liquide pour lesquels seules les bordures des cristaux ont été prises en compte.

Dans le cas d'une hétérogénéité chimique, l'exemple du cpx zoné de la charge DEC2-24h a été étudié en détails (Fig. 27 et 3.5.4.1). Les zones sombres retournent en moyenne  $P_{31} = 0,7$  GPa et une  $T_{33} = 1205$  °C alors que les zones claires ont enregistré une  $P_{31} = 0,82$  GPa et une  $T_{33} = 1218$  °C, ces valeurs sont égales aux erreurs près du géobaromètre et du thermomètre de Putirka (2008).

Les Cpx zonés présentent des variations chimiques faibles entre cœur et bordure (Fig. 29). De plus, en plaçant les compositions des cœurs et des bordures de ces cristaux dans le diagramme ternaire des clinopyroxènes Wo-En-Fs (Fig. 16), les analyses des cœurs et des bordures tombent dans le champ des produits décrit par Geiger et al. (2016), soulignant que ces cristaux ont des compositions similaires à celles des échantillons naturels.

### 3.6.1.2 Modification du liquide au cours de la trempe

Les vitesses de trempe en piston-cylindre sont rapides (de l'ordre de  $50^\circ C/s$ ), mais pas suffisamment pour figer les systèmes basaltiques dans leur état d'équilibre à haute température. Pendant les quelques secondes qui séparent l'arrêt de l'expérience et le franchissement de la température de transition vitreuse du liquide silicaté, les cristaux, en particulier les clinopyroxènes, peuvent croître aux dépens du liquide. Des figures de croissance rapide du Cpx au moment de la trempe sont bien visibles dans le verre interstitiel dans la Fig. 11a. Les dendrites et autres zones de surcroissance du Cpx n'ont pas été analysées pour ne pas fausser les estimations thermobarométriques. Une conséquence moins visible des surcroissances qui se produisent en fin d'expérience est que le liquide à proximité des cristaux subit des transformations chimiques au cours de la trempe : appauvrissement des éléments qui sont incorporés massivement dans les cristaux de trempe, enrichissement des éléments incompatibles dans les cristaux. Ces effets sont bien décrits dans la littérature sur les expériences de fusion partielle du manteau supérieur



(Takahashi et Kushiro 1983 ; Baker et Stolper 1994). Comme les liquides peuvent être affectés sur une épaisseur de 10 à 20  $\mu\text{m}$  autour des cristaux, il est important d'éviter d'analyser le liquide au contact direct des grains de Cpx.

### 3.6.1.3 Migration thermique et zonation interne des échantillons expérimentaux.

Il est possible d'observer dans de nombreuses expériences une zonation interne de l'échantillon avec une ségrégation plus ou moins complète entre liquide et cristaux. Le plus souvent, en effet, les cristaux ne sont pas distribués de manière uniforme à l'intérieur du conteneur, mais se concentrent sous forme d'un agrégat compact de grains jointifs à une extrémité du conteneur : c'est le cas de la couche de Cpx dans l'échantillon EQUI-10-1250 (Fig. 7) ou l'agrégat compact de grains de Cpx-Pl dans l'échantillon EQUI-10-1230 (Fig. 9a). On pense en premier lieu à une texture d'origine cumulative liée à la décantation de cristaux plus denses que le liquide silicaté. En fait, dans les expériences en piston-cylindre 3/4", cette explication ne tient pas parce que les « cumulats » sont au sommet de la capsule. De plus, l'accumulation de cristaux par gravité devrait donner naissance à une texture de type orthocumulat avec des cristaux automorphes et une large fraction de liquide interstitiel (Bard 1990).

Les agrégats compacts de Cpx ou Cpx-Pl résultent en fait du processus de migration thermique (Leshner et Walker 1988 ; Walker et al. 1988). Si une suspension de cristaux est placée dans un gradient de température, elle va subir un transfert de matière impliquant trois étapes : la dissolution des cristaux situés du côté chaud, le transport des composants vers le côté froid par diffusion dans la phase liquide, puis leur précipitation en bordure des cristaux situés du côté froid. Par exemple, toutes les expériences de fusion partielle de Lambart (2010) renfermant plus de ~20% de liquide présentent une zonation interne avec concentration des cristaux du côté froid de la capsule. Dans les expériences à haute température, la migration thermique peut être à l'origine d'agrégats de cristaux pratiquement dépourvus de liquide interstitiel (Walker et al. 1988), même pour des gradients de température de seulement 1-2°C/mm. Même si la migration thermique provoque une zonation interne très marquée des échantillons, elle n'a pas d'impact sur les applications thermobarométriques car la variation de température au sein des capsules est minimale ( $\approx 5^\circ\text{C}$  dans les assemblages 3/4") par rapport aux incertitudes des géothermomètres.

Il faut noter que les assemblages sont montés dans des sens opposés dans les pistons-cylindres 3/4" et 1/2" du LMV (Fig. 3). Par conséquent, le point chaud est en bas de la capsule en PC 3/4" et en haut de la capsule en PC 1/2". Dans les expériences faites en PC 1/2" (par exemple, DEC-INIT ; Fig. 20), les forces gravitaires et le gradient thermique jouent dans le même sens et contribuent à l'accumulation des cristaux dans la partie inférieure de la capsule.

### 3.6.2 Résultats

#### 3.6.2.1 Cas des expériences à l'équilibre

Putirka (2008) a proposé un ensemble d'équations pour calculer la pression et la température à partir des compositions du clinopyroxène et du liquide à l'équilibre. Ses équations 30 et 31 donnent deux estimations de la pression avec une erreur de  $\pm 0,16$  GPa pour l'équation 30 et de  $\pm 0,29$  GPa pour l'équation 31. L'équation 30 est prévue pour les magmas anhydres tandis que l'équation 31 est utilisable pour les magmas hydratés. Strictement, c'est la première équation qui doit s'appliquer à notre système parce que les expériences sont pratiquement anhydres ( $0,12 \pm 0,02$  % pds H<sub>2</sub>O). Les équations 33 et 34 de Putirka (2008) donnent deux estimations de la température avec une erreur de  $\pm 45^\circ\text{C}$ . La température estimée avec l'équation 34 est celle à laquelle le liquide étudié est saturé en clinopyroxène. Le liquide étant saturé en Cpx dans les expériences, les équations 33 et 34 doivent retourner des valeurs proches, dans l'erreur. Ci-dessous, on appelle  $P_{30}$  et  $P_{31}$  les pressions calculées avec les équations 30 et 31, et  $T_{33}$  et  $T_{34}$  les températures calculées avec les équations 33 et 34.

Les équations 30, 31, 33 et 34 ont été appliquées aux couples Cpx-liq mesurés dans les expériences d'équilibre à 0,5 et 1 GPa, en n'utilisant que les analyses de clinopyroxène faites dans la bordure des cristaux. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 5. En plus des pressions et des températures calculées, on donne les différences entre les valeurs calculées et les valeurs de pression et de température expérimentales :  $P_X$  et  $T_X$ , respectivement. Idéalement, il faudrait que ces différences soient inférieures aux erreurs associées à chaque thermomètre ou baromètre, erreurs auxquelles s'ajoutent les quelques degrés et bars d'incertitude sur les températures et pressions expérimentales.

En ne considérant que l'équation 31, les sept charges présentant des conditions favorables ont des couples Cpx-liq qui retournent des valeurs très proches de celles attendues (en vert). Toutefois, en utilisant l'équation 30, deux de ces charges présentent des résultats différents de ceux attendus alors que les cinq autres ont des résultats exacts. Les équations 33 et 34 donnent des résultats très proches pour six (en vert) des neuf charges, ce qui conforte la sélection des couples Cpx-liq. Les charges 10-1180, 10-1200 et 10-1240 ont une température calculée à peine différente de la température nominale, en admettant que cette température nominale soit parfaitement exacte. On remarque également que les charges montrant les plus grandes différences entre température nominale et calculée sont celles qui ont le plus grand écart entre pression nominale et calculée ! Les charges 10-1180 et 10-1200 sont très cristallisées, à plus de 95 %, et les plages de verre de très faibles dimensions, il n'est donc pas surprenant d'obtenir des pressions et températures inférieures aux valeurs attendues. La charge 10-1240 est le résultat d'une expérience réalisée au PC  $\frac{1}{2}$ , ce qui explique les décalages en  $P$  et  $T$ . Les charges à 1210, 1220, 1250 et 1260 donnent de très bonnes estimations.

L'étude des bilans de masses présentés dans le Tableau 3 nous permet de calculer la  $T$  du liquidus. Pour cela il suffit d'extrapoler de manière linéaire le degré de fusion de chaque expérience (Fig. 30).

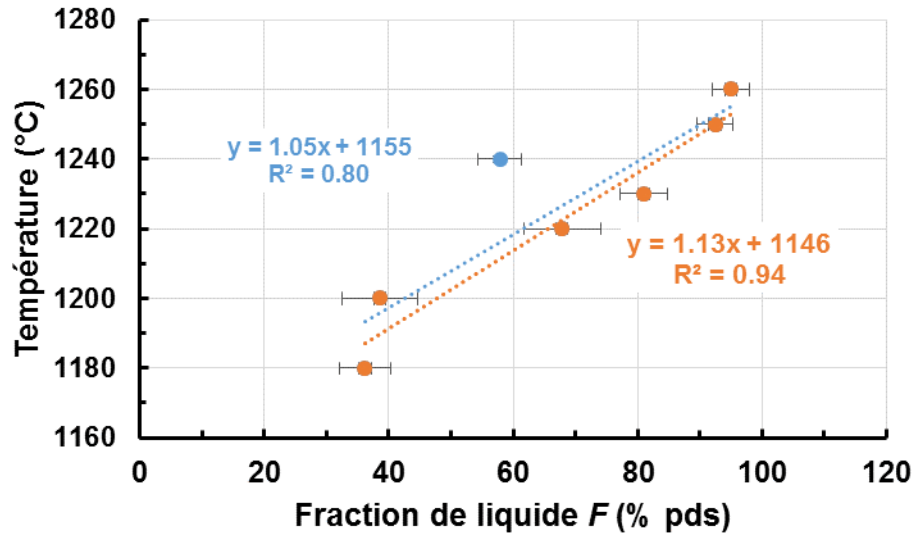


Figure 30 : Fraction de liquide en fonction de la température des expériences à l'équilibre à 1 GPa en fonction de la  $T$ . En bleu, la régression linéaire concerne toutes les données à 1 GPa, en orange uniquement celles réalisées sur les PC 3/4". La régression linéaire est alors bien meilleure et la température du liquidus ainsi calculée est de 1260°C.

En utilisant l'équation de la régression linéaire prenant en compte les données obtenues uniquement aux PC 3/4", il nous est possible de calculer la température théorique du liquidus : elle est de 1260°C. Or nos données présentent encore ~5% de clinopyroxène (Tableau 3), ce qui souligne la nécessité de réaliser l'expérience EQUI-10-1270.

### 3.6.2.2 Application aux expériences hors équilibre

Du point de vue méthodologique, les expériences de décompression nous offrent l'opportunité d'étudier comment se comportent les thermobaromètres de Putirka (2008) dans le cas de couples Cpx-liquide hors équilibre. Parmi les cinq expériences de décompression où le Cpx est présent, trois sont nettement hors équilibre : l'expérience DEC1-0h qui montre des gros Cpx en cours de résorption (Fig. 22b) et les expériences DEC2-0h et 30min dans lesquelles des textures caractéristiques d'une réaction de fusion  $\text{Cpx} + \text{Pl} \rightarrow \text{liquide}$  ont été figées au moment de la trempe (Fig. 24-25). Dans les deux autres échantillons de la série DEC2 (DEC2-4h et 24h ; Fig. 26), le plagioclase a complètement disparu et il est possible que Cpx et liquide soient proches de l'équilibre, en particulier dans l'expérience trempée 24 heures après la fin de la décompression.

En ce qui concerne la température, les valeurs calculées sont très supérieures (de 90 à 110°) aux valeurs expérimentales pour les deux expériences trempées directement à la fin de la rampe de décompression (Tableau 5, Fig. 31b). Pour les trois autres expériences, les températures calculées sont encore supérieures aux températures expérimentales, mais l'écart est beaucoup plus faible inférieur à 20°C, donc dans la marge d'erreur des thermomètres ( $\pm 45^\circ\text{C}$ ).

En utilisant un verre moyen pour les calculs thermobarométriques (Tableau 5), les résultats sont similaires aux précédents, à l'exception de DEC1-0h qui devient correctement estimé (aux erreurs près).

Globalement, on retrouve la même logique pour les pressions : les pressions calculées sont supérieures aux pressions expérimentales avec des écarts qui sont énormes dans les deux expériences trempées immédiatement à la fin de la décompression, mais qui diminuent fortement dans les trois autres expériences. Dans les expériences DEC1-0h et DEC2-0h, l'écart de pression est en moyenne d'environ 0,6 GPa, c'est-à-dire que la pression calculée est surestimée de 120% par rapport à la pression vraie (0,5 GPa). L'utilisation du verre moyen permet de limiter cet écart pour DEC1-0h, les calculs surestiment de 0,15 GPa la pression expérimentale.

La qualité des analyses des cristaux et des verres nous pousse à penser que ces problèmes de  $P$  et  $T$  trop élevées pour les expériences à décompression brutale résultent d'effet de trempe.

Tableau 5 : Comparaison des pressions et températures calculées par thermobarométrie Cpx-liquide (équations 30, 31, 33 et 34 de Putirka 2008) avec les pressions et les températures des expériences à l'équilibre ou en décompression. Les variables  $P_{30}$  et  $P_{31}$  sont les pressions calculées avec les équations 30 et 31 ; les variables  $T_{33}$  et  $T_{34}$  sont les pressions calculées avec les équations 33 et 34 ;  $P_X$  et  $T_X$  sont les valeurs de pression et température expérimentales. \* correspond à des calculs effectués avec une composition de verre moyen pour cette charge. Unités de pression et température : kbar et °C (1 kbar = 0,1 GPa). Les calculs sur la charge EQUI-10-1240 sont grisés afin de souligner que cette expérience a été réalisée au PC ½''.

<b>EQUI-</b>	<b><math>P_{30}</math></b>	<b><math>P_{31}</math></b>	<b><math>T_{33}</math></b>	<b><math>T_{34}</math></b>	<b><math>P - P_{30}</math></b>	<b><math>P - P_{31}</math></b>	<b><math>T - T_{33}</math></b>	<b><math>T - T_{34}</math></b>
<b>5-1180</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>4.0</b> 2.4	<b>4.5</b> 1.8	<b>1166</b> 32	<b>1180</b> 25	<b>1.0</b>	<b>0.5</b>	<b>14</b>	<b>0</b>
<b>5-1190</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>2.5</b> 1.4	<b>3.1</b> 0.9	<b>1152</b> 26	<b>1171</b> 18	<b>2.5</b>	<b>1.9</b>	<b>38</b>	<b>19</b>
<b>10-1180</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>4.8</b> 0.6	<b>5.6</b> 0.4	<b>1128</b> 6	<b>1098</b> 10	<b>5.2</b>	<b>4.4</b>	<b>52</b>	<b>82</b>
<b>10-1200</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>5.9</b> 1.1	<b>6.5</b> 0.7	<b>1141</b> 20	<b>1134</b> 25	<b>4.1</b>	<b>3.5</b>	<b>59</b>	<b>66</b>
<b>10-1210</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>8.7</b> 0.8	<b>8.7</b> 0.5	<b>1189</b> 20	<b>1189</b> 11	<b>1.3</b>	<b>1.3</b>	<b>21</b>	<b>21</b>
<b>10-1220</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>9.0</b> 0.4	<b>9.0</b> 0.5	<b>1205</b> 14	<b>1211</b> 11	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>15</b>	<b>9</b>
<b>10-1240*</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>8.1</b> 0.8	<b>8.7</b> 0.7	<b>1193</b> 12	<b>1201</b> 8	<b>1.9</b>	<b>1.3</b>	<b>47</b>	<b>39</b>
<b>10-1240</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>7.6</b> 1.3	<b>7.8</b> 1.4	<b>1184</b> 17	<b>1188</b> 26	<b>2.4</b>	<b>2.2</b>	<b>56</b>	<b>52</b>
<b>10-1250</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>9.4</b> 0.7	<b>9.3</b> 0.9	<b>1235</b> 9	<b>1248</b> 8	<b>0.6</b>	<b>0.7</b>	<b>15</b>	<b>2</b>
<b>10-1260*</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>8.9</b> 1.0	<b>9.0</b> 1.5	<b>1236</b> 6	<b>1249</b> 11	<b>1.1</b>	<b>1.0</b>	<b>24</b>	<b>11</b>
<b>10-1260</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>9.8</b> 0.1	<b>9.6</b> 0.7	<b>1235</b> 4	<b>1249</b> 3	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>	<b>25</b>	<b>11</b>
<b>DEC</b>	<b><math>P_{30}</math></b>	<b><math>P_{31}</math></b>	<b><math>T_{33}</math></b>	<b><math>T_{34}</math></b>	<b><math>P - P_{30}</math></b>	<b><math>P - P_{31}</math></b>	<b><math>T - T_{33}</math></b>	<b><math>T - T_{34}</math></b>
<b>1-0h*</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>6.5</b> 2.1	<b>6.2</b> 1.9	<b>1223</b> 19	<b>1225</b> 24	<b>-1.5</b>	<b>-1.2</b>	<b>17</b>	<b>15</b>
<b>1-0h</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>12.2</b> 2.1	<b>9.3</b> 1.9	<b>1355</b> 19	<b>1344</b> 24	<b>-7.2</b>	<b>-4.3</b>	<b>-115</b>	<b>-104</b>
<b>2-0h</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>12.6</b> 1.9	<b>11.3</b> 2.2	<b>1303</b> 26	<b>1284</b> 23	<b>-7.6</b>	<b>-6.3</b>	<b>-113</b>	<b>-94</b>
<b>2-30min*</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>6.6</b> 0.8	<b>7.4</b> 1.3	<b>1189</b> 10	<b>1199</b> 7	<b>-1.6</b>	<b>-2.4</b>	<b>1</b>	<b>-9</b>
<b>2-30min</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>7.4</b> 0.7	<b>7.6</b> 0.8	<b>1208</b> 22	<b>1218</b> 12	<b>-2.4</b>	<b>-2.6</b>	<b>-18</b>	<b>-28</b>
<b>2-4h*</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>5.7</b> 1.6	<b>5.8</b> 1.4	<b>1200</b> 16	<b>1218</b> 17	<b>-0.7</b>	<b>-0.8</b>	<b>-10</b>	<b>-28</b>
<b>2-4h</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>5.7</b> 1.5	<b>5.5</b> 1.2	<b>1198</b> 14	<b>1220</b> 16	<b>-0.7</b>	<b>-0.5</b>	<b>-8</b>	<b>-30</b>
<b>2-24h</b> <i>1<math>\sigma</math></i>	<b>7.0</b> 0.7	<b>7.6</b> 0.7	<b>1210</b> 9	<b>1221</b> 7	<b>-2.0</b>	<b>-2.6</b>	<b>-20</b>	<b>-31</b>

NB : 1) EQUI-10-1240 est grisée car elle a été effectuée au PC3 et qu'il y a un décalage de  $P$  et de  $T$  par rapport aux autres expériences. 2) Les résultats des estimations de  $P$  et  $T$  pour EQUI-10-1230 ne sont pas présentés car ils sont très surprenants avec seulement 2 paires (sur 12 !) Cpx-liq qui donnent des valeurs raisonnables de  $P$  et  $T$  et cela que l'on utilise un verre moyen ou les compositions des verres à proximité des cristaux de clinopyroxène.

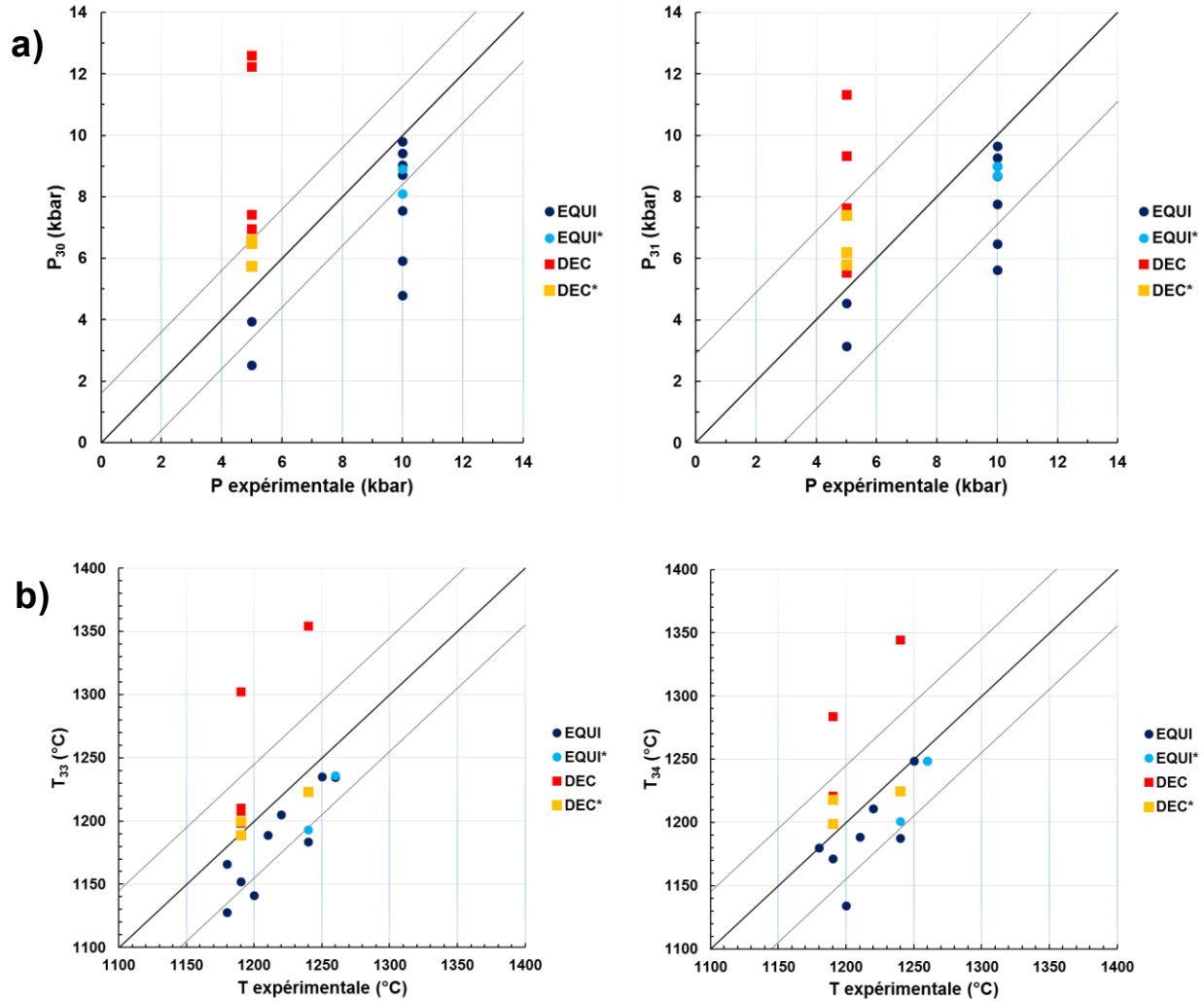


Figure 31a-b : Comparaison entre  $P$  et  $T$  expérimentales et calculées avec a) les baromètres Cpx-liq et b) thermomètres de Putirka (2008). Les notations sont identiques à celles de la table précédente. De part et d'autre de la ligne 1:1 se trouve la valeur  $\pm 1\sigma$  de l'erreur associée au thermomètre ou baromètre utilisé.

La figure 31 permet de visualiser l'écart entre  $P$  et  $T$  expérimentales et calculées. Celui-ci est globalement raisonnable, à l'exception des charges DEC1-0h et DEC2-0h. Il faut noter qu'à l'exception de la charge DEC1-0h, il n'y a pas de différence significative entre les équilibres entre Cpx et liquide proche ou lointain.

### 3.6.2.3 Bilan

Globalement, que l'on utilise le verre moyen ou le verre en contact du Cpx les calculs thermobarométriques donnent les mêmes valeurs et sont plutôt bons lorsqu'il y a suffisamment de liquide pour obtenir une bonne analyse. Pour les expériences à l'équilibre les calculs donnent systématiquement des valeurs inférieures aux conditions expérimentales. C'est le contraire pour les expériences de décompression, mais cela reste dans l'erreur.

L'utilisation des paires Cpx-liq très proches l'un de l'autre donne des résultats totalement faux lorsque le déséquilibre est flagrant (DEC1-0h ou DEC2-0h) néanmoins en prenant un verre moyen pour DEC1-0h, les calculs sont étonnamment corrects. Moins de 30 min après la décompression, les valeurs calculées redeviennent raisonnables.

## 3.7 Implications volcanologiques-Perspectives

### 3.7.1 Signification de l'olivine dans les magmas du Bárðarbunga à Holuhraun

L'olivine n'a été observée dans aucune des expériences faites avec le basalte FL-3 alors que des cristaux d'olivine ont été décrits dans des compositions similaires dans les systèmes magmatiques de Grímsvötn et Bárðarbunga (ex. Sigmarsson et al. 2013 ; Bali et al. 2015 ; Geiger et al. 2016). L'absence d'olivine dans le basalte FL-3 s'explique par son caractère relativement différencié, avec un rapport molaire  $Mg/(Mg+Fe^{2+})$  égal à 0,50. Si l'olivine devait cristalliser dans FL-3 (à  $P \geq 0,5$  GPa), ce serait à relativement basse température (en dessous de  $1180^{\circ}C$  ; Fig. 17) et donc dans un système avec un degré de cristallisation déjà très avancé. Connaissant la composition des verres interstitiels dans nos expériences à basse température (ce sont les compositions des verres en contact avec les cristaux dans les agrégats), les modèles de partage fer-magnésium entre olivine et liquide de la littérature (p. ex. Toplis 2005) permettent d'estimer que cette olivine potentielle doit avoir une teneur maximale en composant forstérite de 66 % à 0,5 GPa et  $1180^{\circ}C$  et seulement 52% si cette température règne à 1 GPa. La première estimation à des pressions et températures réalistes correspond à l'estimation la plus faible des bordures de cristaux d'olivine de Geiger et al. (2016), ce qui impliquerait que ces olivines soient bel et bien des xénocristaux et que seules leurs bordures se soient équilibrées avec le liquide avant l'éruption. Il faut noter que l'olivine peut apparaître précocement (avant le Cpx) si la cristallisation se fait à basse pression ( $P \leq 0,2$  GPa ; Fisk et al. 1980).

Les olivines décrites à Grímsvötn et à Bárðarbunga ont été échantillonnées dans des formations à faibles fractions cristallines et elles ont des compositions relativement magnésiennes ( $F_{073}$ - $F_{077}$  pour G2011, Chapitre I ;  $F_{072}$ - $F_{086}$ , Bindeman et al. 2006 pour l'éruption du Laki en 1783-4 ou encore  $F_{073}$ - $F_{078}$  pour les cœurs des cristaux dans les laves d'Holuhraun de Geiger et al. 2016), ce qui est en forte contradiction avec nos résultats expérimentaux. Toutefois, ceci n'est pas extrêmement surprenant car des études poussées sur différents éruptions du système volcanique de Grímsvötn ont montré que les quelques cristaux d'olivines présents étaient des xénocristaux hérités de magmas plus anciens (Bindeman et al. 2006). Les magmas émis actuellement par les systèmes magmatiques de Grímsvötn et Bardarbunga sont trop différenciés pour générer des olivines à un stade précoce de leur séquence de cristallisation.

La possibilité que les olivines ne soient pas cogénétiques des magmas qui les transportent implique qu'il faut être vigilant dans l'interprétation de leurs inclusions vitreuses : la composition de ces inclusions n'apporte d'informations que sur le magma dans lequel elles se sont formées, pas sur le magma qui les contient. Il faut aussi être très vigilant quant à l'utilisation d'outils tels que le thermobaromètre olivine-plagioclase-clinopyroxène-liquide (Yang et al. 1996). Les olivines décrites à Grímsvötn et à Bárðarbunga ne peuvent pas être stables dans ces systèmes sauf si le magma a été rééquilibré à basse pression ( $\leq 2$  GPa).



### **3.7.2 Application de la thermobarométrie Cpx-liquide au volcanisme islandais**

Lorsque les baromètres de Putirka (2008) sont appliqués aux expériences à l'équilibre, les pressions calculées sont très proches des pressions expérimentales (dans l'erreur ; Tableau 5), aussi bien à 1 GPa qu'à 0,5 GPa. Ce résultat valide a posteriori l'utilisation des équations thermobarométriques de Putirka pour l'estimation des pressions magmatiques à l'aide des Cpx d'Holuhraun. Un autre résultat fort de l'étude expérimentale est que si l'on applique les baromètres à des couples Cpx-liquide hors équilibre, les pressions estimées sont fausses : par exemple, dans le cas de Cpx en cours de résorption suite à une décompression rapide, les pressions calculées sont fortement surestimées (de plus de 100 % par rapport à la pression vraie pour nos échantillons DEC1-0h et DEC2-0h) ceci n'étant plus le cas lorsque l'on utilise le verre moyen de la charge. Cela justifie la démarche utilisée par Gauthier et al. (2016) et Haddadi et al. (2016) lors des études des produits éruptifs des éruptions de Holuhraun (2014-15) et de Grímsvötn (2011) respectivement : l'observation texturale détaillée des échantillons naturels pour vérifier l'équilibre clinopyroxène-liquide et l'analyse du verre matriciel et des Cpx d'un seul et même fragment de roche, sont des conditions nécessaires pour obtenir des estimations thermobarométriques fiables. Les critères texturaux n'ont pas été pris en compte dans les études les plus récentes sur les éruptions islandaises : Saksunarvatn (éruptions explosives de Grímsvötn du début de l'Holocène, d'un VEI de 6 ; Neave et al. 2015), Katla (Budd et al. 2016) et Holuhraun (2014-15 ; Geiger et al. 2016). La question de la représentativité des estimations  $P$ - $T$  obtenues par ces auteurs se pose donc.

### **3.7.3 Vitesse de dissolution des Cpx et migration latérale de magma à Holuhraun (2014-15)**

L'éruption 2014-15 du système volcanique du Bárðarbunga à Holuhraun a donné lieu à diverses interprétations concernant l'alimentation en magma du champ de lave d'Holuhraun. En effet, ce champ de lave est situé à près de 45 km du volcan central, le Bárðarbunga. De nombreuses approches géophysiques ont ainsi conclu à un transport horizontal de magma depuis le volcan central vers Holuhraun, à une profondeur d'environ 7 km, comme le suggérait la profondeur des séismes attribués à la propagation d'un dyke. Sigmundsson et al (2015) ont estimé que la vitesse minimale de propagation du dyke est de 0,04 m/s. Les travaux de Gauthier et al. (2016) basés sur l'étude des déséquilibres radioactifs dans les gaz de cette même éruption apportent une limite maximale à la vitesse de transfert entre le volcan central et le lieu éruptif, à savoir 0,75 m/s. Ces deux vitesses permettent de calculer une durée comprise entre 16 h 40 min et un peu plus de 13 jours pour parcourir la distance de 45 km.

D'un point de vue pétrologique, une question importante se pose : un Cpx formé en profondeur peut-il supporter un transfert latéral superficiel d'une durée comprise entre 16 h et 13 jours ? Les expériences de décompression de la série DEC1 indiquent clairement le contraire si la température ne diminue pas pendant le transport ou si elle diminue peu. Suite à une décompression, il faut que la température baisse également de manière significative pour que les Cpx puissent éventuellement survivre pendant des heures ou des jours, comme le suggère la charge DEC2-24h. Même dans ce

cas, le système va subir des transformations importantes pendant le transport. La recherche de témoins de ces transformations dans les produits éruptifs finaux mérite plus d'attention : leur caractérisation devrait permettre en effet d'apporter des informations complémentaires sur la durée des processus en jeu et sur l'évolution de la température au cours du transport.

### **3.7.4 Perspectives expérimentales**

Ce projet expérimental, aussi bien par son volet à l'équilibre que par son volet en décompression, a apporté des informations très intéressantes qui permettent de mieux interpréter les résultats de l'étude pétrologique des échantillons naturels. Les expériences en décompression amènent à se poser des questions sur l'importance des transformations subies par les magmas au cours de leur ascension. Des expériences supplémentaires vont devoir être réalisées pour boucler cette étude :

- Des expériences à l'équilibre surtout à 0,5 GPa pour identifier la phase au liquidus, bien caler les températures d'apparition du Cpx et du Pl, et vérifier la présence de l'olivine à basse température (à 1160°C, par exemple).
- Des expériences pour compléter les séries de décompression, par exemple : pour la série DEC1, une expérience avec un palier de courte durée à 0,5 GPa (30 minutes ou 1 heure) pour mieux estimer la durée de vie du Cpx à basse pression ; pour la série DEC2, une expérience pour caractériser l'état d'équilibre du système à 0,5 GPa-1190°C en assemblage 1/2" ; éventuellement quelques expériences de décompression avec une diminution de température plus importante que 50°C pour étudier le comportement du système lorsque le Cpx croît au cours de la décompression.

La suite logique et nécessaire de ce travail sera de réaliser une étude similaire à plus basse pression (0,2-0,5 GPa) en autoclave à chauffage interne pour avoir des résultats directement applicables à l'étude de la plomberie des volcans islandais.



# **Synthèse et Perspectives**

# 1. Conclusions

## 1.1 Eruptions basaltiques explosives de Grímsvötn : éruptions subplinienne vs éruptions phréatomagmatiques

Les éruptions de 2011 et 1873 du volcan Grímsvötn sont les plus grandes de la période historique (p. ex. Larsen et al. 2014). Elles ont atteint la catégorie (sub)plinienne tandis que celles de 2004 et 1823 étaient de petites éruptions phréatomagmatiques, produisant dix fois moins de téphra. Le bilan en éléments volatils et les estimations thermobarométriques permettent d'évaluer à la fois la persistance et la mobilisation de différents corps magmatiques alimentant Grímsvötn au cours du temps.

Les éruptions phréatomagmatiques constituent le type d'éruptions le plus commun du Grímsvötn : elles sont moins explosives et émettent moins de magma que les éruptions subplinienne. Une première possibilité serait que les éruptions phréatomagmatiques soient principalement (exclusivement ?) alimentées par le système superficiel tandis que les éruptions subplinienne résulteraient d'une importante contribution (recharge ?) du système magmatique profond. L'étude des équilibres clinopyroxène-liquide (inclusion magmatique ou verre matriciel) des petites et grandes éruptions montre que ce n'est pas le cas : les Cpx dans les téphra des quatre éruptions ont enregistré la même profondeur moyenne de cristallisation, à savoir ~15 km. Une seconde possibilité serait que les magmas alimentant ces deux types d'éruption soient plus ou moins riches en volatils et que ces éléments soient plus ou moins bien mobilisés par ces éruptions. Nous constatons que les grandes éruptions de Grímsvötn sont caractérisées par des magmas légèrement plus riches en éléments volatils que ceux alimentant les petites. De plus, l'exsolution de ces mêmes éléments volatils est plus poussée dans les magmas des plus grandes éruptions, ce qui va dans le sens d'une phase gazeuse plus abondante pour les éruptions les plus grandes, ce qui pourrait être à l'origine de leur explosivité plus importante.

L'étude des données GPS de la déformation pré-éruptive de Hreinsdóttir et al. (2014) suggère que l'éruption de 2011 de Grímsvötn résulte de la mobilisation d'une chambre magmatique superficielle (vers 1,7 km de profondeur) dont la géométrie est sphérique et la profondeur calculée avec le modèle de Mogi. L'étude des déformations associées aux éruptions 1998, 2004 et 2011 par Reverso et al. (2014), avec la géométrie d'un sill, conduit ces auteurs à proposer un modèle à deux chambres dont la première serait située entre 3 et 4 km de profondeur et la seconde serait au moins 10 km plus profonde. Nous proposons que la déformation superficielle soit attribuée à l'accumulation de gaz, séparé du réservoir profond et accumulé sous la caldeira du Grímsvötn. L'essentiel du magma alimentant cette éruption proviendrait d'un réservoir plus profond, vers ~15 km de profondeur, comme suggéré par les équilibres clinopyroxène-liquide des éruptions de 1823, 1873, 2004 et 2011, ce qui est en accord avec les contraintes de Reverso et al. (2014). La déformation associée à l'exsolution d'une phase gazeuse de ce réservoir profond, et son stockage superficiel, peut être totalement expliquée en ne considérant que deux gaz, l'eau et le CO<sub>2</sub>

La gamme décrite par les températures d'équilibre Cpx-MI est plus restreinte dans les tephra des éruptions du 19<sup>ème</sup> siècle, ce qui suggère une meilleure homogénéité thermique du système magmatique peu de temps après l'évènement volcano-tectonique majeur, l'éruption du Laki en 1783-84, qui affecta probablement le système magmatique crustal du Grímsvötn dans son ensemble. En effet, les températures moyennes d'équilibre Cpx-verre matriciel suggèrent que le système magmatique du Grímsvötn subit, depuis cet évènement, un lent refroidissement.

Les grandes éruptions de Grímsvötn sont alimentées par un magma plus riche en gaz et sujet à une exsolution plus poussée. Leur explosivité accrue permet au panache éruptif de franchir nettement la tropopause et donc émettre dans la stratosphère d'importantes quantités de gaz volcaniques dérivés du S et du Cl essentiellement. Les petites éruptions ne franchissent que rarement et temporairement la tropopause, limitant ainsi leur impact à l'échelle de l'hémisphère nord. De plus, il semble que seul le dégazage du S soit significatif au cours de ces éruptions, ce qui limite également leur impact.

## 1.2 Les Puys de La Vache-Lassolas

Les Puys de La Vache-Lassolas ont pour particularité d'être deux cônes stromboliens jumeaux égaulés (p. ex. Boivin et al. 2009 ; Jordan et al. 2016) dont l'éruption a connu une phase subplinienne, deux phases stromboliennes et une phase purement effusive. La phase la plus explosive a été l'objet de cette étude. Par rapport au Grímsvötn, les profondeurs enregistrées par l'équilibre Cpx-liquide (MI ou verre matriciel) sont plus élevées, de l'ordre de 30 km, et aucune contribution d'une chambre superficielle n'a été enregistrée, ce qui nous permet de proposer que le magma alimentant cette éruption ait traversé, relativement rapidement, la croûte. L'ordre de cristallisation des phases minérales, à savoir le clinopyroxène pratiquement synchrone de l'olivine est également en faveur d'une alimentation magmatique profonde de l'éruption du complexe La Vache-Lassolas.

Les concentrations en éléments volatils et l'efficacité de leur exsolution, en particulier dans le cas du soufre, sont plus proches de celles observées dans les magmas de zone de subduction que dans n'importe quel autre contexte tectono-magmatique, ce qui n'est pas en faveur de l'existence d'un point chaud sous la Chaîne des Puys. L'éruption des Puys de La Vache-Lassolas a émis 0,5 Tg d'HF, 0,7 Tg d'HCl et 7,3 Tg de SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère pour un volume de magma DRE de 0,45 km<sup>3</sup> (Jordan et al. 2016). Pour comparaison l'éruption subplinienne de 2011 du Grímsvötn a émis 0,1 Tg d'HCl et 1,47 Tg de SO<sub>2</sub> pour un volume DRE de 0,25 km<sup>3</sup> (Gudmundsson et al. 2012). En ramenant ces émissions à 1 km<sup>3</sup> de magma émis, cela correspond à 1,1 Tg d'HF/km<sup>3</sup>, 1,5 Tg d'HCl/km<sup>3</sup> et 16 Tg de SO<sub>2</sub>/km<sup>3</sup> pour les Puys de La Vache-Lassolas et 0,4 Tg d'HCl/km<sup>3</sup> et 5,9 Tg de SO<sub>2</sub>/km<sup>3</sup> pour l'éruption de 2011 du Grímsvötn. Ainsi à volume identique, les émissions des Puys de La Vache-Lassolas sont près de trois fois plus riches en HCl et SO<sub>2</sub> que celles de Grímsvötn alors qu'il est possible que l'explosivité de l'éruption 2011 de Grímsvötn résulte d'une forte exsolution associée à une plus grande concentration initiale en éléments volatils. L'étude des concentrations en éléments volatils dans les inclusions magmatiques du Laki par Thordarson et al. (1993) a quantifié une

émission colossale de  $\text{SO}_2$ , à savoir 122 Tg, 6,8 Tg d'HCl et 15,1 Tg d'HF pour un volume DRE de  $15,1 \text{ km}^3$  soit  $1 \text{ Tg d'HF/km}^3$ ,  $0,45 \text{ Tg d'HCl/km}^3$  et  $8,1 \text{ Tg de SO}_2/\text{km}^3$ . Ici aussi, à volume identique, les émissions des Puys de La Vache-Lassolas sont près de trois fois plus riches en HCl et deux fois plus riches en  $\text{SO}_2$  que celles du Laki dont les répercussions sont connues pour avoir été mondiales. Ces estimations illustrent le risque potentiel associé aux éruptions volcaniques en Auvergne.

### **1.3 Etude expérimentale de l'équilibre clinopyroxène-liquide basaltique : applications au volcanisme islandais**

Pour un même volcan et une même éruption, les pressions estimées par des techniques pétrologiques (équilibre clinopyroxène-liquide) sont systématiquement plus élevées que celles obtenues par des techniques géophysiques. Pour expliquer ce désaccord systématique, il nous est apparu essentiel d'étudier l'équilibre clinopyroxène-liquide dans un basalte tholéiitique.

Cette étude a permis d'esquisser le diagramme de phases d'un basalte tholéiitique islandais (Holuhraun 2014-15). Le clinopyroxène est la première phase au liquidus aussi bien à 1,0 qu'à 0,5 GPa alors que l'olivine n'a jamais été observée à ces deux pressions et dans la gamme de température 1180-1260°C. Ces résultats soulignent l'importance de l'étude des inclusions dans les clinopyroxènes lorsqu'il s'agit d'étudier les conditions de  $P$  et  $T$  de cristallisation des basaltes tholéiitiques islandais. Cette conclusion est d'autant plus vraie que l'application des équations thermobarométriques de Putirka (2008) aux couples clinopyroxène-liquide expérimentaux donne des estimations de  $P$  et  $T$  en bon accord avec la pression et la température des expériences.

Des expériences de décompression ont été réalisées pour étudier le comportement du clinopyroxène au cours de l'ascension magmatique. Les échantillons ont été décomprimés de 1,0 à 0,5 GPa, puis maintenus à 0,5 GPa pour une durée allant de zéro heure à 24 heures. Lorsque la température est maintenue constante (1240°C) pendant la décompression, le clinopyroxène est complètement dissout en quelques heures. Lorsque la température est baissée de 1240 à 1190°C pendant la décompression, le clinopyroxène n'est que partiellement dissout et reste stable pendant l'étape à 0,5 GPa. Les équations thermobarométriques appliquées aux couples Cpx-liquide expérimentaux donnent des estimations complètement erronées lorsque les expériences sont trempées immédiatement après la décompression ou très peu de temps après (30 minutes) parce que le clinopyroxène et le liquide sont loin de l'équilibre. Après 4 heures ou 24 heures à 0,5 GPa, l'écart entre les pressions et températures calculées et les valeurs expérimentales diminue sensiblement. Un temps de résidence du magma à  $P$  et  $T$  subconstantes de quelques heures minimum, voire de quelques jours, est nécessaire pour que les équations thermobarométriques de Putirka (2008) donnent des valeurs réalistes.

## 2. Perspectives

Les éléments volatils semblent jouer un rôle essentiel dans l'explosivité des grandes éruptions de Grímsvötn et dans la phase subplinienne de l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas. Il serait donc souhaitable de quantifier de manière systématique les teneurs en eau et en CO<sub>2</sub> dans les MI des Puys de La Vache-Lassolas et des deux types d'éruptions de Grímsvötn afin d'en étudier les pressions de saturation et de les comparer aux estimations thermobarométriques obtenues au cours de cette thèse.

### 2.1 Grímsvötn

La périodicité de 140 ans évoquée pour l'activité du Grímsvötn appelle à l'étude d'autres éruptions explosives majeures de ce volcan afin d'étudier l'évolution temporelle du système magmatique du Grímsvötn (p.ex. Larsen et al. 1998, 2014).

Il serait intéressant d'étudier les répercussions de l'émission de 15 km<sup>3</sup> de magma sur le système magmatique crustal du Grímsvötn, en comparant les portions du système magmatique impliquées dans des éruptions pré-Laki du Grímsvötn avec les résultats de ce travail. L'éruption de 1619 du Grímsvötn, reconnue comme appartenant à la catégorie des grandes éruptions, (Larsen et al. 1998, 2014 et références citées) pourrait être une cible de choix.

Enfin, quelle est la composition de la phase gazeuse des éruptions majeures du Grímsvötn ? Si la périodicité de ~140 ans est respectée, il faudrait attendre l'an ~2150 pour pouvoir l'échantillonner. Ce laps de temps pourrait nous permettre d'échantillonner directement à la source la phase gazeuse ! Cette information, qui paraît totalement inaccessible en raison de l'explosivité des éruptions du Grímsvötn et des dangers associés au fait que ce volcan est sous-glaciaire et qu'un lac sous-glaciaire se niche dans sa caldeira, pourrait être accessible « sous réserve de conditions météo favorables ». Moune et al. (2006) ont pu échantillonner la phase gazeuse de l'éruption subplinienne de l'an 2000 de l'Hekla (Islande) grâce à la collecte d'échantillons de... neige ! En effet, la neige est capable de concentrer le panache et nous donne donc accès à sa composition !

Une étude thermobarométrique détaillée des tephra du Laki, afin d'en établir les portions du système magmatique du Grímsvötn impliquées dans cette éruption majeure, nous apparaît également nécessaire. Ce travail a été abordé par Neave et al. (2013) mais leur méthodologie était différente car essentiellement fondée sur l'étude des inclusions dans les laves du Laki. De plus, leurs calculs thermobarométriques sont réalisés en choisissant un liquide islandais à l'équilibre chimique avec un cristal de l'éruption du Laki. Nous proposons d'effectuer cette étude thermobarométrique en utilisant des cristaux et des plages de liquide naturellement au contact et donc des liquides (inclusions ou verres matriciels) provenant uniquement de l'éruption du Laki. Cela nous permettrait de comparer les portions du système magmatique crustal impliquées dans une éruption du volcan central et de l'essaim de fissures (Haddadi et al. 2015), au sein d'un même système volcanique.



## 2.2 Puys de La Vache-Lassolas

Dans un premier temps, nous souhaiterions comparer les compositions d'inclusions vitreuses dans les tephra des phases stromboliennes des Puys de La Vache-Lassolas et dans la coulée de lave de la cheire d'Aydat avec les compositions mesurées dans la phase subplinienne. Cette comparaison permettrait de voir si les changements de régime éruptif (subplinien, strombolien, effusif) sont liés à une évolution des concentrations en volatils des magmas ou des conditions  $P$ - $T$  de résidence (mobilisation de différentes portions du système d'alimentation magmatique).

Dans un second temps, une étude similaire sur les tephra du Puy de La Mey, dont la roche totale est de composition plus évoluée (trachy-andésite ; Boivin et al. 2009) nous permettrait d'établir les domaines magmatiques ayant alimenté cette éruption dont le cône est contigu des Puys de La Vache-Lassolas et nous permettrait d'en étudier les éventuelles similarités.

Enfin, il serait également souhaitable d'établir un diagramme de phases des magmas primaires de la Chaîne des Puys afin de statuer sur la première phase au liquidus : clinopyroxène *vs.* olivine. De plus, cela nous permettrait de confirmer le transfert rapide d'un réservoir profond vers la surface, sans stockage crustal significatif proposé par Boivin et al. (2009) pour les éruptions telles que celles des Puys de La Vache-Lassolas.

## 2.3 Pétrologie expérimentale

Nous souhaitons poursuivre les expériences à 0,5 et 1,0 GPa afin de préciser le diagramme de phases des basaltes tholéitiques. Les séries d'expériences de décompression sont également à continuer avec, au programme, des expériences avec des paliers à basse pression de plus longue durée (2 et 5 jours, par exemple) : cela permettrait de mieux caler le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre clinopyroxène-liquide.

L'établissement du diagramme de phases d'une tholéiite à des pressions inférieures à 0,5 GPa est une priorité expérimentale. Malheureusement, le piston-cylindre ne permet pas de travailler de manière fiable à de si faibles pressions (en particulier pour des températures de l'ordre de 1200°C), d'où l'attrait des autoclaves à chauffage interne. A l'aide de cet équipement tant attendu et que nous devrions recevoir sous peu, des expériences seront réalisées en particulier à des pressions de 0,1 GPa pour simuler la chambre superficielle de Grímsvötn et de 0,2 GPa pour étudier le transfert latéral de magma lors de l'éruption d'Holuhraun (2014-15).

# **Bibliographie**

Ágústsdóttir, A. M., & Brantley, S. L. (1994). Volatile fluxes integrated over 4 decades at Grímsvötn volcano, Iceland. *J Geophys Res Solid Earth*, 99, 9505–9522. doi:10.1029/93jb03597

Albarède, F., & Provost, A. (1977). Petrological and geochemical mass-balance equations: an algorithm for least-square fitting and general error analysis. *Computers & Geosciences*, 3(2), 309-326.

Albino, F., Pinel, V., & Sigmundsson, F. (2010). Influence of surface load variations on eruption likelihood: Application to two Icelandic subglacial volcanoes, Grímsvötn and Katla. *Geophysical Journal International*, 181(3), 1510–1524. doi:10.1111/j.1365-246X.2010.04603.x

Alfaro, R., Brandsdóttir, B., Rowlands, D. P., White, R. S., & Gudmundsson, M. T. (2007). Structure of the Grímsvötn central volcano under the Vatnajökull icecap, Iceland. *Geophysical Journal International*, 168(2), 863–876. doi:10.1111/j.1365-246X.2006.03238.x

Alparone, S., Andronico, D., Lodato, L., & Sgroi, T. (2003). Relationship between tremor and volcanic activity during the Southeast Crater eruption on Mount Etna in early 2000. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B5).

Anderson, A. T. (1974). Chlorine, sulfur, and water in Magmas and Oceans. *Bulletin of the Geological Society of America*, 85(9), 1485–1492.

Aubert, M. (1973). Apport de l'aéromagnétisme à la connaissance de la Chaîne des Puys et de la Limagne. *Revue d'Auvergne*, 87, 161-169.

Aubert, M., & Camus, G. (1974). Structure profonde de la Chaîne des Puys. *Bull. Volcanol.*, 38, 445-457. doi:10.1007/BF0259941

Baker, D. R. (2008). The fidelity of melt inclusions as records of melt composition. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156(3), 377–395. doi:10.1007/s00410-008-0291-3

Baker, M. B., & Stolper, E. M. (1994). Determining the composition of high-pressure mantle melts using diamond aggregates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2811-2827.

Bali, E., Sigmarsson, O., Jakobsson, S., & Gunnarsson, H. (2015). Volatile budget of the Nornhraun eruption of the Bárðarbunga system, Iceland. *EGU General Assembly Conference Abstracts*, 17(2003), 5757.

Bard, J-P. (1990). *Microtextures des roches magmatiques et métamorphiques*, 2ème édition. Masson, Paris, 210 pages.

Bender, J. F., Hodges, F. N., & Bence, A. E. (1978). Petrogenesis of basalts from the project FAMOUS area: experimental study from 0 to 15 kbars. *Earth and Planetary Science Letters*, 41(3), 277-302.

Bindeman, I., Sigmarsson, O., & Eiler, J. (2006). Time constraints on the origin of large volume basalts derived from O-isotope and trace element mineral zoning and U-series disequilibria in the Laki and Grímsvötn volcanic system. *Earth and Planetary Science Letters*, 245(1–2), 245–259. doi:10.1016/j.epsl.2006.02.029

Bjarnason, I. Þ. (2008). An Iceland hotspot saga. *Jökull*, (58), 3–16.

Björnsson, A. (1985). Dynamics of crustal rifting in NE Iceland. *Journal of Geophysical Research*, 90(B12), 10151–10162. doi:10.1029/JB090iB12p10151

Björnsson, H. (1988). Hydrology of ice caps in volcanic regions. *Soc. Sci. Isl.*, 45, Reykjavík. 139 pp.

Björnsson, H. (2002). Subglacial lakes and jökulhlaups in Iceland. *Global and Planetary Change*, 35, 255–271. doi:10.1016/S0921-8181(02)00130-3

Björnsson, H., & Gudmundsson, M. T. (1993). Variations in the thermal output of the subglacial Grímsvötn caldera Iceland. *Geophysical research letters*, 20(19), 2127-2130.

Boettcher A. L., Windom K. E., Bohlen S. R., & Luth R. W. (1981). Low-friction, anhydrous, low-to high-temperature furnace sample assembly for piston-cylinder apparatus. *Review of Scientific Instruments*, 52, 1903-1904.

Boivin, P., Besson, J.-C., Briot, D., Camus, G., de Goër de Herve, A., Gourgaud, A., Labazuy, P., Langlois, E., de Larouzière, F.-D., Livet, M., Mergoïl, J., Miallier, D., Morel, J.-M., Vernet, G., & Vincent, P.M. (2009). *Volcanologie de la Chaîne des Puys. Parc Nat. Régional la Chaîne des Puys* (Ed.), Carte, 5e édition, 196p.

Boivin, P., & Camus, G. (1981). Igneous scapolite-bearing associations in the Chaîne des Puys, Massif Central (France) and Atakor (Hoggar, Algeria). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 77(4), 365-375.

Boivin, P., & Thouret, J.-C. (2014). The Volcanic Chaîne des Puys: A Unique Collection of Simple and Compound Monogenetic Edifices, in: Fort, M., André, M.-F. (Éd.), *Landscapes and Landforms of France*, 81-91. doi:10.1007/978-94-007-7022-5\_9

Boumehdi, M. A. (1988). Les clinopyroxènes dans les basaltes alcalins continentaux (Massif Central, France): implications pétrogénétiques et barométriques. Thèse, Université Blaise Pascal.

Bourdier, J. L. (1980). Contribution à l'étude volcanologique de deux secteurs d'intérêt géothermique dans le Mont-Dore : le groupe holocène du Pavin et le massif du Sancy. Thèse, Université de Clermont-Ferrand, 180p.

Boussicault, M. (1996). Etude du dépôt initial des Puys de la Vache et Lassolas. Mémoire de Travail d'Etude et de Recherche. Master 1, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.

- Boyd, F. R., & England, J. L. (1960). Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750° C. *Journal of Geophysical Research*, 65(2), 741-748.
- Brady, J. B., & Cherniak, D. J. (2010). Diffusion in Minerals: An Overview of Published Experimental Diffusion Data. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1), 899–920. doi:10.2138/rmg.2010.72.20
- Brousse, R., & Bellon, H. (1983). Riffs in France: chronology and petrology of associated volcanism. *Bull. des Centres Rech. Explor. Elf Aquitaine*, 7, 409-424.
- Budd, D. A., Troll, V. R., Dahren, B., & Burchardt, S. (2016). Persistent multitiered magma plumbing beneath Katla volcano, Iceland. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17, 966–980. doi:10.1002/2015GC005918
- Bureau, H., Pineau, F., Métrich, N., Semet, M. P., & Javoy, M. (1998). A melt and fluid inclusion study of the gas phase at Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). *Chemical Geology*, 147(1), 115-130.
- Camus, G. (1975). *La Chaîne des Puys - Étude structurale et volcanologique*. Thèse, Université de Clermont-Ferrand, 322p.
- Carey, S., & Sigurdsson, H. (1989). The intensity of plinian eruptions. *Bulletin of Volcanology*, 51(1), 28–40. doi:10.1007/BF01086759
- Caricchi, L., Biggs, J., Annen, C., & Ebmeier, S. (2014). The influence of cooling, crystallisation and re-melting on the interpretation of geodetic signals in volcanic systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 388, 166–174. doi:10.1016/j.epsl.2013.12.002
- Carn, S. A., Clarisse, L., & Prata, A. J. (2016). Multi-decadal satellite measurements of global volcanic degassing. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 311, 99-134.
- Cashman, K. V. (2004). Volatile Controls on Magma Ascent and Eruption, in *The State of the Planet: Frontiers and Challenges in Geophysics* (eds R.S.J. Sparks and C.J. Hawkesworth), American Geophysical Union, Washington, D. C. doi: 10.1029/150GM10
- Chakraborty, S. (1995). Diffusion in silicate melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 32(1), 411-503.
- Channell, J. E. T., & Mareschal, J. C. (1989). Delamination and asymmetric lithospheric thickening in the development of the Tyrrhenian Rift. *Geological Society, London, Special Publications*, 45(1), 285-302.
- Cherniak, D. J., & Dimanov, A. (2010). Diffusion in Pyroxene, Mica and Amphibole. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1), 641–690. doi:10.2138/rmg.2010.72.14

Coisy, P., & Nicolas, A. (1978). Regional structure and geodynamics of the upper mantle beneath the Massif Central. *Nature*, 274, 429-432. doi:10.1038/274429a0

Coltelli, M., Del Carlo, P., & Vezzoli, L. (1998). Discovery of a Plinian basaltic eruption of Roman age at Etna volcano, Italy. *Geology*, 26(12), 1095-1098.

Condamine, P. (2015). Rôle du phlogopite sur la genèse de magmas riches en potassium : Approche expérimentale. Département des Sciences de la Terre, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, p 295

Condomines, M., Morand, P., Camus, G., & Duthou, L. (1982). Chronological and geochemical study of lavas from the Chaîne des Puys, Massif Central, France: Evidence for crustal contamination. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 81(4), 296–303. doi:10.1007/BF00371684

Costantini, L., Bonadonna, C., Houghton, B. F., & Wehrmann, H. (2009). New physical characterization of the Fontana Lapilli basaltic Plinian eruption, Nicaragua. *Bulletin of volcanology*, 71(3), 337-355.

Desmulier, F. (1996). Modélisation d'un panache subplinien à partir de l'étude de la nappe de recouvrement des puys de la Vache et Lassolas (Chaîne des Puys). Mémoire de Travail d'Etude et de Recherche. Master 1, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.

Devine, J. D., Sigurdsson, H., Davis, A. N., & Self, S. (1984). Estimates of sulfur and chlorine yield to the atmosphere from volcanic eruptions and potential climatic effects. *Journal of Geophysical Research*, 89(B7), 6309–6325.

Di Muro, A., Métrich, N., Vergani, D., Rosi, M., Armienti, P., Fougereux, T., ... & Civetta, L. (2014). The shallow plumbing system of Piton de la Fournaise Volcano (La Reunion Island, Indian Ocean) revealed by the major 2007 caldera-forming eruption. *Journal of Petrology*, 55(7), 1287-1315.

Downes, H., & Dupuy, C. (1987). Textural, isotopic and REE variations in spinel peridotite xenoliths, Massif Central, France. *Earth and Planetary Science Letters*, 82(1-2), 121-135.

Dvorak, J. J. (1992). Mechanism of explosive eruptions of Kilauea Volcano, Hawaii. *Bulletin of Volcanology*, 54(8), 638–645. doi: org/10.1007/BF00430777

Edmonds, M., Sides, I. R., Swanson, D. A., Werner, C., Martin, R. S., Mather, T. A., ... Elias, T. (2013). Magma storage, transport and degassing during the 2008-10 summit eruption at Kilauea Volcano, Hawai'i. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 123, 284–301. doi:10.1016/j.gca.2013.05.038

Eggins, S. M. (1992). Petrogenesis of Hawaiian tholeiites: 1. Phase equilibria constraints. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 110, 387–397.

Einarsson, P. (2008). Plate boundaries, rifts and transforms in Iceland. *Jökull*, 58(12), 35-58.

Falloon, T. J., Green, D. H., Danyushevsky, L. V., & Faul, U. H. (1999). Peridotite Melting at 1.0 and 1.5 GPa: an Experimental Evaluation of Techniques using Diamond Aggregates and Mineral Mixes for Determination of Near-solidus Melts. *Journal of Petrology*, 40(9), 1343–1375. doi:10.1093/etroj/40.9.1343

Fisk, M. R., Schilling, J. G., & Sigurdsson, H. (1980). An experimental investigation of Iceland and Reykjanes Ridge tholeiites: I. Phase relations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 74(4), 361–374. doi:10.1007/BF00518117

Flóvenz, Ó. G., & Saemundsson, K. (1993). Heat flow and geothermal processes in Iceland. *Tectonophysics*, 225(1-2), 123-138.

France, L., Demacon, M., Gurenko, A. A., & Briot, D. (2016). Oxygen isotopes reveal crustal contamination and a large, still partially molten magma chamber in Chaîne des Puys (French Massif Central). *Lithos*, 260, 328-338. doi:10.1016/j.lithos.2016.05.013

Froidevaux, C., Brousse, R., & Bellon, H. (1974). Hot spot in France? *Nature*, 248, 749-751.

Gaetani, G. A., O’Leary, J. A., Shimizu, N., Bucholz, C. E. & Newville, N. (2012). Rapid reequilibration of H<sub>2</sub>O and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions. *Geology*, 40, 915-918.

Gallé, C. (1986). Etude de la propagation des ondes sismiques sous la Chaîne des Puys. DEA, Université Blaise Pascal, 127p.

Gauthier, P.-J., Sigmarsson, O., Gouhier, M., Haddadi, B., & Moune, S. (2016). Elevated gas flux and trace metal degassing from the 2014–2015 fissure eruption at the Bárðarbunga volcanic system, Iceland. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121, 1610–1630. doi:10.1002/2015JB012111

Geiger, H., Mattsson, T., Deegan, F. M., Troll, V. R., Burchardt, S., Gudmundsson, Ó., Tryggvason, A., Krumbholz, M., & Harris, C. (2016). Magma plumbing for the 2014-15 Holuhraun eruption, Iceland.

Gíslason, S., Stefánsdóttir, G., Pfeffer, M. a., Barsotti, S., Jóhannsson, T., Galeczka, I., ... Gudmundsson, M. T. (2015). Environmental pressure from the 2014–15 eruption of Bárðarbunga volcano, Iceland. *Geochemical Perspectives Letters*, 1, 84–93. doi:10.7185/geochemlet.1509

Granet, M., Wilson, M., & Achauer, U. (1995). Imaging a mantle plume beneath the French Massif Central. *Earth Planetary Science Letters*, 136, 281-296. doi:10.1016/0012-821X(95)00174-B

Green, R. G., Greenfield, T., & White, R. S. (2015). Triggered earthquakes suppressed by an evolving stress shadow from a propagating dyke. *Nature Geoscience*, (July), 1–5. doi:10.1038/ngeo2491

Gudmundsson, A. (2000). Dynamics of volcanic systems in Iceland: example of tectonism and volcanism at juxtaposed hot spot and mid-ocean ridge systems. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 28(1), 107-140.

Gudmundsson, M. T., & Högnadóttir, T. (2007). Volcanic systems and calderas in the Vatnajökull region, central Iceland: Constraints on crustal structure from gravity data. *Journal of Geodynamics*, 43(1), 153–169. doi:10.1016/j.jog.2006.09.015

Gudmundsson, M. T., & Milsom, J. (1997). Gravity and magnetic studies of the subglacial Grímsvötn volcano, Iceland: Implications for crustal and thermal structure. *Journal of Geophysical Research* 102(B4), 7691-7704. doi:10.1029/96JB03808

Gudmundsson, M. T., Höskuldsson, Á., Larsen, G., Thordarson, T., Óladóttir, B. A., Oddsson, B., Gudnason, J., Högnadóttir, T., Stevenson, J. A., Houghton, B. F., McGarvie, D., & Sigurdardóttir, G.M. (2012). The May 2011 eruption of Grímsvötn. *Geophysical Research Abstracts* 14, EGU General Assembly 2012-12119.

Gudmundsson, M. T., Jónsdóttir, K., Hooper, A., Holohan, E. P., Halldórsson, S. A., Ófeigsson, B. G., ... & Einarsson, P. (2016). Gradual caldera collapse at Bárðarbunga volcano, Iceland, regulated by lateral magma outflow. *Science*, 353(6296).

Gudmundsson, M. T., Sigmundsson, F., & Björnsson, H. (1997). Ice–volcano interaction of the 1996 Gjálp subglacial eruption, Vatnajökull, Iceland. *Nature*, 389(6654), 954-957.

Gudmundsson, M. T., Sigmundsson, F., Björnsson, H., & Högnadóttir, T. (2004). The 1996 eruption at Gjálp, Vatnajökull ice cap, Iceland: efficiency of heat transfer, ice deformation and subglacial water pressure. *Bulletin of Volcanology*, 66(1), 46-65.

Guérin, G. (1983). La thermoluminescence des plagioclases : méthode de datation du volcanisme : applications au domaine volcanique français: Chaîne des Puys, Mont-Dore et Cézallier, Bas Vivarais. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 253p.

Haddadi B. (2012). Dégazage de soufre lors de l'éruption 2011 du Grímsvötn, Islande : apport des inclusions magmatiques. Mémoire de Master 1, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand. 25 p.

Haddadi, B. (2013). Dégazage (Cl, S et <sup>210</sup>Po) lors des éruptions 2011 du Grímsvötn (Islande) et d'El Hierro (Archipel des Canaries). Mémoire de Master 2, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 50 p.

Haddadi, B., Sigmarsson, O., & Devidal, J. (2015). Determining intensive parameters through clinopyroxene-liquid equilibrium in Grímsvötn 2011 and Bárðarbunga 2014 basalts. *Geophysical Research Abstracts*, 17, 5791.

Haddadi, B., Sigmarsson, O., & Larsen, G. (2016). Plinian vs. phreatomagmatic eruptions at Grímsvötn volcano, Iceland. *Geophys. Res. Abstr.*, 18, EGU2016-9991.



Helz, R. T., & Thornber, C. R. (1987). Geothermometry of Kilauea Iki lava lake, Hawaii. *Bulletin of Volcanology*, 49(5), 651-668.

Herzberg, C., & O'Hara, M. J. (1998). Phase equilibrium constraints on the origin of basalts, picrites, and komatiites. *Earth-Science Reviews*, 44, 39-79.

Holloway, J. R., & Wood, B. J. (1988). *Simulating the Earth*, 196 p. Unwin Hyman, Winchester, Massachusetts.

Hreinsdóttir, S., Einarsson, P., & Sigmundsson, F. (2001). Crustal deformation at the oblique spreading Reykjanes Peninsula, SW Iceland: GPS measurements from 1993 to 1998. *Journal of Geophysical Research*, 106(B7), 803-816.

Hreinsdóttir, S., Sigmundsson, F., Roberts, M. J., Björnsson, H., Grapenthin, R., Arason, P., Árnadóttir, T., Hólmjárn, J., Geirsson, Halldór., Bennett, R., Gudmundsson, M. T., Oddsson, B., Ófeigsson, B. G., Villemin, T., Jónsson, T., Sturkell, E., Höskuldsson, Á., Larsen, G., Thordarson, T., & Óladóttir, B. A. (2014). Volcanic plume height correlated with magma-pressure change at Grímsvötn Volcano, Iceland. *Nature Geosci.*, 7(3), 214-218. doi:10.1038/ngeo2044

Hreinsdóttir, S., Sigmundsson, F., Roberts, M., Árnadóttir, P., Ófeigsson, B., Grapenthin, R., Sturkell, E., Villemin, T., Bennett, R., & Geirsson, H. (2012). The 2010 Eyjafjallajökull and 2011 Grímsvötn eruptions: Insights from GPS geodesy. *Geophysical Research Abstracts* 14, EGU General Assembly 2012-13577.

Irving, A. J. (1974). Megacrysts from the Newer Basalts and other basaltic rocks of southeastern Australia. *Geological Society of America Bulletin*, 85(10), 1503-1514.

Jannot, S. (2005). *Genèse et évolution des magmas primitifs de la Chaîne des Puys (Massif Central) : une approche par l'étude des inclusions magmatiques*. Thèse, Université Blaise Pascal, 293p.

Jarosewich, E., Nelen, J. A., & Norberg, J. A. (1979). Electron microprobe reference samples for mineral analyses. *Smithsonian contributions to the earth sciences*, 22, 68-72.

Jaupart, C. (1996). Physical models of volcanic eruptions. *Chemical Geology*, 128(1), 217-227.

Johannes, W., Bell, P. M., Mao, H. K., Boettcher, A. L., Chipman, D. W., Hays, J. F., Newton, R. C., & Seifert, F. (1971). An interlaboratory comparison of piston-cylinder pressure calibration using the albite-breakdown reaction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 32(1), 24-38. doi:10.1007/BF00372231

Johannes, W., & Bode, B. (1978). Loss of iron to the Pt-container in melting experiments with basalts and a method to reduce it. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 67(2), 221-225. doi:10.1007/BF01046578

Jóhannesson, H., & Saemundsson, K. (1998). *Jardfraedikort af Islandi. Hoggun (Geological Map of Iceland. Tectonics)*. *Natturfraedistofunu Islands (Icelandic Institute of Natural History)*, Reykjavik.

Jordan, S. C., Le Pennec, J. L., Gurioli, L., Roche, O., & Boivin, P. (2016). Highly explosive eruption of the monogenetic 8.6 ka BP La Vache et Lassolas scoria cone complex (Chaîne des Puys, France). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 313, 15–28. doi:10.1016/j.jvolgeores.2015.12.006

Jude-Eton, T. C., Thordarson, T., Gudmundsson, M. T., & Oddsson, B. (2012). Dynamics, stratigraphy and proximal dispersal of supraglacial tephra during the ice-confined 2004 eruption at Grímsvötn Volcano, Iceland. *Bulletin of Volcanology*, 74(5), 1057–1082. doi:10.1007/s00445-012-0583-3

Kaban, M. K., Flóvenz, Ó. G., & Pálmason, G. (2002). Nature of the crust-mantle transition zone and the thermal state of the upper mantle beneath Iceland from gravity modelling. *Geophysical Journal International*, 149(2), 281–299.

Kawamoto, T., & Hirose, K. (1994). Au-Pd sample containers for melting experiments on iron and water bearing systems. *European Journal of Mineralogy*, 6(3), 381–385. doi:10.1127/ejm/6/3/0381

Keiding, J. K., & Sigmarrsson, O. (2012). Geothermobarometry of the 2010 Eyjafjallajökull eruption: New constraints on Icelandic magma plumbing systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 117(3), 1–15. doi:10.1029/2011JB008829

Kelley, D. F., & Barton, M. (2008). Pressures of crystallization of Icelandic Magmas. *Journal of Petrology*, 49(3), 465–492. doi:10.1093/petrology/egm089

Lambart, S. (2010). Rôle des hétérogénéités mantelliques dans la genèse des MORB: Etude expérimentale de la fusion partielle des pyroxénites et des interactions magma/roche à haute pression. Département des Sciences de la Terre, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, p 282

Laporte, D., Lambart, S., Schiano, P., & Ottolini, L. (2014). Experimental derivation of nepheline syenite and phonolite liquids by partial melting of upper mantle peridotites. *Earth and Planetary Science Letters*, 404, 319–331. doi:10.1016/j.epsl.2014.08.002

Laporte, D., Toplis, M. J., Seyler, M., & Devidal, J. L. (2004). A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low degrees of melting: Application to partial melting of depleted peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146(4), 463–484. doi:10.1007/s00410-003-0509-3

Larsen, G., Eiriksson, J., & Gudmundsdottir, E. R. (2014). Last millennium dispersal of air-fall tephra and ocean-rafted pumice towards the north Icelandic shelf and the Nordic seas. *Geological Society, London, Special Publications*, 398, 113–140. doi:10.1144/SP398.4

Larsen, G., Eiriksson, J., Knudsen, K. L., & Heinemeier, J. (2002). Correlation of late Holocene terrestrial and marine tephra markers, north Iceland: Implications for reservoir age changes. *Polar Research*, 21(2), 283–290. doi:10.1111/j.1751-8369.2002.tb00082.x

Larsen, G., Gudmundsson, M. T., & Björnsson, H. (1998). Eight centuries of periodic volcanism at the center of the Iceland hotspot revealed by glacier tephrostratigraphy. *Geology*, 26(10), 943-946.

LeMaitre, R. W. (1989). A classification of igneous rocks and glossary of terms. Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks: recommendations of the International Union of Geological Sciences.

Lénat, J. F., & Bachèlery, P. (1990). Structure and dynamics of the central zone of Piton de la Fournaise volcano. *Le Volcanisme de la Réunion*. In: Lénat, J.-F.(Ed.), *Le volcanisme de la Réunion—Monographie: Centre de Recherche en Volcanologie*. Clermont-Ferrand, France, 257-296.

Leshner, C. E., & Walker, D. (1988). Cumulate maturation and melt migration in a temperature gradient. *Journal of Geophysical Research*, 93(8), 10295–10311.

Lowenstern, J. B. (1995). Applications of silicate-melt inclusions to the study of magmatic volatiles. *Magmas, fluids, and ore deposits*, 23, 71-99.

Lowenstern, J. B. (2003). Melt inclusions come of age: volatiles, volcanoes, and Sorby's legacy. *Developments in Volcanology*, 5, 1-21.

Lucazeau, F., Vasseur, G., & Bayer, R. (1984). Interpretation of heat flow data in the french massif central. *Tectonophysics*, 103, 99-119. doi:10.1016/0040-1951(84)90077-5

Lustrino, M., & Wilson, M. (2007). The circum-Mediterranean anorogenic Cenozoic igneous province. *Earth-Science Review*, 81, 1-65. doi:10.1016/j.earscirev.2006.09.002

Lyons W. B., Mayewski P., Spencer M. J., Twickler M. S., & Graedel T. E. (1990). A Northern Hemisphere volcanic record (1869-1984) and climatic implications using a South Greenland ice core. *Annals of Glaciology*, 14.

Martel, C., Champallier, R., Prouteau, G., Pichavant, M., Arbaret, L., Balcone-Boissard, H., ... & Scaillet, B. (2013). Trachyte Phase Relations and Implication for Magma Storage Conditions in the Chaîne des Puys (French Massif Central). *Journal of Petrology*, 54(6), 1071-1107.

Maury, R.C., Brousse, R., Villemant, B., Joron, J.-L., Jaffrezic, H., Treuil, M. (1980). Cristallisation fractionnée d'un magma basaltique alcalin: la série de la Chaîne des Puys (Massif Central, France). I. *Pétrologie. Bulletin de Minéralogie*, 103, 250-266.

McBirney, A.R. (2006). *Igneous Petrology*, 3rd ed. Jones and Bartlett, Sudbury, MA, 550 p.

McDade, P., Wood, B. J., Van Westrenen, W., Brooker, R., Gudmundsson, G., Soulard, H., Najorka, J., Blundy, J. (2002). Pressure corrections for a selection of piston-cylinder cell assemblies. *Mineralogical magazine*, 66(6), 1021-1028. doi: 10.1180/0026461026660074

Médard, E. (2004). Genèse de magmas riches en calcium dans les zones de subduction et sous les rides médio-océaniques: approche expérimentale. Département des Sciences de la Terre, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, p 232

Menand, T., & Tait, S. R. (2001). A phenomenological model for precursor volcanic eruptions. *Nature*, 411(6838), 678-680.

Merle, O., & Michon, L. (2001). The formation of the West European Rift; a new model as exemplified by the Massif Central area. *Bulletin de la Société géologique de France*, 172, 213-221. doi:10.2113/172.2.213

Merle, O., Michon, L., Camus, G., & de Goër de Herve, A. (1998). L'extension oligocène sur la transversale septentrionale du rift du Massif central. *Bulletin de la Société géologique de France*, 169, 615-626.

Merrill, R. B., & Wyllie, P. J. (1973). Absorption of iron by platinum capsules in high pressure rock melting experiments. *American Mineralogist*, 58, 16.

Métrich, N., & Wallace, P. J. (2008). Volatile Abundances in Basaltic Magmas and Their Degassing Paths Tracked by Melt Inclusions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69(1), 363-402. doi:10.2138/rmg.2008.69.10

Métrich, N., Sigurdsson, H., Meyer, P. S., & Devine, J. D. (1991). The 1783 Lakagigar eruption in Iceland: geochemistry, CO<sub>2</sub> and sulfur degassing. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 107, 435-447.

Meyer, P. S., Sigurdsson, H., & Schilling, J.-G. (1985). Petrological and geochemical variations along Iceland's Neovolcanic Zones. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 90(B12), 10043-10072. doi:10.1029/JB090iB12p10043

Meyer, R., & Foulger, G. R. (2007). The European Cenozoic Volcanic Province is not caused by mantle plumes. <http://www.mantleplumes.org/Europe.html>, page reconsultée le 14/08/16.

Miallier, D., Michon, L., Évin, J., Pilleyre, T., Sanzelle, S., & Vernet, G. (2004). Volcans de la chaîne des Puys (Massif central, France) : point sur la chronologie Vasset-Kilian-Pariou-Chopine. *Comptes Rendus Geoscience*, 336(15), 1345-1353. doi:10.1016/j.crte.2004.08.002

Michael, P. J., & Cornell, W. C. (1998). Influence of spreading rate and magma supply on crystallization and assimilation beneath mid-ocean ridges: Evidence from chlorine and major element chemistry of mid-ocean ridge basalts. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 103(B8), 18325-18356.

Michel Lévy, A. (1890). Situation stratigraphique des régions volcaniques de l'Auvergne. *Bulletin de la Société géologique de France*, 3ème série, 18, 688-886.

- Michon, L., Ferrazzini, V., Di Muro, A., Villeneuve, N., & Famin, V. (2015). Rift zones and magma plumbing system of Piton de la Fournaise volcano: How do they differ from Hawaiï and Etna? *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 303, 112-129.
- Michon, L., & Merle, O. (2001). The evolution of the Massif Central Rift; spatio-temporal distribution of the volcanism. *Bulletin de la Société géologique de France*, 172, 201-211. doi:10.2113/172.2.201
- Mirwald, P. W., & Kennedy, G. C. (1979). The melting curve of gold, silver, and copper to 60-kbar pressure: a reinvestigation. *Journal of Geophysical Research*, 84(B12), 6750–6756.
- Mollo, S., Del Gaudio, P., Ventura, G., Iezzi, G., & Scarlato, P. (2010). Dependence of clinopyroxene composition on cooling rate in basaltic magmas: Implications for thermobarometry. *Lithos*, 118(3–4), 302–312. doi:10.1016/j.lithos.2010.05.006
- Moune, S., Gauthier, P. J., Gislason, S. R., & Sigmarsson, O. (2006). Trace element degassing and enrichment in the eruptive plume of the 2000 eruption of Hekla volcano, Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(2), 461-479.
- Moune, S., Sigmarsson, O., Thordarson, T., & Gauthier, P. J. (2007). Recent volatile evolution in the magmatic system of Hekla volcano, Iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, 255(3–4), 373–389. doi:10.1016/j.epsl.2006.12.024
- Neave, D. A., MacLennan, J., Thordarson, T., & Hartley, M. E. (2015). The evolution and storage of primitive melts in the Eastern Volcanic Zone of Iceland: the 10 ka Grímsvötn tephra series (i.e. the Saksunarvatn ash). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 170(2), 21. doi:10.1007/s00410-015-1170-3
- Neave, D. A., Passmore, E., MacLennan, J., Fitton, G., & Thordarson, T. (2013). Crystal-melt relationships and the record of deep mixing and crystallization in the AD 1783 Laki eruption, Iceland. *Journal of Petrology*, 54(8), 1661–1690. doi: 10.1093/petrology/egt027
- Nicolas, A., Lucazeau, F., & Bayer, R. (1987). Peridotite xenoliths in Massif Central basalts, France: textural and geophysical evidence for asthenospheric diapirism. *Mantle xenoliths*, 563-574.
- Nimis, P. (1995). A clinopyroxene geobarometer for basaltic systems based on crystal-structure modeling. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 121(2), 115-125.
- Nimis, P. (1999). Clinopyroxene geobarometry of magmatic rocks. Part 2. Structural geobarometers for basic to acid, tholeiitic and mildly alkaline magmatic systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 135(1), 62-74.
- Oddsson, B., Gudmundsson, M. T., Larsen, G., & Karlsdóttir, S. (2012). Monitoring of the plume from the basaltic phreatomagmatic 2004 Grímsvötn eruption-application of weather radar and

comparison with plume models. *Bulletin of Volcanology*, 74(6), 1395–1407. doi:10.1007/s00445-012-0598-9

Óladóttir, B. A. (2009). Holocene eruption history and magmatic evolution of the subglacial Vatnajökull volcanoes, Grímsvötn, Bárðarbunga and Kverkfjöll, Iceland. PhD thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand and University of Iceland, Reykjavík

Óladóttir, B. A., Larsen, G., Þórðarson, Þ., & Sigmarsson, O. (2006). The Katla volcano S-Iceland: Holocene tephra stratigraphy and eruption frequency. *Jökull*, 55(55), 53–74.

Óladóttir, B. A., Larsen, G., & Sigmarsson, O. (2011). Holocene volcanic activity at Grímsvötn, Bárðarbunga and Kverkfjöll subglacial centres beneath Vatnajökull, Iceland. *Bulletin of Volcanology*, 73(9), 1187–1208. doi:10.1007/s00445-011-0461-4

Óladóttir, B. A., Sigmarsson, O., Larsen, G., & Devidal, J.-L. (2011). Provenance of basaltic tephra from Vatnajökull subglacial volcanoes, Iceland, as determined by major- and trace-element analyses. *The Holocene*, 21(7), 1037–1048. doi:10.1177/0959683611400456

Óladóttir, B. A., Thordarson, T., Larsen, G., & Sigmarsson, O. (2007). Survival of the Mýrdalsjökull ice cap through the Holocene thermal maximum: evidence from sulphur contents in Katla tephra layers (Iceland) from the last ~ 8400 years. *Annals of Glaciology*, 45(1), 183-188.

Palliser, C., & McKibbin, R. (1998). A Model for Deep Geothermal Brines, II: Thermodynamic Properties - Density. *Transport in Porous Media*, 33, 129–154. doi:10.1023/a:1006549810989

Parfitt, E. A., & Wilson, L. (1995). Explosive volcanic eruptions—IX. The transition between Hawaiian-style lava fountaining and Strombolian explosive activity. *Geophysical Journal International*, 121(1), 226-232

Perrier, G., & Ruegg, J.C. (1973). Structure profonde du Massif Central français. *Annales de Géophysique* 29, 435-502.

Petersen, G. N., Björnsson, H., Arason, P., & von Löwis, S. (2012). Two weather radar time series of the altitude of the volcanic plume during the May 2011 eruption of Grímsvötn, Iceland. *Earth System Science Data*, 4, 121–127. doi:10.5194/essdd-5-281-2012

Pietruszka, A. J., Heaton, D. E., Marske, J. P., & Garcia, M. O. (2015). Two magma bodies beneath the summit of Kilauea Volcano unveiled by isotopically distinct melt deliveries from the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 413, 90–100. doi:10.1016/j.epsl.2014.12.040

Pioli, L., Azzopardi, B. J., & Cashman, K. V. (2009). Controls on the explosivity of scoria cone eruptions: Magma segregation at conduit junctions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 186(3), 407-415.

Portal, A. (2015). Etude géophysique de la structure interne d'un dôme volcanique : le Puy de Dôme et son environnement (Chaîne des Puys, France). Thèse, Université Blaise Pascal, 269p.

- Putirka, K. (1999). Clinopyroxene + liquid equilibria to 100 kbar and 2450 K. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 135(2-3), 151-163.
- Putirka, K. D. (2005). Igneous thermometers and barometers based on plagioclase+ liquid equilibria: Tests of some existing models and new calibrations. *American Mineralogist*, 90(2-3), 336-346.
- Putirka, K. D. (2008). Introduction to Minerals, Inclusions and Volcanic Processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69(1), 1–8. doi:10.2138/rmg.2008.69.1
- Putirka, K. D. (2008). Thermometers and Barometers for Volcanic Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69(1), 61–120. doi:10.2138/rmg.2008.69.3
- Reverso, T., Vandemeulebrouck, J., Jouanne, F., Pinel, V., Villemin, T., Sturkell, E., & Bascou, P. (2014). A two-magma chamber model as a source of deformation at Grímsvötn Volcano, Iceland. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 119(6), 4666–4683. doi:10.1002/2013JB010569
- Riel, B., Milillo, P., Simons, M., Lundgren, P., Kanamori, H., & Samsonov, S. (2015). The collapse of Bárðarbunga caldera, Iceland. *Geophysical Journal International Geophys. J. Int*, 202, 446–453. doi:10.1093/gji/ggv157
- Rivalta, E., & Segall, P. (2008). Magma compressibility and the missing source for some dike intrusions. *Geophysical Research Letters*, 35(4), 1–5. doi:10.1029/2007GL032521
- Roedder, E. (1979). Origin and significance of magmatic inclusions. *Bull. Mineral.*, 102, 487-510.
- Roedder, E. (1984). Fluid inclusions (Vol. 12, pp. 12-45). P. H. Ribbe (Ed.). Washington, DC: Mineralogical Society of America.
- Roeder, P. L., & Emslie, R. F. (1970). Olivine-liquid equilibrium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 29, 275–289. doi:10.1007/BF00371276
- Roggensack, K., Hervig, R. L., McKnight, S. B., & Williams, S. N. (1997). Explosive basaltic volcanism from Cerro Negro volcano: influence of volatiles on eruptive style. *Science*, 277(5332), 1639-1642.
- Rowe, M. C., Lassiter, J. C., & Goff, K. (2015). Basalt volatile fluctuations during continental rifting: An example from the Rio Grande Rift, USA. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(5), 1254-1273.
- Sable, J. E., Houghton, B. F., Del Carlo, P., & Coltelli, M. (2006). Changing conditions of magma ascent and fragmentation during the Etna 122 BC basaltic Plinian eruption: evidence from clast microtextures. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 158(3), 333-354.
- Sæmundsson K (1978) Fissure swarms and central volcanoes of the neovolcanic zones of Iceland. Bowes DR, Leake BE (eds) *Crustal evolution in northwestern Britain and adjacent regions*. Seel House Press, Liverpool, England, 415-432.

Saul, A., & Wagner, W. (1989). A fundamental equation for water covering the range from the melting line to 1273K at pressures up to 25000 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18(4), 1537–1564.

Sharma, K., Blake S, Self, S., & Krueger A. J. (2004). SO<sub>2</sub> emissions from basaltic eruptions, and the excess sulfur issue. *Geophysical Research Letters* 31: L13612, doi:10.1029/ 2004GL019688

Shishkina, T. A., Botcharnikov, R. E., Holtz, F., Almeev, R. R., & Portnyagin, M. V. (2010). Solubility of H<sub>2</sub>O- and CO<sub>2</sub>-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500MPa. *Chemical Geology*, 277(1-2), 115-125. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.07.014

Sigmarrsson, O., Carpentier, M., Larsen, G., & Guðmundsson, M. (2016). Magma fluxes and storage beneath Grímsvötn volcano, Iceland, estimated from ice-kept historical tephra. EGU General Assembly Conference Abstracts, 18, 10185.

Sigmarrsson, O., Condomines, M., Grönvold, K., & Thordarson, T. (1991). Extreme magma homogeneity in the 1783–84 Lakagigar eruption: Origin of a large volume of evolved basalt in Iceland. *Geophysical Research Letters*, 18(12), 2229-2232.

Sigmarrsson, O., Haddadi, B., Carn, S., Moune, S., Gudnason, J., Yang, K., & Clarisse, L. (2013). The sulfur budget of the 2011 Grímsvötn eruption, Iceland. *Geophysical Research Letters*, 40(23), 6095–6100. doi:10.1002/2013GL057760

Sigmarrsson, O., & Halldórsson, S. A. (2015). Delimiting Bárðarbunga and Askja volcanic systems with Sr-and Nd-isotope ratios. *Jökull* 65, 17-27.

Sigmarrsson, O., Karlsson, H. R., & Larsen, G. (2000). The 1996 and 1998 subglacial eruptions beneath the Vatnajökull ice sheet in Iceland: contrasting geochemical and geophysical inferences on magma migration. *Bulletin of Volcanology*, 61, 468–476. doi.org/10.1007/PL00008912

Sigmundsson, F., (2006). *Iceland Geodynamics, Crustal Deformation and Divergent Plate Tectonics*. Praxis Publishing/Springer-Verlag, Chichester, 209 pp.

Sigmundsson, F., Hooper, A., Hreinsdóttir, S., Vogfjörð, K. S., Ófeigsson, B. G., Heimisson, E. R., Dumont, S., Parks, M., Spaans, K., Gudmundsson, G. B, Drouin, V., Árnadóttir, T., Jónsdóttir, K., Gudmundsson, M. T., Högnadóttir, T., Fridriksdóttir, H. M., Hensch, M., Einarsson, P., Magnússon, E., Samsonov, S., Brandsdóttir, B., White, R. S., Ágústsdóttir, T., Greenfield, T., Green, R. G, Hjartardóttir, Á. R., Pedersen, R., Bennett, R., Geirsson, H., La Femina, P. C., Björnsson, H. Pálsson, F., Sturkell, E., Bean, C. J., Möllhoff, M., Braiden, A. K., & Eibl, E. P. S. (2015). Segmented lateral dyke growth in a rifting event at Bárðarbunga volcanic system, Iceland. *Nature*, 517(7533), 191–5. doi:10.1038/nature14111

Sigvaldason, G. E., Annertz, K., & Nilsson, M. (1992). Effect of glacier loading/deloading on volcanism: postglacial volcanic production rate of the Dyngjufjöll area, central Iceland. *Bulletin of Volcanology*, 54(5), 385–392. doi:10.1007/BF00312320



Simkin, T., & Siebert, L. (2000). Earth's volcanoes and eruptions: an overview. In: Sigurdsson H et al (eds) *Encyclopedia of volcanoes*. Academic, San Diego, pp 249–262

Sobolev, S. V., Zeyen, H., Granet, M., Achauer, U., Bauer, C., Werling, F., Altherr, R., & Fuchs, K. (1997). Upper mantle temperatures and lithosphere-asthenosphere system beneath the French Massif Central constrained by seismic, gravity, petrologic and thermal observations. *Tectonophysics*, 275, 143-164. doi:10.1016/S0040-1951(97)00019-X

Sparks, R. S. J. (1997). Causes and consequences of pressurisation in lava dome eruptions. *Earth and Planetary Science Letters*, 150(3), 177-189.

Spera, F. J. (1984). Carbon dioxide in petrogenesis III: role of volatiles in the ascent of alkaline magma with special reference to xenolith-bearing mafic lavas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 88(3), 217-232.

Spera, F. J. (2000). Physical properties of magma. In: Sigurdsson H (ed) *Encyclopaedia of volcanoes*, Academic Press, New York, pp 171–190

Stolper, E., & Holloway, J. R. (1988). Experimental determination of the solubility of carbon dioxide in molten basalt at low pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 87(4), 397–408. doi:0.1016/0012-821X(88)90004-0

Stroncik, N. A., & Haase, K. M. (2004). Chlorine in oceanic intraplate basalts: Constraints on mantle sources and recycling processes. *Geology*, 32(11), 945–948. doi:10.1130/G21027.1

Sturkell, E., Einarsson, P., Sigmundsson, F., Geirsson, H., Ólafsson, H., Pedersen, R., ... Stefánsson, R. (2006). Volcano geodesy and magma dynamics in Iceland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 150(1–3), 14–34. doi:10.1016/j.jvolgeores.2005.07.010

Sturkell, E., Einarsson, P., Sigmundsson, F., Hreinsdóttir, S., & Geirsson, H. (2003). Deformation of Grímsvötn volcano, Iceland: 1998 eruption and subsequent inflation. *Geophysical Research Letters*, 30(4), 1–4. doi:10.1029/2002GL016460

Tait, S., Jaupart, C., & Vergnolle, S. (1989). Pressure, gas content and eruption periodicity of a shallow, crystallising magma chamber. *Earth and Planetary Science Letters*, 92, 107–123.

Takahashi, E., Nakajima, K., & Wright, T. L. (1998). Origin of the Columbia River basalts: melting model of a heterogeneous plume head. *Earth and Planetary Science Letters*, 162, 63-80.

Takahashi, E., & Kushiro, I. (1983). Melting of a dry peridotite at high pressures and basalt magma genesis. *American Mineralogist*, 68, 859-879.

Takenouchi, S., & Kennedy, G. C. (1964). The binary system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> at high temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 262(9), 1055–1074. doi:10.2475/ajs.262.9.1055

- Tarasewicz, J., White, R. S., Woods, A. W., Brandsdóttir, B., & Gudmundsson, M. T. (2012). Magma mobilization by downward-propagating decompression of the Eyjafjallajökull volcanic plumbing system. *Geophysical Research Letters*, 39(19). doi:10.1029/2012GL053518
- Thévenon, L. (1996). Carte d'anomalie de Bouguer de la Chaîne des Puys (zone Nord). *Maîtrise*, Université Blaise Pascal, 27p.
- Thorarinsson, S. (1974). The swift flowing rivers: the history of Grímsvötn jökulhlaups and eruptions. *Menningarsjodur*, Reykjavik, pp 1–254.
- Thorarinsson, S. (1980). An old letter on Skeidarárhlaup. *Jökull* 30, 74
- Thorarinsson, S., & Sæmundsson, K., (1979). Volcanic activity in historical time. *Jökull* 29, 29–32.
- Thordarson, T., & Hoskuldsson, A. (2008). Postglacial volcanism in Iceland. *Jökull*, 58(58), 197–228.
- Thordarson, T., & Larsen, G. (2007). Volcanism in Iceland in historical time: Volcano types, eruption styles and eruptive history. *Journal of Geodynamics*, 43(1), 118–152. doi:10.1016/j.jog.2006.09.005
- Thordarson, T., & Self, S. (1993). The Laki (Skaftár Fires) and Grímsvötn eruptions in 1783–1785. *Bulletin of Volcanology*, 55(4), 233–263. doi:10.1007%2F00624353
- Thordarson, T., & Self, S. (1996). Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the Roza eruption, Columbia River Basalt Group, Washington, USA. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 74(1), 49-73.
- Thordarson, T., Self, S., Oskarsson, N., & Hulsebosch, T. (1996). Sulfur, chlorine, and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783 – 1784 AD Laki (Skaftár Fires) eruption in Iceland, 205–225. *Bulletin of Volcanology*, 58(2-3), 205-225.
- Thornber, C. R., Sherrod, D. R., Siems, D. F., Heliker, C. C., Meeker, G. P., Oscarson, R. L., & Kauahikaua, J. P. (2002). Whole-rock and glass major-element geochemistry of Kilauea Volcano, Hawaii, near-vent eruptive products: September 1994 through September 2001 (No. 2002-17). US Geological Survey.
- Thoroddsen, Th. (1924). Fjórar ritgjördir. *Safn Fræðafélagsins um Island og Islendinga*. Copenhagen.
- Tolan, T. L., Reidel, S. P., Beeson, M. H., Anderson, J. L., Fecht, K. R., & Swanson, D. A. (1989). Revisions to the estimates of the areal extent and volume of the Columbia River Basalt Group. *Geological Society of America Special Papers*, 239, 1-20.

- Toplis, M. J. (2005). The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: Criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149(1), 22–39. doi:10.1007/s00410-004-0629-4
- Valentine, G. A., Krier, D., Perry, F. V., & Heiken, G. (2005). Scoria cone construction mechanisms, Lathrop Wells volcano, southern Nevada, USA. *Geology*, 33(8), 629-632.
- Venugopal, S., Moune, S., & Williams-Jones, G. (2016). Investigating the subsurface connection beneath Cerro Negro volcano and the El Hoyo Complex, Nicaragua. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 325, 211-224. doi : 10.1016/j.jvolgeores.2016.06.001
- Villemant, B., Jaffrezic, H., Joron, J.-L., & Treuil, M (1981). Distribution coefficients of major and trace elements; fractional crystallization in the alkali basalt series of Chaîne des Puys (Massif Central, France). *Geochimica. Cosmochimica. Acta*, 45, 1997-2016.
- Villemant, B., Joron, J.-L., Jaffrezic, H., Treuil, M., Maury, R.C., & Brousse, R. (1980). Cristallisation fractionnée d'un magma basaltique alcalin: la série de la Chaîne des Puys (Massif Central, France) - II Géochimie. *Bulletin de Minéralogie* 103, 267-286.
- Walker, D., Jurewicz, S., & Watson, E. B. (1988). Adcumulus dunite growth in a laboratory thermal gradient. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 99, 306-319.
- Wallace, P. J. (2001). Volcanic SO<sub>2</sub> emissions and the abundance and distribution of exsolved gas in magma bodies. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108(1-4), 85–106. doi:10.1016/S0377-0273(00)00279-1
- Wallace, P. J. (2003). From mantle to atmosphere: magma degassing, explosive eruptions, and volcanic volatile budgets. *Developments in Volcanology*, 5(C), 105–127. doi:10.1016/S1871-644X(03)80026-8
- Wallace, P. J., & Edmonds, M. (2011). The sulfur budget in magmas: evidence from melt inclusions, submarine glasses, and volcanic gas emissions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 73(1), 215-246.
- Waters, L. E., & Lange, R. A. (2015). An updated calibration of the plagioclase-liquid hygrometer-thermometer applicable to basalts through rhyolites. *American Mineralogist*, 100(10), 2172-2184.
- Watson, E. B., Wark, D., Price, J. D., & Van Orman, J. a. (2002). Mapping the thermal structure of solid-media pressure assemblies. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(6), 640–652. doi:10.1007/s00410-001-0327-4
- Webster, J. D., Kinzler, R. J., & Mathez, E. A. (1999). Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(5), 729–738. doi:10.1016/S0016-7037(99)00043-5

Webster, J. D., Raia, F., De Vivo, B., & Rolandi, G. (2001). The behavior of chlorine and sulfur during differentiation of the Mt. Somma-Vesuvius magmatic system. *Mineralogy and Petrology*, 73(1–3), 177–200. doi:10.1007/s007100170016

Wehrmann, H., Bonadonna, C., Freundt, A., Houghton, B. F., & Kutterolf, S. (2006). Fontana Tephra: a basaltic Plinian eruption in Nicaragua. *Geological Society of America Special Papers*, 412, 209–223.

Williams, S. N. (1983). Plinian airfall deposits of basaltic composition. *Geology*, 11, 211–214

Wilson, L. (1980). Relationships between pressure, volatile content and ejecta velocity in three types of volcanic explosion. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 8, 297–313.

Wilson, L., & Head, J. W. (1981). Ascent and eruption of basaltic magma on the Earth and Moon. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 86(B4), 2971–3001.

Wilson, M., & Downes, H. (1991). Tertiary-Quaternary Extension-Related Alkaline Magmatism in Western and Central Europe. *Journal of Petrology*, 32, 811–849. doi:10.1093/petrology/32.4.811

Wolfè, C. J., Bjarnason, I. T., VanDecar, J. C., & Solomon, S. C. (1997). Seismic structure of the Iceland mantle plume. *Nature*, 385(6613), 245–247.

Wong, L. J., & Larsen, J. F. (2010). The Middle Scoria sequence: A Holocene violent strombolian, subplinian and phreatomagmatic eruption of Okmok volcano, Alaska. *Bulletin of Volcanology*, 72(1), 17–31.

Wright, T. L., Grolier, M. J., & Swanson, D. A. (1973). Chemical variation related to the stratigraphy of the Columbia River basalt. *Geological Society of America Bulletin*, 84(2), 371–386.

Yang, H.-J., Kinzler, R. J., & Grove, T. L. (1996). Experiments and models of anhydrous, basaltic olivine-plagioclase-augite saturated melts from 0.001 to 10 kbar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 124, 1–18. doi:10.1007/s004100050169

Zamora, D. (2000). Fusion partielle de la croûte océanique subductée : approche expérimentale et géochimique. Département des Sciences de la Terre, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, p 314

Zeyen, H., Volker, F., Wehrle, V., Fuchs, K., Sobolev, S. V., & Altherr, R. (1997). Styles of continental rifting: crust-mantle detachment and mantle plumes. *Tectonophysics*, 278, 329–352. doi:10.1016/S0040-1951(97)00111-X

Zhang, Y., Ni, H., & Chen, Y. (2010). Diffusion data in silicate melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1), 311–408.

Zimmer, M. M., Plank, T., Hauri, E. H., Yogodzinski, G. M., Stelling, P., Larsen, J., ... & Nye, C. J. (2010). The role of water in generating the calc-alkaline trend: new volatile data for Aleutian magmas and a new tholeiitic index. *Journal of Petrology*, 51(12), 2411-2444

# **Annexes**

# I. Objets et Méthodes

La première étape de toute étude basée sur des produits volcaniques est l'échantillonnage. Elle est primordiale : de sa qualité dépendra la représentativité des verres, cristaux et éventuelles inclusions. Tous les échantillons naturels étudiés dans cette thèse sont des tephra frais et non altérés dont l'échantillonnage a été réalisé précautionneusement.

Le choix des tephra s'est imposé à nous car ils présentent les caractéristiques les plus favorables à la préservation des inclusions magmatiques à l'état vitreux. En effet, un refroidissement rapide (trempe) de la roche permet de préserver l'inclusion sous forme vitreuse tandis qu'un refroidissement lent (cas des coulées de lave) permet la croissance de minéraux-fils au sein de l'inclusion, la cristallisation du cristal-hôte sur les parois de l'inclusion et l'apparition d'oxydes. Tous ces phénomènes liés à un refroidissement lent font que la composition initiale de l'inclusion n'est plus préservée. Il est donc essentiel de travailler sur des produits trempés efficacement, tels que les tephra.

Un des objectifs de ce travail étant d'étudier l'explosivité des magmas basaltiques, lorsque les conditions de terrain et les connaissances scientifiques le permettaient, nous avons précisément sélectionné les tephra des phases les plus explosives des éruptions que nous souhaitons étudier. C'est ainsi le cas pour l'éruption des Puy de La Vache-Lassolas et pour celle de Grímsvötn 2011.

Les compositions en éléments majeurs des cristaux, verres matriciels et inclusions magmatiques ont été analysées à la microsonde électronique, de même que la teneur en éléments volatils (S, Cl et F) des verres (matriciels ou inclusions).

## 1.1 Inclusions magmatiques

### 1.1.1 Primaires et secondaires

Les inclusions magmatiques (MIs) sont des gouttelettes de magma silicaté piégées dans des phénocristaux de roches ignées. Elles sont de taille inférieure à 300  $\mu\text{m}$  et généralement de forme sphérique ou ovoïde (Schiano 2003). Elles peuvent également avoir une forme quelconque ou en « cristal négatif » reproduisant ainsi la forme de l'hôte. Elles peuvent contenir une ou plusieurs bulles de rétraction thermique, dont l'existence et les dimensions dépendent de la présence de minéraux fils, de la richesse en éléments volatils dissous dans le magma piégé et de la vitesse de refroidissement. Il existe deux types d'inclusions magmatiques :

- Les inclusions magmatiques **primaires** se forment en même temps que leur minéral-hôte. Elles sont distribuées aléatoirement au sein de ce dernier. D'après Schiano (2003), ce serait le cas pour les MIs dans des cristaux de pyroxène et d'olivine alors qu'elles auraient plutôt tendance à souligner des zones de croissance dans les plagioclases. Le plus souvent, elles ont une forme sphérique à ellipsoïdale ou peuvent parfois mimer la forme de leur minéral-hôte, les MIs apparaissent alors facettées. Toutefois, des expériences sur des inclusions synthétiques et naturelles (Clocchiatti 1975 ; Manley 1996) montrent que la forme en cristal négatif de certaines inclusions primaires est acquise secondairement et qu'elle reflète un processus post-piégeage qui a lieu afin de minimiser l'énergie de surface. L'évolution de la morphologie d'une MI est une conséquence du processus de diffusion qui a lieu à l'interface entre la MI et le cristal. Deux morphologies en résultent :
  - lorsque l'aire de l'interface MI-cristal est minimale, la MI est sphérique.
  - lorsque l'énergie de surface est minimale, la MI est facettée.
  
- Les inclusions magmatiques **secondaires** se forment après le minéral hôte. Elles se présentent classiquement sous la forme d'alignements de petites MIs (de taille inférieure à 10 µm). Elles se positionnent le long des plans de faiblesse de leur hôte tels que des plans de clivage, des microfractures ou des bandes de croissance. Le plus souvent elles sont initialement sub-sphériques à sphériques mais subissent une déformation avant de franchir la température de transition vitreuse (725°C pour un basalte ; Ryan et Sammis 1981) et apparaissent donc allongées, ellipsoïdales. Elles soulignent la cicatrice d'anciennes fractures liées aux déformations ayant affecté le minéral hôte. Au cours du temps, ces fractures ont cessé d'être actives et se sont remplies de liquide magmatique avant de se sceller. Le liquide magmatique piégé dans ces MIs n'a donc pas de lien cogénétique direct avec le magma parent du cristal-hôte : l'information est perdue.

Les inclusions magmatiques **primaires** se forment au sein de lacunes de cristallisation et piègent le liquide magmatique duquel les cristaux-hôtes précipitent. Le lien cogénétique qui les relie à leur cristal-hôte permet l'étude des magmas primaires et, grâce à l'obtention de contraintes sur les processus de dégazage et magmatiques qui les ont affectés, de caractériser leur évolution géochimique (ex. Roedder 1979, 1984 ; Lowenstern 1995 ; Schiano 2003 ; Métrich et Wallace 2008). Elles peuvent conserver les caractéristiques des magmas formés à différentes profondeurs ou à différents stades de leur évolution. Nombreuses sont les études qui ont montré que l'analyse de ces MIs permet d'obtenir une gamme de composition bien plus grande que celle obtenue uniquement avec les dépôts de surface (ex. Schiano 2003). Evoluant en système fermé, l'étude des inclusions magmatiques primaires permet d'obtenir la composition du magma telle qu'elle était lors du piégeage de l'inclusion et, en particulier, avant que le dégazage n'ait eu lieu. Des



informations sur la composition plus primitive du magma en profondeur sont alors accessibles telles que les processus de différenciation en profondeur et les conditions pré-éruptives.

Les inclusions magmatiques **secondaires** peuvent donc apporter des informations sur les processus post-formation de leurs cristaux-hôtes. Toutefois, ce n'est pas l'objet de cette étude. Dès lors, **tout au long de ce manuscrit, les inclusions magmatiques (MIs) sélectionnées ne sont que des MIs primaires et seront désignées en tant que MIs, pour simplifier.**

### 1.1.2 Préparation des MIs

Exemple de G2011

Les tephra prélevés sont broyés à l'aide d'un broyeur à mâchoires en acier du laboratoire. Le broyat est ensuite passé à travers des tamis permettant de récupérer les fractions suivantes : 0-100  $\mu\text{m}$ , 100-250  $\mu\text{m}$ , 250-600  $\mu\text{m}$  et 600-1000  $\mu\text{m}$ . Suite à de précédentes études (Haddadi 2012, 2013), il s'avère que seules les fractions 100-250 et 250-600  $\mu\text{m}$  contiennent des cristaux dont les MIs sont de taille suffisante pour être analysées. Ces fractions sont ensuite lavées (passage dans trois bains successifs d'eau distillée) puis passées sous un aimant à main afin de séparer les fractions très magnétiques des fractions faiblement magnétiques ou amagnétiques.

Les cristaux de plagioclase, pyroxène et olivine étant très faiblement polarisés, ils ne sont pas attirés par cet aimant à main. Pour les tephra de toutes les éruptions étudiées dans cette thèse, plus de 80% du broyat était attiré par l'aimant à main. Les 20% restants passent ensuite dans le Frantz, qui permet ainsi une séparation plus fine, où en faisant varier l'intensité du champ magnétique exercé et l'inclinaison du plateau, il est possible de sélectionner préférentiellement les cristaux de plagioclase, pyroxène et olivine contenus dans les 20% restants du broyat initial. Si ce tri n'est pas suffisant, il est possible de passer les fractions restantes (< 1% du broyat initial) aux liqueurs denses (bromoforme et, si besoin, diiodométhane).

En proportions relatives, dans G2011, il y a beaucoup plus de plagioclases que d'olivines ou de pyroxènes mais aussi plus de pyroxènes que d'olivines (Haddadi 2012 ; Sigmarsson et al. 2013). Cela peut s'expliquer par une densité ( $\rho_{\text{cristal}}$ ) supérieure à celle estimée du basalte, qui serait d'environ 2750  $\text{kg/m}^3$  (McBirney 2006). A température ambiante, le bromoforme a une densité de 2890  $\text{kg/m}^3$ , les cristaux de plagioclase ont une  $\rho_{\text{pl}}$  comprise entre 2600 et 2760  $\text{kg/m}^3$ . Tandis que les clinopyroxènes ont une  $\rho_{\text{cpx}}$  comprise entre 3200 et 4000  $\text{kg/m}^3$  et que les olivines ont une  $\rho_{\text{ol}}$  comprise entre 3200 et 4400  $\text{kg/m}^3$ , selon leur composition.

Ainsi, en introduisant la faible quantité de poudre restante dans une ampoule à décanter contenant du bromoforme, il est possible de sur-concentrer les olivines et clinopyroxènes : ces cristaux ferromagnésiens coulent dans le bromoforme alors que les plagioclases et le verre flottent. Il a été

montré que les MIs contenues dans les plagioclases de G2011 pouvaient être fortement affectées par des processus de cristallisation fractionnée (Haddadi 2012 ; Sigmarsson et al. 2013). Par conséquent les plagioclases ne seront pas étudiés en détail dans cette thèse. Dans le cas où la décantation ne fonctionnerait pas, en raison d'une granulométrie trop fine, de la présence de grains mixtes (agglomérats de cristaux et de verre) ou d'un contraste de densité trop faible, il est possible d'utiliser le diiodométhane ( $\rho_{\text{diiodo}} = 3325 \text{ kg/m}^3$  à  $25^\circ\text{C}$ ) avec le risque de perdre certains cristaux de pyroxène et d'olivine.

Afin de minimiser les possibles pertes en cristaux inhérentes à la séparation par liqueurs denses, les fractions plus denses que le bromoforme, mais moins denses que le diiodométhane, ont également été sélectionnées pour passer à l'étape suivante de préparation. Celle-ci consiste en un tri minutieux sous loupe binoculaire des cristaux ferromagnésiens. Plus d'un millier de cristaux ont ainsi été sélectionnés au sein de G2011.

Ces cristaux sont ensuite fixés sur des lames minces à l'aide d'une plaque chauffante et d'une résine thermo-fixante (Crystal Bond<sup>®</sup>) afin de pouvoir aisément désolidariser le cristal de la lame. Par observation au microscope optique il est possible de voir à travers les cristaux et de sélectionner les cristaux contenant des MIs. Chaque cristal contenant une ou plusieurs MIs est alors décollé de la lame mince et placé dans un plot en laiton qui est ensuite rempli de colle époxy. Après 24 heures de séchage, le polissage commence, il s'agit, pour chaque cristal, d'amener au moins une MI à l'affleurement. Ceci implique un polissage individuel et manuel sur des tapis en carbure de silicium (1200 et 2400) puis diamantés (recouverts de diamants de taille décroissante : 6, 3 puis  $0,25 \mu\text{m}$ ). En suivant ce processus, toute trace d'époxy et les principales rayures de polissage sont supprimées et il est possible d'obtenir une surface nette en vue de l'analyse.

Chaque plot (cristal) est alors observé au microscope optique afin de rejeter les MIs secondaires ou affectées par des fractures. De plus, les MIs peuvent subir des modifications post-piégeage telles que de la diffusion entre la MI et le minéral-hôte, la cristallisation de minéraux-fils. Par conséquent, les rares MIs contenant des minéraux-fils ont été systématiquement rejetées. A l'exception des tests visuels des processus diffusifs, les MIs retenues ont donc passé avec succès tous les tests caractéristiques permettant de rejeter les MIs non primaires. Les MIs obtenues sont de taille très variable allant de  $10 \mu\text{m}$  à  $190 \mu\text{m}$ , de couleur brune et de forme sphérique, sub-sphérique, ovoïde ou en cristal négatif. Certaines sont affectées par des fractures qui n'étaient pas observables au microscope optique. Elles n'ont donc pas été retenues pour la suite. Elles peuvent aussi contenir une bulle de rétraction thermique. Il n'a pas été observé de zonations au microscope optique.

NB : Les techniques analytiques utilisées pour la pétrologie expérimentale sont détaillées dans le Chapitre III.

## 1.2 Verre matriciel

1.1.

### 1.2.1 Méthode classique

Pour estimer le dégazage des éléments volatils (F, Cl, S et H<sub>2</sub>O) par la méthode pétrologique, nous comparons les teneurs en ces éléments au sein des MIs (les plus primitives possibles afin de pouvoir supposer que celles-ci ont conservé leurs teneurs initiales en éléments volatils) avec celles du verre matriciel (VM), qui correspond au magma complètement dégazé. La préparation de ce verre matriciel pour analyse est beaucoup plus simple que pour les MIs. En effet, il suffit de récupérer une fraction du broyat réalisé pour les MIs, de la monter dans un plot d'époxy, de faire sécher cette résine et de, finalement, polir la résine afin de produire une surface bien lisse pour une exposition adéquate à la microsonde.

### 1.2.2 Méthode idéale pour la thermobarométrie

Dans le but d'estimer les dernières conditions d'équilibre  $P$ - $T$  entre un liquide (MI ou verre matriciel) et un cristal, il est plus que souhaitable que le cristal et le liquide soient encore au contact l'un de l'autre.

Dès lors le cas le plus favorable est présenté par la figure 1 : il permet d'obtenir deux couples d'estimations  $P$  et  $T$  pour un seul cristal. Le cristal contient au moins une MI et est entouré de verre matriciel, il est donc possible d'étudier deux couples : verre matriciel-cristal et cristal-MI.

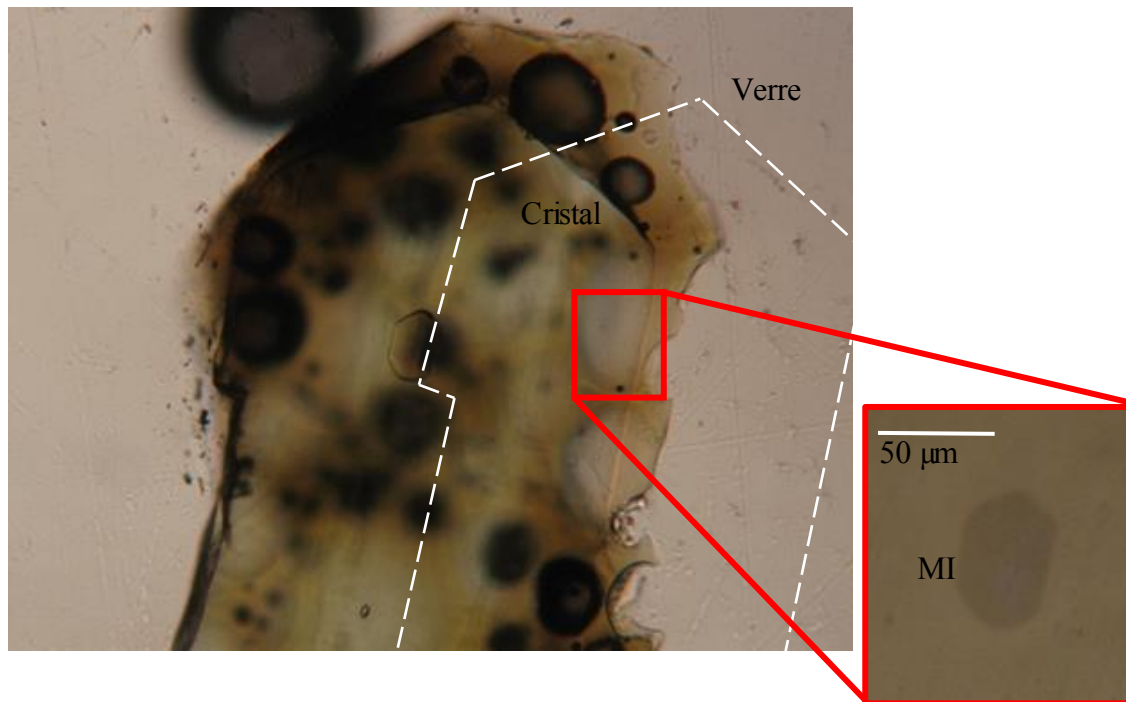


Figure 1 : Cristal de clinopyroxène contenant une MI en cristal-négatif et entouré de verre matriciel permettant l'étude de deux couples P-T.

En raison de l'utilisation des liqueurs denses, ces cristaux sont relativement rares : les grains mixtes ont une densité plus faible que les cristaux libres car le liquide magmatique est moins dense que les cristaux ferromagnésiens.

### 1.3 Microsonde

Les éléments majeurs et volatils (S, Cl et F) ont été quantifiés à la microsonde électronique Cameca SX 100 du Laboratoire Magmas et Volcans en utilisant une accélération du faisceau d'électrons de 15 keV. Les calibrations et temps de comptage utilisés sont présentés dans les Tableaux 1 et 2.

Les cristaux-hôtes ont été analysés sous faisceau ponctuel avec un courant de 15 nA. En fonction de la taille des inclusions magmatiques, nous avons plus ou moins défocalisé le faisceau d'électrons (allant de 2 à 20 μm) pour un courant de 8 nA pour l'analyse des teneurs en éléments majeurs et 80 nA pour les volatils. Afin d'améliorer la précision des analyses des éléments volatils, 5 cycles d'analyses consécutives ont été réalisés sur chaque inclusion. Pour chaque inclusion, nous avons

tenu compte des variations de la raie  $K\alpha$  du soufre en fonction de son degré d'oxydation (Wallace et Carmichael 1994) dans le but de mesurer précisément la teneur de cet élément.

Tableau 1 : Conditions analytiques pour les mesures à la microsonde électronique, extrait de Moune et al. (2012). Les temps de comptage (en secondes) sont donnés entre parenthèses.

	Courant d'échantillonnage (nA)	Types de cristaux de diffraction				
		LLIF	LPET	TAP	TAP	TAP
Minéraux	15	Fe (30)	K (10) Ti (10) Ca (10)	Si (10) Mg (20) Si (10)	Na (10) Al (10)	
Inclusions magmatiques	8	Fe (40) Mn (30)	K (40) Ti (10) Ca (10) P (10)	Mg (20)	Na (10) Al (20)	
	80		S (50) Cl (50)	F (100)	F (100)	F (100)

La précision à  $2\sigma$  donne des incertitudes de moins de 5 % pour tous les éléments majeurs à l'exception de MnO (7 %), et  $P_2O_5$  (24 %). La reproductibilité et la précision des mesures (Tableau 2) ont été vérifiées en analysant plusieurs fois le standard VG-A99 (Jarosewich et al. 1979 ; Thornber et al. 2002).

Tableau 2 : Reproductibilité et estimation de la précision pour les analyses des éléments majeurs. L'écart-type est donné entre parenthèses. Les valeurs VG-A99a proviennent des valeurs de référence pour ce standard (Jarosewich et al. 1979 ; Thornber et al. 2002). Les valeurs sont en % poids.

Eléments majeurs	VG-A99 moyenne ( $\pm 2\sigma$ )	VG-A99 <sup>a</sup>	% erreur
SiO <sub>2</sub>	51,09 (0,54)	50,9	0,37
TiO <sub>2</sub>	4,16 (0,06)	4,06	2,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,55 (0,11)	12,5	0,40
FeO <sup>tot</sup>	13,31 (0,14)	13,3	0,08
MnO	0,16 (0,03)	0,15	6,67
MgO	5,03 (0,13)	5,08	0,98
CaO	9,12 (0,07)	9,30	1,94
Na <sub>2</sub> O	2,72 (0,10)	2,66	2,26
K <sub>2</sub> O	0,86 (0,01)	0,820	4,88
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,47 (0,03)	0,380	23,68
<b>Somme</b>	<b>99,48 (0,57)</b>	<b>99,2</b>	<b>0,28</b>

## 1.4 Thermobarométrie

Les tephra historiques de Grímsvötn sont des tholéites basaltiques, ce qui n'est pas le cas des produits des Puys de La Vache-Lassolas, qui sont des trachy-basaltes. Il est donc nécessaire d'utiliser des thermobaromètres calibrés pour ces compositions.

Les modèles thermobarométriques (p. ex. Putirka 2005 ; 2008) utilisent la composition en éléments majeurs de phases minérales et du verre pour déterminer les pressions et températures de cristallisation des phases minérales. Une fois la pression calculée, il suffit de connaître la densité moyenne de l'encaissant du système magmatique d'un volcan donné, pour obtenir des estimations de profondeur de stockage magmatique éventuel.

La plupart des thermomètres et baromètres calibrés pour des compositions peu évoluées sont fondés sur la présence d'un assemblage minéralogique spécifique dont l'évolution de la composition chimique a pu être calibrée en fonction de la  $P$  et/ou de la  $T$ . Généralement, il s'agit de minéraux coexistants ou de couples minéral-liquide (p. ex. Nimis 1995 ; 1999 ; Putirka 1999 ; 2005 ; 2008). Les principales équations utilisées au cours de cette thèse sont présentées dans les paragraphes suivants.

### 1.4.1 Clinopyroxène-liquide

Les estimations thermobarométriques ont ainsi été utilisées dans les 3 parties de cette thèse, essentiellement centrées sur la thermobarométrie basée sur l'équilibre clinopyroxène-liquide (inclusion magmatique ou verre matriciel) en utilisant la calibration de Putirka (2008). Cet équilibre clinopyroxène-liquide utilise la composition en jadéite, diopside et hédénbergite du clinopyroxène en équilibre avec le liquide coexistant (p. ex. Putirka 2008).

Les données obtenues sont ensuite testées : si le  $K_D^{(cpx-liq)}(Fe-Mg)$  n'est pas dans le domaine  $0,28 \pm 0,08$  (Putirka 2008), les estimations  $P-T$  sont rejetées. De plus, la feuille de calcul associée aux estimations thermobarométriques de Putirka (2008) pour l'équilibre clinopyroxène-liquide permet de comparer les compositions du clinopyroxène mesurées et prédites par le modèle, ce qui constitue un second test post-analyse. Ces deux tests, ajoutés à l'observation au microscope des cristaux, inclusions et plages de verre nous permettent de minimiser les risques de non-équilibre entre les phases.

### 1.4.1.1 Thermomètres clinopyroxène – liquide

*Equation 33 de Putirka (2008) :*

$$\frac{10^4}{T(\mathbf{K})} = 7.53 - 0.14 \times \ln \left( \frac{X_{\text{Jd}}^{\text{Cpx}} X_{\text{CaO}}^{\text{liq}} X_{\text{Fm}}^{\text{liq}}}{X_{\text{DiHd}}^{\text{Cpx}} X_{\text{Na}}^{\text{liq}} X_{\text{Al}}^{\text{liq}}} \right) + 0.07 \times (\mathbf{H}_2\mathbf{O}^{\text{liq}}) - 14.9 \times (X_{\text{CaO}}^{\text{liq}} X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}) - 0.008 \times \ln(X_{\text{TiO}_2}^{\text{liq}}) \\ - 3.62 \times (X_{\text{NaO}_{0.5}}^{\text{liq}} + X_{\text{KO}_{0.5}}^{\text{liq}}) - 1.1 \times (\mathbf{Mg} \#^{\text{liq}}) - 0.18 \times \ln(X_{\text{EnFs}}^{\text{Cpx}}) - 0.027 \times \mathbf{P}(\mathbf{kbar})$$

La calibration de ce thermomètre présente un coefficient de corrélation linéaire  $r^2$  de 0,92 et son erreur associée est de  $\pm 45^\circ\text{C}$  (SEE).

*Equation 34 de Putirka (2008) :*

$$\frac{10^4}{T(\mathbf{K})} = 6.39 + 0.076 \times (\mathbf{H}_2\mathbf{O}^{\text{liq}}) - 5.55 \times (X_{\text{CaO}}^{\text{liq}} X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}) - 0.386 \times \ln(X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}) - 0.046 \times \mathbf{P}(\mathbf{kbar}) \\ + 2.2 \times 10^{-4} \times (\mathbf{P}(\mathbf{kbar}))^2$$

La calibration de ce thermomètre présente un coefficient de corrélation linéaire  $r^2$  de 0,93 et son erreur associée est de  $\pm 45^\circ\text{C}$  (SEE).

### 1.4.1.2 Baromètres clinopyroxène – liquide

*Equation 30 de Putirka (2008) :*

$$\mathbf{P}(\mathbf{kbar}) = -48.7 + 271 \times \frac{T(\mathbf{K})}{10^4} + 32.4 \times \frac{T(\mathbf{K})}{10^4} \times \ln \left( \frac{X_{\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Cpx}}}{X_{\text{NaO}_{0.5}}^{\text{liq}} X_{\text{AlO}_{0.5}}^{\text{liq}} (X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^2} \right) - 8.2 \times \ln(X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}) + 4.6 \times \ln(X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}) \\ - 0.96 \times \ln(X_{\text{KO}_{0.5}}^{\text{liq}}) - 2.2 \times \ln(X_{\text{DiHd}}^{\text{Cpx}}) - 31 \times (\mathbf{Mg} \#^{\text{liq}}) + 56 \times (X_{\text{NaO}_{0.5}}^{\text{liq}} + X_{\text{KO}_{0.5}}^{\text{liq}}) + 0.076 \times (\mathbf{H}_2\mathbf{O}^{\text{liq}})$$

La calibration de ce baromètre présente un coefficient de corrélation linéaire  $r^2$  de 0,97 et son erreur associée est de  $\pm 1,6$  kbar (SEE).

*Equation 31 de Putirka (2008) :*

$$\mathbf{P}(\mathbf{kbar}) = -40.73 + 358 \times \frac{T(\mathbf{K})}{10^4} + 21.69 \times \frac{T(\mathbf{K})}{10^4} \times \ln \left( \frac{X_{\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Cpx}}}{X_{\text{NaO}_{0.5}}^{\text{liq}} X_{\text{AlO}_{0.5}}^{\text{liq}} (X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^2} \right) - 105.7 \times \ln(X_{\text{CaO}}^{\text{liq}}) - 3.178 \times \ln(X_{\text{DiHd}}^{\text{liq}}) \\ - 165.5 \times (X_{\text{NaO}_{0.5}}^{\text{liq}} + X_{\text{KO}_{0.5}}^{\text{liq}})^2 - 50.15 \times (X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}) \times (X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} + X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}) - 2.205 \times \ln(X_{\text{EnFs}}^{\text{Cpx}}) + 0.864 \times \ln(X_{\text{Al}}^{\text{Cpx}}) + 0.3962 \times (\mathbf{H}_2\mathbf{O}^{\text{liq}})$$

La calibration de ce baromètre présente un coefficient de corrélation linéaire  $r^2$  de 0,89 et son erreur associée est de  $\pm 2,9$  kbar (SEE).

Les travaux de Mollo et al (2010) ont montré qu'il était préférable d'utiliser les équations 30 et 33 de Putirka (2008) pour étudier les pressions et températures d'équilibre entre clinopyroxène et liquide basaltique.

Quelques estimations thermométriques ont été obtenues par les équilibres olivine-liquide et plagioclase-liquide. A chaque fois, une observation préalable au microscope a été réalisée afin d'éliminer les situations de déséquilibre évidentes.

### 1.4.2 Olivine-liquide

L'étude du  $K_D^{(ol-liq)}(Fe-Mg) = 0,30 \pm 0,03$  (ex. Roeder et Emslie 1970 ; Herzberg et O'Hara 1998 ; Toplis 2005) nous a contraint à rejeter la majorité des estimations thermiques basées sur l'équilibre olivine-liquide.

*Equation 19 de Putirka (2008) :*

$$T(K) = \frac{13603 + 4.9473 \times 10^{-7} \times (P(Pa) - 10^{-5})}{6.26 - NF + 2 \times \ln(D_{Mg}^{ol/liq}) + 2 \times \ln(1.5 \times C_{NM}^L) + 2 \times \ln(3 \times C_{SiO_2}^L)}$$

La calibration de ce thermomètre présente un coefficient de corrélation linéaire  $r^2$  de 0,91 et son erreur associée est de  $\pm 53^\circ C$  (SEE).

### 1.4.3 Plagioclase-liquide

L'équilibre plagioclase-liquide permet des calculs thermométriques peu contraints. En effet, il est basé sur l'échange anorthite-albite dans le plagioclase en équilibre avec le liquide avec pour contrainte de respecter un  $K_D^{(pl-liq)}(An - Ab) = 0,27 \pm 0,11$  pour une  $T$  de plus de  $1050^\circ C$  (Putirka 2008), ce qui est très peu précis et ne nous permet pas de rejeter de données en raison d'une gamme très étendue.

*Equation 24a de Putirka (2008) :*

$$\frac{10^4}{T(K)} = 6.4706 + 0.3128 \times \ln \left( \frac{X_{An}^{Pl}}{X_{CaO}^{liq} (X_{AlO_{1.5}}^{liq})^2 (X_{SiO_2}^{liq})^2} \right) - 8.103 \times (X_{SiO_2}^{liq}) + 4.872 \times (X_{KO_{0.5}}^{liq}) \\ + 1.5346 \times (X_{Ab}^{Pl})^2 + 8.661 \times (X_{SiO_2}^{liq})^2 - 3.341 \times 10^{-2} \times P(kbar) + 0.18047 \times (H_2O^{liq})$$

La calibration de ce thermomètre présente un coefficient de corrélation linéaire  $r^2$  de 0,93 et son erreur associée est de  $\pm 36^\circ C$  (SEE).



#### **1.4.4 Méthode OPAM**

Enfin, la méthode OPAM (olivine-plagioclase-augite-melt ; Yang et al. 1996) calibrée pour fournir des estimations  $P$ - $T$  pour les basaltes tholéitiques a été utilisée dans les chapitres I et III et ses résultats comparés aux estimations thermobarométriques basées essentiellement sur les équations de Putirka (2008). En raison du caractère légèrement plus différencié des magmas du complexe La Vache-Lassolas, cette méthode n'est pas appliquée dans le chapitre II.

## **II. Annexes de Grímsvötn**

- II-1 : Compositions en éléments majeurs des cristaux des éruptions 1823, 1873, 2004 et 2011 de Grímsvötn.
- II-2 : Composition en éléments majeurs et volatils du verre matriciel des éruptions 1823, 1873, 2004 et 2011 de Grímsvötn.
- II-3 : Composition en éléments majeurs et volatils des inclusions magmatiques des éruptions 1823, 1873, 2004 et 2011 de Grímsvötn.
- II-4 : Estimations thermobarométriques pour les éruptions 1823, 1873, 2004 et 2011 de Grímsvötn.

II-1 : Compositions en éléments majeurs des cristaux des éruptions 1823, 1873, 2004 et 2011 de Grímsvötn.

II-1a : Cristaux - Eruption de Grímsvötn 1823

% poids	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	Minéral
min G1823-X1 pr VM1	53.31	0.71	2.36	7.00	0.15	17.04	20.21	0.23	0.01	101.02	Clinopyroxène
min G1823-X1 pr VM2	50.91	0.80	2.65	7.10	0.21	16.00	20.35	0.28	0.00	98.31	Clinopyroxène
min G1823-X1 pr MI1	51.38	0.86	2.82	7.26	0.16	16.51	19.90	0.24	0.00	99.14	Clinopyroxène
min G1823-X1 pr MI2	51.91	0.62	2.12	7.29	0.08	17.12	19.46	0.23	0.01	98.84	Clinopyroxène
min G1823-X2 pr VM1	50.55	0.94	2.99	8.04	0.17	16.15	20.21	0.29	0.01	99.33	Clinopyroxène
min G1823-X2 pr VM2	52.14	0.78	2.33	7.13	0.15	16.57	20.47	0.26	0.02	99.84	Clinopyroxène
min G1823-X4 pr MI	51.32	0.81	2.73	6.92	0.22	16.30	20.71	0.24	0.01	99.24	Clinopyroxène
min G1823-X4 pr VM	50.90	0.68	1.89	7.38	0.23	16.32	20.09	0.27	0.00	97.78	Clinopyroxène
min G1823-X4 pr VM2	50.76	0.70	2.01	7.27	0.16	16.17	20.07	0.21	0.01	97.36	Clinopyroxène
min G1823-X5 pr VM	52.06	0.74	1.82	7.61	0.25	16.83	19.45	0.20	0.00	98.97	Clinopyroxène
min G1823-X5 pr MI	50.65	0.91	3.17	7.48	0.14	15.90	20.19	0.19	0.00	98.61	Clinopyroxène
min G1823-X7 pr VM	51.93	0.96	3.02	7.47	0.22	16.60	19.90	0.27	0.01	100.38	Clinopyroxène
min G1823-X8 pr MI1	52.63	0.75	2.44	7.15	0.14	16.79	20.48	0.21	0.01	100.58	Clinopyroxène
min G1823-X8 pr MI2	52.41	0.80	2.69	7.17	0.16	16.83	20.24	0.23	0.01	100.53	Clinopyroxène
min G1823-X8 pr MI3	53.36	0.80	2.77	7.21	0.21	17.06	20.26	0.21	0.00	101.86	Clinopyroxène
min G1823-X8 pr MI4	51.26	0.83	2.62	7.73	0.12	16.62	19.94	0.28	0.00	99.40	Clinopyroxène
min G1823-X8 pr MI5	50.97	1.13	3.40	8.07	0.24	16.19	19.40	0.22	0.01	99.63	Clinopyroxène
min G1823-X8 pr VM	53.79	0.85	3.01	7.28	0.10	17.64	19.52	0.20	0.00	102.38	Clinopyroxène

II-1b : Cristaux - Eruption de Grímsvötn 1873

% poids	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	Minéral
min G1873-C1A pr MI1	49.98	0.78	1.84	8.42	0.27	15.71	19.45	0.23		96.67	Clinopyroxène
min G1873-C1A pr MI2	51.01	0.80	2.31	8.57	0.27	16.37	19.73	0.26		99.33	Clinopyroxène
min G1873-C1B pr MI	51.46	0.89	2.55	8.34	0.22	16.21	19.75	0.30		99.71	Clinopyroxène
min G1873-C1B pr VM	51.70	0.81	2.03	8.46	0.20	16.42	19.64	0.21		99.47	Clinopyroxène
min G1873-C1C pr MI1	51.26	0.83	2.10	8.14	0.18	16.27	19.84	0.27		98.91	Clinopyroxène
min G1873-C1C pr MI2	51.18	0.81	2.31	8.39	0.18	16.03	19.08	0.26		98.23	Clinopyroxène
min G1873-C1C pr MI3	51.05	0.74	2.72	7.25	0.19	16.22	20.18	0.24		98.59	Clinopyroxène
min G1873-C1C pr MI4	49.40	1.05	3.85	7.43	0.19	15.67	20.08	0.27		97.95	Clinopyroxène
min G1873-C1C pr MI5	50.44	1.03	2.71	8.85	0.15	15.56	19.11	0.25		98.09	Clinopyroxène
min G1873-C1C pr VM1	51.65	0.83	2.15	8.04	0.14	15.90	19.93	0.19		98.83	Clinopyroxène
min G1873-C1C pr VM2	51.85	0.79	2.19	8.15	0.18	16.25	19.63	0.22		99.27	Clinopyroxène
min G1873-C1D pr VM	49.66	1.34	3.89	9.97	0.22	15.47	18.52	0.32		99.39	Clinopyroxène
min G1873-C1D pr MI	51.85	0.83	2.06	8.59	0.25	16.43	19.28	0.23		99.52	Clinopyroxène
min G1873-C1E pr VM	51.02	0.93	2.70	8.55	0.20	16.09	19.34	0.25		99.08	Clinopyroxène
min G1873-C1E pr MI	51.13	1.06	2.69	8.77	0.16	15.68	19.62	0.22		99.33	Clinopyroxène
min G1873-C1F pr MI1	50.67	1.16	3.16	9.23	0.20	15.88	19.31	0.27		99.89	Clinopyroxène
min G1873-C1F pr MI2	50.26	1.30	3.43	8.99	0.25	15.30	19.37	0.30		99.19	Clinopyroxène
min G1873-C1F pr MI3	51.53	0.84	2.33	8.55	0.28	16.33	19.56	0.30		99.73	Clinopyroxène
min G1873-C1F pr MI4	49.93	1.22	3.02	9.02	0.13	15.90	19.41	0.30		98.93	Clinopyroxène
min G1873-C1F pr MI5	51.99	0.78	2.17	8.57	0.28	16.51	19.16	0.21		99.67	Clinopyroxène
min G1873-C1G pr MI	37.93	0.00	0.02	23.65	0.35	37.18	0.27	0.00		99.40	Olivine
min G1873-C1G pr VM	38.20	0.02	0.06	24.10	0.43	37.36	0.30	0.00		100.47	Olivine
min G1873-C1H pr MI	38.60	0.02	0.03	24.38	0.40	37.69	0.28	0.01		101.41	Olivine
min G1873-C2A pr VM2	50.95	0.89	2.32	8.44	0.13	15.82	19.94	0.24		98.75	Clinopyroxène
min G1873-C2A pr VM	51.64	0.90	2.41	8.43	0.18	15.78	19.96	0.26		99.56	Clinopyroxène
min G1873-C2A pr MI2	50.26	1.05	2.89	9.13	0.17	15.92	19.09	0.28		98.78	Clinopyroxène
min G1873-C2A pr MI1	51.67	0.72	2.11	8.62	0.31	16.50	18.52	0.21		98.65	Clinopyroxène
min G1873-C2C pr MI	51.01	1.09	3.12	8.55	0.10	15.99	19.51	0.21		99.57	Clinopyroxène
min G1873-C2E pr MI1	50.70	1.01	2.64	8.98	0.27	16.29	18.68	0.25		98.81	Clinopyroxène
min G1873-C2E pr MI2	50.67	0.97	2.61	8.86	0.17	16.48	18.50	0.24		98.50	Clinopyroxène
min G1873-C2H pr VM	50.61	0.85	2.04	8.78	0.23	15.69	19.79	0.28		98.26	Clinopyroxène
min G1873-C2H pr MI1	51.21	0.84	2.48	8.30	0.16	16.02	19.68	0.22		98.91	Clinopyroxène
min G1873-C2H pr MI2 et 3	51.12	0.91	2.45	8.42	0.22	16.09	19.53	0.27		99.00	Clinopyroxène

II-1c : Cristaux - Eruption de Grímsvötn 2004 (1/2)

% poids	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	Minéral
min G2004-2-B2 pr MI1	51.15	0.99	3.20	8.04	0.24	16.27	19.40	0.26	0.01	99.55	Clinopyroxène
min G2004-2-B2 pr MI2	51.19	1.04	3.21	7.81	0.18	16.47	19.85	0.23	0.00	100.00	Clinopyroxène
min G2004-2-B2 pr MI3	51.22	0.93	3.69	7.86	0.17	15.37	19.42	0.40	0.03	99.10	Clinopyroxène
min G2004-2-B2 pr MI4	52.32	0.74	2.43	7.11	0.16	16.42	20.41	0.27	0.00	99.86	Clinopyroxène
min G2004-2-B2 pr MI5	52.43	0.69	2.19	7.51	0.16	16.88	19.59	0.24	0.01	99.69	Clinopyroxène
min G2004-2-B3 pr VM	52.67	0.70	2.37	7.04	0.19	16.86	20.76	0.27	0.01	100.87	Clinopyroxène
min G2004-2-B3 pr MI1	52.67	0.70	2.54	7.13	0.19	17.40	19.33	0.20	0.01	100.16	Clinopyroxène
min G2004-2-B3 pr MI2	53.62	0.57	1.81	7.04	0.22	17.76	19.53	0.18	0.00	100.72	Clinopyroxène
min G2004-2-B3 pr MI3	52.52	0.72	2.67	6.58	0.15	16.96	20.39	0.22	0.00	100.22	Clinopyroxène
min G2004-2-B4 pr MI	39.34	0.03	0.01	22.39	0.31	39.58	0.30	0.00	0.00	101.96	Olivine
min G2004-2-B5 pr MI	52.96	0.61	1.68	8.10	0.21	17.68	18.90	0.21	0.00	100.35	Clinopyroxène
min G2004-2-B8 pr MI1	51.62	0.98	3.06	7.99	0.20	16.70	19.19	0.24	0.00	99.98	Clinopyroxène
min G2004-2-B8 pr MI3 et 4	51.52	0.88	2.82	7.72	0.19	16.69	19.57	0.23	0.00	99.62	Clinopyroxène
min G2004-4-E4 pr VM	50.19	1.35	3.66	9.88	0.25	15.85	18.07	0.34	0.00	99.59	Clinopyroxène
min G2004-4-E7 pr VM	51.91	0.85	2.64	7.81	0.20	16.48	20.02	0.25	0.00	100.17	Clinopyroxène
min G2004-2-A2 pr MI4	51.90	0.69	2.51	7.00	0.12	16.61	20.02	0.23	0.00	99.09	Clinopyroxène
min G2004-2-A2 pr MI1	51.34	0.72	2.46	6.91	0.11	16.36	20.37	0.19	0.01	98.47	Clinopyroxène
min G2004-2-A2 pr MI2	51.51	0.75	2.39	7.07	0.24	16.08	20.70	0.28	0.01	99.03	Clinopyroxène
min G2004-2-A2 pr MI3	51.80	0.66	2.40	6.46	0.16	16.45	20.81	0.22	0.00	98.96	Clinopyroxène
min G2004-2-A2 pr MI5	51.36	0.74	2.35	6.86	0.21	16.40	20.93	0.24	0.01	99.09	Clinopyroxène
min G2004-2-A3 pr MI	51.84	0.71	2.41	6.81	0.13	16.72	20.42	0.25	0.00	99.31	Clinopyroxène
min G2004-2-A4 pr VM	52.42	0.78	2.79	6.81	0.23	16.61	20.63	0.27	0.01	100.55	Clinopyroxène
min G2004-2-A5 pr MI2	52.36	0.76	2.45	6.53	0.04	16.95	20.37	0.21	0.01	99.68	Clinopyroxène
min G2004-2-A5 pr MI3	51.99	0.75	2.55	6.57	0.17	16.55	20.46	0.21	0.01	99.27	Clinopyroxène
min G2004-2-A5 pr MI4	51.58	0.80	2.54	7.12	0.22	16.79	19.78	0.26	0.00	99.08	Clinopyroxène
min G2004-2-A8 pr MI	52.16	0.85	2.81	7.55	0.14	16.78	19.44	0.29	0.02	100.05	Clinopyroxène
min G2004-2-A8 pr MI2	51.75	0.87	2.81	8.01	0.23	17.02	18.75	0.26	0.02	99.71	Clinopyroxène
min G2004-2-A8 pr MI3	52.65	0.68	2.35	7.44	0.16	17.46	18.97	0.20	0.00	99.91	Clinopyroxène
min G2004-2-A8 pr MI4	53.02	0.68	2.53	6.89	0.18	17.14	20.47	0.21	0.01	101.13	Clinopyroxène
min G2004-2-A8 pr MI5	52.40	0.77	2.64	6.90	0.21	16.79	20.38	0.24	0.00	100.33	Clinopyroxène

II-1c : Cristaux - Eruption de Grímsvötn 2004 (2/2)

% poids	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	Minéral
min G2004-4-C2 pr MI2	53.00	0.70	2.39	6.52	0.21	17.05	20.77	0.23	0.00	100.87	Clinopyroxène
min G2004-4-C2 pr MI3	52.95	0.67	2.08	8.11	0.25	17.93	17.73	0.23	0.00	99.95	Clinopyroxène
min G2004-4-C2 pr MI4	53.17	0.64	2.01	8.06	0.13	18.02	18.81	0.21	0.01	101.06	Clinopyroxène
min G2004-4-C2 pr MI5	52.26	0.71	2.44	7.33	0.21	17.08	20.17	0.26	0.00	100.46	Clinopyroxène
min G2004-4-C2 pr VM	50.23	1.37	3.85	9.95	0.31	15.76	18.37	0.26	0.01	100.11	Clinopyroxène
min G2004-2-C4 pr VM	52.57	0.82	3.01	7.06	0.21	16.78	20.42	0.20	0.01	101.09	Clinopyroxène
min G2004-2-C4 pr VM2	52.90	0.71	2.54	7.15	0.15	16.91	20.26	0.28	0.00	100.90	Clinopyroxène
min G2004-2-C5 pr VM	52.68	0.87	3.26	7.45	0.16	16.56	19.69	0.28	0.02	100.96	Clinopyroxène
min G2004-2-C6 pr MI	51.32	0.78	3.65	5.68	0.18	16.36	20.90	0.25	0.00	99.12	Clinopyroxène
min G2004-2-C6 pr VM	50.56	1.23	3.26	9.51	0.20	15.83	18.33	0.25	0.00	99.17	Clinopyroxène
min G2004-4-D2 pr VM	52.75	0.69	2.58	6.21	0.15	17.00	20.72	0.21	0.00	100.31	Clinopyroxène
min G2004-2-D5 pr MI	52.57	0.70	2.14	7.29	0.18	17.21	19.78	0.24	0.01	100.11	Clinopyroxène
min G2004-4-D6 pr VM	51.33	1.03	1.93	10.71	0.31	15.92	17.64	0.20	0.01	99.08	Clinopyroxène
min G2004-4-D6 pr MI	51.98	0.67	2.85	5.95	0.09	16.74	21.27	0.26	0.01	99.82	Clinopyroxène
min G2004-4-D7 pr MI	52.30	0.65	2.27	7.06	0.15	17.12	19.81	0.21	0.00	99.58	Clinopyroxène
min G2004-4-D7 pr MI2	52.89	0.60	1.86	7.87	0.24	17.82	18.45	0.27	0.00	100.00	Clinopyroxène
min G2004-4-D7 pr VM	52.30	0.82	1.83	9.38	0.25	16.90	18.63	0.19	0.00	100.30	Clinopyroxène

II-1d : Cristaux - Eruption de Grímsvötn 2011 (1/3)

% poids	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	Total	Minéral
G1-A min	51.11	0.08	30.79	0.80	0.00	0.18	3.36	14.13	0.09	100.55	Plagioclase
G1-B min	38.27	0.02	0.01	24.80	0.34	37.50	---	0.27	---	101.21	Olivine
G1-C min	50.67	0.08	30.07	0.88	0.03	0.15	3.06	14.63	0.06	99.64	Plagioclase
G1-D min	47.04	0.05	33.67	0.42	0.05	0.17	1.55	17.31	0.03	100.27	Plagioclase
G1-E min	48.52	0.05	31.28	0.77	0.02	0.15	2.30	15.75	0.06	98.91	Plagioclase
G1-F min	47.42	0.07	32.41	0.63	---	0.12	2.14	16.16	0.05	99.03	Plagioclase
G1-G min	49.19	0.06	31.81	0.74	0.02	0.17	2.20	16.20	0.04	100.45	Plagioclase
G1-H min	50.48	0.06	30.52	0.79	---	0.13	2.80	15.07	0.07	99.91	Plagioclase
G2-B min	46.15	0.05	31.67	0.74	0.00	0.13	2.09	16.58	0.03	97.46	Plagioclase
G2-C min	49.35	0.06	31.09	0.74	0.04	0.13	2.95	14.93	0.06	99.37	Plagioclase
G2-D min	51.23	0.08	29.80	0.85	0.03	0.15	3.66	13.70	0.09	99.59	Plagioclase
G2-E min	49.81	0.05	31.63	0.68	---	0.15	2.42	16.03	0.05	100.82	Plagioclase
G2-F min	49.74	0.05	31.16	0.77	0.06	0.15	2.66	15.37	0.05	100.01	Plagioclase
G2-G min	46.90	0.03	32.64	0.76	---	0.10	1.82	16.92	0.03	99.20	Plagioclase
G3-A min	50.98	0.99	3.71	7.83	0.15	16.27	0.24	19.36	---	100.05	Clinopyroxène
G3-B min	50.93	0.86	3.60	6.33	0.19	16.20	0.27	19.84	---	98.92	Clinopyroxène
G3-B min 2	51.45	0.70	3.04	5.94	0.12	16.35	0.21	20.85	---	99.36	Clinopyroxène
G3-C min	52.18	0.76	2.54	7.19	0.16	16.21	0.21	20.13	---	99.61	Clinopyroxène
G3-E min	53.18	0.77	1.96	8.40	0.24	17.28	0.22	18.81	---	100.99	Clinopyroxène
G3-F min	53.82	0.73	2.87	5.96	0.07	17.37	0.19	20.71	0.02	102.17	Clinopyroxène

% poids	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	Minéral
min 9-1 pr VM	50.30	1.02	2.47	9.03	0.12	15.20	19.82	0.24		98.21	Clinopyroxène
min 9-3 pr VM	52.27	0.64	2.13	6.68	0.15	17.18	20.30	0.24		99.60	Clinopyroxène
min 9-4 pr VM	50.97	0.81	1.75	9.80	0.18	15.85	18.42	0.24		98.02	Clinopyroxène
min 9-6 pr VM	51.81	0.76	2.51	7.55	0.22	16.50	20.44	0.23		100.00	Clinopyroxène
min 9-7 pr VM	52.33	0.70	2.34	7.14	0.20	16.62	20.37	0.15	0.01	99.85	Clinopyroxène
min 10-1 pr VM	51.37	0.74	2.38	7.52	0.19	16.12	20.40	0.27		99.00	Clinopyroxène
min 10-3 pr VM	51.97	0.68	2.33	7.61	0.22	16.59	19.95	0.23		99.59	Clinopyroxène
min 11-4 pr VM	51.05	0.79	1.91	9.06	0.26	15.86	19.39	0.27		98.59	Clinopyroxène
min 11-6 pr VM	51.82	0.72	2.51	7.05	0.22	16.76	20.06	0.20	0.00	99.34	Clinopyroxène
min 11-7 pr VM	53.14	0.78	2.20	8.05	0.15	17.06	19.41	0.26		101.05	Clinopyroxène

II-1d : Cristaux - Eruption de Grímsvötn 2011 (2/3)

% poids	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	Total	Minéral
min 5-2	51.55	0.86	2.74	7.91	0.16	16.57	0.26	19.68	0.00	99.74	Clinopyroxène
min 5-3	52.10	0.70	2.06	8.27	0.19	17.14	0.25	18.63	0.01	99.33	Clinopyroxène
min 5-3	52.10	0.70	2.06	8.27	0.19	17.14	0.25	18.63	0.01	99.33	Clinopyroxène
min 5-3	52.10	0.70	2.06	8.27	0.19	17.14	0.25	18.63	0.01	99.33	Clinopyroxène
min 5-4	51.52	0.84	2.12	8.99	0.23	16.28	0.25	18.95	0.01	99.18	Clinopyroxène
min 5-4	51.52	0.84	2.12	8.99	0.23	16.28	0.25	18.95	0.01	99.18	Clinopyroxène
min 5-4	51.52	0.84	2.12	8.99	0.23	16.28	0.25	18.95	0.01	99.18	Clinopyroxène
min 5-5	51.89	0.87	3.16	7.10	0.16	17.00	0.23	19.71	0.00	100.12	Clinopyroxène
min 5-7	51.94	0.77	2.30	7.82	0.19	16.65	0.25	19.58	0.01	99.49	Clinopyroxène
min 5-8 pr MI1	52.06	0.73	2.88	6.87	0.18	16.97	0.26	20.00	0.01	99.94	Clinopyroxène
min 5-8 pr MI2	52.05	0.71	2.49	6.87	0.12	17.03	0.25	20.48	0.02	100.02	Clinopyroxène
min 6-1	51.32	0.89	2.84	7.75	0.27	16.30	0.28	19.89	0.00	99.54	Clinopyroxène
min 6-2	51.49	0.92	2.60	8.67	0.23	16.05	0.27	19.72	0.01	99.94	Clinopyroxène
min 6-3	51.49	0.94	2.62	8.86	0.18	16.04	0.24	19.21	0.00	99.58	Clinopyroxène
min 6-3	51.49	0.94	2.62	8.86	0.18	16.04	0.24	19.21	0.00	99.58	Clinopyroxène
min 6-4	39.16	0.02	0.04	21.11	0.25	40.32	0.02	0.28	0.01	101.22	Olivine
min 6-5	51.49	0.93	3.10	8.33	0.17	17.04	0.26	18.65	0.00	99.96	Clinopyroxène
min 6-5	51.49	0.93	3.10	8.33	0.17	17.04	0.26	18.65	0.00	99.96	Clinopyroxène
min 6-6	51.76	0.80	2.62	7.07	0.14	16.51	0.24	20.22	0.01	99.38	Clinopyroxène
min 6-7	52.09	0.91	1.78	9.81	0.38	16.63	0.26	18.12	0.00	99.97	Clinopyroxène
min 6-8	52.44	0.81	2.82	7.11	0.16	16.93	0.23	20.44	0.00	100.93	Clinopyroxène
min 7-1	51.54	0.84	2.76	7.99	0.22	16.95	0.24	18.92	0.00	99.47	Clinopyroxène
min 7-2	51.75	0.86	2.47	8.87	0.26	16.31	0.23	19.19	0.01	99.95	Clinopyroxène
min 7-2	51.50	0.89	2.58	8.59	0.21	15.91	0.24	19.88	0.01	99.81	Clinopyroxène
min 7-3	51.90	0.74	2.63	6.99	0.17	16.41	0.27	20.45	0.00	99.57	Clinopyroxène
min 7-3	51.90	0.74	2.63	6.99	0.17	16.41	0.27	20.45	0.00	99.57	Clinopyroxène
min 7-4	52.15	0.76	3.15	6.68	0.15	17.18	0.27	19.64	0.00	99.98	Clinopyroxène
min 7-5 pr MI1	51.87	0.76	1.68	9.82	0.30	16.89	0.26	17.60	0.00	99.20	Clinopyroxène
min 7-5 pr MI2	50.89	0.91	2.17	9.24	0.24	15.91	0.27	19.19	0.02	98.82	Clinopyroxène
min 7-6	51.91	0.92	3.06	8.77	0.23	17.19	0.25	18.01	0.00	100.34	Clinopyroxène
min 7-7 pr MI1	52.10	0.68	2.37	7.29	0.19	16.86	0.27	19.75	0.00	99.52	Clinopyroxène
min 7-7 pr MI2	52.26	0.66	2.23	7.40	0.20	17.06	0.20	19.53	0.00	99.54	Clinopyroxène
min 7-7 pr MI3	51.81	0.66	2.10	8.07	0.22	17.09	0.27	18.53	0.00	98.76	Clinopyroxène
min 7-8	51.56	0.78	2.57	7.25	0.18	16.29	0.26	20.32	0.00	99.21	Clinopyroxène
min 8-2 pr MI1	51.44	0.77	2.61	7.50	0.12	16.48	0.27	19.87	0.00	99.06	Clinopyroxène
min 8-2 pr MI2	51.81	0.68	2.36	7.36	0.20	16.46	0.26	20.11	0.00	99.23	Clinopyroxène
min 8-8	52.06	0.77	2.34	7.58	0.20	16.55	0.25	19.92	0.00	99.68	Clinopyroxène



II-1d : Cristaux - Eruption de Grímsvötn 2011 (3/3)

% poids	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	Minéral
min 9-1 pr MI1	52.02	0.74	2.06	9.67	0.26	16.64	18.49	0.27	0.01	100.15	Clinopyroxène
min 9-1 pr MI2	50.61	1.04	2.76	9.72	0.19	15.76	18.93	0.26		99.26	Clinopyroxène
min 9-2	52.45	0.88	2.33	8.88	0.19	15.92	19.78	0.24	0.01	100.69	Clinopyroxène
min 9-3	52.23	0.63	2.09	6.57	0.12	17.22	20.02	0.25	0.00	99.13	Clinopyroxène
min 9-4	51.28	0.96	2.46	10.03	0.34	16.03	18.98	0.26	0.00	100.34	Clinopyroxène
min 9-5	52.01	0.88	2.67	7.91	0.12	16.49	19.94	0.29	0.00	100.31	Clinopyroxène
min 9-6	52.25	0.73	2.30	7.37	0.17	16.67	20.22	0.26		99.96	Clinopyroxène
min 9-7	51.91	0.73	2.26	7.42	0.11	16.54	20.15	0.24		99.35	Clinopyroxène
min 10-1	51.79	0.79	2.67	7.52	0.26	16.48	20.10	0.25	0.01	99.88	Clinopyroxène
min 10-2	52.29	0.67	1.66	8.27	0.22	17.73	18.33	0.20		99.37	Clinopyroxène
min 10-3 pr MI1	51.57	0.80	2.75	7.55	0.22	16.83	19.53	0.25	0.00	99.49	Clinopyroxène
min 10-3 pr MI2	52.16	0.76	2.54	7.45	0.10	16.69	20.19	0.22	0.01	100.13	Clinopyroxène
min 10-3 pr MI3	52.33	0.72	2.41	7.31	0.17	16.63	20.33	0.21	0.00	100.10	Clinopyroxène
min 10-3 pr MI4	52.10	0.75	2.57	7.47	0.15	16.48	20.29	0.28	0.00	100.09	Clinopyroxène
min 10-3 pr MI5	52.32	0.78	2.80	7.43	0.23	16.72	20.12	0.23		100.63	Clinopyroxène
min 10-4 pr MI1	53.01	0.88	2.84	8.28	0.22	17.44	18.87	0.20	0.00	101.74	Clinopyroxène
min 10-4 pr MI2	53.38	0.72	2.50	7.35	0.18	16.88	20.56	0.25		101.84	Clinopyroxène
min 10-5	52.44	0.65	2.18	7.51	0.23	17.47	19.60	0.22	0.00	100.31	Clinopyroxène
min 10-6 pr MI1	51.06	0.82	2.62	7.68	0.19	16.18	19.99	0.22	0.00	98.77	Clinopyroxène
min 10-6 pr MI2	51.40	0.86	2.78	7.88	0.20	16.50	19.77	0.25	0.01	99.65	Clinopyroxène
min 10-7 pr MI1	50.66	0.85	2.99	7.58	0.25	16.11	19.82	0.20	0.01	98.46	Clinopyroxène
min 10-7 pr MI2	50.45	0.87	2.78	7.43	0.23	16.01	20.36	0.25		98.36	Clinopyroxène
min 11-1	51.95	0.84	2.21	8.93	0.31	15.97	19.75	0.25	0.01	100.21	Clinopyroxène
min 11-2	52.24	0.83	2.26	8.53	0.29	16.46	19.50	0.22		100.32	Clinopyroxène
min 11-3 pr MI1	51.68	0.73	3.01	5.78	0.18	16.68	21.06	0.26	0.01	99.37	Clinopyroxène
min 11-3 pr MI2	51.93	0.64	2.66	5.89	0.08	17.13	20.91	0.21		99.45	Clinopyroxène
min 11-3 pr MI3	51.41	0.68	2.96	6.52	0.23	16.79	20.37	0.22	0.01	99.17	Clinopyroxène
min 11-3 pr MI4	51.60	0.66	2.72	6.30	0.04	16.63	20.65	0.29		98.90	Clinopyroxène
min 11-4 pr MI1	50.34	1.45	3.80	9.24	0.25	15.58	19.51	0.28		100.46	Clinopyroxène
min 11-4 pr MI2	50.95	1.16	3.48	8.99	0.28	15.77	19.69	0.24	0.01	100.58	Clinopyroxène
min 11-4 pr MI3	50.91	1.25	3.54	8.93	0.20	15.86	19.86	0.23	0.00	100.78	Clinopyroxène
min 11-5	51.95	0.84	3.39	6.85	0.11	16.35	20.63	0.22	0.01	100.35	Clinopyroxène
min 11-6	51.82	0.72	2.51	7.05	0.22	16.76	20.06	0.20	0.00	99.34	Clinopyroxène
min 11-7 pr MI1	52.11	0.80	2.25	8.10	0.28	16.88	19.32	0.23	0.00	99.97	Clinopyroxène
min 11-7 pr MI2	52.56	0.87	2.47	9.17	0.39	17.11	18.50	0.24	0.00	101.31	Clinopyroxène
min 11-7 pr MI3	52.10	0.66	1.93	8.53	0.20	17.10	18.92	0.22	0.01	99.67	Clinopyroxène

II-2 : Composition en éléments majeurs et volatils du verre matriciel des éruptions 1823, 1873, 2004 et 2011 de Grímsvötn.

II-2a : Verre matriciel - Eruption de Grímsvötn 1823

VM (% pds)	Cl	F	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Cl/K
G-1823-X1 VM1	0.0185	0.0490	0.1455	52.56	2.90	13.57	13.06	0.19	6.19	2.75	9.98	0.42	0.26	102.10	0.11
G-1823-X1 VM2	0.0178	0.0374	0.1758	47.11	2.59	15.19	12.44	0.28	5.26	3.14	10.15	0.43	0.50	97.32	0.10
G-1823-X2 VM1	0.0182	0.0468	0.0536	49.55	3.03	13.31	13.78	0.16	5.32	2.75	9.83	0.47	0.35	98.67	0.09
G-1823-X2 VM2	0.0174	0.0519	0.0407	50.60	3.12	13.44	13.47	0.27	5.02	3.06	9.82	0.50	0.22	99.63	0.08
G-1823-X2 VM3	0.0178	0.0477	0.0500	50.14	3.07	13.49	13.60	0.25	5.40	2.80	9.95	0.50	0.28	99.60	0.09
G-1823-X4 VM2	0.0166	0.0417	0.1230	47.97	2.90	14.09	13.26	0.16	5.58	2.96	9.94	0.46	0.33	97.83	0.09
G-1823-X5 VM	0.0190	0.0452	0.1696	48.76	2.90	13.46	12.75	0.21	5.28	2.76	10.15	0.48	0.30	97.29	0.10
G-1823-X7 VM	0.0210	0.0365	0.0959	50.52	3.02	13.21	13.18	0.09	5.41	2.87	9.86	0.47	0.32	99.09	0.11
G-1823-X7 VM loin	0.0173	0.0470	0.0908	50.83	2.97	13.39	13.01	0.35	5.58	2.65	9.76	0.49	0.31	99.50	0.09
G-1823-X8 VM		0.0570	0.1482	52.39	2.89	11.86	13.34	0.27	6.24	2.15	9.96	0.42	0.37	100.10	0.00

II-2b : Verre matriciel - Eruption de Grímsvötn 1873

VM (% pds)	Cl	F	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Cl/K
G1873-C1B-VM	0.0165	0.0134	0.0517	50.94	3.20	13.23	13.67	0.15	5.16	9.17	2.63	0.48	0.21	98.93	0.08
G1873-C1C-VM1	0.0203	0.0542	0.0979	49.18	3.17	12.67	14.10	0.29	5.09	9.50	2.75	0.48	0.25	97.64	0.10
G1873-C1C-VM2	0.0168	0.0349	0.1047	50.63	3.07	12.06	14.19	0.00	5.24	9.64	2.60	0.47	0.15	98.20	0.09
G1873-C1D-VM	0.0206	0.0161	0.0656	50.75	3.12	13.19	14.56	0.08	4.98	9.37	2.77	0.51	0.37	99.80	0.10
G1873-C1E-VM	0.0209	0.0522		49.96	3.24	13.31	14.12	0.54	5.06	9.56	3.00	0.46	0.36	99.70	0.11
G1873-C1G-VM	0.0142	0.0410	0.0513	50.46	3.14	12.82	14.21	0.24	5.41	9.70	2.81	0.45	0.22	99.56	0.08
G1873-C2A-VM	0.0154	0.0440	0.0883	50.96	3.00	12.99	13.15	0.16	5.13	9.33	2.92	0.50	0.25	98.52	0.07

II-2c : Verre matriciel - Eruption de Grímsvötn 2004

VM (% pds)	Cl	F	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Cl/K
G2004-2-A4-VM	0.0233	0.0354	0.1147	51.29	2.79	13.43	14.21	0.14	5.69	2.66	9.85	0.46	0.29	100.98	0.12
G2004-2-B3-VM	0.0173	0.0464	0.0889	50.34	2.87	13.22	13.24	0.17	5.43	2.77	9.63	0.49	0.34	98.67	0.08
G2004-2-B4-VM	0.0253	0.0520	0.0671	49.72	3.63	12.24	15.19	0.36	4.46	3.00	9.11	0.62	0.48	98.96	0.10
G2004-2-C2-VM	0.0256	0.0561	0.1214	50.40	3.46	12.46	14.91	0.34	4.45	2.59	8.97	0.60	0.57	98.95	0.10
G2004-2-C4-VM	0.0174	0.0606	0.1564	50.14	2.65	13.89	13.69	0.36	5.80	3.10	10.18	0.48	0.28	100.80	0.09
G2004-2-C4-VM2	0.0176	0.0452	0.0822	51.98	2.78	13.45	13.32	0.35	5.59	2.91	9.86	0.52	0.32	101.23	0.08
G2004-2-C5-VM	0.0230	0.0341	0.1375	50.39	2.84	13.84	13.79	0.14	5.27	2.55	9.44	0.54	0.11	99.10	0.10
G2004-2-C6-VM	0.0244	0.0634	0.0786	50.29	3.79	11.83	16.20	0.05	4.13	2.76	8.91	0.62	0.45	99.20	0.09
G2004-2-C7-VM	0.0225	0.0526	0.1505	49.92	3.76	11.60	16.37	0.34	3.87	2.71	9.77	0.62	0.40	99.59	0.09
G2004-4-D2-VM	0.0190	0.0325	0.1586	50.88	2.76	14.75	12.65	0.23	5.80	3.37	10.16	0.56	0.24	101.61	0.08
G2004-4-D6-VM	0.0307	0.0988	0.1225	49.11	4.16	11.28	16.34	0.32	3.32	2.83	8.07	0.88	0.52	97.08	0.08
G2004-4-D7-VM	0.0233	0.0524	0.1298	49.73	3.71	12.98	14.98	0.39	3.70	2.86	8.77	0.67	0.39	98.38	0.08
G2004-4-E4-VM	0.0262	0.0741	0.1184	50.66	3.76	13.86	16.07	0.18	2.98	3.05	7.84	0.84	0.52	99.98	0.08
G2004-4-E7-VM	0.0195	0.0568	0.1135	50.47	3.51	12.67	15.46	0.26	4.62	2.52	9.20	0.55	0.53	100.00	0.09

II-2d : Verre matriciel - Eruption de Grímsvötn 2011. Les treize premières lignes de ce tableau proviennent de Sigmarsson et al. (2013).

VM (% pds)	Cl	F	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Cl/K
#10/27	0.0169	0.0269	0.0543	49.72	2.89	13.50	12.89	0.17	5.53	2.84	9.91	0.49	0.28	98.31	0.08
#11/24	0.0181	0.0261	0.0708	50.04	2.80	13.66	12.48	0.21	5.51	2.76	9.90	0.51	0.26	98.23	0.09
#12/25	0.0205	0.0380	0.0750	49.49	3.27	12.90	14.24	0.22	5.08	2.58	9.26	0.52	0.30	97.99	0.09
#13/26	0.0198	0.0390	0.0876	49.24	2.75	13.64	12.65	0.28	5.62	2.79	9.88	0.48	0.26	97.73	0.10
#14/28	0.0207	0.0402	0.0779	49.85	3.21	13.13	14.12	0.31	4.84	2.87	9.03	0.54	0.39	98.43	0.09
#15/28	0.0212	0.0434	0.0798	49.85	3.21	13.13	14.12	0.31	4.84	2.87	9.03	0.54	0.39	98.43	0.09
#16/29	0.0183	0.0361	0.0826	49.88	3.17	13.14	13.88	0.11	4.98	2.71	9.13	0.55	0.36	98.03	0.08
#17/29	0.0238	0.0504	0.0627	49.88	3.17	13.14	13.88	0.11	4.98	2.71	9.13	0.55	0.36	98.03	0.10
#18/30	0.0256	0.0457	0.0895	49.30	3.30	12.85	13.74	0.18	5.03	2.82	9.22	0.52	0.41	97.53	0.12
#19/31	0.0238	0.0504	0.0627	49.69	2.72	13.52	12.59	0.16	5.63	2.91	10.04	0.47	0.29	98.15	0.12
#20/32	0.0167	0.0385	0.0465	49.18	2.86	13.54	13.11	0.16	5.23	2.81	9.64	0.48	0.36	97.48	0.08
#21/33	0.0178	0.0282	0.0502	49.69	3.04	13.51	13.85	0.20	5.12	2.57	9.55	0.52	0.42	98.57	0.08
#22/34	0.0276	0.0340	0.0537	49.31	2.86	13.63	13.09	0.28	5.29	2.57	9.76	0.48	0.36	97.75	0.14
G2011-9-1 VM	0.0250	0.0684	0.1047	48.26	3.21	13.14	15.14	0.39	4.46	2.69	9.08	0.53	0.38	97.48	0.11
G2011-9-3 VM	0.0252	0.0346	0.0633	49.51	2.74	13.33	12.23	0.13	5.55	2.57	10.02	0.46	0.27	96.93	0.13
G2011-9-4 VM	0.0235	0.0505	0.1562	48.18	3.32	13.20	14.86	0.40	4.55	3.23	9.17	0.55	0.57	98.25	0.10
G2011-9-6 VM	0.0183	0.0499	0.1749	51.15	3.07	12.85	14.32	0.33	5.22	2.66	9.01	0.53	0.19	99.57	0.08
G2011-9-7 VM	0.0202	0.0531	0.0962	50.98	2.61	12.99	12.90	0.17	5.89	2.34	9.95	0.46	0.29	98.75	0.10
G2011-10-1 VM	0.0212	0.0371	0.1051	48.26	3.16	12.54	14.68	0.20	4.03	3.03	9.17	0.59	0.49	96.31	0.09
G2011-10-3 VM	0.0174	0.0402	0.0847	48.60	3.01	13.53	12.98	0.36	4.98	2.73	9.75	0.51	0.41	97.00	0.08
G2011-11-4 VM	0.0180	0.0507	0.1718	48.66	3.32	13.38	14.88	0.28	4.77	2.89	9.15	0.51	0.40	98.48	0.08
G2011-11-6 VM	0.0153	0.0557	0.0766	50.53	2.78	14.28	14.33	0.21	4.87	2.51	9.73	0.50	0.18	100.07	0.07
G2011-11-7 VM	0.0237	0.0407	0.1623	48.54	3.04	13.12	14.93	0.49	5.08	2.28	9.86	0.46	0.28	98.29	0.12

I-3 : Composition en éléments majeurs et volatils des inclusions magmatiques des éruptions 1823, 1873, 2004 et 2011 de Grímsvötn.

II-3a : Inclusions - Eruption de Grímsvötn 1823

MI (% pds)	Cl	F	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Cl/K
G1823-X1-MI1	0.0182	0.0497	0.1527	49.66	2.63	14.09	13.70	0.25	5.37	2.52	9.75	0.41	0.29	98.90	0.11
G1823-X1-MI2	0.0164	0.0502	0.1503	49.48	2.72	14.49	12.51	0.26	5.20	2.83	9.43	0.40	0.25	97.78	0.10
G1823-X4-MI	0.0205	0.0257	0.1598	48.74	2.80	14.68	12.69	0.16	5.12	2.78	9.80	0.46	0.28	97.71	0.11
G1823-X5-MI	0.0181	0.0325	0.1731	47.81	3.03	13.91	13.37	0.28	4.60	2.68	9.50	0.45	0.49	96.33	0.10
G1823-X8-MI1	0.0191	0.0504	0.1601	50.34	2.66	13.82	13.21	0.10	4.92	2.75	9.59	0.45	0.33	98.40	0.10
G1823-X8-MI2	0.0188	0.0482	0.1572	50.38	2.85	13.54	12.64	0.32	5.51	2.63	9.83	0.43	0.24	98.62	0.10
G1823-X8-MI3	0.0420	0.0450	0.1386	52.98	2.72	11.24	12.92	0.10	5.67	1.63	9.53	0.44	0.13	97.60	0.23
G1823-X8-MI4	0.0187	0.0337	0.1660	48.64	2.65	14.30	13.29	0.26	5.49	3.04	9.82	0.43	0.52	98.65	0.11
G1823-X8-MI5	0.0168	0.0394	0.1556	48.15	2.94	14.39	13.63	0.41	5.37	2.61	9.54	0.42	0.21	97.88	0.10

II-3b : Inclusions - Eruption de Grímsvötn 1873

MI (% pds)	Cl	F	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Cl/K
G1873-C1A-MI1	0.0191	0.0269	0.1651	48.95	3.19	12.95	14.19	0.10	4.91	9.16	2.69	0.47	0.27	97.09	0.10
G1873-C1A-MI2	0.0184	0.0514	0.1669	50.15	3.15	12.63	14.59	0.40	5.03	9.26	2.89	0.47	0.41	99.21	0.09
G1873-C1B-MI	0.0165	0.0297	0.1565	50.00	3.18	13.58	15.03	0.05	4.91	9.06	2.92	0.49	0.39	99.81	0.08
G1873-C1C-MI1bis	0.0221	0.0241	0.1531	50.45	3.13	12.89	13.79	0.28	5.34	9.38	2.32	0.47	0.50	98.76	0.11
G1873-C1C-MI2bis	0.0153	0.0376	0.1519	49.41	3.22	13.21	14.05	0.38	5.08	9.18	2.52	0.50	0.44	98.19	0.07
G1873-C1C-MI3	0.0122	0.0540	0.1476	49.63	2.83	14.79	11.74	0.22	5.26	10.08	2.78	0.41	0.28	98.24	0.07
G1873-C1C-MI4	0.0167	0.0541	0.1560	48.72	3.06	13.88	12.49	0.15	5.43	9.64	2.88	0.46	0.39	97.33	0.09
G1873-C1C-MI5	0.0171	0.0547	0.1562	49.64	3.14	12.88	14.50	0.03	5.12	9.74	2.62	0.47	0.13	98.49	0.09
G1873-C1D-MI	0.0162	0.0254	0.1544	49.91	2.82	13.84	13.88	0.21	4.78	9.11	2.71	0.46	0.29	98.19	0.09
G1873-C1E-MI	0.0142	0.0347	0.1789	49.91	3.14	12.87	14.31	0.12	4.97	9.02	2.82	0.49	0.38	98.25	0.07
G1873-C1F-MI1	0.0189	0.0482	0.1639	49.92	3.21	13.43	13.82	0.27	5.35	9.22	2.81	0.47	0.36	99.10	0.10
G1873-C1F-MI2	0.0208	0.0188	0.1654	50.05	3.21	13.15	14.17	0.20	5.26	9.30	2.70	0.46	0.36	99.09	0.11
G1873-C1F-MI3	0.0196	0.0579	0.1616	49.59	3.02	12.70	14.95	0.20	5.02	8.88	2.75	0.46	0.37	98.16	0.10
G1873-C1F-MI4	0.0266	0.0248	0.1612	49.34	3.12	13.52	14.23	0.32	5.18	9.24	2.94	0.46	0.34	98.89	0.14
G1873-C1F-MI5	0.0191	0.0706	0.1779	51.63	3.20	14.22	13.01	0.19	3.76	8.59	3.26	0.56	0.44	99.12	0.08
G1873-C1G-MI	0.0145	0.0296	0.1500	49.57	3.05	13.14	13.87	0.23	5.10	9.81	3.02	0.47	0.33	98.77	0.07
G1873-C1H-MI	0.0174	0.0545	0.1721	50.70	3.10	13.23	13.09	0.20	5.02	9.65	2.69	0.50	0.25	98.68	0.08
G1873-C2A-MI2	0.0193	0.0481	0.1660	49.56	3.04	13.13	14.10	0.28	5.15	8.93	2.80	0.48	0.24	97.94	0.10
G1873-C2A-MI1bis	0.0155	0.0249	0.1573	49.83	3.00	13.45	13.96	0.25	5.01	8.93	2.91	0.48	0.25	98.26	0.08
G1873-C2C-MIbis	0.0172	0.0439	0.1565	50.08	3.06	12.92	14.12	0.30	5.23	9.35	2.51	0.47	0.28	98.53	0.09
G1873-C2E-MI1	0.0156	0.0442	0.1499	48.33	3.44	12.82	15.02	0.31	5.52	9.43	2.42	0.45	0.32	98.26	0.08
G1873-C2E-MI2	0.0163	0.0660	0.1572	49.39	3.32	13.02	15.12	0.14	5.01	8.72	2.79	0.46	0.25	98.47	0.09
G1873-C2H-MI1	0.0154	0.0504	0.1594	48.65	3.10	12.89	14.17	0.20	5.16	9.43	2.89	0.49	0.37	97.58	0.08
G1873-C2H-MI2	0.0183	0.0328	0.1585	48.83	3.10	13.03	13.42	0.23	5.20	9.53	2.69	0.48	0.22	96.94	0.09
G1873-C2H-MI3	0.0162	0.0540	0.1410	48.72	3.24	13.07	13.57	0.54	5.50	9.57	2.87	0.46	0.29	98.04	0.09

II-3c : Inclusions - Eruption de Grímsvötn 2004

MI (% pds)	Cl	F	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Cl/K
G2004-2-A2-MI1	0.0163	0.0444	0.1535	49.30	2.77	14.14	14.01	0.37	4.76	2.92	9.26	0.56	0.23	98.54	0.07
G2004-2-A2-MI2	0.0162	0.0444	0.1611	49.34	2.79	14.33	13.69	0.17	4.78	3.11	9.38	0.55	0.44	98.81	0.07
G2004-2-A2-MI3	0.0140	0.0281	0.1353	50.57	2.56	14.69	12.48	0.23	5.52	2.67	9.52	0.49	0.26	99.16	0.07
G2004-2-A2-MI4	0.0176	0.0542	0.1513	49.69	2.78	14.21	14.45	0.32	4.70	3.02	9.31	0.56	0.28	99.54	0.08
G2004-2-A2-MI5	0.0186	0.0392	0.1677	48.53	3.32	13.36	14.53	0.28	4.83	2.94	9.14	0.58	0.35	98.07	0.08
G2004-2-A3-MI	0.0158	0.0371	0.1318	50.66	2.41	16.15	13.03	0.02	3.90	3.39	8.17	0.48	0.16	98.55	0.08
G2004-2-A5-MI2	0.0187	0.0325	0.1557	50.11	2.76	13.68	12.89	0.21	6.13	2.63	9.95	0.41	0.31	99.28	0.11
G2004-2-A5-MI3bis	0.0172	0.0264	0.1421	49.37	2.61	14.38	11.82	0.34	5.87	2.57	9.79	0.38	0.31	97.62	0.11
G2004-2-A5-MI4	0.0170	0.0244	0.1441	49.73	2.57	14.64	12.61	0.50	6.09	2.76	9.90	0.40	0.26	99.64	0.10
G2004-2-A8-MI1	0.0131	0.0322	0.1390	50.35	2.35	14.74	11.90	0.09	5.63	2.64	9.74	0.45	0.20	98.28	0.07
G2004-2-A8-MI2	0.0171	0.0356	0.1341	50.36	2.44	14.99	13.28	0.26	5.21	2.84	9.14	0.44	0.18	99.34	0.09
G2004-2-A8-MI3	0.0149	0.0457	0.1352	50.49	2.53	14.58	13.53	0.25	4.96	2.40	9.23	0.49	0.38	99.04	0.07
G2004-2-A8-MI4	0.0123	0.0382	0.1415	50.41	2.51	14.60	12.24	0.14	5.29	2.78	9.48	0.49	0.25	98.39	0.06
G2004-2-A8-MI5	0.0162	0.0307	0.1568	50.60	2.50	14.14	12.00	0.20	5.02	2.91	9.62	0.47	0.23	97.90	0.08
G2004-2-B1-MI	0.0166	0.0412	0.1432	50.56	2.87	15.13	10.78	0.22	3.50	2.79	12.44	0.33	0.32	99.13	0.12
G2004-2-B2-MI1	0.0226	0.0339	0.1505	51.32	2.73	15.72	12.88	0.10	4.10	3.03	8.79	0.56	0.38	99.82	0.10
G2004-2-B2-MI2	0.0177	0.0404	0.1334	50.74	2.82	15.74	13.09	0.04	4.13	2.71	8.85	0.54	0.25	99.11	0.08
G2004-2-B2-MI3	0.0155	0.0422	0.1468	49.96	2.91	15.96	14.16	0.26	3.99	2.83	8.52	0.48	0.41	99.68	0.08
G2004-2-B2-MI4	0.0166	0.0412	0.1384	51.21	2.80	15.55	12.78	0.16	4.12	3.29	8.94	0.54	0.37	99.97	0.07
G2004-2-B2-MI5	0.0174	0.0475	0.1472	51.10	2.76	15.56	12.58	0.22	4.26	3.02	8.98	0.52	0.22	99.43	0.08
G2004-2-B3-MI1	0.0133	0.0456	0.1440	50.58	2.69	14.02	12.33	0.20	5.70	2.81	9.83	0.50	0.34	99.20	0.06
G2004-2-B3-MI1 coeur	0.0131	0.0447	0.1562	50.63	2.64	14.00	12.36	0.23	5.82	2.75	9.88	0.49	0.29	99.31	0.06
G2004-2-B3-MI2	0.0130	0.0413	0.1541	50.14	2.67	13.74	12.80	0.30	5.59	2.93	9.71	0.50	0.22	98.81	0.06
G2004-2-B4-MI	0.0134	0.0492	0.1604	52.13	2.89	14.22	12.39	0.21	5.27	2.95	10.14	0.47	0.30	101.19	0.07
G2004-2-B5-MI	0.0186	0.0467	0.1253	50.88	2.41	15.92	12.93	0.26	4.10	3.08	8.58	0.55	0.25	99.14	0.08
G2004-4-B6-MI	0.0130	0.0427	0.1452	50.87	2.44	14.23	11.39	0.26	5.61	2.46	11.21	0.46	0.30	99.43	0.07
G2004-2-B7-MI	0.0202	0.0465	0.1546	49.10	2.50	14.37	11.04	0.23	4.78	2.51	11.83	0.38	0.21	97.17	0.13
G2004-2-B8-MI	0.0197	0.0514	0.1596	49.90	2.93	15.07	13.39	0.25	3.98	3.07	8.48	0.51	0.43	98.25	0.09
G2004-2-C2-MI1	0.0147	0.0379	0.1521	51.20	2.63	13.75	13.33	0.07	5.69	2.54	9.56	0.46	0.26	99.69	0.08
G2004-2-C2-MI2	0.0179	0.0306	0.1456	50.17	2.41	14.29	12.82	0.22	5.67	2.69	9.78	0.41	0.39	99.04	0.11
G2004-2-C2-MI3	0.0147	0.0253	0.1326	51.58	2.53	13.58	12.85	0.26	5.41	2.48	9.07	0.56	0.34	98.83	0.06
G2004-2-C2-MI4	0.0188	0.0321	0.1345	52.63	2.46	13.18	12.51	0.22	5.27	2.93	8.93	0.63	0.32	99.28	0.07
G2004-2-C2-MI5	0.0181	0.0367	0.1579	50.22	3.09	12.44	14.61	0.45	5.04	2.60	9.24	0.52	0.49	98.93	0.08
G2004-4-C3-MI	0.0121	0.0509	0.1277	52.09	2.21	14.89	10.38	0.17	4.53	2.66	11.33	0.51	0.23	99.19	0.06
G2004-2-C6-MI	0.0164	0.0460	0.1334	50.31	2.74	15.30	12.12	0.14	5.32	2.34	10.07	0.43	0.16	99.12	0.09
G2004-2-C-7-MI	0.0131	0.0511	0.1220	50.26	3.10	14.26	12.60	0.05	3.65	3.08	10.80	0.48	0.37	98.85	0.07
G2004-2-D5-MI	0.0224	0.0421	0.1538	50.26	2.72	15.87	14.20	0.24	4.02	3.15	8.77	0.46	0.34	100.26	0.12
G2004-4-D6-MI	0.0156	0.0392	0.1292	50.94	2.57	16.50	11.86	0.00	4.61	3.22	8.98	0.43	0.33	99.63	0.09
G2004-4-D7-MI1	0.0150	0.0362	0.1502	51.68	2.69	15.20	12.98	0.14	4.49	3.33	8.54	0.58	0.44	100.29	0.06
G2004-4-D7-MI2	0.0114	0.0265	0.1403	51.62	2.55	14.81	12.42	0.12	5.07	2.81	9.20	0.52	0.28	99.57	0.05

II-3d : Inclusions - Eruption de Grímsvötn 2011

1- Grímsvötn 2011 : données de Sigmarsson et al. (2013).

MI (% pds)	Cl	F	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Cl/K
G1-A-MI1	0.0277	0.0643	0.1982	48.12	3.43	11.83	15.93	0.30	5.51	2.41	9.19	0.83	0.74	98.56	0.04
G1-A-MI2	0.0246	0.0530	0.1820	49.56	3.45	10.49	16.37	0.33	5.55	2.16	8.83	0.90	0.48	98.38	0.03
G1-B-MI1	0.0143	0.0411	0.1457	50.84	2.75	13.59	13.88	0.20	5.46	2.98	9.89	0.48	0.25	100.52	0.04
G1-C-MI1	0.0260	0.0346	0.1726	50.77	3.50	10.63	15.48	0.26	5.33	2.22	8.45	0.79	0.32	97.98	0.04
G1-D-MI1	0.0175	0.0559	0.1170	52.05	1.57	12.49	9.93	0.22	9.41	2.48	9.67	0.51	0.07	98.59	0.04
G1-E-MI1	0.0163	0.0403	0.1698	48.78	3.10	13.03	13.80	0.28	5.33	2.68	9.92	0.50	0.40	98.04	0.04
G1-E-MI2	0.0136	0.0390	0.1513	49.06	2.89	12.94	13.45	0.18	5.15	2.68	9.75	0.50	0.32	97.13	0.03
G1-E-MI3				49.68	2.94	12.95	13.90	0.08	5.11	2.54	9.79	0.50	0.28	97.78	0.00
G1-F-MI1	0.0218	0.0388	0.1617	48.27	2.73	12.59	14.96	0.30	5.01	2.64	9.51	0.66	0.29	97.18	0.04
G1-G-MI1	0.0154	0.0569	0.1772	50.55	2.43	13.00	12.83	0.20	6.50	2.62	10.08	0.43	0.23	99.12	0.04
G1-G-MI2	0.0137	0.0572	0.1640	50.29	2.28	12.43	13.76	0.24	6.81	2.41	9.72	0.49	0.13	98.79	0.03
G1-G-MI3	0.0145	0.0419	0.1830	50.78	2.49	13.36	13.29	0.25	6.53	2.62	10.05	0.48	0.26	100.35	0.04
G1-H-MI1	0.0209	0.0429	0.1664	50.28	3.27	13.18	14.34	0.21	5.01	2.79	9.18	0.52	0.23	99.24	0.05
G2-B-MI1	0.0203	0.0508	0.1827	48.60	2.59	12.72	14.21	0.35	5.18	2.65	9.05	0.74	0.23	96.58	0.03
G2-B-MI2	0.0235	0.0407	0.1663	50.29	2.15	12.64	13.69	0.33	4.95	2.80	8.85	0.71	0.14	96.78	0.04
G2-C-MI1	0.0174	0.0443	0.1698	49.43	2.39	13.59	14.65	0.27	4.58	2.82	9.55	0.66	0.26	98.43	0.03
G2-D-MI1	0.0204	0.0518	0.1706	50.35	3.26	13.13	14.37	0.15	5.13	2.90	9.54	0.53	0.29	99.89	0.05
G2-E-MI1	0.0143	0.0334	0.1417	52.15	2.57	13.09	12.02	0.24	6.46	3.00	9.56	0.57	0.29	100.14	0.03
G2-F-MI1	0.0175	0.0434	0.1834	49.63	2.88	12.84	14.03	0.18	5.39	2.68	9.26	0.47	0.31	97.92	0.05
G2-F-MI2	0.0168	0.0358	0.1836	49.55	2.82	12.86	14.47	0.15	5.64	2.68	8.74	0.60	0.32	98.07	0.03
G2-G-MI1	0.0215	0.0415	0.1619	50.12	2.30	11.48	15.08	0.28	5.43	2.16	9.69	0.53	0.19	97.48	0.05
G2-G-MI2	0.0150	0.0293	0.1489	49.83	1.98	13.33	13.86	0.16	4.92	2.72	9.95	0.51	0.07	97.53	0.04
G3-A-MI1	0.0218	0.0561	0.1722	49.88	2.87	14.43	13.14	0.03	4.94	2.76	9.18	0.52	0.35	98.35	0.10
G3-B-MI1	0.0280	0.0351	0.1313	49.55	2.42	14.77	11.42	0.28	6.17	2.54	10.34	0.40	0.37	98.45	0.17
G3-B-MI2	0.0184	0.0234	0.1308	50.19	2.25	14.21	11.52	0.30	6.69	2.57	10.81	0.40	0.21	99.33	0.11
G3-C-MI1	0.0339	0.0550	0.1623	49.75	2.95	14.17	14.14	0.20	4.44	2.68	8.84	0.44	0.34	98.20	0.19
G3-E-MI1	0.1000	0.0540	0.1858	52.07	3.14	14.00	13.12	0.33	4.29	2.30	8.70	0.44	0.26	99.00	0.54
G3-F-MI1	0.0219	0.0507	0.1522	51.40	2.54	15.66	13.39	0.00	3.99	2.50	8.30	0.43	0.32	98.74	0.12

2- Grímsvötn 2011 : Données de cette étude (1/2)

MI (% pds)	Cl	F	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Cl/K
G2011-5-2 MI	0.0204	0.0592	0.1650	51.16	3.27	15.20	14.46	0.21	3.11	3.20	7.55	0.58	0.20	99.18	0.08
G2011-5-3 MI1	0.0187	0.0596	0.1620	49.31	3.04	14.31	14.59	0.50	4.55	3.18	8.61	0.50	0.31	99.14	0.09
G2011-5-3 MI2	0.0208	0.0575	0.1860	49.55	2.98	15.03	13.30	0.10	3.60	3.23	8.29	0.54	0.34	97.23	0.09
G2011-5-3 MI2bis				48.92	3.02	15.33	13.51	0.36	3.61	3.28	8.21	0.55	0.21	97.01	
G2011-5-4 MI1	0.0226	0.0373	0.1687	49.55	3.28	12.53	14.10	0.23	4.39	3.13	8.67	0.48	0.26	96.84	0.11
G2011-5-4 MI1bis	0.0208	0.0369	0.1644	49.41	3.16	12.73	15.00	0.34	4.86	2.83	8.73	0.50	0.36	98.14	0.10
G2011-5-4 MI2	0.0203	0.0370	0.1729	49.45	3.34	12.84	14.89	0.27	4.90	2.90	8.88	0.49	0.37	98.56	0.10
G2011-5-5 MI	0.0184	0.0448	0.1313	49.94	2.38	14.51	12.99	0.27	5.41	2.62	9.08	0.41	0.26	98.06	0.11
G2011-5-7 MI	0.0144	0.0349	0.1267	49.55	2.62	13.08	13.64	0.26	5.69	2.60	9.68	0.40	0.21	97.91	0.09
G2011-5-7 MIbis	0.0137	0.0214	0.1138	49.55	2.62	13.08	13.64	0.26	5.69	2.60	9.68	0.40	0.21	97.89	0.08
G2011-5-8 MI1	0.0224	0.0308	0.1515	51.06	2.78	15.53	12.78	0.24	3.57	3.33	8.31	0.58	0.20	98.58	0.09
G2011-5-8 MI2	0.0188	0.0392	0.1511	50.26	2.79	15.14	13.42	0.18	4.23	3.08	8.87	0.48	0.27	98.93	0.09
G2011-6-1 MI	0.0149	0.0383	0.1525	49.67	2.79	14.19	13.46	0.40	5.14	2.79	9.14	0.47	0.26	98.52	0.08
G2011-6-2 MI	0.0215	0.0582	0.1810	50.04	3.14	13.87	14.50	0.41	4.27	3.21	8.58	0.54	0.30	99.11	0.10
G2011-6-2 MIbis	0.0192	0.0515	0.1858	50.04	3.14	13.87	14.50	0.41	4.27	3.21	8.58	0.54	0.30	99.11	0.09
G2011-6-3 MI1	0.0166	0.0389	0.1745	49.57	3.28	13.32	14.31	0.16	5.18	2.91	9.53	0.51	0.31	99.31	0.08
G2011-6-3 MI2	0.0190	0.0435	0.1544	49.67	3.19	13.32	13.73	0.07	5.16	2.84	9.31	0.50	0.69	98.68	0.09
G2011-6-4 MI	0.0177	0.0428	0.1510	50.43	2.72	14.15	12.11	0.12	5.25	2.89	10.46	0.47	0.28	99.10	0.09
G2011-6-4 MIbis	0.0161	0.0323	0.1467	50.43	2.72	14.15	12.11	0.12	5.25	2.89	10.46	0.47	0.28	99.08	0.08
G2011-6-5 MI1	0.0184	0.0302	0.1686	48.89	2.87	13.53	12.99	0.34	5.16	2.93	9.36	0.50	0.16	96.96	0.09
G2011-6-5 MI2	0.0178	0.0228	0.1457	50.52	2.94	13.80	13.37	0.23	5.10	2.77	9.24	0.47	0.30	98.92	0.09
G2011-6-5 MI2bis	0.0157	0.0334	0.1491	50.52	2.94	13.80	13.37	0.23	5.10	2.77	9.24	0.47	0.30	98.93	0.08
G2011-6-6 MI	0.0161	0.0391	0.1428	49.35	2.80	13.65	12.98	0.15	5.47	2.92	9.42	0.46	0.32	97.73	0.08
G2011-6-7 MI	0.0148	0.0370	0.1454	49.25	2.51	13.59	13.81	0.22	4.74	2.64	9.24	0.45	0.25	96.89	0.08
G2011-6-8 MI	0.0149	0.0500	0.1406	50.76	2.79	14.20	12.20	0.17	5.93	2.58	9.80	0.40	0.16	99.19	0.09
G2011-7-1 MI	0.0122	0.0320	0.1463	49.92	2.76	13.86	13.42	0.19	5.55	2.66	9.44	0.45	0.32	98.76	0.07
G2011-7-2 MI1	0.0164	0.0554	0.1583	50.44	3.15	13.32	13.85	0.27	5.09	3.09	9.54	0.47	0.36	99.81	0.08
G2011-7-2 MI2	0.0179	0.0415	0.1461	50.35	3.14	13.46	13.44	0.25	5.07	3.06	9.44	0.53	0.24	99.19	0.08
G2011-7-3 MI1	0.0171	0.0530	0.1513	51.08	2.57	15.09	12.63	0.14	5.11	2.72	9.04	0.48	0.33	99.42	0.09
G2011-7-3 MI2	0.0161	0.0735	0.1676	49.91	2.78	14.88	13.02	0.28	4.49	3.39	8.73	0.51	0.37	98.63	0.08
G2011-7-4 MI	0.0149	0.0276	0.1354	49.81	2.47	14.38	12.13	0.14	5.86	2.49	9.64	0.46	0.31	97.86	0.08
G2011-7-5 MI1	0.0179	0.0555	0.1711	49.90	3.40	13.06	14.31	0.24	4.68	3.12	8.83	0.51	0.41	98.70	0.08
G2011-7-5 MI2	0.0213	0.0477	0.1778	49.85	3.22	13.31	14.32	0.26	4.89	3.06	8.92	0.53	0.44	99.05	0.10
G2011-7-5 MI2bis	0.0220	0.0402	0.1745	49.85	3.22	13.31	14.32	0.26	4.89	3.06	8.92	0.53	0.44	99.04	0.10
G2011-7-6 MI	0.0169	0.0391	0.1408	50.72	2.66	13.70	12.68	0.21	5.79	2.42	9.83	0.46	0.19	98.86	0.09
G2011-7-7 MI1	0.0134	0.0373	0.1172	50.39	2.33	14.31	12.22	0.26	5.59	2.38	9.73	0.46	0.34	98.18	0.07
G2011-7-7 MI2	0.0169	0.0320	0.1344	49.52	2.65	13.76	13.00	0.31	5.83	2.70	9.92	0.44	0.26	98.59	0.09
G2011-7-7 MI3	0.0179	0.0330	0.1236	49.48	2.59	14.02	13.51	0.15	5.01	2.60	9.36	0.46	0.26	97.62	0.09
G2011-7-8 MI	0.0258	0.0543	0.1321	50.07	2.57	14.76	12.34	0.25	4.71	3.08	9.23	0.53	0.33	98.09	0.12
G2011-8-2 MI1	0.0162	0.0632	0.1464	49.66	2.66	14.99	12.76	0.24	5.28	2.77	8.88	0.46	0.39	98.31	0.08
G2011-8-2 MI2	0.0151	0.0519	0.1570	50.93	2.47	14.64	11.98	0.24	5.23	2.87	9.04	0.46	0.46	98.53	0.08
G2011-8-8 MI	0.0174	0.0484	0.1615	49.75	2.79	13.72	13.35	0.20	5.16	2.68	9.52	0.49	0.35	98.24	0.09

3- Grímsvötn 2011 : Données de cette étude (2/2)

MI (% pds)	Cl	F	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Cl/K
G2011-9-1 MI1	0.0237	0.0474	0.1974	49.90	3.56	13.68	15.57	0.11	3.49	3.31	8.00	0.58	0.40	98.86	0.10
G2011-9-1 MI2	0.0210	0.0467	0.2202	49.05	3.72	13.97	15.40	0.23	3.57	3.21	7.96	0.57	0.42	98.39	0.09
G2011-9-2 MI1	0.0177	0.0554	0.1613	50.39	3.20	12.54	15.05	0.32	5.13	2.74	8.95	0.50	0.34	99.39	0.09
G2011-9-2 MI1bis	0.0214	0.0427	0.1713	50.39	3.20	12.54	15.05	0.32	5.13	2.74	8.95	0.50	0.34	99.39	0.10
G2011-9-2 MI2	0.0186	0.0436	0.1894	50.16	3.36	13.30	15.78	0.26	3.84	2.88	8.17	0.53	0.49	99.01	0.08
G2011-9-3 MI	0.0149	0.0303	0.1370	50.25	2.23	14.04	12.73	0.32	5.77	2.63	9.89	0.48	0.25	98.76	0.07
G2011-9-3 MIbis	0.0158	0.0187	0.1316	50.20	2.23	13.92	12.29	0.25	5.95	2.73	10.03	0.46	0.27	98.51	0.08
G2011-9-4 MI1	0.0224	0.0503	0.1640	49.54	3.24	13.05	15.03	0.30	4.76	2.90	8.86	0.52	0.43	98.85	0.10
G2011-9-4 MI2	0.0169	0.0597	0.1632	49.91	3.38	12.51	15.86	0.26	4.45	2.84	8.51	0.53	0.31	98.79	0.08
G2011-9-5 MI	0.0143	0.0443	0.1637	50.61	2.71	13.40	13.37	0.21	5.52	2.60	9.54	0.47	0.35	99.00	0.07
G2011-9-6 MI1	0.0182	0.0343	0.1689	49.82	3.25	12.88	14.22	0.34	4.84	2.71	9.35	0.49	0.37	98.48	0.09
G2011-9-6 MI1bis	0.0188	0.0566	0.1678	49.57	3.07	12.86	14.99	0.25	4.81	2.83	9.04	0.50	0.37	98.53	0.09
G2011-9-6 MI2	0.0174	0.0674	0.1503	49.26	2.83	14.02	13.04	0.10	5.39	2.79	9.32	0.46	0.36	97.79	0.09
G2011-9-7 MI1	0.0145	0.0626	0.1472	50.17	2.81	13.60	12.95	0.24	5.79	2.43	9.55	0.45	0.36	98.55	0.08
G2011-9-7 MI2	0.0177	0.0334	0.1456	49.71	2.76	13.65	13.27	0.19	5.26	2.65	9.75	0.46	0.28	98.18	0.09
G2011-10-1 MI1	0.0153	0.0475	0.1720	49.43	2.92	13.80	14.12	0.19	4.87	2.98	9.00	0.52	0.40	98.48	0.07
G2011-10-1 MI2	0.0163	0.0422	0.1543	49.42	2.78	14.17	13.68	0.22	4.75	2.75	9.11	0.50	0.34	97.94	0.08
G2011-10-1 MI3	0.0158	0.0410	0.1626	50.46	2.97	13.71	14.29	0.25	4.48	2.60	8.45	0.54	0.51	98.46	0.07
G2011-10-2 MI	0.0190	0.0454	0.1510	50.02	2.71	14.16	13.41	0.21	4.57	2.82	8.97	0.49	0.30	97.87	0.09
G2011-10-3 MI1	0.0130	0.0471	0.1408	50.84	2.65	13.93	12.90	0.24	5.59	2.79	9.51	0.49	0.31	99.45	0.06
G2011-10-3 MI2	0.0126	0.0511	0.1475	50.25	2.57	14.07	12.24	0.26	5.80	2.72	10.10	0.44	0.30	98.96	0.07
G2011-10-3 MI3	0.0141	0.0348	0.1449	50.25	2.68	13.71	13.04	0.16	5.55	2.40	9.85	0.44	0.30	98.57	0.08
G2011-10-3 MI4	0.0149	0.0438	0.1440	50.45	2.79	13.50	13.41	0.19	5.57	2.69	9.44	0.43	0.42	99.09	0.08
G2011-10-3 MI5	0.0169	0.0344	0.1498	50.38	2.83	13.78	13.04	0.21	5.65	2.72	9.69	0.47	0.17	99.14	0.09
G2011-10-4 MI1	0.0172	0.0494	0.1535	50.75	2.65	13.69	13.19	0.00	5.33	2.45	9.80	0.49	0.33	98.88	0.09
G2011-10-4 MI2	0.0195	0.0458	0.1550	50.02	2.68	14.19	14.01	0.22	4.82	2.35	9.60	0.49	0.36	98.97	0.10
G2011-10-5 MI	0.0147	0.0619	0.1459	50.65	2.45	13.85	12.55	0.26	5.45	2.73	9.36	0.47	0.17	98.15	0.08
G2011-10-6 MI1	0.0139	0.0349	0.1481	49.70	2.59	13.82	13.17	0.14	5.41	2.61	9.89	0.45	0.38	98.35	0.08
G2011-10-6 MI2	0.0155	0.0492	0.1452	49.65	2.81	13.25	13.32	0.12	5.68	2.82	10.26	0.44	0.34	98.91	0.08
G2011-10-7 MI1	0.0146	0.0378	0.1508	50.33	2.73	13.97	14.28	0.24	5.08	2.73	9.36	0.45	0.47	99.86	0.08
G2011-10-7 MI2	0.0157	0.0665	0.1447	49.29	2.84	14.85	13.36	0.11	4.27	2.90	8.73	0.48	0.34	97.40	0.08
G2011-11-1 MI	0.0174	0.0506	0.1784	50.37	3.29	13.18	15.31	0.27	4.77	2.78	8.83	0.49	0.26	99.78	0.09
G2011-11-2 MI	0.0202	0.0790	0.1763	50.06	3.16	13.15	15.23	0.26	4.57	2.86	8.60	0.48	0.32	98.97	0.10
G2011-11-3 MI1	0.0132	0.0293	0.1225	49.15	2.30	14.64	12.64	0.20	6.07	2.43	10.17	0.38	0.16	98.30	0.08
G2011-11-3 MI2	0.0116	0.0344	0.1103	49.45	2.43	14.19	12.03	0.05	6.47	2.61	10.25	0.37	0.02	98.02	0.08
G2011-11-3 MI3	0.0112	0.0122	0.1360	51.37	2.10	14.60	12.57	0.19	5.42	2.59	9.70	0.47	0.20	99.37	0.06
G2011-11-3 MI4	0.0151	0.0300	0.1305	50.55	2.42	14.98	11.72	0.06	5.20	2.64	9.85	0.47	0.34	98.42	0.08
G2011-11-4 MI1	0.0207	0.0366	0.1723	50.20	3.23	13.64	15.04	0.05	4.94	2.92	9.15	0.48	0.36	100.25	0.10
G2011-11-4 MI2	0.0174	0.0539	0.1686	49.50	3.30	13.78	14.04	0.32	4.87	2.95	9.10	0.49	0.39	98.98	0.08
G2011-11-4 MI3	0.0196	0.0466	0.1761	50.63	3.16	13.36	14.64	0.44	4.88	2.86	8.80	0.54	0.31	99.87	0.09
G2011-11-5 MI	0.0179	0.0469	0.1555	50.26	2.70	14.72	12.50	0.13	4.79	3.04	9.66	0.50	0.49	99.01	0.09
G2011-11-6 MI	0.0166	0.0332	0.1641	49.94	2.59	14.72	13.64	0.15	4.83	2.84	9.23	0.46	0.30	98.91	0.09
G2011-11-7 MI1	0.0194	0.0166	0.1740	50.70	3.01	13.79	14.26	0.14	5.51	2.69	9.50	0.49	0.39	100.68	0.10
G2011-11-7 MI2	0.0200	0.0415	0.1633	52.52	2.96	12.60	15.71	0.28	5.25	2.70	8.69	0.46	0.16	101.55	0.11
G2011-11-7 MI3	0.0204	0.0235	0.1793	51.99	2.99	13.61	15.18	0.32	4.88	2.93	8.57	0.52	0.39	101.62	0.09



II-3e : Moyenne des totaux en éléments majeurs et concentration possible en eau par différence à 100%.

<b>% poids</b>	<b>Somme éléments majeurs</b>	<b>Différence à 100%</b>
<b>G1823 - VM</b>	98.94	1.06
<b>G1823 - MI</b>	97.99	2.01
<b>G1873 - VM</b>	98.49	1.51
<b>G1873 - MI</b>	98.38	1.62
<b>G2004 - VM</b>	99.57	0.43
<b>G2004 - MI</b>	99.12	0.88
<b>G2011 - VM</b>	98.08	1.92
<b>G2011 - MI</b>	98.72	1.28

II-4 : Estimations thermobarométriques pour les éruptions 1823, 1873, 2004 et 2011 de Grímsvötn basées sur les équations de Putirka (2008). Les températures sont en degrés Celsius, les pressions en kilobars.

II-4a : Eruption de Grímsvötn 1823

MI	$P_{30}$	$T_{33}$
G1823-X1-MI1	4.5	1136
G1823-X1-MI1bis	4.1	1133
G1823-X1-MI2	3.6	1137
G1823-X1-MI2bis	3.5	1130
G1823-X4-MIbis	3.8	1126
G1823-X4-MIter	3.3	1135
G1823-X5-MI	2.5	1108
G1823-X8-MI1	2.8	1115
G1823-X8-MI2	3.8	1133
G1823-X8-MI2bis	4.1	1141
G1823-X8-MI3	6.2	1164
G1823-X8-MI4	4.4	1145
G1823-X8-MI5	3.7	1125
G1823-X8-MI5bis	4	1129

VM	$P_{30}$	$T_{33}$	$T_{13}$
G1823-X1-VM1	4.6	1147	1157
G1823-X1-VM2	4.1	1141	1133
G1823-X2-VM1	4.7	1147	1134
G1823-X2-VM2	3.6	1133	1126
G1823-X4-VM1	-0.1	1099	1136
G1823-X4-VM2	2.8	1128	1141
G1823-X5-VM	2.2	1140	1133
G1823-X7-VM	4.7	1152	1137
G1823-X8-VM	4.9	1163	1158
G1823-X2-VM3			1136
G1823-X7-VM2			1141

II-4b : Eruption de Grímsvötn 1873

MI	$P_{30}$	$T_{33}$
G1873-C1A-MI2	0.1	1087
G1873-C1B-MI	4.9	1129
G1873-C1C-MI1	2.9	1116
G1873-C1C-MI2	4.9	1138
G1873-C1C-MI3	3.9	1140
G1873-C1C-MI4	5.4	1150
G1873-C1C-MI5	4.1	1144
G1873-C1D-MI	3.5	1120
G1873-C1E-MI	3.6	1118
G1873-C1F-MI1	5.3	1145
G1873-C1F-MI2	6	1149
G1873-C1F-MI3	4	1122
G1873-C1F-MI4	2.2	1109
G1873-C1F-MI5	2	1092
G1873-C2A-MI2	5	1138
G1873-C2A-MI1	3.1	1120
G1873-C2C-MI	4	1129
G1873-C2E-MI1	4.9	1150
G1873-C2E-MI2	4.2	1127
G1873-C2H-MI1	3.3	1129
G1873-C2H-MI2	4.6	1149
G1873-C2H-MI3	4.7	1150

VM	$P_{30}$	$T_{33}$	$T_{13}$
G1873-C1B-VM	2.9	1116	
G1873-C1C-VM1	2.6	1118	1128
G1873-C1C-VM2	3.5	1139	1132
G1873-C1D-VM	5.9	1157	1125
G1873-C1E-VM	3.9	1135	1128
G1873-C2A-VM2	4.8	1151	1137
G1873-C2A-VM1	4.5	1137	1129

II-4c : Eruption de Grímsvötn 2004

MI	$P_{30}$	$T_{33}$
G2004-2-B2 MI1	4.1	1105
G2004-2-B2 MI2	3.7	1099
G2004-2-B2 MI3	7	1116
G2004-2-B2 MI4	3.6	1099
G2004-2-B2 MI5	3.2	1105
G2004-2-B3 MI1	3.3	1140
G2004-2-B3 MI1coeur	3.9	1142
G2004-2-B3 MI1bis	4.1	1144
G2004-2-B3 MI2	2	1126
G2004-2-B3 MI3	4.1	1138
G2004-2-B5 MI	1.9	1089
G2004-2-B8 MI1	3.3	1096
G2004-2-B8 MI4	1.8	1096
G2004-2-A2 MI4	3.1	1109
G2004-2-A2 MI1	2.4	1098
G2004-2-A2 MI2	4.1	1118
G2004-2-A2 MI3	4.2	1119
G2004-2-A2 MI5	3.4	1111
G2004-2-A2 MI5bis	3.6	1110
G2004-2-A3 MI	3.1	1075
G2004-2-A5 MI2	4.1	1141
G2004-2-A5 MI3	5.2	1145
G2004-2-A5 MI3bis	4.4	1137
G2004-2-A5 MI4	5.1	1152
G2004-2-A8 MI	5.7	1159
G2004-2-A8 MI2	4.5	1131
G2004-2-A8 MI3	3.4	1117
G2004-2-A8 MI4	3.5	1121
G2004-2-A8 MI5	3.7	1130
G2004-4-C2 MI2	3.8	1139
G2004-4-C2 MI2bis	4.1	1130
G2004-4-C2 MI3	4.5	1145
G2004-4-C2 MI4	3.4	1131
G2004-4-C2 MI5	4.6	1134
G2004-2-C6 MI	5.6	1138
G2004-2-D5 MI	2.6	1088
G2004-4-D6 MI	4.4	1099
G2004-4-D7 MI	2.9	1098
G2004-4-D7 Mibis	2.8	1091
G2004-4-D7 MI2	4.3	1140

VM	$P_{30}$	$T_{33}$	$T_{13}$
G-2004-2-B3 VM	4.7	1142	1137
G-2004-4-E4 VM	4.4	1097	1073
G-2004-4-E7 VM	4.3	1121	1116
G-2004-2-A4 VM	5.3	1143	1144
G-2004-4-C2 VM	4.8	1135	1111
G-2004-2-C4 VM	2.9	1129	1147
G-2004-2-C4 VM2	5	1148	1141
G-2004-2-C5 VM	5.6	1144	1133
G-2004-2-C6 VM	3.7	1124	1103
G-2004-4-D2 VM	2.9	1132	1130
G-2004-4-D2 VM2	2.8	1126	1147
G-2004-4-D6 VM	1.3	1091	1082
G-2004-4-D7 VM	0	1082	1092
G-2004-2-B4 VM			1112
G-2004-2-B4 VM2			1113
G-2004-2-C7 VM			1096

II-4d : Eruption de Grímsvötn 2011 (1/2)

MI	$T_{24a}$
G1-A-MI1	1129
G1-A-MI2	1117
G1-C-MI1	1121
G1-D-MI1	1150
G1-E-MI1	1157
G1-E-MI2	1158
G1-E-MI3	1158
G1-F-MI1	1151
G1-G-MI1	1158
G1-G-MI2	1150
G1-G-MI3	1157
G1-H-MI1	1151
G2-B-MI1	1150
G2-B-MI2	1151
G2-C-MI1	1155
G2-D-MI1	1145
G2-E-MI1	1152
G2-F-MI1	1152
G2-F-MI2	1146
G2-G-MI1	1147
G2-G-MI2	1165

VM	$P_{30}$	$T_{33}$	$T_{13}$
G2011-9-1 VM	3.4	1109	1112
G2011-9-3 VM	4	1150	1140
G2011-9-4 VM	0.1	1094	1114
G2011-9-6 VM	4.5	1120	1132
G2011-9-7 VM	2.3	1119	1149
G2011-10-1 VM	3.1	1113	1100
G2011-10-3 VM	3.3	1133	1125
G2011-10-4 VM	0.1	1082	1120
G2011-10-6 VM	3	1112	1123
G2011-10-7 VM	4.3	1145	1128
#10/27			1140
#11/24			1139
#12/25			1128
#13/26			1142
#14/28			1122
#16/29			1125
#18/30			1127
#19/31			1142
#20/32			1132
#21/33			1129
#22/34			1133

II-4d : Eruption de Grímsvötn 2011 (2/2)

MI	$P_{30}$	$T_{33}$
G3-A	4.7	1118
G3-B1	4.7	1133
G3-B2	6.4	1175
G3-C	3.6	1087
G3-E	4.3	1105
G3-F	3.5	1060
G2011-5-2 MI	3.1	1063
G2011-5-3 MI1	3.5	1103
G2011-5-3 MI2	2.5	1087
G2011-5-4 MI1	4.1	1115
G2011-5-4 MI2	3.9	1118
G2011-5-5 MI	4.9	1118
G2011-5-7 MI	4.7	1141
G2011-5-8 MI1	3.3	1078
G2011-5-8 MI2	3.3	1090
G2011-6-1 MI	5.4	1125
G2011-6-2 MI	3.9	1099
G2011-6-3 MI1	3.9	1129
G2011-6-3 MI2	4.4	1128
G2011-6-5 MI1	4.4	1142
G2011-6-5 MI2	4.9	1136
G2011-6-6 MI	4.4	1127
G2011-6-7 MI	0.9	1097
G2011-6-8 MI	5	1138
G2011-7-1 MI	4.8	1137
G2011-7-2 MI1	3.3	1125
G2011-7-2 MI2	4.5	1125
G2011-7-3 MI1	5.7	1116
G2011-7-3 MI2	4.2	1099
G2011-7-4 MI	6.2	1152
G2011-7-5 MI1	0.6	1091
G2011-7-5 MI2	1.2	1083
G2011-7-6 MI	5.6	1164
G2011-7-7 MI1	5.8	1147
G2011-7-7 MI2	3.3	1131
G2011-7-7 MI3	4.5	1136
G2011-7-8 MI	4.1	1112
G2011-8-2 MI1	5.6	1120
G2011-8-2 MI2	5.2	1120
G2011-8-8 MI	4.4	1128

MI	$P_{30}$	$T_{33}$
G2011-9-1 MI1	2.3	1091
G2011-9-1 MI2	3.3	1095
G2011-9-2 MI1	5.1	1128
G2011-9-2 MI2	3.7	1091
G2011-9-3 MI	4.9	1145
G2011-9-4 MI1	2.8	1110
G2011-9-4 MI2	2.9	1102
G2011-9-5 MI1	6.3	1152
G2011-9-6 MI1	4.9	1130
G2011-9-6 MI2	4.9	1136
G2011-9-7 MI1	5.7	1146
G2011-9-7 MI2	4.6	1136
G2011-10-1 MI1	4.4	1119
G2011-10-1 MI2	4.4	1119
G2011-10-1 MI3	5	1108
G2011-10-2 MI	1.2	1100
G2011-10-3 MI1	5.4	1146
G2011-10-3 MI2	4.5	1145
G2011-10-3 MI3	4.6	1135
G2011-10-3 MI4	6	1144
G2011-10-3 MI5	5	1141
G2011-10-4 MI1	4.4	1143
G2011-10-4 MI2	4.7	1123
G2011-10-5 MI	4.3	1136
G2011-10-6 MI1	4.5	1136
G2011-10-6 MI2	4.9	1155
G2011-10-7 MI1	4	1114
G2011-10-7 MI2	3.8	1100
G2011-11-1 MI	4.6	1118
G2011-11-2 MI	3.7	1108
G2011-11-3 MI1	5.8	1145
G2011-11-3 MI2	4.7	1148
G2011-11-3 MI3	4.7	1126
G2011-11-3 MI4	5.6	1140
G2011-11-4 MI1	5.6	1135
G2011-11-4 MI2	4.6	1126
G2011-11-4 MI3	4.9	1119
G2011-11-5 MI1	3.8	1115
G2011-11-6 MI	3.2	1106
G2011-11-7 MI1	4.7	1137
G2011-11-7 MI2	5.5	1133
G2011-11-7 MI3	3.8	1112

### **III. Annexes des Puys de La Vache-Lassolas**

- III-1 : Composition en éléments majeurs des cristaux de l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas.
- III-2 : Composition en éléments majeurs et volatils des inclusions magmatiques et du verre matriciel de l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas.
- III-3 : Estimations thermobarométriques pour l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas.

Annexe III-1 : Composition en éléments majeurs des cristaux de l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas.

<b>Cristaux (% pds)</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>FeO<sup>tot</sup></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>Total</b>
<b>PVL-Cpx-1</b>	47.40	2.06	8.42	7.38	0.08	13.13	21.49	0.63	100.58
<b>PVL-Cpx-2</b>	47.31	1.68	7.96	6.85	0.12	12.96	21.75	0.52	99.15
<b>PVL-Cpx-3</b>	49.20	1.21	5.97	7.33	0.16	14.27	20.58	0.54	99.25
<b>PVL-Cpx-4</b>	44.39	2.72	9.95	8.45	0.14	11.56	21.24	0.66	99.12
<b>PVL-Cpx-5</b>	45.69	2.28	9.69	8.96	0.14	11.45	21.30	0.68	100.20
<b>PVL-Cpx-6</b>	46.68	1.95	8.88	8.98	0.17	11.72	21.39	0.78	100.54
<b>PVL-Cpx-7</b>	46.64	2.19	8.51	8.06	0.16	12.45	21.03	0.60	99.64
<b>PVL-Cpx-8</b>	49.95	1.02	5.69	5.16	0.17	15.35	21.16	0.51	99.01
<b>PVL-Cpx-9</b>	45.10	2.27	9.46	7.72	0.06	12.16	21.00	0.66	98.44
<b>PVL-Ol-1</b>	39.15	0.00	0.04	21.60	0.33	39.55	0.19	0.00	100.86
<b>PVL-Ol-2</b>	39.37	0.04	0.01	20.84	0.33	40.75	0.21	0.04	101.58
<b>PVL-Ol-3</b>	38.54	0.00	0.02	21.13	0.34	39.32	0.18	0.01	99.55
<b>PVL-Ol-4 (pr MI1)</b>	38.81	0.02	0.02	20.53	0.23	40.92	0.21	0.00	100.73
<b>PVL-Ol-4 (pr MI2)</b>	39.11	0.04	0.08	19.96	0.28	41.19	0.23	0.00	100.89
<b>PVL-Ol-5</b>	38.62	0.02	0.06	20.06	0.25	40.55	0.21	0.00	99.78
<b>PVL-Ol-6</b>	40.09	0.02	0.03	13.89	0.10	45.83	0.23	0.02	100.22
<b>PVL-Ol-7</b>	39.72	0.06	0.04	21.05	0.40	40.40	0.30	0.01	101.99
<b>PVL-Ol-8</b>	39.17	0.02	0.05	19.71	0.29	41.08	0.23	0.02	100.56
<b>PVL-Ol-9</b>	39.93	0.06	0.04	16.81	0.23	43.75	0.24	0.01	101.07
<b>PVL-Ol-10 (pr MI1)</b>	38.76	0.01	0.04	19.48	0.25	40.92	0.22	0.01	99.70
<b>PVL-Ol-10 (pr MI2)</b>	39.34	0.00	0.03	19.27	0.25	41.64	0.24	0.01	100.78
<b>PVL-Pl-1</b>	55.96	0.05	27.71	0.47	0.00	0.04	10.27	5.16	99.65
<b>PVL-Pl-2 (pr MI1)</b>	51.98	0.06	31.48	0.48	0.01	0.04	12.98	3.82	100.85
<b>PVL-Pl-2 (pr MI2)</b>	51.01	0.06	31.27	0.47	0.00	0.05	13.06	3.86	99.78

Annexe III-2a : Composition en éléments majeurs et volatils des inclusions magmatiques de l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas.

MI (% pds)	Cl	F	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Cl/K
PVL-Cpx-1-MI	0.2217	0.1682	0.3093	52.16	2.36	16.98	5.06	0.16	4.38	8.27	4.10	2.19	0.93	97.30	0.243
PVL-Cpx-2-MI	0.1971	0.1338	0.3360	46.98	2.50	16.54	7.79	0.12	5.35	9.49	3.59	1.98	0.86	95.87	0.240
PVL-Cpx-3-MI1	0.1763	0.1316	0.2762	50.91	3.63	18.69	5.70	0.11	3.29	8.45	4.07	1.88	0.94	98.26	0.226
PVL-Cpx-3-MI2	0.2080	0.1966	0.3381	50.17	2.35	17.48	4.95	0.09	4.84	8.61	4.27	2.07	1.07	96.63	0.243
PVL-Cpx-5-MI	0.2059	0.1184	0.2421	47.94	2.30	17.12	8.61	0.23	3.91	9.13	4.01	1.87	1.12	96.80	0.266
PVL-Cpx-7-MI	0.2760	0.1297	0.4065	48.36	2.76	17.31	6.46	0.29	4.26	8.97	4.28	2.74	1.38	97.62	0.242
PVL-Ol-2-MI	0.1489	0.1229	0.3391	45.00	3.07	16.20	10.38	0.13	4.84	10.28	3.73	1.66	0.49	96.38	0.216
PVL-Ol-4-MI1	0.1447	0.1151	0.2723	45.18	2.77	16.43	10.57	0.08	4.81	11.04	3.36	1.56	0.48	96.82	0.223
PVL-Ol-4-MI2	0.1739	0.1465	0.2939	47.12	2.06	17.41	9.75	0.27	4.29	8.98	4.09	1.74	0.54	96.86	0.241
PVL-Ol-6-MI	0.1292	0.0863	0.2011	47.26	2.46	16.13	8.92	0.18	5.01	12.20	3.40	1.38	0.43	97.78	0.225
PVL-Ol-8-MI	0.1345	0.1274	0.2739	43.63	2.57	17.34	9.67	0.22	4.17	11.76	3.72	1.36	0.54	95.49	0.239
PVL-Ol-10-MI1	0.1307	0.1406	0.2523	45.39	2.56	16.19	10.51	0.10	4.83	11.63	3.29	1.39	0.56	96.97	0.227
PVL-Ol-10-MI2	0.1719	0.1467	0.2815	47.30	2.20	17.66	9.97	0.09	4.14	9.43	4.04	1.71	0.60	97.73	0.242
PVL-Pl-1-MI	0.2254	0.0524	0.2102	49.79	1.96	17.75	8.21	0.28	2.85	7.11	5.13	2.19	1.37	97.11	0.248
PVL-Pl-2-MI1	0.2244	0.0495	0.1755	49.70	1.73	18.99	7.75	0.24	2.60	7.06	6.28	2.15	0.92	97.87	0.252
PVL-Pl-2-MI2	0.1683	0.1065	0.1798	49.54	1.63	16.42	9.56	0.12	4.21	7.89	4.95	2.60	0.80	98.17	0.156

Annexe III-2b : Composition en éléments majeurs et volatils du verre matriciel de l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas.

VM (% pds)	Cl	F	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Cl/K
PVL-Cpx-1-VM	0.1904	0.1378	0.0154	45.91	3.25	15.30	11.30	0.17	3.73	8.85	4.53	2.49	1.21	96.74	0.184
PVL-Cpx-2-VM	0.1739	0.1372	0.0123	48.82	3.18	14.90	11.60	0.10	3.82	8.51	4.25	2.45	1.05	98.69	0.171
PVL-Cpx-2-VM				49.01	3.19	14.97	10.82	0.24	4.00	8.66	4.02	2.45	1.28	98.65	
PVL-Cpx-4-VM1	0.4138	0.3051	0.0222	51.01	2.53	14.36	10.57	0.21	2.81	6.62	4.13	4.13	2.05	98.43	0.241
PVL-Cpx-4-VM2	0.2672	0.1321	0.0388	52.36	1.53	19.38	4.21	0.26	2.58	7.74	5.68	2.32	1.36	97.86	0.277
PVL-Cpx-5-VM	0.1864	0.1343	0.0623	47.17	2.83	17.79	10.72	0.25	3.98	8.44	5.07	2.41	0.97	99.61	0.187
PVL-Cpx-6-VM	0.2361	0.1504	0.0398	52.70	1.72	16.12	9.76	0.19	2.90	6.35	5.15	3.60	1.04	99.95	0.158
PVL-Ol-1-VM1	0.1923	0.1258	0.0416	47.94	3.20	15.77	12.08	0.37	3.82	9.20	4.43	2.36	0.77	99.95	0.197
PVL-Ol-1-VM2	0.1926	0.1494	0.0608	47.38	2.83	15.85	11.38	0.21	3.67	9.42	4.07	2.27	0.67	98.15	0.205
PVL-Ol-2-VM	0.1913	0.1405	0.0557	49.48	3.01	15.33	11.20	0.18	4.09	8.82	3.92	2.23	1.02	99.29	0.207
PVL-Ol-3-VM1	0.1769	0.1213	0.0128	48.11	3.31	15.32	11.38	0.27	3.74	9.12	4.10	2.45	0.92	98.72	0.174
PVL-Ol-3-VM2	0.2026	0.1523	0.0439	47.32	3.28	14.99	11.22	0.15	3.42	9.60	4.22	2.28	1.15	98.04	0.214
PVL-Pl-1-VM1	0.1754	0.1300	0.0176	47.48	3.22	15.00	11.40	0.22	4.34	9.11	3.82	2.29	1.13	98.01	0.184
PVL-Pl-1-VM2	0.1602	0.1157	0.0130	47.74	3.13	15.15	11.07	0.32	4.22	9.18	3.82	2.24	0.98	97.86	0.173
PVL-VM1	0.2445	0.2023	0.0447	48.18	3.54	14.89	10.84	0.37	3.51	8.08	4.52	2.88	1.37	98.18	0.205
PVL-VM2	0.2619	0.1955	0.0144	49.61	2.94	15.54	10.46	0.26	3.12	6.84	4.72	3.94	1.06	98.50	0.160
PVL-VM3	0.2542	0.1648	0.0128	49.84	2.87	15.72	10.78	0.38	3.05	7.09	5.13	3.39	1.40	99.64	0.181
PVL-VM4	0.2021	0.1133	0.0953	46.86	3.13	15.71	10.86	0.09	4.02	9.12	4.45	2.24	1.02	97.51	0.218
PVL-VM5				46.72	3.13	15.46	11.49	0.36	3.98	8.93	3.66	2.31	0.98	97.03	
PVL-VM6	0.2608	0.1956	0.0151	49.03	2.89	15.66	10.46	0.21	3.15	6.75	4.66	3.78	1.55	98.13	0.166

Annexe III-2c : Composition en éléments majeurs et volatils des inclusions magmatiques dans les olivines les plus primitives (Mg# : 85-86) des Puys de La Vache-Lassolas de Jannot (2005).



MI (% pds)	Cl	F	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>tot</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Cl/K
V8-A9	0.122	0.052	0.201	48.82	2.67	16.54	6.88	--	3.55	12.37	3.43	1.29	0.50	96.1	0.228
V8-B2	0.105	0.057	0.175	50.26	2.34	16.15	6.88	--	4.37	11.74	3.51	1.18	0.43	96.9	0.214
V8-B3	0.123	--	0.188	48.78	2.37	16.15	7.09	--	4.60	12.07	3.33	1.26	0.52	96.2	0.235
V8-B8	0.120	0.054	0.173	49.30	2.77	17.25	6.25	--	2.49	12.84	3.59	1.39	0.51	96.4	0.208
V8-H3	0.149	0.059	0.314	45.78	2.97	16.64	7.91	--	3.93	13.58	3.20	1.55	0.59	96.2	0.232
V8-J1	0.139	0.076	0.206	44.99	2.88	16.76	7.91	--	4.61	13.77	3.68	1.65	0.61	96.9	0.203
V10-E11	0.152	0.066	0.238	46.97	2.71	15.51	8.18	--	5.07	12.76	3.27	1.51	0.63	96.6	0.243
V10-F4	0.128	0.043	0.215	49.54	2.66	17.21	6.80	--	2.75	12.64	3.57	1.36	0.56	97.1	0.227
V11-L9	0.112	0.066	0.200	48.70	2.50	16.13	7.87	--	3.57	12.43	3.50	1.32	0.52	96.5	0.204

Annexe III-3 : Estimations thermobarométriques pour l'éruption des Puys de La Vache-Lassolas.

Liquide	Putirka (2008)			P <sub>30</sub> (GPa)
	T <sub>19</sub> (°C)	T <sub>24a</sub> (°C)	T <sub>33</sub> (°C)	
PVL-Cpx-1-MI			1181	0.98
PVL-Cpx-2-MI			1173	0.83
PVL-Cpx-3-MI1			1142	0.77
PVL-Cpx-3-MI2			1188	0.87
PVL-Cpx-5-MI			1154	0.92
PVL-Cpx-7-MI			1177	0.95
PVL-OI-2-MI	1178			
PVL-OI-4-MI1	1161			
PVL-OI-4-MI2	1140			
PVL-OI-6-MI	1164			
PVL-OI-8-MI	1156			
PVL-OI-10-MI1	1168			
PVL-OI-10-MI2	1168			
PVL-Pl-1-MI		1143		
PVL-Pl-2-MI1		1160		
PVL-Pl-2-MI2		1144		
PVL-Cpx-1-VM			1157	0.77
PVL-Cpx-2-VM1			1132	0.65
PVL-Cpx-2-VM2			1142	0.68
PVL-Cpx-4-VM1			1119	0.89
PVL-Cpx-4-VM2			1148	0.86
PVL-Cpx-5-VM			1152	0.82
PVL-Cpx-6-VM			1113	0.91
PVL-OI-1-VM1	1109			
PVL-OI-1-VM2	1099			
PVL-OI-2-VM	1115			
PVL-Pl-1-VM1		1115		

## **IV. Annexes de Pétrologie expérimentale**

- IV-1 : Composition en éléments majeurs des cristaux
- IV-2 : Composition en éléments majeurs du verre
- IV-3 : Estimations thermobarométriques pour les différentes charges

IV-1 : Composition en éléments majeurs des cristaux

IV-1a : Expériences à l'équilibre :

Comment	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
EQUI-5-1180-Cpx1	52.61	0.49	2.66	7.91	0.19	17.04	19.57	0.17	0.00	0.18	100.83
EQUI-5-1180-Cpx2 coeur	50.86	1.02	4.07	8.15	0.20	15.75	19.11	0.20	0.02	0.11	99.50
EQUI-5-1180-Cpx2 pr VM2	51.98	0.72	2.80	7.73	0.25	16.47	19.97	0.14	0.00	0.12	100.19
EQUI-5-1180-Cpx3 coeur	52.19	0.58	2.77	7.27	0.20	16.69	20.54	0.21	0.00	0.22	100.67
EQUI-5-1180-Cpx3 pr VM3	51.16	0.80	3.62	8.47	0.18	16.18	19.55	0.23	0.00	0.15	100.33
EQUI-5-1180-Cpx3 pr VM4	51.75	0.79	3.27	7.88	0.18	16.06	19.96	0.18	0.00	0.25	100.33
EQUI-5-1180-Cpx4 coeur	53.56	0.40	1.81	8.28	0.28	18.55	17.28	0.13	0.00	0.21	100.51
EQUI-5-1180-Cpx4 pr VM5	52.25	0.65	3.46	9.70	0.30	16.76	16.97	0.31	0.00	0.03	100.43
EQUI-5-1180-Cpx5 pr VM6	51.79	0.75	3.82	7.38	0.19	16.16	19.94	0.21	0.00	0.15	100.38
EQUI-5-1180-Cpx6 pr VM8	52.10	0.80	3.43	9.49	0.27	16.14	17.51	0.33	0.00	0.02	100.10
EQUI-5-1180-Cpx7 coeur	51.78	0.83	3.67	9.42	0.22	16.15	17.18	0.32	0.00	0.03	99.60
EQUI-5-1180-Cpx8 coeur	52.36	0.69	3.10	9.22	0.22	16.06	18.05	0.29	0.00	0.01	100.00
EQUI-5-1180-Cpx8 pr VM9	52.25	0.72	3.03	9.57	0.23	16.67	16.82	0.31	0.01	0.06	99.68
EQUI-5-1180-Cpx9 coeur	51.87	0.69	3.33	10.49	0.29	17.18	15.15	0.28	0.01	0.08	99.37
EQUI-5-1180-Cpx9 pr VM10	51.24	0.96	3.99	10.29	0.25	16.47	16.05	0.29	0.00	0.03	99.57
EQUI-5-1180-Cpx10 pr VM11	52.09	0.77	3.16	10.23	0.22	16.70	16.56	0.27	0.05	0.02	100.06
EQUI-5-1180-P11 coeur	51.54	0.08	29.77	0.88	0.05	0.31	14.19	3.32	0.06	0.00	100.20
EQUI-5-1180-P11 pr VM7	51.58	0.10	29.72	0.85	0.00	0.30	13.97	3.53	0.07	0.00	100.12
EQUI-5-1180-P12 pr VM11	53.17	0.23	27.48	1.17	0.01	0.63	12.36	4.17	0.10	0.02	99.34
EQUI-5-1190 Cpx1	51.08	0.72	3.39	7.63	0.16	16.20	19.87	0.18	0.00	0.14	99.38
EQUI-5-1190 Cpx2	52.40	0.57	2.96	8.67	0.29	16.62	18.02	0.26	0.00	0.05	99.85
EQUI-5-1190 Cpx3	51.32	0.59	3.47	7.62	0.13	16.45	19.03	0.20	0.03	0.17	99.01
EQUI-5-1190 Cpx4	52.69	0.53	2.13	6.87	0.17	17.00	20.61	0.20	0.00	0.19	100.39
EQUI-5-1190 P11	50.08	0.10	30.73	0.79	0.00	0.28	14.87	3.11	0.05	0.01	100.01
EQUI-5-1190 P12	52.79	0.11	29.50	0.29	0.04	0.18	13.13	3.86	0.07	0.00	99.97

Comment	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
EQUI-10-1180-Cpx1 clair	47.75	1.53	5.43	15.78	0.33	12.45	16.02	0.27	0.00	0.00	99.55
EQUI-10-1180-Cpx1 côté sombre	53.11	0.55	1.85	8.36	0.23	17.39	18.19	0.18	0.00	0.11	99.98
EQUI-10-1180-Cpx2 coeur	53.27	0.54	1.67	7.77	0.22	17.70	18.72	0.18	0.00	0.08	100.16
EQUI-10-1180-Cpx2 pour v et v2	49.40	1.17	4.52	15.13	0.31	13.49	14.69	0.55	0.01	0.03	99.30
EQUI-10-1180-Cpx2 pour VM	51.18	0.76	3.50	7.44	0.19	16.19	19.36	0.22	0.04	0.33	99.20
EQUI-10-1180-Cpx2 zone plus claire	49.52	1.06	4.07	17.32	0.29	13.36	13.00	0.40	0.03	0.00	99.04
EQUI-10-1180-Cpx3 coeur	49.47	1.07	4.25	18.19	0.42	13.38	11.84	0.43	0.00	0.03	99.08
EQUI-10-1180-Cpx3 pr VM	44.45	4.09	6.34	27.27	0.41	7.49	9.26	0.55	0.25	0.00	100.11
EQUI-10-1180-P11	52.09	0.10	29.55	1.02	0.07	0.17	13.25	3.84	0.14	0.04	100.28
EQUI-10-1180-P12	54.04	0.10	27.78	1.12	0.00	0.23	11.64	4.70	0.21	0.01	99.83
EQUI-10-1180-P13	52.67	0.05	29.19	0.87	0.00	0.20	12.70	4.04	0.16	0.00	99.88
EQUI-10-1180-P14 coeur	50.99	0.11	30.55	0.85	0.00	0.14	13.86	3.35	0.16	0.00	100.01
EQUI-10-1180-P14 pour VM	55.66	0.12	27.62	0.65	0.00	0.10	10.56	5.30	0.32	0.04	100.35
EQUI-10-1180-P15	53.10	0.10	29.24	1.03	0.00	0.17	12.67	4.03	0.18	0.00	100.52
EQUI-10-1200 Cpx1	48.80	2.17	4.87	13.04	0.29	13.60	15.88	0.47	0.00	0.00	99.12
EQUI-10-1200 Cpx1 pr VM	50.20	0.91	5.15	12.82	0.27	14.23	15.58	0.54	0.00	0.02	99.71
EQUI-10-1200 Cpx2	49.83	1.01	5.16	13.22	0.28	13.71	15.69	0.49	0.01	0.08	99.49
EQUI-10-1200 Cpx3	50.62	0.84	4.40	12.19	0.27	15.04	15.81	0.49	0.02	0.04	99.71
EQUI-10-1200 Cpx3 bordure	50.19	1.06	4.93	12.58	0.27	14.08	15.49	0.51	0.01	0.02	99.14
EQUI-10-1200 Cpx4	49.21	1.44	5.53	12.90	0.30	13.72	15.73	0.43	0.03	0.00	99.29
EQUI-10-1200 Cpx5	50.09	0.86	4.83	14.69	0.35	14.62	13.99	0.48	0.01	0.02	99.94
EQUI-10-1200 Cpx6	51.22	1.96	5.33	12.18	0.34	13.34	16.94	0.19	0.01	0.01	101.51
EQUI-10-1200 Cpx7	50.37	0.88	4.82	12.66	0.30	14.17	15.01	0.57	0.03	0.00	98.81
EQUI-10-1200 Cpx8 bordure	50.44	0.94	5.04	12.90	0.30	14.44	15.28	0.52	0.01	0.04	99.90
EQUI-10-1200 Cpx9	50.80	0.88	4.29	13.20	0.26	14.58	15.00	0.42	0.00	0.04	99.46
EQUI-10-1200 Cpx10	49.88	1.40	3.77	11.86	0.27	14.34	18.30	0.20	0.00	0.00	100.03
EQUI-10-1200 P11	52.02	0.13	29.82	0.94	0.06	0.22	12.97	3.93	0.08	0.01	100.17
EQUI-10-1200 P12	52.29	0.14	29.39	0.89	0.00	0.21	12.82	4.05	0.11	0.01	99.92
EQUI-10-1200 P13	53.26	0.09	28.54	0.79	0.05	0.26	12.22	4.42	0.16	0.00	99.79
EQUI-10-1200 P14	51.62	0.09	29.95	0.91	0.00	0.23	13.57	3.57	0.12	0.00	100.05

Comment	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
EQUI-10-1210 Cpx1	50.87	1.01	4.94	12.64	0.32	14.80	15.16	0.59	0.03	0.00	100.36
EQUI-10-1210 Cpx2	50.04	0.98	4.65	12.67	0.27	14.47	15.14	0.41	0.01	0.05	98.69
EQUI-10-1210 Cpx3	51.16	0.84	4.19	12.72	0.30	14.91	15.17	0.48	0.00	0.03	99.79
EQUI-10-1210 Cpx4	50.28	0.88	4.82	12.22	0.32	14.40	15.92	0.51	0.03	0.03	99.40
EQUI-10-1210 Cpx5	51.65	0.78	2.53	9.13	0.18	15.80	19.64	0.18	0.00	0.06	99.94
EQUI-10-1210 Cpx6	51.26	1.07	2.85	10.88	0.29	14.92	18.06	0.22	0.02	0.02	99.60
EQUI-10-1220-Cpx1 coeur	52.78	0.50	2.63	7.85	0.18	17.42	19.04	0.14	0.02	0.13	100.70
EQUI-10-1220-Cpx1 pr VM1	51.09	0.75	5.62	9.19	0.20	14.60	18.14	0.62	0.00	0.05	100.26
EQUI-10-1220-Cpx2 coeur	50.97	0.72	4.80	9.35	0.21	14.94	18.05	0.56	0.01	0.09	99.70
EQUI-10-1220-Cpx2 pr VM3	50.67	0.76	5.85	9.13	0.16	14.58	17.89	0.54	0.02	0.09	99.69
EQUI-10-1220-Cpx3 coeur	50.58	0.91	3.96	7.43	0.12	15.79	20.30	0.20	0.00	0.31	99.59
EQUI-10-1220-Cpx3 pr VM4	50.05	0.83	5.72	9.86	0.19	14.65	17.36	0.55	0.00	0.09	99.31
EQUI-10-1220-Cpx3 pr VM5	51.08	0.65	5.14	10.68	0.25	14.71	16.77	0.54	0.00	0.00	99.82
EQUI-10-1220-Cpx4 coeur	50.76	1.02	5.13	11.37	0.23	15.19	15.87	0.46	0.00	0.07	100.09
EQUI-10-1220-Cpx5 pr VM8	50.25	0.66	4.70	11.90	0.29	14.71	15.99	0.50	0.01	0.01	99.01
EQUI-10-1220-Pl1 coeur	53.00	0.01	30.13	0.61	0.00	0.17	13.63	4.48	0.09	0.02	102.14
EQUI-10-1220-Pl1 pr VM7	50.75	2.31	18.23	10.93	0.21	4.35	11.16	3.04	0.17	0.01	101.14
EQUI-10-1220-Pl2 coeur	54.03	0.10	28.71	0.59	0.02	0.26	12.18	4.59	0.09	0.00	100.57
EQUI-10-1230 Cpx1 en bas	51.24	0.85	3.92	7.30	0.15	16.03	19.93	0.28	0.02	0.27	99.99
EQUI-10-1230 Cpx1 fond caps	51.40	0.79	3.66	9.10	0.23	15.84	18.70	0.29	0.01	0.05	100.06
EQUI-10-1230 Cpx2 en bas	51.62	0.79	3.45	7.61	0.19	16.13	19.87	0.23	0.00	0.20	100.08
EQUI-10-1230 Cpx2 milieu caps	50.38	0.72	6.12	10.82	0.33	14.59	16.43	0.57	0.00	0.05	100.02
EQUI-10-1230 Cpx3 en bas	51.49	0.76	3.87	7.96	0.18	16.21	19.34	0.25	0.01	0.29	100.36
EQUI-10-1230 Cpx3 milieu caps	50.89	0.80	3.84	7.54	0.20	16.22	19.37	0.17	0.02	0.28	99.32
EQUI-10-1230 Cpx4 haut caps	52.19	0.64	3.16	7.93	0.22	16.82	19.68	0.18	0.00	0.22	101.03
EQUI-10-1230 Cpx4 milieu	49.98	1.13	4.32	8.29	0.21	15.35	19.84	0.20	0.00	0.13	99.45
EQUI-10-1230 Cpx5 milieu caps	53.04	0.48	1.62	9.06	0.26	18.69	16.70	0.14	0.01	0.08	100.07
EQUI-10-1230 Cpx5milieu	51.12	0.84	5.12	9.55	0.23	14.93	18.39	0.51	0.02	0.02	100.72
EQUI-10-1230 Cpx6 ht	51.26	0.81	3.64	7.79	0.19	16.33	19.59	0.24	0.00	0.15	99.99
EQUI-10-1230 Cpx7 ht	53.16	0.52	1.91	7.71	0.26	17.91	18.84	0.18	0.01	0.08	100.60

Comment	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
EQUI-10-1230 P11 en bas	47.46	0.03	32.93	0.52	0.04	0.10	16.69	2.00	0.06	0.02	99.84
EQUI-10-1230 P11 fond caps	50.56	0.06	30.67	0.86	0.00	0.31	14.83	3.04	0.08	0.00	100.41
EQUI-10-1230 P12 en bas	50.68	0.05	30.03	0.86	0.04	0.30	14.32	3.25	0.06	0.00	99.59
EQUI-10-1230 P12 fond caps	46.77	0.01	33.73	0.61	0.01	0.18	17.88	1.46	0.04	0.00	100.69
EQUI-10-1230 P13 en bas	48.22	0.05	32.79	0.74	0.01	0.23	16.52	2.01	0.04	0.03	100.63
EQUI-10-1230 P13 milieu caps	46.75	0.00	33.25	0.71	0.00	0.23	17.88	1.35	0.02	0.00	100.18
EQUI-10-1230 P14 fond caps	51.88	0.05	30.00	0.75	0.02	0.24	13.61	3.63	0.08	0.00	100.27
EQUI-10-1230 P14 milieu-ht	46.34	0.05	33.66	0.70	0.00	0.23	17.69	1.50	0.00	0.00	100.16
EQUI-10-1230 P15 fond caps	51.23	0.09	29.92	0.93	0.02	0.30	13.99	3.32	0.06	0.01	99.85
EQUI-10-1240 Cpx3 ac VM2	51.09	0.74	4.53	12.32	0.30	14.89	15.34	0.44	0.00	0.05	99.71
EQUI-10-1240 Cpx3 ac VM3	50.17	0.82	6.09	9.35	0.23	14.87	17.59	0.45	0.00	0.07	99.62
EQUI-10-1240 Cpx4 ac VM2	50.40	0.81	5.56	9.92	0.21	14.52	17.96	0.53	0.00	0.04	99.96
EQUI-10-1240 Cpx4 ac VM4	50.62	0.93	5.47	11.33	0.22	14.16	17.01	0.54	0.00	0.04	100.33
EQUI-10-1240 Cpx5 ac VM1	51.36	0.67	4.28	11.92	0.26	15.09	16.13	0.45	0.00	0.01	100.16
EQUI-10-1240 Cpx5 ac VM6	51.21	0.78	4.43	12.33	0.33	15.27	15.51	0.49	0.00	0.06	100.40
EQUI-10-1240 Cpx6 ac VM7	50.37	0.79	4.67	11.87	0.28	14.71	15.66	0.57	0.00	0.07	98.99
EQUI-10-1240 P11 ac VM2	53.39	0.11	28.69	0.73	0.01	0.21	12.58	4.61	0.14	0.00	100.47
EQUI-10-1240 P13 ac VM7	53.65	0.06	28.27	0.50	0.00	0.12	11.71	4.88	0.15	0.00	99.34
EQUI-10-1240 P14 ac VM7	54.67	0.12	28.69	0.64	0.00	0.12	11.65	4.72	0.14	0.00	100.73
EQUI-10-1250 Cpx	52.11	0.51	4.21	7.51	0.16	15.86	19.16	0.47	0.01	0.07	100.07
EQUI-10-1250 Cpx2	50.26	1.05	4.31	8.92	0.12	16.18	18.16	0.20	0.01	0.04	99.25
EQUI-10-1250 Cpx3	51.23	0.83	3.66	7.60	0.20	16.18	20.42	0.25	0.02	0.22	100.61
EQUI-10-1250 c1 bord	50.93	0.64	5.69	7.49	0.14	15.03	19.30	0.54	0.00	0.12	99.89
EQUI-10-1250 c1 bord	51.06	0.63	5.55	7.51	0.19	15.21	18.98	0.51	0.00	0.08	99.71
EQUI-10-1250 c1 bord	51.11	0.64	5.62	7.54	0.19	15.18	19.05	0.52	0.00	0.06	99.90
EQUI-10-1250 c1 bord	50.99	0.69	5.94	7.96	0.17	15.03	19.33	0.56	0.02	0.09	100.79
EQUI-10-1250 c1 coeur	51.66	0.59	4.35	7.92	0.20	15.56	18.67	0.49	0.00	0.09	99.54
EQUI-10-1250 c2 bord	52.32	0.42	3.74	8.30	0.19	16.26	18.20	0.50	0.04	0.07	100.02
EQUI-10-1250 c2 bord	51.27	0.68	5.57	8.05	0.20	15.43	18.27	0.53	0.00	0.09	100.09
EQUI-10-1250 c2 bord	51.28	0.63	5.70	7.91	0.21	15.31	18.07	0.55	0.00	0.10	99.76
EQUI-10-1250 c2 coeur	52.30	0.38	3.87	7.84	0.22	16.17	18.63	0.50	0.01	0.04	99.95
EQUI-10-1250 c3 bord	52.56	0.53	3.96	8.26	0.19	16.29	18.36	0.46	0.02	0.03	100.65
EQUI-10-1250 c3 bord	52.39	0.45	4.07	8.17	0.22	16.02	18.29	0.51	0.00	0.05	100.17
EQUI-10-1250 c3 bord	52.19	0.47	4.30	7.76	0.20	15.94	18.71	0.49	0.01	0.11	100.19
EQUI-10-1250 c3 coeur	52.23	0.43	3.90	7.85	0.22	16.04	18.85	0.47	0.01	0.12	100.10
EQUI-10-1250 c4 bord	52.10	0.46	3.85	7.76	0.18	15.82	18.99	0.47	0.01	0.12	99.75
EQUI-10-1250 c4 bord	52.29	0.47	3.89	7.92	0.17	15.96	18.92	0.48	0.00	0.06	100.16
EQUI-10-1250 c4 coeur	50.55	0.69	5.74	7.54	0.13	15.26	18.91	0.45	0.01	0.06	99.35
EQUI-10-1260 Cpx X	51.26	0.64	5.57	7.20	0.15	14.92	19.17	0.50	0.02	0.14	99.56
EQUI-10-1260 Cpx X bis	51.19	0.66	5.57	7.51	0.18	15.25	18.74	0.49	0.01	0.10	99.70
EQUI-10-1260 Cpx X ter	52.57	0.44	3.01	7.88	0.25	16.69	17.73	0.39	0.00	0.16	99.11

IV-1b : Expériences de décompression :

Comment	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
DEC1-0h-Cpx1 coeur pr 34	52.74	0.43	2.99	8.35	0.20	16.83	17.74	0.31	0.00	0.13	99.71
DEC1-0h-Cpx1 coeur pr 36	51.69	0.52	2.69	7.48	0.21	16.61	19.70	0.18	0.00	0.18	99.24
DEC1-0h-Cpx1 coeur pr 39	50.97	0.72	5.65	7.22	0.14	15.35	19.21	0.44	0.00	0.13	99.82
DEC1-0h-Cpx1 pr VM1	52.52	0.45	3.30	8.29	0.29	16.55	17.97	0.41	0.00	0.13	99.92
DEC1-0h-Cpx1 pr VM2	51.26	0.77	4.78	6.69	0.16	16.33	18.63	0.29	0.00	0.11	99.02
DEC1-0h-Cpx1 pr VM3	52.59	0.67	3.34	8.06	0.17	18.25	16.66	0.22	0.00	0.08	100.05
DEC2-0h-Cpx1 coeur	53.20	0.44	1.74	8.01	0.25	18.30	17.51	0.14	0.00	0.16	99.73
DEC2-0h-Cpx1 pr VM4	50.00	1.26	8.49	10.42	0.19	12.97	16.01	0.79	0.02	0.08	100.23
DEC2-0h-Cpx2 coeur	50.31	0.83	5.59	11.04	0.27	14.42	16.85	0.51	0.02	0.00	99.84
DEC2-0h-Cpx2 pr VM5	50.00	1.14	5.18	13.75	0.35	13.56	15.40	0.46	0.00	0.06	99.92
DEC2-0h-Cpx3 coeur	52.87	0.49	2.06	7.22	0.19	16.79	19.90	0.19	0.00	0.13	99.83
DEC2-0h-Cpx3 pr VM6	49.68	1.21	4.97	14.08	0.30	13.45	15.46	0.48	0.01	0.00	99.64
DEC2-0h-Cpx4 coeur	50.19	0.98	4.08	16.30	0.32	14.49	12.79	0.46	0.00	0.01	99.61
DEC2-0h-Cpx4 pr VM7	50.14	1.07	4.69	15.34	0.33	14.30	13.59	0.48	0.00	0.00	99.94
DEC2-0h-Cpx5 pr VM8	50.23	1.31	8.09	12.55	0.24	12.77	13.07	0.75	0.06	0.00	99.07
DEC2-0h-Cpx6 coeur	52.82	0.65	1.95	9.02	0.25	16.10	19.10	0.20	0.00	0.02	100.12
DEC2-0h-Cpx6 pr VM9	49.96	0.77	6.36	10.48	0.19	14.34	17.62	0.47	0.00	0.00	100.18
DEC2-0h-Cpx7 pr VM10	50.66	0.96	4.94	13.79	0.27	14.20	15.13	0.48	0.01	0.03	100.46
DEC2-0h-P11 coeur	47.35	0.05	32.89	0.81	0.00	0.20	17.39	1.67	0.01	0.04	100.41
DEC2-0h-P11 pr VM1	54.69	0.10	28.34	0.60	0.01	0.11	11.46	4.97	0.16	0.00	100.43
DEC2-0h-P12 coeur	46.19	0.04	33.87	0.55	0.02	0.22	17.93	1.25	0.05	0.00	100.12
DEC2-0h-P12 pr VM2	47.35	0.03	33.20	0.80	0.01	0.18	16.94	1.54	0.01	0.00	100.07
DEC2-0h-P13 coeur	51.25	0.07	30.51	0.90	0.01	0.23	14.65	3.21	0.12	0.02	100.96
DEC2-0h-P13 pr VM3	55.01	0.11	28.20	0.57	0.05	0.19	11.40	4.64	0.16	0.00	100.34
DEC2-30min-Cpx1	49.47	1.32	6.48	8.56	0.20	14.50	17.80	0.42	0.00	0.02	98.78
DEC2-30min-Cpx2 pr VM5	49.08	1.01	7.48	7.17	0.16	14.17	19.71	0.39	0.01	0.01	99.19
DEC2-30min-Cpx3 pr VM6	52.24	0.39	3.34	7.87	0.24	16.70	17.85	0.36	0.00	0.04	99.02
DEC2-30min-Cpx4 pr VM7	52.77	1.19	12.83	10.24	0.24	11.24	11.96	1.01	0.14	0.01	101.62
DEC2-30min-P11	53.69	0.13	28.54	0.42	0.01	0.13	11.79	4.58	0.13	0.03	99.45
DEC2-30min-P11 pr VM1	53.76	0.08	28.60	0.41	0.00	0.15	11.98	4.43	0.10	0.01	99.51
DEC2-30min-P11 coeur	53.54	0.06	28.81	0.24	0.00	0.14	12.32	4.38	0.10	0.00	99.59
DEC2-30min-P12 coeur	53.30	0.06	29.09	0.26	0.02	0.12	12.56	4.20	0.10	0.00	99.72
DEC2-30min-P12 pr VM2	53.39	0.09	29.02	0.46	0.01	0.17	12.36	4.22	0.08	0.00	99.79
DEC2-30min-P13 coeur	52.92	0.00	29.02	0.32	0.03	0.13	12.60	4.28	0.08	0.00	99.36
DEC2-30min-P13 pr VM4	52.85	0.13	28.47	0.60	0.00	0.18	12.30	4.30	0.05	0.01	98.90



DEC2-4h Cpx1	50.50	0.87	4.43	8.14	0.21	16.44	18.57	0.20	0.03	0.24	99.62
DEC2-4h Cpx1	52.52	0.61	1.72	8.83	0.23	16.42	19.77	0.18	0.00	0.12	100.41
DEC2-4h Cpx1	52.97	0.51	1.73	7.95	0.23	17.29	18.75	0.18	0.00	0.08	99.69
DEC2-4h Cpx1	52.23	0.52	2.66	6.95	0.21	16.62	19.89	0.21	0.00	0.20	99.51
DEC2-4h Cpx1	51.25	0.59	4.24	8.36	0.19	15.66	18.64	0.44	0.00	0.19	99.56
DEC2-4h Cpx1	50.35	0.86	4.42	8.06	0.24	16.39	18.62	0.24	0.01	0.29	99.47
DEC2-4h Cpx1	50.46	0.92	4.32	7.80	0.22	16.25	18.22	0.24	0.01	0.30	98.76
DEC2-4h Cpx1	50.76	0.94	4.29	8.23	0.16	16.35	18.32	0.22	0.02	0.28	99.56
DEC2-4h Cpx1	51.09	0.71	4.42	8.08	0.17	16.31	18.31	0.21	0.00	0.22	99.52
DEC2-4h Cpx1	50.58	0.86	4.17	8.22	0.22	16.39	18.56	0.24	0.01	0.26	99.52
DEC2-4h Cpx1	50.91	0.80	4.05	8.19	0.21	16.53	18.71	0.24	0.00	0.25	99.89
DEC2-4h Cpx1	50.76	0.70	4.20	8.02	0.23	16.39	18.60	0.22	0.03	0.21	99.36
DEC2-4h Cpx1	52.13	0.44	4.35	7.23	0.17	16.19	19.06	0.39	0.00	0.05	100.02
DEC2-4h Cpx1	52.55	0.31	4.24	4.47	0.13	16.97	20.51	0.23	0.00	0.12	99.52
DEC2-4h Cpx1 pr VM1	50.84	0.82	4.03	7.40	0.19	15.67	20.38	0.24	0.00	0.27	99.84
DEC2-4h Cpx2	52.16	0.50	3.04	7.19	0.18	16.42	20.22	0.25	0.00	0.19	100.16
DEC2-4h Cpx3 pr VM3	51.92	0.45	4.25	4.87	0.15	16.85	20.48	0.31	0.02	0.15	99.44
DEC2-4h Cpx3 pr VM4	52.17	0.35	3.81	5.66	0.18	17.00	20.41	0.40	0.00	0.07	100.06
DEC2-4h Cpx3 pr VM5	50.73	0.58	7.21	7.37	0.12	14.41	18.37	1.15	0.06	0.10	100.09
DEC2-4h Cpx3 coeur	52.85	0.43	1.90	7.87	0.27	18.39	17.54	0.18	0.00	0.15	99.58
DEC2-24h Cpx1 pr VM1	53.08	0.44	2.83	7.16	0.24	16.44	19.04	0.35	0.02	0.07	99.67
DEC2-24h Cpx1 pr VM2	53.11	0.45	2.97	7.17	0.21	16.91	19.03	0.39	0.00	0.10	100.35
DEC2-24h Cpx1 pr VM3	52.04	0.65	4.47	6.95	0.17	15.73	19.27	0.43	0.02	0.15	99.89
DEC2-24h Cpx1 pr VM4	51.75	0.70	4.48	6.94	0.11	15.94	19.94	0.39	0.00	0.10	100.35
DEC2-24h Cpx	52.24	0.59	4.23	6.53	0.12	16.08	19.90	0.38	0.01	0.18	100.25
DEC2-24h Cpx pr VM5	52.56	0.48	3.11	7.36	0.16	16.94	18.72	0.34	0.00	0.05	99.73
DEC2-24h Cpx pr VM6	51.06	0.73	5.52	7.07	0.16	15.28	19.38	0.34	0.00	0.11	99.66
DEC2-24h Cpx1 coeur	50.51	0.91	6.16	6.67	0.20	14.82	20.23	0.42	0.02	0.15	100.09
DEC2-24h Cpx3 pr VM10	51.20	0.82	5.15	6.82	0.13	15.50	19.39	0.36	0.01	0.09	99.48
DEC2-24h Cpx2 pr VM7	50.81	0.80	5.41	6.83	0.20	15.49	19.80	0.37	0.02	0.07	99.79
DEC2-24h Cpx3 pr VM8	51.04	0.79	5.28	6.69	0.20	15.24	20.46	0.43	0.00	0.09	100.20
DEC2-24h Cpx4 coeur	52.20	0.54	3.60	8.97	0.25	17.90	15.72	0.30	0.00	0.04	99.53
DEC2-24h Cpx4 pr VM9	51.03	0.75	5.44	6.79	0.20	15.45	19.54	0.40	0.01	0.12	99.74

IV-2 : Composition en éléments majeurs du verre

IV-2a : Expériences à l'équilibre :

Comment	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
EQUI-5-1190 VM Cpx1	49.22	2.13	13.92	13.78	0.27	6.17	10.92	2.47	0.25	0.02	99.23
EQUI-5-1190 VM Cpx2	48.77	2.15	13.87	13.57	0.22	6.28	11.18	2.53	0.22	0.00	99.00
EQUI-5-1190 VM Cpx3	48.81	1.98	13.82	13.73	0.27	6.20	10.89	2.45	0.27	0.00	98.55
EQUI-5-1190 VM Cpx4	48.05	2.59	14.39	14.79	0.37	5.72	10.64	2.70	0.32	0.00	99.80
EQUI-5-1190 VM Pl1	48.51	2.34	14.58	13.84	0.27	5.93	10.91	2.54	0.21	0.00	99.38
EQUI-5-1200	50.00	1.94	13.78	12.60	0.21	7.05	11.63	2.26	0.20	0.03	99.71
EQUI-5-1200	49.86	1.82	13.64	12.59	0.22	6.66	11.56	2.42	0.23	0.02	99.02
EQUI-5-1200	49.76	1.79	13.53	12.40	0.30	6.87	11.97	2.13	0.19	0.00	98.93
EQUI-5-1200	49.46	1.83	13.46	12.58	0.20	6.86	11.76	2.15	0.18	0.09	98.57
EQUI-5-1200	49.45	1.77	13.83	12.32	0.11	6.73	11.93	2.21	0.20	0.00	98.56
EQUI-5-1200	49.28	1.77	13.74	12.32	0.16	6.78	11.77	2.15	0.24	0.05	98.27
EQUI-5-1200	50.05	1.89	13.53	12.39	0.21	7.05	11.53	2.27	0.22	0.00	99.13
EQUI-5-1200	49.58	1.86	13.62	12.53	0.17	6.77	11.63	2.23	0.17	0.02	98.58
EQUI-5-1200	49.65	1.85	13.38	12.39	0.22	6.52	11.79	2.30	0.16	0.01	98.27
EQUI-5-1200	49.43	1.88	13.72	12.26	0.24	6.93	11.22	2.31	0.17	0.06	98.23
EQUI-10-1180-VM2	44.60	5.28	12.71	20.79	0.20	2.29	7.80	2.73	0.64	0.14	97.16
EQUI-10-1180-VM2bis	44.41	5.25	13.02	20.97	0.27	2.02	7.76	2.61	0.66	0.06	97.04
EQUI-10-1200 VM Cpx1	47.31	3.23	13.34	20.57	0.30	2.29	7.52	3.00	0.94	0.00	99.29
EQUI-10-1200 VM Cpx3	46.53	4.09	13.32	19.96	0.29	3.45	8.39	2.66	0.29	0.00	99.44
EQUI-10-1200 VM Cpx4	47.15	3.29	13.15	19.44	0.31	3.09	8.38	2.66	0.40	0.05	98.29
EQUI-10-1200 VM Cpx8	47.13	3.23	12.90	19.68	0.28	3.25	8.85	2.64	0.58	0.00	98.86
EQUI-10-1200 VM Cpx9	47.18	3.21	12.98	18.78	0.29	3.92	9.11	2.80	0.39	0.00	99.06
EQUI-10-1200 VM Cpx10	48.28	3.26	13.41	17.45	0.32	4.28	9.19	2.61	0.35	0.00	99.58
EQUI-10-1210 VM Cpx1	47.15	3.57	13.71	16.97	0.19	4.31	9.55	2.66	0.37	0.00	98.90
EQUI-10-1210 VM Cpx3	45.51	3.84	13.03	21.27	0.17	2.52	7.65	2.83	0.55	0.00	98.07
EQUI-10-1210 VM Cpx4	47.08	3.35	13.43	17.29	0.21	4.25	8.87	2.63	0.26	0.00	97.68
EQUI-10-1210 VM Cpx5	46.28	3.19	13.36	17.89	0.18	4.00	8.86	2.56	0.38	0.07	97.45
EQUI-10-1220- VM2	49.72	2.11	15.08	14.57	0.18	9.12	9.94	2.48	0.26	0.00	103.47
EQUI-10-1220- VM2bis	49.60	2.20	14.81	14.10	0.24	5.20	10.22	2.65	0.21	0.01	99.24
EQUI-10-1220- VM3	49.29	2.14	14.87	14.29	0.24	5.07	10.69	2.56	0.30	0.00	99.46
EQUI-10-1220-VM1	49.51	2.16	15.34	14.21	0.15	4.50	9.81	2.71	0.17	0.06	98.61
EQUI-10-1220-VM4	48.34	2.43	14.58	15.01	0.12	4.97	10.51	2.41	0.29	0.03	98.68
EQUI-10-1220-VM5	48.10	2.66	14.13	14.25	0.11	5.19	10.38	2.48	0.30	0.00	97.61
EQUI-10-1220-VM6	48.65	2.37	14.80	14.10	0.28	5.20	10.32	2.44	0.23	0.08	98.48
EQUI-10-1220-VM7	47.85	2.64	14.32	15.46	0.27	5.16	10.40	2.58	0.29	0.00	98.98
EQUI-10-1220-VM8	48.62	2.54	14.66	15.09	0.32	4.65	10.02	2.52	0.27	0.00	98.67

Comment	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
EQUI-10-1230 liq au milieu	48.20	2.25	14.67	14.19	0.21	5.37	10.11	2.67	0.23	0.02	97.92
EQUI-10-1230 liq au milieu	49.77	2.20	14.49	13.64	0.21	5.65	10.18	2.76	0.19	0.00	99.09
EQUI-10-1230 liq au milieu	49.38	2.25	14.75	14.13	0.24	5.38	10.69	2.64	0.24	0.00	99.70
EQUI-10-1230 liq au milieu	49.43	2.08	14.73	14.10	0.26	5.51	10.64	2.58	0.24	0.00	99.57
EQUI-10-1230 liq pr Cpx1	49.11	2.27	14.45	14.02	0.19	5.33	10.44	2.67	0.28	0.02	98.78
EQUI-10-1230 liq pr Cpx3	49.53	2.08	14.71	13.97	0.32	5.22	10.30	2.78	0.22	0.03	99.16
EQUI-10-1230 liq pr Cpx4	49.86	2.04	14.51	13.99	0.18	5.55	10.31	2.73	0.19	0.00	99.36
EQUI-10-1230 liq pr Cpx5	49.70	2.17	14.70	13.74	0.26	5.50	10.23	2.61	0.27	0.00	99.18
EQUI-10-1230 liquide	49.42	2.22	14.61	13.91	0.24	5.42	10.11	2.81	0.23	0.01	98.98
EQUI-10-1230 liquide	49.31	2.19	14.63	13.67	0.21	5.52	10.42	2.67	0.30	0.00	98.93
EQUI-10-1230 liquide	49.36	2.14	14.76	14.11	0.22	5.58	10.40	2.64	0.24	0.03	99.48
EQUI-10-1230 liquide	48.95	2.17	14.55	13.73	0.23	5.35	10.05	2.53	0.28	0.00	97.83
EQUI-10-1230 liquide	48.67	2.33	14.42	13.61	0.29	5.27	10.26	2.55	0.32	0.00	97.73
EQUI-10-1240 VM	48.42	2.66	13.80	15.49	0.22	5.09	9.68	2.49	0.35	0.00	98.21
EQUI-10-1240 VM pr Cpx1	48.20	2.86	14.07	15.58	0.21	5.09	9.70	2.32	0.39	0.00	98.43
EQUI-10-1240 VM bis	49.19	2.44	13.69	15.72	0.29	4.87	9.39	2.66	0.35	0.00	98.61
EQUI-10-1240 VM2	48.28	2.56	13.83	15.88	0.24	4.83	9.63	2.55	0.29	0.00	98.10
EQUI-10-1240 VM3	48.64	2.55	13.67	15.90	0.20	4.88	9.61	2.55	0.34	0.00	98.34
EQUI-10-1240 VM4	48.38	2.67	14.08	15.65	0.23	4.53	9.59	2.53	0.34	0.03	98.03
EQUI-10-1240 VM5	47.44	2.77	13.82	16.28	0.24	4.82	9.42	2.51	0.27	0.01	97.59
EQUI-10-1240 VM6	47.49	2.68	13.79	15.86	0.21	4.80	9.82	2.43	0.38	0.00	97.45
EQUI-10-1240 VM7	51.33	1.51	21.24	8.47	0.12	2.38	10.42	3.93	0.16	0.02	99.58
EQUI-10-1250 liq pr Cpx1	49.84	1.58	13.90	12.68	0.25	6.62	11.00	2.38	0.22	0.01	98.48
EQUI-10-1250 liq pr Cpx2	50.19	1.88	13.77	13.06	0.21	6.49	11.60	2.44	0.20	0.04	99.87
EQUI-10-1250 liq pr Cpx3	50.13	1.91	13.95	12.55	0.18	6.53	11.25	2.42	0.21	0.00	99.12
EQUI-10-1250 liq c2 pt10	49.17	1.99	14.41	13.10	0.18	6.21	11.10	2.51	0.25	0.00	98.91
EQUI-10-1250 liq c2 pt12	49.41	1.77	14.43	12.95	0.29	6.30	11.28	2.29	0.20	0.00	98.92
EQUI-10-1250 liq c2 pt14	49.62	1.73	14.49	12.69	0.27	6.48	11.35	2.45	0.23	0.03	99.33
EQUI-10-1250 liq c3 pt17	49.38	1.92	14.46	13.04	0.27	6.19	11.56	2.46	0.20	0.00	99.48
EQUI-10-1250 liq c3 pt17	49.00	1.88	14.57	12.86	0.25	6.24	11.38	2.28	0.22	0.00	98.69
EQUI-10-1250 liq haut caps	49.49	1.87	14.14	12.97	0.30	6.45	11.44	2.40	0.22	0.08	99.36
EQUI-10-1250 liq haut caps	50.13	1.87	13.82	12.78	0.20	6.55	11.11	2.46	0.25	0.01	99.19
EQUI-10-1250 liq milieut caps	49.40	1.80	14.33	12.89	0.22	6.39	11.15	2.47	0.21	0.01	98.87
EQUI-10-1250 liq vers cristaux	49.31	2.04	14.60	13.29	0.21	6.45	11.26	2.41	0.24	0.00	99.81
EQUI-10-1250 liq vers cristaux	49.46	1.87	14.55	12.74	0.26	6.38	11.32	2.28	0.17	0.04	99.07
EQUI-10-1250 liq vers cristaux	49.11	2.17	14.76	12.93	0.20	6.18	11.19	2.31	0.24	0.05	99.13
EQUI-10-1260 VM bas	49.85	1.74	13.82	12.29	0.16	6.61	11.48	2.38	0.25	0.03	98.65
EQUI-10-1260 VM milieu	48.93	1.99	14.15	12.77	0.26	6.45	11.35	2.39	0.27	0.00	98.79
EQUI-10-1260 VM X	49.34	2.01	14.37	12.29	0.28	6.29	11.23	2.29	0.17	0.03	98.35
EQUI-10-1260 VM X bis	48.84	1.97	14.05	12.75	0.29	6.12	11.58	2.37	0.12	0.00	98.17

IV-2b : Expériences de décompression :

Comment	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
DEC1-0h-VM1	50.56	1.24	8.38	12.51	0.28	10.03	13.56	1.70	0.11	0.04	98.40
DEC1-0h-VM2	50.21	1.34	8.56	12.19	0.33	10.46	14.05	1.56	0.10	0.10	98.90
DEC1-0h-VM3	51.10	1.36	9.00	12.87	0.34	9.47	14.32	1.63	0.17	0.05	100.31
DEC2-0h-VM1	50.86	1.34	15.76	10.58	0.29	6.51	12.04	2.29	0.17	0.01	99.84
DEC2-0h-VM2	50.90	1.36	15.12	10.52	0.23	6.77	12.20	2.47	0.17	0.04	99.79
DEC2-0h-VM3	51.07	1.47	14.33	11.27	0.18	7.01	11.90	2.27	0.21	0.01	99.73
DEC2-0h-VM4	50.99	1.09	14.93	10.46	0.14	6.65	11.88	2.40	0.17	0.05	98.75
DEC2-0h-VM5	50.34	1.72	14.14	10.93	0.17	6.72	12.58	2.31	0.16	0.00	99.07
DEC2-0h-VM6	50.50	1.52	14.40	10.64	0.41	6.64	12.31	2.27	0.05	0.11	98.85
DEC2-0h-VM7	51.00	1.35	14.17	11.04	0.20	7.14	11.34	2.33	0.06	0.00	98.63
DEC2-0h-VM8	50.93	1.35	14.85	10.99	0.18	6.79	11.50	2.73	0.20	0.12	99.64
DEC2-0h-VM9	50.74	1.56	13.12	11.70	0.31	7.89	12.53	1.93	0.08	0.00	99.87
DEC2-0h-VM10	50.10	1.68	13.09	13.27	0.23	6.78	11.77	2.37	0.13	0.03	99.43
DEC2-30min-VM1	48.46	2.15	14.74	12.61	0.13	5.53	10.81	2.52	0.21	0.01	97.18
DEC2-30min-VM2	49.36	2.06	14.68	12.14	0.23	5.93	11.73	2.26	0.24	0.01	98.63
DEC2-30min-VM3 pr Cpx1	48.51	2.20	13.65	12.65	0.19	5.92	11.38	2.46	0.31	0.00	97.26
DEC2-30min-VM4	48.51	1.95	14.71	11.80	0.22	6.07	11.22	2.16	0.15	0.01	96.81
DEC2-30min-VM5	48.64	1.91	14.09	12.56	0.26	5.59	10.91	2.64	0.23	0.00	96.84
DEC2-30min-VM6	46.79	2.64	14.11	14.82	0.25	5.83	10.68	2.19	0.17	0.03	97.51
DEC2-30min-VM7	49.10	1.54	13.16	12.78	0.16	6.35	10.90	2.60	0.30	0.00	96.89
DEC2-4h-VM loin	49.63	1.79	13.60	11.86	0.23	6.91	11.93	2.31	0.09	0.00	98.35
DEC2-4h-VM1	50.17	1.06	14.63	10.93	0.19	6.74	11.93	2.36	0.18	0.05	98.24
DEC2-4h-VM2 pr cpx2	49.41	1.54	13.79	11.98	0.14	6.91	12.09	2.32	0.10	0.05	98.34
DEC2-4h-VM3	49.18	1.27	14.36	11.54	0.23	6.78	11.87	2.54	0.12	0.00	97.87
DEC2-4h-VM4	49.25	1.09	14.48	11.79	0.23	6.78	12.13	2.44	0.14	0.00	98.33
DEC2-4h-VM5	49.45	1.21	14.38	11.77	0.21	6.99	11.66	2.31	0.09	0.00	98.08
DEC2-4h-VM6	48.66	2.22	13.75	12.77	0.21	6.54	11.43	2.48	0.23	0.01	98.31
DEC2-24h-VM1	49.50	1.95	14.67	11.47	0.19	6.03	10.95	2.40	0.28	0.00	97.43
DEC2-24h-VM2	50.45	1.95	14.57	10.99	0.22	6.10	10.84	2.47	0.27	0.00	97.85
DEC2-24h-VM3	50.69	1.99	14.59	11.21	0.20	6.09	11.38	2.42	0.19	0.02	98.76
DEC2-24h-VM4	50.60	2.03	14.55	10.71	0.22	6.07	11.13	2.48	0.20	0.06	98.05
DEC2-24h-VM5	48.98	1.91	15.19	11.36	0.16	6.22	11.23	2.28	0.25	0.00	97.59
DEC2-24h-VM6	49.22	2.05	15.05	11.26	0.29	6.08	10.86	2.36	0.23	0.02	97.42
DEC2-24h-VM7	49.12	2.03	14.76	11.34	0.15	6.16	11.90	2.54	0.23	0.05	98.26
DEC2-24h-VM8	49.92	2.35	15.11	11.18	0.26	6.15	11.26	2.37	0.26	0.06	98.92
DEC2-24h-VM9	49.24	2.08	14.98	11.15	0.21	5.88	11.05	2.61	0.23	0.00	97.44
DEC2-24h-VM10	49.44	1.93	15.21	10.89	0.35	6.12	11.76	2.34	0.14	0.01	98.19

IV-3 : Estimations thermobarométriques pour les différentes charges

IV-3a : Expériences à l'équilibre :

	<b>P<sub>30</sub></b>	<b>P<sub>31</sub></b>	<b>T<sub>33</sub></b>	<b>T<sub>34</sub></b>
EQUI-5-1180-VM2	0.4	1.3	1120	1143
EQUI-5-1180-VM3	2.7	3.6	1149	1165
EQUI-5-1180-VM4	1.2	2.9	1129	1155
EQUI-5-1180-VM5	6.0	6.5	1199	1208
EQUI-5-1180-VM6	2.2	3.5	1138	1161
EQUI-5-1180-VM8	6.3	5.8	1185	1195
EQUI-5-1180-VM9	5.9	6.0	1196	1201
EQUI-5-1180-VM10	6.3	6.6	1203	1212
EQUI-5-1180-VM11	4.6	4.6	1175	1180
EQUI-5-1190 cpx1	1.7	2.8	1143	1165
EQUI-5-1190 cpx2	4.5	4.3	1185	1194
EQUI-5-1190 cpx3	2.6	3.4	1157	1174
EQUI-5-1190 cpx4	1.3	2.1	1124	1152
EQUI-10-1180-cpx2	4.4	5.4	1124	1091
EQUI-10-1180-cpx2	5.2	5.9	1132	1105
EQUI-10-1200 cpx1	4.3	5.7	1111	1094
EQUI-10-1200 cpx3	7.1	7.6	1147	1149
EQUI-10-1200 cpx4	5.2	6.1	1130	1126
EQUI-10-1200 cpx8	6.6	6.8	1157	1146
EQUI-10-1200 cpx9	6.3	6.2	1160	1156
EQUI-10-1210 cpx1	9.3	9.0	1203	1196
EQUI-10-1210 cpx4	8.1	8.4	1174	1181

	<b>P<sub>30</sub></b>	<b>P<sub>31</sub></b>	<b>T<sub>33</sub></b>	<b>T<sub>34</sub></b>
EQUI-10-1220-VM1	9.3	9.4	1186	1201
EQUI-10-1220-VM3	8.8	9.0	1207	1215
EQUI-10-1220-VM4	9.3	9.2	1212	1218
EQUI-10-1220-VM5	9.3	9.2	1223	1223
EQUI-10-1220-VM8	8.5	8.2	1199	1198
EQUI-10-1230 cpx1	4.1	4.6	1159	1172
EQUI-10-1230 cpx4	1.2	2.0	1123	1142
EQUI-10-1240 cpx1	4.2	5.0	1156	1168
EQUI-10-1240 cpx1	7.0	8.3	1177	1197
EQUI-10-1240 cpx1	8.0	8.5	1198	1205
EQUI-10-1240 cpx2	8.3	8.3	1197	1198
EQUI-10-1240 cpx2	7.7	7.8	1191	1193
EQUI-10-1240 cpx2	8.4	9.0	1186	1203
EQUI-10-1240 cpx3	7.5	8.3	1181	1194
EQUI-10-1240 cpx4	8.5	8.9	1190	1197
EQUI-10-1240 cpx6	8.4	8.3	1205	1203
EQUI-10-1240 cpx7	7.5	5.2	1155	1120
EQUI-10-1250 cpx2	8.9	8.7	1230	1241
EQUI-10-1250 cpx2	10.1	10.1	1241	1254
EQUI-10-1250 cpx2	10.3	10.4	1247	1259
EQUI-10-1250 cpx3	8.7	8.0	1229	1237
EQUI-10-1250 cpx3	9.6	9.3	1239	1251
EQUI-10-1250 cpx1	8.9	9.2	1225	1248
EQUI-10-1260 cpx	9.7	10.1	1232	1250
EQUI-10-1260 cpx	9.9	9.2	1237	1247

IV-3b : Expériences de décompression :

	<b>P<sub>30</sub></b>	<b>P<sub>31</sub></b>	<b>T<sub>33</sub></b>	<b>T<sub>34</sub></b>
DEC1-0h-VM1	14.7	11.5	1377	1372
DEC1-0h-VM2	12.5	10.0	1354	1353
DEC1-0h-VM3	9.5	6.5	1332	1307
DEC2-0h-VM5	10.1	9.4	1273	1258
DEC2-0h-VM4	15.3	14.1	1344	1317
DEC2-0h-VM6	12.0	9.6	1292	1269
DEC2-0h-VM7	12.2	10.8	1294	1274
DEC2-0h-VM8	15.0	14.7	1331	1301
DEC2-0h-VM9	12.6	11.3	1306	1303
DEC2-0h-VM10	11.0	9.5	1278	1265
DEC2-30min-VM3	8.2	8.3	1234	1231
DEC2-30min-VM5	7.0	7.9	1195	1210
DEC2-30min-VM6	7.1	6.8	1196	1212
DEC2-4h-VM1	4.2	4.8	1184	1205
DEC2-4h-VM2	5.1	4.5	1196	1213
DEC2-4h-VM3	5.9	5.9	1196	1219
DEC2-4h-VM4	7.7	7.1	1218	1242
DEC2-24h-B-VM1	6.6	6.8	1215	1220
DEC2-24h-B-VM2	6.9	8.1	1209	1221
DEC2-24h-B-VM3	7.4	8.4	1204	1222
DEC2-24h-B-VM4	8.0	8.1	1223	1231
DEC2-24h-B-VM5	6.1	6.6	1200	1213
DEC2-24h-B-VM6	6.8	7.3	1211	1220
DEC2-24h-B-VM7	8.2	8.5	1224	1232
DEC2-24h-B-VM8	7.2	7.9	1212	1222
DEC2-24h-B-VM9	6.1	6.5	1208	1217
DEC2-24h-B-VM10	6.3	7.7	1197	1212



# Articles



L'étude des éruptions de **Grímsvötn** a conduit à la publication d'un article :

Sigmarsson, O., Haddadi, B., Carn, S., Moune, S., Gudnason, J., Yang, K., & Clarisse, L. (2013). The sulfur budget of the 2011 Grímsvötn eruption, Iceland. *Geophysical Research Letters*, 40(23), 6095-6100.

Et à la soumission d'un second :

Haddadi, B., Sigmarsson, O., & Larsen, G. (2017). Magma storage beneath Grímsvötn volcano, Iceland, constrained by thermobarometry and volatiles in melt inclusions. *Submitted at Journal of Geophysical Research: Solid Earth*.

L'étude de l'éruption d'**Holuhraun** a conduit à la publication des articles suivants:

Gauthier, P. J., Sigmarsson, O., Gouhier, M., Haddadi, B., & Moune, S. (2016). Elevated gas flux and trace metal degassing from the 2014-2015 fissure eruption at the Bárðarbunga volcanic system, Iceland. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*.

Gíslason, S. R., Stefánsdóttir, G., Pfeffer, M. A., Barsotti, S., Jóhannsson, T., Galeczka, I, ... & Sigurdsson, Á. (2015). Environmental pressure from the 2014–15 eruption of Bárðarbunga volcano, Iceland. *Geochem. Perspect. Lett*, 1, 84-93.

## The sulfur budget of the 2011 Grímsvötn eruption, Iceland

Olgeir Sigmarsson,<sup>1,2</sup> Baptiste Haddadi,<sup>1</sup> Simon Carn,<sup>3</sup> Séverine Moune,<sup>1</sup>  
Jónas Gudnason,<sup>2</sup> Kai Yang,<sup>4,5</sup> and Lieven Clarisse<sup>6</sup>

Received 10 October 2013; revised 11 November 2013; accepted 11 November 2013; published 11 December 2013.

[1] Sulfur concentrations have been measured in 28 melt inclusions (MIs) in plagioclase, clinopyroxene, and olivine crystals extracted from tephra produced during the explosive eruption of Grímsvötn in May 2011. The results are compared to sulfur concentrations in the groundmass glass in order to estimate the mass of sulfur brought to surface during the eruption. Satellite measurements yield order of magnitude lower sulfur ( $\sim 0.2$  Tg) in the eruption plume than estimated from the difference between MI and the groundmass glass. This sulfur “deficit” is readily explained by sulfur adhering to tephra grains but principally by sulfide globules caused by basalt-sulfide melt exsolution before degassing. A mass balance calculation reveals that approximately  $\sim 0.8$  Tg of  $\text{SO}_2$  is present as globules, representing  $\sim 50\%$  of the total sulfur budget. Most of the sulfide globules likely reside at depth due to their elevated density, for potential later remobilization by new magma or hydrothermal circulation.

**Citation:** Sigmarsson, O., B. Haddadi, S. Carn, S. Moune, J. Gudnason, K. Yang, and L. Clarisse (2013), The sulfur budget of the 2011 Grímsvötn eruption, Iceland, *Geophys. Res. Lett.*, *40*, 6095–6100, doi:10.1002/2013GL057760.

### 1. Introduction

[2] Sulfur degassing from hot spot-related volcanoes is an important contribution to the total mass loading of the atmosphere [e.g., Wallace, 2001]. The mass loading of sulfur can be estimated directly from satellite measurements of sulfur dioxide in the eruptive plume or indirectly from the difference in sulfur concentrations in pristine melt inclusions (MIs) and outgassed groundmass glass (the so-called petrologic method) [Devine *et al.*, 1984]. The sulfur budget at volcanoes from subduction zone settings is often underestimated by the petrologic method but at hot spot-related volcanoes, a relatively good agreement has been found from both methods [e.g., Sharma *et al.*, 2004; Moune *et al.*, 2007]. An excellent opportunity to

test the consistency between these two methods came during the 2011 eruption of Grímsvötn volcano, Iceland.

### 2. The 2011 Grímsvötn Eruption

[3] Grímsvötn is the most active volcano in Iceland, located beneath the Vatnajökull ice sheet. A subglacial caldera lake is maintained by extensive geothermal activity leading to periodic water outburst floods or jökulhlaups that may empty the lake. The resulting pressure release is often followed by a small eruption such as the November 2004 eruption, which produced  $0.02 \text{ km}^3$  DRE (dense rock equivalent) volume of basaltic tephra [e.g., Thorarinsson, 1974; Albino *et al.*, 2010; Jude-Eton *et al.*, 2012]. The 2011 eruption began at 19 UTC on 21 May. The plume quickly rose to 20–25 km [Petersen *et al.*, 2012] impacting aviation in Northern Europe. The eruption ended on 28 May having produced an order of magnitude larger volume of magma than in 2004, or approximately  $0.2\text{--}0.3 \text{ km}^3$  DRE, with tephra fallout detected outside Iceland in Jan Mayen, the British Isles, and Scandinavia [Gudmundsson *et al.*, 2012]. Most of the magma was erupted during the first 2 days, and its composition was uniform, namely a quartz normative tholeiitic basalt typical of the last 7000 years of activity at Grímsvötn [Óladóttir *et al.*, 2011a]. It has sparse phenocrysts of plagioclase (plag), clinopyroxene (cpx), and olivine (ol) in decreasing order of abundance. The ubiquitous presence of magnetite and rare occurrence of sulfide globules in the 2011 tephra are observed here for the first time in Grímsvötn deposits (Figure 1).

[4] Four fine-grained tephra samples were collected during the eruption on the lowland 45–75 km south of the volcano (three samples collected at different localities on a transect through the tephra fall sector (Gv1–3) during the first eruption night and a bulk sample representing the first 4 days of the eruption (Gv4)). In addition, near-vent lapilli-sized tephra from the first eruption day was later sampled on the caldera rim 1 km south of the eruption site (sample Gv2011-D). The 2011 tephra is composed of glass (95–99%) with only 1–5% of visible crystals.

### 3. Analytical Methods and Results

#### 3.1. Petrologic Estimate of S Degassing

[5] Olivine, cpx, and plag crystals were handpicked under a binocular microscope from the 100–250 and 250–600  $\mu\text{m}$  grain size fractions of crushed tephra. Crystals with MI were washed with acetone, embedded in epoxy and polished individually to generate adequate exposure of the MI for in situ electron probe microanalysis. The MIs are spherical to oblate in shape and range in size from 5 to 190  $\mu\text{m}$ . Most MIs contain shrinkage bubbles but all are totally deprived of daughter minerals. In total, 19 crystals containing 28 MIs were

Additional supporting information may be found in the online version of this article.

<sup>1</sup>LMV, CNRS-UBP-IRD, Clermont-Ferrand, France.

<sup>2</sup>ISE, University of Iceland, Reykjavik, Iceland.

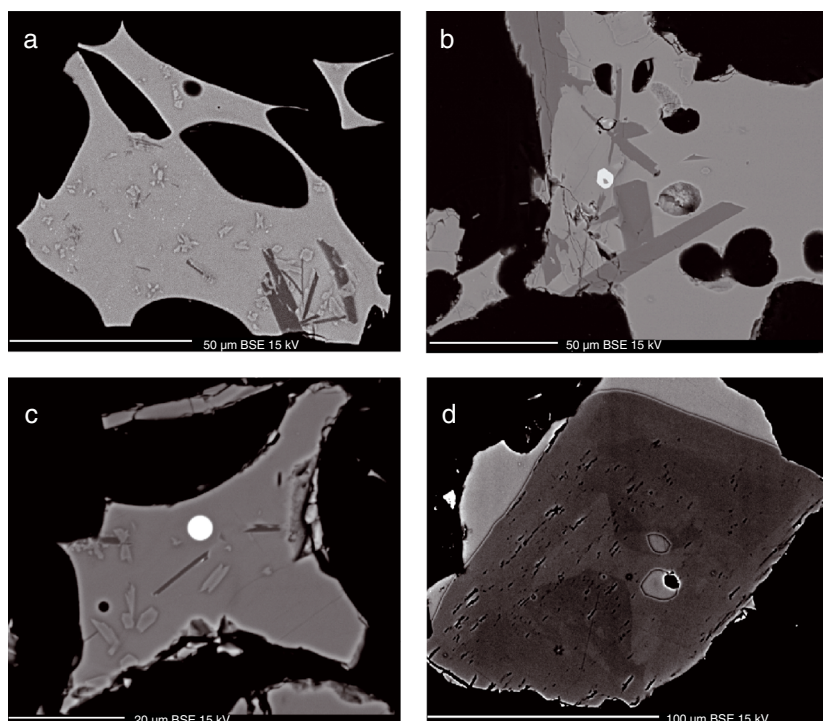
<sup>3</sup>Department Geological Mining Engineering and Sciences, Michigan Technological University, Houghton, Michigan, USA.

<sup>4</sup>Atmospheric Chemistry and Dynamics Laboratory, NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland, USA.

<sup>5</sup>Department of Atmospheric and Oceanic Science, University of Maryland, College Park, Maryland, USA.

<sup>6</sup>Spectroscopie de l'Atmosphère, Service de Chimie Quantique et Photophysique, Université Libre de Bruxelles, Brussels, Belgium.

Corresponding author: O. Sigmarsson, LMV, CNRS-UBP-IRD, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand, France. (olgeir@opgc.univ-bpclermont.fr)



**Figure 1.** Backscattered electron images of (a) phenocryst-poor but microlite-rich glass, (b) phenocryst-rich tephra grain with euhedral plagioclase, clinopyroxene, and titanomagnetite in a microlite-free glass, and (c) sulfide globule in tephra Gv2011-D. (d) Melt inclusion in clinopyroxene.

selected and prepared for analysis. The number of host crystals with MI reflects the relative abundance in the phenocryst assemblage; 21 MIs in 13 plag, 6 in 5 cpx, and a single 1 in an ol. The groundmass is composed of glass patches with variable microlite contents ranging from those that are completely free of microlites to heavily crystallized groundmass.

[6] Major element and sulfur concentrations were measured on a Cameca SX-100 microprobe at Laboratoire Magmas et Volcans in Clermont-Ferrand, France. The results are given in Table S1 in the supporting information, and analytical details and uncertainties are listed in Óladóttir *et al.* [2011b] and Moune *et al.* [2012]. The largest MIs were analyzed with a spot diameter of 20  $\mu\text{m}$  and sample current of 8 nA, whereas the three smallest MIs were analyzed with a beam of only 1  $\mu\text{m}$  and a current as low as 2 nA. Most MIs are of basaltic composition, but three basaltic icelandite compositions are observed as well. The groundmass glass composition is comparable to that of other Grímsvötn tephra.

[7] Sulfur concentrations in the MI vary from 1311 to 1982 ppm (Table S1), whereas lower values are measured in the groundmass glass (449 to 895 ppm; mean =  $651 \pm 52$  (2 SE) ppm; 26 glass grains; Table S2). The microlite-free glass has higher S concentrations than those that are rich in microlites, suggesting degassing induced crystallization. The S concentrations in the MI exceed the sulfide saturation curve of submarine mid-ocean ridge basalt glasses [e.g., Wallace and Edmonds, 2011] in accordance with the presence of sulfide globules in Grímsvötn 2011 tephra (Figure 1c). Sulfide saturation and known sulfur content at sulfide saturation (SCSS) level in basalts [Jugo, 2012] suggest that the Grímsvötn magma has oxygen fugacity close to fayalite-magnetite-quartz.

### 3.2. Satellite-Based SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Measurements

[8] We use ultraviolet (UV) measurements from the Ozone Monitoring Instrument (OMI) aboard NASA's polar-orbiting Aura satellite to quantify SO<sub>2</sub> emissions during the 2011 Grímsvötn eruption. Although OMI data are currently impacted by a sensor anomaly that reduces the spatial coverage of the sensor [Carn *et al.*, 2013], the high latitude of Grímsvötn mitigated this by providing numerous overlapping OMI orbits that covered the SO<sub>2</sub> cloud. The eruption began late in the afternoon of 21 May, and the first complete coverage of the eruption cloud by OMI (daytime only) occurred on 22 May at ~11:50 UTC. A notable feature of the eruption was a distinct separation of the SO<sub>2</sub>- and ash-rich portions of the volcanic cloud (Figure 2), with the ash cloud advected south and then east of Grímsvötn at lower altitudes, while the stratospheric SO<sub>2</sub> drifted north.

[9] Operational OMI SO<sub>2</sub> retrievals using the linear fit (LF) algorithm [Yang *et al.*, 2007], assuming a lower stratospheric altitude (note that the precise SO<sub>2</sub> altitude has little impact on SO<sub>2</sub> loading above ~10 km), detected ~0.2 Tg of SO<sub>2</sub> in the eruption cloud on 22 May. Errors on SO<sub>2</sub> retrievals are estimated to be ~20%. A peak SO<sub>2</sub> loading of ~0.3 Tg was measured by OMI on 23 May when the volcanic cloud had spread over eastern Greenland and the Greenland Sea. In order to exclude the potential underestimation of large SO<sub>2</sub> column amounts by the LF algorithm, we also analyzed extended iterative spectral fit (EISF) retrievals [Yang *et al.*, 2010] for the Grímsvötn plume. The EISF measurements were commensurate with the LF results, providing confidence in the calculated SO<sub>2</sub> loadings. The SO<sub>2</sub> loading gradually decayed after 23 May, with remnants of the stratospheric

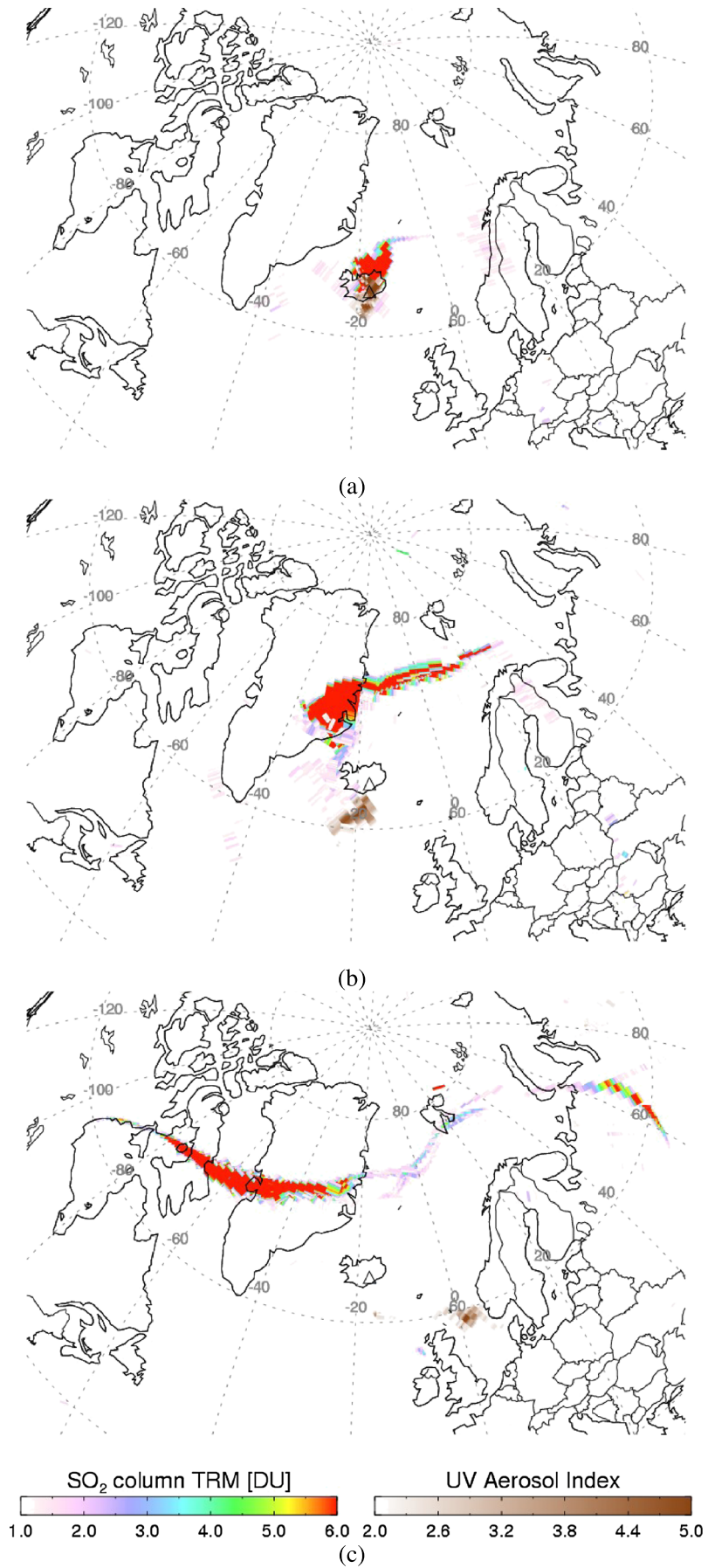
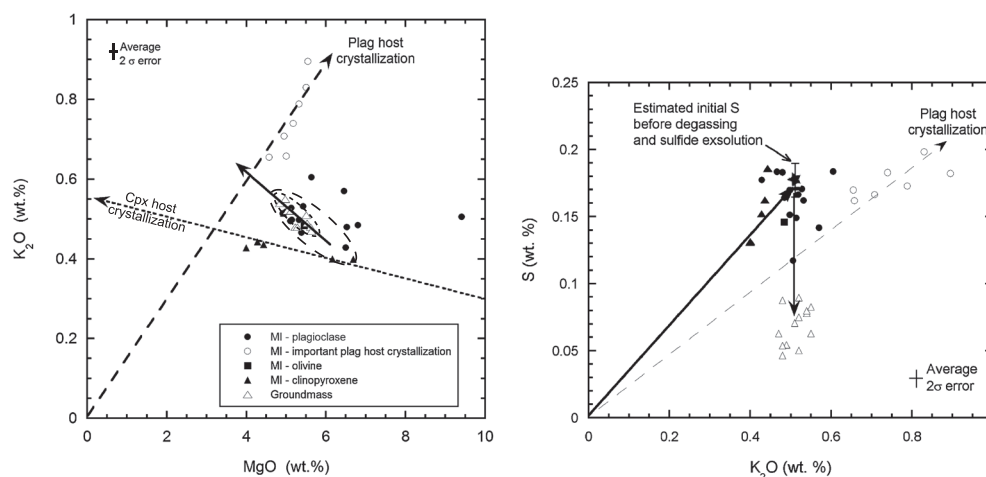


Figure 2



**Figure 3.** Variations of S, MgO, and K<sub>2</sub>O concentrations (in weight %) in melt inclusions (MIs) and groundmass glass in tephra samples Gv2011-D and GV-4. (a) Groundmass glass compositions form a linear array ( $R^2 = 0.71$ ) upon which MI in olivine and several MIs in plagioclase plot. Other plagioclase (plag) MIs are subject to host crystallization as shown by a vector extending from the plag composition at the origin. Same holds for MI plotting above the groundmass glass array. Three MIs in clinopyroxene (cpx) with lowest MgO concentration lie on a vector from the cpx composition passing through the most primitive cpx MI. (b) Initial S concentration is estimated by extrapolating the K<sub>2</sub>O concentrations measured in the most primitive cpx MI along the melt differentiation vector toward the groundmass value (from 0.4 to 0.5% yielding initial S of 1750 ppm). This value is indistinguishable from that measured in the most primitive plag MI (1772 ppm) and close to the average cpx MI value (1558 ppm; see text for further discussion). The vertical arrow indicates sulfur decrease caused by combined basalt-sulfide melt immiscibility and sulfur degassing.

SO<sub>2</sub> cloud detected by OMI until early June. We estimate an  $e$ -folding time of ~10–15 days for the stratospheric SO<sub>2</sub>, and extrapolation of the daily SO<sub>2</sub> loadings back to the eruption time yields an initial SO<sub>2</sub> mass within the 20% error on the peak measured value of 0.3 Tg. The SO<sub>2</sub> emissions during the 2011 eruption of Grímsvötn were around an order of magnitude higher than those measured by OMI during its November 2004 eruption, which concurs with the different magma volumes erupted.

[10] Other potentially significant sulfur species in divergent plate volcanic gases are H<sub>2</sub>S and S<sub>2</sub> [Symonds *et al.*, 1994]. The latter is not measurable using remote sensing techniques but to assess H<sub>2</sub>S emissions from Grímsvötn, we use satellite data from the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI) aboard MetOp-A [Clarisse *et al.*, 2011]. IASI measured a maximum of 29 Gg of H<sub>2</sub>S on 22 May, collocated with the SO<sub>2</sub> cloud; this is only the second reported satellite-based detection of H<sub>2</sub>S in a volcanic plume after the 2008 Kasatochi eruption [Clarisse *et al.*, 2011]. IASI also measured ~0.3 Tg of SO<sub>2</sub> in the Grímsvötn volcanic cloud, corroborating the OMI data. This yields a H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> mass ratio of ~0.1, which is similar to average ratios reported for directly sampled rift volcanic gases derived from tholeiitic basalts (0.06) [Symonds *et al.*, 1994]. Based on this concurrence, we use reported S<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> ratios [Symonds *et al.*, 1994] to estimate a maximum S<sub>2</sub> loading of ~15 Gg. Hence, the total estimated sulfur loading based on satellite data is 150 Gg (as SO<sub>2</sub>) + 27 Gg (as H<sub>2</sub>S) + 15 Gg (as S<sub>2</sub>) = 0.192 Tg S.

[11] Textor *et al.* [2003] modeled scavenging of volcanic gases on hydrometeor-ash aggregates in eruption columns, concluding that 80% of sulfur gases (SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S) would reach the stratosphere. Olsson *et al.* [2013] have estimated from leaching experiments on freshly fallen 2011 Grímsvötn tephra that approximately 118 Gg of S were sequestered on the volcanic ash during the eruption. In conjunction with the satellite measurements, this implies that a total of 0.31 Tg of S was emitted during the 2011 Grímsvötn eruption, of which 0.192 Tg reached the stratosphere and 0.118 Tg (~38%) was scavenged in the eruption column. We suggest that this high scavenging efficiency (38% cf. 20% estimated by Textor *et al.* [2003]) reflects the wet nature of the subglacial Grímsvötn eruption, with abundant hydrometeors.

#### 4. Discussion

[12] The sulfur concentration in the melt before degassing can be estimated from the measured concentration in the MI. The regular increase in K<sub>2</sub>O, with decreasing MgO content in the groundmass glass (Figure 3a), permits assessment of the significance of the S concentrations in the different MIs. These variable S concentrations reflect, in part, host crystallization of the initial MI. Such crystallization can be readily corrected for olivine, which has a well-defined equilibrium K<sub>D</sub> of Fe and Mg exchange between melt and crystal [e.g., Roeder and Emslie, 1970]. Corrections for cpx and plag crystallization are less straightforward. Therefore, we use the

**Figure 2.** Aura/OMI measurements of SO<sub>2</sub> column amounts in the Grímsvötn eruption cloud on (a) 22 May (b) 23 May, and (c) 24 May. Volcanic ash is indicated by positive values of the UV aerosol index. Note the distinct separation of tropospheric ash and stratospheric SO<sub>2</sub>, due to strong vertical wind shear. Triangle indicates the location of Grímsvötn.

**Table 1.** Calculation of S Budget in Grímsvötn 2011 Eruption<sup>a</sup>

	m(S)	S <sub>Satellite</sub>	S <sub>Leachate</sub>	S <sub>Lake</sub>	S <sub>Globules</sub>	$\alpha$	$\rho$ (Density)	V <sub>DRE</sub>	S <sub>(Initial)</sub>	S <sub>(Groundmass)</sub>
Values	0.73 Tg	0.19 Tg	0.12 Tg	0.037 Tg	0.38 Tg	1.998	2750 kg m <sup>-3</sup>	0.25 km <sup>3</sup>	0.1750 wt%	0.0687 wt%
Errors	±25%	±30%	±30%	±30%	±51%	---	±2%	±20%	±7%	±14%

*Contribution to the SO<sub>2</sub> Budget*

Mean m(SO <sub>2</sub> )	1.47 Tg	0.38 Tg (26%)	0.24 Tg (16%)	0.07 Tg (5%)	0.78 Tg (53%)					
Min m(SO <sub>2</sub> )	1.10 Tg	0.38 Tg (35%)	0.24 Tg (22%)	0.07 Tg (6%)	0.41 Tg (37%)					
Max m(SO <sub>2</sub> )	1.82 Tg	0.38 Tg (17%)	0.24 Tg (11%)	0.07 Tg (3%)	1.13 Tg (62%)					

<sup>a</sup>m(S) and m(SO<sub>2</sub>): total masses of S and SO<sub>2</sub>, respectively, exsolved during the Grímsvötn 2011 eruption;  $\alpha$ =MW(SO<sub>2</sub>)/MW(S); DRE: dense rock equivalent.

$$m(\text{SO}_2) = \alpha \times m(\text{S}); m(\text{S}) = \rho \times V_{\text{DRE}} \times (S_{\text{initial}} - S_{\text{groundmass}}).$$

relationship between two incompatible elements in plag, namely K<sub>2</sub>O and MgO (Figure 3a). The MIs forming a linear correlation extrapolated from the origin are clearly affected by plag host crystallization. Other MIs in plag that have significantly higher MgO and K<sub>2</sub>O than the groundmass glass may have also experienced host crystallization. The plag MI (G1-D1) with abnormally high MgO and lowest S concentration is clearly an outlier, possibly a xenocryst in the 2011 magma. By the same token, the cpx MIs with the lowest MgO concentration lying on a vector extrapolated from the concentrations measured in the ferromagnesian minerals (cpx and ol with respectively MgO and K<sub>2</sub>O concentrations equal to 17.4; 0.02 and 37.5; 0%) may have been affected by host crystallization as well. The initial S concentration in the magma thus appears best represented by the relatively primitive cpx MIs with  $8 > \text{MgO} > 6\%$ . We note that these MIs lie at the low K<sub>2</sub>O and high MgO end of the differentiation trend of the groundmass composition as expected for a parental magma composition for Grímsvötn. These two MIs have K<sub>2</sub>O values close to 0.4%, whereas the degassed groundmass glass has average K<sub>2</sub>O of 0.5%. We have therefore corrected their S concentration for 20% fractional crystallization (needed to explain K<sub>2</sub>O increase from 0.4 to 0.5%) [see *Moune et al.*, 2007] to obtain an initial S concentration (S<sub>initial</sub>) of 1750 (± 125; 2 $\sigma$ ) ppm (Figure 3b). A plag MI that plots close to these two cpx MIs has sulfur concentration of 1772 (± 58; 2 $\sigma$ ) ppm that is indistinguishable from our S<sub>initial</sub> estimate. It is worth noting that this selective choice of MI does not affect the outcome of this paper since the average composition of all MIs in cpx yields an initial S concentration less than 10% lower ( $X=1558$  (± 440; 2 $\sigma$ ) ppm instead of estimated 1750 (± 125; 2 $\sigma$ ) ppm), which is within the error of our approach.

[13] The mass of sulfur exsolved from the initial magma can be estimated as follows (the petrologic method; Table 1): mass SO<sub>2</sub> =  $\alpha \rho V_{\text{DRE}} (S_{\text{initial}} - S_{\text{groundmass}})$ ; where  $\alpha$ =MW(SO<sub>2</sub>)/MW(S)=64.06/32.06,  $\rho$ =2750 kg m<sup>-3</sup> [McBirney, 2006] and V<sub>DRE</sub>=0.25 km<sup>3</sup>. This yields 1.47±0.37 Tg (2 $\sigma$ ) that is an order of magnitude larger than the sulfur loading from the satellite data. The considerably lower S concentrations in the groundmass glass relative to the MI thus cannot be explained by S degassing only. Presence of sulfide globules demonstrates that sulfide saturation had been reached, which therefore presents a sulfur sink. In addition, ~118 Gg of S adhered to the tephra in the eruption column, while residual magma from the 2004 eruption (erupted in 2011) may have lost part of its sulfur to the hydrothermal system and the caldera lake. *Ágústsdóttir and Brantley* [1994] estimated a steady state

sulfur flux of  $5.33 \times 10^6$  kg/yr from Grímsvötn's lake composition and volumes of jökulhlaups, which gives 37 Gg over the 7 years repose period preceding the 2011 eruption. The mass balance for the S budget in the Grímsvötn 2011 eruption is thus S<sub>initial</sub> - (S<sub>groundmass glass</sub> + S<sub>satellite</sub> + S<sub>leachate</sub> + S<sub>lake</sub> + S<sub>sulfide globule</sub>)=0. Input values and associated errors are listed in Table 1 together with average, minimum, and maximum proportions of each sulfur budget component.

[14] On average, 16% of the sulfur adheres to the tephra glass, 26% are degassed as sulfur, 5% were lost to the lake, and 53% of the S is conserved as sulfide globules. The sulfide globules will form a sink at depth due to their elevated density as is observed in cumulate nodules from Piton de la Fournaise, Réunion Island [Collins et al., 2012]. These sulfides may be subsequently remobilized by incoming fresh basaltic magma, undersaturated in sulfide, possibly via reactions such as  $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{gas}) + \text{FeS}_{(\text{sulfide})} = \text{FeO}_{(\text{silicate melt})} + \frac{1}{2} \text{S}_2(\text{gas})$ . Alternatively, a possible sulfur ore deposit will react with hydrothermal solutions having variable  $f\text{O}_2/f\text{S}_2$  during the heat mining of basaltic intrusions beneath the geothermal system that maintains the subglacial lake at Grímsvötn.

## 5. Conclusion

[15] The sulfur budget for the 2011 Grímsvötn eruption cannot be simply treated as initial S in MI minus residual S in groundmass equals sulfur released in a gas phase. We propose that 50% of the sulfur was retained in an immiscible sulfide phase (globules) at depth. In such cases, remotely measured sulfur emissions will only account for the minimum quantity of sulfur brought to the surface in an explosive eruption.

[16] **Acknowledgments.** We are grateful to Gudrun Larsen, Sigrun Hreinsdóttir, Thora Arnadóttir, Magnus T. Gudmundsson, Thorvaldur Thordarson, Arnann Höskuldsson, and Freysteinn Sigmundsson for discussions on the 2011 eruption at Grímsvötn. Jean-Luc Devidal provided expert advices during the EMP work. Critical and constructive reviews from Marie Edmonds, Peter Kelly, and Roberto Moretti led to significant improvements. This study was partially supported by the Iceland Science Fund (Volcano Anatomy grant), the French ANR "DégazMag" project, French-Icelandic scientific collaboration project "Jules Verne," and an EC Supersite Programme (FutureVolc), all of which is gratefully acknowledged. SC and KY acknowledge support from NASA through the Aura Science Team (grant NNX11AF42G). This is the Laboratory of Excellence "ClerVolc" contribution #81.

[17] The Editor thanks Robert Moretti and an anonymous reviewer for their assistance in evaluating this paper.

## References

Ágústsdóttir, A. M., and S. L. Brantley (1994), Volatile fluxes integrated over four decades at Grímsvötn volcano, Iceland, *J. Geophys. Res.*, 99(B5), 9505–9522, doi:10.1029/93JB03597.

- Albino, F., V. Pinel, and F. Sigmundsson (2010), Influence of surface load variations on eruption likelihood: Application to two Icelandic subglacial volcanoes, Grímsvötn and Katla, *Geophys. J. Int.*, *181*, 1510–1524, doi:10.1111/j.1365-246X.2010.04603.x.
- Carn, S.A., N.A. Krotkov, K. Yang, and A.J. Krueger (2013), Measuring global volcanic degassing with the Ozone Monitoring Instrument (OMI), in *Remote Sensing of Volcanoes and Volcanic Processes: Integrating Observation and Modeling*, Geol. Soc. Lon, Special Publications, edited by D. M. Pyle, T. A. Mather, and J. Biggs, 380 p., The Geological Society of London, Bath, U.K., doi:10.1144/SP380.12.
- Clarisse, L., P.-F. Coheur, S. Chefderville, J.-L. Lacour, D. Hurtmans, and C. Clerbaux (2011), Infrared satellite observations of hydrogen sulfide in the volcanic plume of the August 2008 Kasatochi eruption, *Geophys. Res. Lett.*, *38*, L10804, doi:10.1029/2011GL047402.
- Collins, S. J., J. Maclennan, D. M. Pyle, S. J. Barnes, and B. G. J. Upton (2012), Two phases of sulphide saturation in Réunion magmas: Evidence from cumulates, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *337–338*, 104–113.
- Devine, J. D., H. Sigurdsson, A. N. Davis, and S. Self (1984), Estimates of sulfur and chlorine yield to the atmosphere from volcanic eruptions and potential climatic effects, *J. Geophys. Res.*, *89*, 6309–6325, doi:10.1029/JB089iB07p06309.
- Gudmundsson, M. T., et al. (2012), The May 2011 eruption of Grímsvötn, *Geophys. Res. Abstr.*, *14*, EGU2012–12,119.
- Jude-Eton, T. C., T. Thordarson, M. T. Gudmundsson, and B. Oddsson (2012), Dynamics, stratigraphy and proximal dispersal of supraglacial tephra during the ice-confined 2004 eruption at Grímsvötn volcano, Iceland, *Bull. Volcanol.*, *74*, 1057–1082, doi:10.1007/s00445-012-0583-3.
- Jugo, P. J. (2012), Sulfur content at sulphide saturation in oxidized magma, *Geology*, *37*, 415–418, doi:10.1130/G25527A.1.
- McBirney, A. R. (2006), *Igneous Petrology*, 3rd ed., pp. 550, Jones and Bartlett, Sudbury, MA.
- Moune, S., O. Sigmarsson, T. Thordarson, and P.-J. Gauthier (2007), Recent volatile evolution in the magmatic system of Hekla volcano, Iceland, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *255*, 373–389, doi:10.1016/j.epsl.2006.12.024.
- Moune, S., O. Sigmarsson, T. Thordarson, P. Schiano, and J. K. Keiding (2012), Melt inclusion constraints on the magma source of Eyjafjallajökull 2010 flank eruption, *J. Geophys. Res.*, *117*, B00C07, doi:10.1029/2011JB008718.
- Óladóttir, B., G. Larsen, and O. Sigmarsson (2011a), Holocene volcanic activity at Grímsvötn, Bárðarbunga and Kverkfjöll subglacial centres beneath Vatnajökull, Iceland, *Bull. Volcanol.*, *73*, 1187–1208, doi:10.1007/s00445-011-0461-4.
- Óladóttir, B., O. Sigmarsson, G. Larsen, and J.-L. Devidal (2011b), Provenance of basaltic tephra from Vatnajökull subglacial volcanoes, Iceland, as determined by major- and trace-element analyses, *Holocene*, *21*, 1037–1048, doi:10.1177/0959683611400456.
- Olsson, J., S. L. S. Stipp, K. N. Dalby, and S. R. Gislason (2013), Rapid release of metal salts and nutrients from the 2011 Grímsvötn, Iceland volcanic ash, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *123*, 134–149, doi:10.1016/j.gca.2013.09.009.
- Petersen, G. N., H. Bjornsson, P. Arason, and S. von Löwis (2012), Two weather radar time series of the altitude of the volcanic plume during the May 2011 eruption of Grímsvötn, Iceland, *Earth Syst. Sci. Data*, *4*, 121–127, doi:10.5194/essd-4-121-2012.
- Roeder, P. L., and R. F. Emslie (1970), Olivine-liquid equilibrium, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *29*, 275–289, doi:10.1007/BF00371276.
- Sharma, K., S. Blake, S. Self, and A. J. Krueger (2004), SO<sub>2</sub> emissions from basaltic eruptions, and the excess sulfur issue, *Geophys. Res. Lett.*, *31*, L13612, doi:10.1029/2004GL019688.
- Symonds, R. B., W. I. Rose, G. J. S. Bluth, and T. M. Gerlach (1994), Volcanic-gas studies: Methods, results and applications, in *Volatiles in Magmas*, Rev. Mineral., *30*, edited by M. R. Carroll and J. R. Holloway, pp. 1–66, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Textor, C., H.-F. Graf, M. Herzog, and J. M. Oberhuber (2003), Injection of gases into the stratosphere by explosive volcanic eruptions, *J. Geophys. Res.*, *108*(D19, 4606), doi:10.1029/2002JD002987.
- Thorarinsson, S. (1974), Vötnin stríð. Saga Skeiðarárhlaupa og Grímsvatnagosa (The swift flowing rivers. Annals of jökulhlaups in the river Skeiðará and eruptions of Grímsvötn), Bókútafa Menningarsjóðs, 254 pp., Reykjavík, Iceland.
- Wallace, P. (2001), Volcanic SO<sub>2</sub> emissions and the abundance and distribution of exsolved gas in magma bodies, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *108*, 85–106.
- Wallace, P. J., and M. Edmonds (2011), The sulfur budget in magmas: Evidence from melt inclusions, submarine glasses, and volcanic gas emissions, *Rev. Min. Geochem.*, *73*, 215–246, doi:10.2138/rmg.2011.73.8.
- Yang, K., N. A. Krotkov, A. J. Krueger, S. A. Carn, P. K. Bhartia, and P. F. Levelt (2007), Retrieval of large volcanic SO<sub>2</sub> columns from the Aura Ozone Monitoring Instrument (OMI): Comparison and limitations, *J. Geophys. Res.*, *112*, D24S43, doi:10.1029/2007JD008825.
- Yang, K., X. Liu, P. K. Bhartia, N. A. Krotkov, S. A. Carn, E. Hughes, A. J. Krueger, R. Spurr, and S. Trahan (2010), Direct retrieval of sulfur dioxide amount and altitude from spaceborne hyper-spectral UV measurements: Theory and application, *J. Geophys. Res.*, *115*, D00L09, doi:10.1029/2010JD013982.

# Magma storage beneath Grímsvötn volcano, Iceland, constrained by thermobarometry and volatiles in melt inclusions

B. Haddadi<sup>1</sup>, O. Sigmarsson<sup>1,2</sup> and G. Larsen<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Magmas et Volcans, Université Clermont Auvergne-OPGC-CNRS-IRD, Campus Universitaire des Cézeaux, 6 Avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière Cedex, France

<sup>2</sup>Institute of Earth Sciences, University of Iceland, 101 Reykjavik, Iceland

Corresponding author: Baptiste Haddadi ([b.haddadi@opgc.fr](mailto:b.haddadi@opgc.fr))

## Key Points:

- Mid-crustal crystallization depth under Grímsvötn volcano locates magma storage above the Iceland mantle plume
- Different eruption regimes are due to important recharge of deep-seated gas-rich magma
- Sulfur concentration and budget correlate with known magma volumes allowing their estimations for older eruptions

## Key words:

- Grímsvötn volcano, thermobarometry, melt inclusions, magma storage



## Abstract

Basaltic eruptions at Grímsvötn volcano, Iceland, are generally of low intensity whereas occasionally an order of magnitude larger eruptions occur. In order to discuss the reasons for this difference, crystallization conditions of the eruptive magma were determined through thermobarometry and the degassing from volatile concentration measured in melt inclusion (MI) and groundmass glasses. Tephra of two of the largest historical eruptions (2011 and 1873) and two much smaller eruptions (2004 and 1823) were investigated. Pressure and temperature estimates of crystallization are obtained through equilibrium clinopyroxene-glass (cpx-liq) pairs, where both crystals adjacent to, and in textural equilibrium with, groundmass glass and that of melt inclusions (MI) were measured. Average crystallization pressure of  $4 \pm 1$  kbar corresponding to approximately 15 km depth was obtained together with considerable temperature range, 1065-1175 °C. Sulfur and chlorine concentrations are highest in MI of the larger eruptions together with lower groundmass glass concentrations than from the smaller eruptions. Sulfur concentration and budget correlate with known magma volumes, which allows their estimations for older eruptions. Higher volatile concentrations of MI from the larger eruptions reflect important recharge of gas-rich magma explaining the different eruption regimes. Similar depths are obtained for basalt of the 2014-2015 Bárðarbunga rifting event as prior to Grímsvötn eruptions and to a low resistivity layer revealed by magnetotelluric surveys. Therefore, an important magma storage is inferred at mid-crustal depth above the center of the Iceland mantle plume. Finally, the potential contribution of the associated gas phase to the measured volcano deformation is discussed.

## 1. Introduction

The configuration of magma systems beneath active basaltic volcanoes above a mantle plume has proven hard to understand. At Kīlauea (Hawaii), decadal-long periods of magma supply from a single shallow magma body alternates with those of two laterally distinct bodies [Pietruszka *et al.*, 2015]. How these shallow magma chambers are recharged and connected to further depths remains uncertain. Magma is thought to migrate from approximately 30 to 15 km beneath Kīlauea to the shallow part of the system [e.g. Wright and Klein, 2006]. High-level magma chamber may feed directly the summit caldera and the rift-zones or, alternatively, the rift eruptions may be fed directly by new melt from the mantle source [Pietruszka *et al.*, 2015 and references therein]. At Piton de la Fournaise (Réunion Island) magma may be transferred straight through the lithospheric mantle to the base of the oceanic crust. A large aseismic zone at approximately 10 km depth is interpreted as magma storage feeding the shallow magma system [e.g. Michon *et al.*, 2015]. Beneath Grímsvötn volcano, Iceland, magma chamber has been inferred from combined magnetic, gravity, seismic and deformation studies [e.g. Gudmundsson and Milsom, 1997; Alfaro *et al.*, 2007; Hreinsdóttir *et al.*, 2014]. Between 10 and 20 km<sup>3</sup> low velocity body, at approximately 3 km depth was described by Alfaro *et al.* [2007] whereas a Mogi-model gives depth of  $1.7 \pm 0.2$  km for the 2011 eruption [Hreinsdóttir *et al.*, 2014]. Deformation pattern of Grímsvötn central volcano over longer time period suggests at least two magma reservoirs [Reverso *et al.*, 2014]. In addition, the fact that Grímsvötn volcano displays different eruption regimes, phreatomagmatic to plinian eruptions, regardless of similar repose periods between eruptions and emission of basaltic magma having

similar composition [e.g. *Larsen et al.*, 1998] may suggest a more complicated magma system than only a single high-level magma chamber. It is conceivable that volatiles accumulate at the top of the crustal magma system with most of the erupted magma ascending from a greater depth. In order to better constrain the Grímsvötn magma system, depth of crystallization at which magma dwelt is estimated through thermobarometry and phase equilibria. The results are compared with those obtained on Holuhraun basalt erupted in 2014-2015 on the adjacent Bárðarbunga volcanic system and the magnetotelluric survey of *Eysteinnsson and Hermance* [1985]. In addition, sulfur and chlorine concentrations were measured in tephra from four historical eruptions, two larger plinian and two phreatomagmatic eruptions with an order of magnitude lower mass eruption rate. The results permit evaluation of volatile-rich magma recharge in controlling different eruption regimes at Grímsvötn volcano. The volatile concentrations and budget of recent eruptions is estimated and the outcomes suggest a link between eruption regime, degassing efficiency and volume of magma produced.

## **2. Geological settings and sampling**

### **2.1 Geological context**

Grímsvötn and Bárðarbunga Volcanic Systems are located above the center of the Iceland mantle plume. The former comprises a central volcano and a fissure system trending towards the SW (Fig. S1 in the supporting information), partly covered by the Vatnajökull glacier [*Sæmundsson*, 1978]. Most eruptions occur inside the Grímsvötn caldera, with a few notable exceptions such as the 1783-84 Laki and 1996 Gjalp events [e.g. *Thordarson and Self*, 1993; *Sigmarsson et al.*, 2000]. Grímsvötn central volcano is the most active Icelandic volcano, erupting about once a decade over the last eight centuries [*Larsen et al.*, 1998]. The so-called Saksunarvatn ash, an important tephrochronological horizon at the Pleistocene-Holocene boundary, most likely originated at Grímsvötn at the end of last glaciation [e.g. *Neave et al.*, 2015]. Eruptions within the ice-covered part of the volcanic system are i) predominantly phreatomagmatic or ii) alternating between phreatomagmatic activity and magmatic phases of subplinian/plinian intensity, termed here as plinian. Eruptions on the ice-free part are predominantly effusive and able to produce flood basalts, such as the Laki lava fields. The order of magnitude smaller Holuhraun eruption on the Bárðarbunga volcanic system has been described by *Gudmundsson et al.* [2016] and its gas phase by *Gíslason et al.* [2015] and *Gauthier et al.* [2016].

### **2.2 Eruptions and tephra studied (Grímsvötn 1823, 1873, 2004 and 2011)**

Two of the four eruptions studied (1873 and 2011) are among the largest eruptions occurring during the historical period in Iceland (last thousand years approximately), whereas the remaining two (1823 and 2004) are typical low-intensity events. The 1823 Grímsvötn eruption (sample G1823) began in early February (Feb.  $4 \pm 4$  days). Eruption columns of small dimensions are inferred from the limited descriptions. The last recorded activity was on February 14 with minor tephra fall outside the Vatnajökull glacier [*Thorarinsson*, 1974]. Tephra volume is unknown but considered small (VEI 2-3). In 1873, Grímsvötn erupted on January 8

or 9 and tephra fall (G1873) was reported until January 13. The last observed activity ("fire") was on January 23 but steam rose from eruption site for weeks [*Thjóðólfr*, Feb. 26, 1873]. The eruption was preceded by a moderate jökulhlaup on January 6 [*Thorarinsson*, 1974] and its eruption column may have reached 15-17 km in the first morning [*Thoroddsen*, 1924]. Descriptions of the Grímsvötn 1873 eruption column and the eruption cloud emphasize its unusually large dimension (VEI 4) compared to the previous eruption, which occurred on the Grímsvötn volcanic system in 1867. The tephra volume emitted by the eruption is of the order of several hundred million cubic meter [*Thorarinsson*, 1974] which is similar to that of the 2011 eruption. The Grímsvötn 2004 eruption (G2004) started at 22 UTC November 1st and lasted five days. The tephra volume was close to 47 million cubic meters and was emitted during the first two days. This VEI 3 eruption occurred inside the southern lobe of the composite caldera and was phreatomagmatic in nature with pulses of higher intensity and a plume height of 6-10 km [*Jude-Eton et al.*, 2012]. Finally, the most recent Grímsvötn eruption (G2011) started at 19 UTC on May 21, 2011 and lasted one week. The tephra volume emitted is 6-800 million cubic meters [*Gudmundsson et al.*, 2012]. This VEI 4 eruption occurred inside the same caldera lobe as the previous eruptions but alternated between phreatomagmatic activity and magmatic phases of subplinian to plinian intensity, marked by the plume height radar estimations of 15-20 km [*Petersen et al.*, 2012]. These four eruptions all occurred after similar repose periods of ~6 years and were of similar duration. The volumes erupted, however, vary by 1-2 orders of magnitude [e.g. *Thorarinsson*, 1974; *Gudmundsson et al.* 2012; *Jude-Eton et al.*, 2012].

### **3. Sample description and Methods**

#### **3.1 Samples**

The G1823 and G1873 tephra were collected 25 km south of the caldera in August 2005. Two decimetric bombs (G-2004-T2 and G-2004-T4) were selected from the 2004 eruption products collected from the very craters inside the caldera wall. The near-vent lapilli-sized tephra from the first eruption day in 2011 (sample Gv2011-D) was collected by Jónas Guðnason and fine-grained tephra samples were collected on the lowland, south of Vatnajökull [Gv4; *Sigmarsson et al.*, 2013]. For comparison, lava and tephra produced early in the 2014-15 Bárðarbunga rifting event were included in this study.

#### **3.2 Melt inclusion preparation**

Olivine, clinopyroxene and plagioclase (hereafter abbreviated ol, cpx and plag) crystals were handpicked under a binocular microscope from the 100–250 and 250–600  $\mu\text{m}$  grain size fractions of crushed tephra. To facilitate the handpicking, dense liquids (bromoforn and diiodomethane) were used to separate crystals from glass and plag from ferromagnesian minerals. Crystals with melt inclusions (MI) were washed with acetone, embedded in epoxy and polished individually in order to generate adequate exposure of the MI for in situ electron probe microanalysis (EPMA). The MI are spherical to oblate in shape and range in size from 5 to 190  $\mu\text{m}$ . Most MI contain shrinkage bubbles but all are totally deprived of daughter minerals and are primary melt inclusions [*Roedder*, 1984]. In total, 103 crystals containing 179 MI were

selected and prepared for analysis. The G2011 groundmass is composed of glass patches with variable microlite contents ranging from those that are completely free of microlites to heavily crystallized groundmass. From the 2011 tephra, a total of 49 cpx hosting 76 MI, and a single olivine hosting a MI were added to those of an earlier study [Sigmarsson *et al.*, 2013]. In the G2004 tephra, 12 cpx containing 33 MIs and 6 ol with 7 MI were studied; in that of G1873, 10 cpx with 23 MI and 2 MI in 2 ol were analyzed and 4 cpx hosting 9 MI from the G1823 tephra. Sigmarsson *et al.* [2013] showed that most MI in plag from the 2011 eruption had composition modified by host crystallization and O isotope ratios measured in plag from Grímsvötn products [Bindeman *et al.*, 2006] are in overwhelming cases out of equilibrium with the groundmass glass. Therefore, plag was not studied in same details as the ferromagnesian minerals. The groundmass glass around euhedral crystals was analyzed both adjacent to the crystal rims and elsewhere to access possible boundary effects caused by crystal growth kinetics and differential elemental diffusion in the melt.

### **3.3 Microprobe data acquisition**

Major and volatile (S, Cl, F) element concentrations were measured on Cameca SX-100 at Laboratoire Magmas et Volcans in Clermont-Ferrand, France, following the analytical setup described by Sigmarsson *et al.* [2011]. A 15 keV accelerating voltage and a 15 nA current were used for the mineral analyses. The largest MI and groundmass glass were analyzed with a spot diameter of 20  $\mu\text{m}$  and a current of 8 nA, whereas the smallest MI were analyzed with a 5  $\mu\text{m}$  beam and a current as low as 4 nA. The main results are given in Table S1, SI. Further analytical details, standards and uncertainties are listed in Óladóttir *et al.* [2011a] and Moune *et al.* [2007]. The  $K\alpha$  ray position of sulfur was used to estimate  $f\text{O}_2$  following [Carroll and Rutherford, 1988].

### **3.4 Test of mineral-melt equilibrium**

Phase equilibrium is a prerequisite for application of thermobarometers based on mineral-liquid compositions and thermodynamic equilibrium. Three approaches are used here to assess the phase equilibrium, namely textural criteria, calculated normalized mineral components and equilibrium partition coefficients. Back-scattered electron (BSE) images revealed a few anhedral to subhedral crystals that were rejected from the P-T calculations. Overwhelming majority of the crystals selected for analysis are euhedral suggesting textural equilibrium with their surrounding liquid (Fig. 1 and Table S2, SI). In the case of zoned crystals, only rims and neighboring glass were used as representative of the last state of equilibrium between a given crystal and melt. The special case of sector-zoned cpx is discussed further below. The state of equilibrium was also assessed from the ideal cpx end-member components (DiHd, EnFs, etc.). Final test of equilibrium was the criterion of Fe-Mg partitioning between ferromagnesian minerals and liquids:  $K_D^{\text{min-liqu}}(\text{Fe-Mg}) = [\text{MgO}_{\text{liq}} * \text{FeO}_{\text{min}}] / [\text{MgO}_{\text{min}} * \text{FeO}_{\text{liq}}]$ , where MgO and FeO are molar fractions. Putirka [2008] proposed  $0.28 \pm 0.08$  as equilibrium  $K_D$  value between cpx and melt and  $0.30 \pm 0.03$  for the ol-liquid equilibrium [e.g. Roeder and Emslie, 1970; Herzberg and O'Hara, 1998; Toplis, 2005]. For plag-liquid equilibrium, the  $K_D^{\text{fsp-liqu}}(\text{An-Ab})$

is not well constrained, and the rarity of olivine crystals make the clinopyroxene a mineral of choice for P-T estimates.

Equilibrium crystallization temperatures (T) between ol, plag, cpx and matrix glass were calculated respectively with equations 22, 24a, 33 and 13 of *Putirka* [2008], with associated standard error of estimate (SEE) being 29, 36, 42 and 71°C respectively. The crystallization pressure (P) estimates are based on clinopyroxene-liquid (cpx-liq) equilibrium using *Putirka's* equation 30 with a SEE of 1.6 kbar. These relatively large errors of the thermobarometer concerns only the absolute values whereas the relative difference in P and T calculated for different tephra will be significantly more precise. The results are then compared with, and showed to agree with, P and T at which the phases olivine, plagioclase, augite and melt are in equilibrium [OPAM; *Yang et al.*, 1996].

The OPAM phase equilibria was already applied to estimate crystallization pressure on several Icelandic basalts [*Kelley and Barton*, 2008] and preferred over cpx-liq pressure estimates by *Neave et al.* [2015], whereas *Budd et al.* [2016] and *Geiger et al.* [2016] apply the *Putirka* [2008] cpx-liq barometer by selecting what they term as “appropriate nominal melt composition”. In the absence of measurable liquid composition adjacent to the cpx due to highly palagonized glasses and/or crystallized groundmass in the studies of *Budd et al.* [2016] and *Geiger et al.* [2016], the authors suggest adoption of a plausible whole-rock compositions or tephra glass analyses that pass the tests of Fe-Mg equilibrium coefficient and hypothetical cpx components. This approach requires that melt composition remains identical between the data base from which a preferred melt composition is chosen and that of the subject being studied. However, *Óladóttir et al.* [2008, 2011b] demonstrated significant variability in glass composition of Holocene tephra from subglacial basalt volcanoes in Iceland that imply that identifying a single “appropriate nominal melt composition” may not be realistic. Comparing the empirically calculated cpx components [*Putirka*, 1999] to those analyzed is not a very stringent tool in evaluating equilibrium condition and only eliminates obscure analyses (such as occasional mixed glass-crystal rim analyses identified by monitoring K<sub>2</sub>O concentrations). The problem with these approaches is perhaps best illustrated by the case of sector-zoned cpx. Two examples are given in Fig. 1 illustrating that only analyses of euhedral mineral rims and the adjacent glass yield reasonable P-T results whereas other cpx analyses yield erroneous results despite  $K_D^{\text{min-liq}}(\text{Fe-Mg})$  (and cpx components) within accepted equilibrium range.

The approach taken here is thus to calculate P and T only from analyses of crystal facets in textural equilibrium with the adjacent glass, verified by BSE images. This ensures that only the relevant liquid and cpx compositions are utilized in the estimation of pressure and temperature conditions of cpx crystallization. Depth of cpx crystallization before two of the last three eruptions in Iceland, Eyjafjallajökull 2010 and Holuhraun 2014-15, were estimated with this approach by *Keiding and Sigmarsson* [2012] and *Bali et al.* [2015]. In all three cases a strong agreement was found with depth estimates based on seismicity, minimum pressure derived from H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solubility and deformation [e.g. *Tarasewicz et al.*, 2012; *Gíslason et al.*, 2015; *Gudmundsson et al.*, 2016]. Consequently, in this paper only results for melt composition obtained on glass adjacent to euhedral crystal rims are taken into consideration in addition to the MI-crystal host pairs. Nevertheless, we agree with *Neave et al.* [2015] that further

experiments in the pressure range 1 bar – 5 kbar should improve the calibration of the cpx-melt thermobarometer.

### **3.5 Petrological estimation of S degassing.**

The petrological method [Devine *et al.*, 1984] is based on the difference ( $\Delta S$ ) between sulfur concentrations measured in phenocryst-hosted melt inclusions (MI), taken to indicate the pre-eruptive sulfur concentration dissolved in the parental melt, and the degassed groundmass glass representing the residual sulfur concentrations not emitted to the atmosphere. Scaled to the mass of magma erupted,  $\Delta S$  yields the exsolved mass of sulfur. The petrological method estimates the mass of sulfur exsolved from the initial magma as follows: mass  $SO_2 = \alpha$  mass S and mass  $S = \rho V_{DRE} (S_{MI, max} - S_{Groundmass\ glass, mean})$ . Where  $\alpha = MW(SO_2) / MW(S) = 64.06/32.06$ ,  $\rho = 2750\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  for Grímsvötn magmas [Sigmarsson *et al.*, 2013] and the dense rock equivalent volume ( $V_{DRE}$ ) from the eruption of interest.

## **4. Results**

### **4.1 Petrography, mineral and glass compositions**

The four Grímsvötn tephra are of quartz normative tholeiitic composition as other Holocene Grímsvötn tephra [e.g. Grönvold and Jóhannesson, 1984; Óladóttir *et al.*, 2011a, b]. All four tephra have average MgO concentrations in both groundmass glass and MI close to 5 wt%. Largest variability is observed for the 2011 tephra with a range from approximately 3 to 7 wt% and a bimodal distribution. This variability will be discussed elsewhere. Groundmass glass analyzed adjacent to euhedral crystals is of identical composition to that analyzed further away from the crystal rim. The tephra are composed of ~95 % glass with only ~5% of visible crystals, with plag, cpx and ol in decreasing abundances, in addition to sulfide globules and FeTi-oxide observed for the first time in the G2011 tephra [Sigmarsson *et al.*, 2013]. Representative mineral compositions are shown in Table S1, SI. Plagioclase of the Grímsvötn 2011 tephra display a compositional range from  $An_{67}$  to  $An_{92}$ , which is within that found for the Saksunarvatn ash [Neave *et al.*, 2015]. Still larger compositional range is observed in Laki products with groundmass plag ranging from  $An_{51}$  to  $An_{64}$  and macrocrysts from  $An_{53}$  to  $An_{89}$  [Neave *et al.*, 2013], extending the range ( $An_{75}$ - $An_{90}$ ) observed by Bindeman *et al.* [2006]. Clinopyroxene is of augite composition with #Mg in the range 61-84 and within that of Saksunarvatn ash [Mg#: 71-87; Neave *et al.*, 2015]. In the Laki products groundmass grains range from #Mg 65 to 75 enveloped within that of macrocrysts (50-83) [Neave *et al.*, 2013]. Olivine of the 2011 eruption have Fo values ranging from 68 to 77, which again is within the range found in Saksunarvatn tephra [70-76 and 84-87; Neave *et al.*, 2015]. Bindeman *et al.* [2006] observed a Fo range of 72-86 in Laki macrocrysts, while Neave *et al.* [2013] measured Fo down to 60 and ol in groundmass as low as Fo 52.

### **4.2 Sulfur and Chlorine**

Sulfur and chlorine are of concentration high enough to be measured by EMP, whereas the fluorine concentrations are too low compared to the detection limit. The S and Cl concentrations in MI range from 1103 to 1974 ppm and 110 to 340 ppm, respectively, with the highest values reached in the tephra of the larger eruptions (G1873 and G2011; Table 1) and lower maximum MI concentrations obtained in minerals of the phreatomagmatic tephra. Groundmass glass volatile concentrations vary significantly; S: 400 - 1750 ppm and Cl: 140 - 310 ppm. Noteworthy, the weighted mean S concentrations of the combined groundmass glass of the “plinian” tephra is significantly lower than those of the combined phreatomagmatic glass, being 880 vs. 1100 ppm. Same tendency is observed for chlorine content, with the two highest mean groundmass glass concentrations measured in the phreatomagmatic groundmass glass. Consequently, the difference between the maximum S concentrations in the MI minus the groundmass glass mean S concentrations ( $\Delta S$ ) is significantly higher in the plinian eruptions (~1000 ppm) compared to the smaller phreatomagmatic eruptions (~600 ppm). This observation is reinforced by  $\Delta Cl$  for which only the larger eruptions have positive values. Both chlorine and sulfur degassing thus appears hindered in the phreatomagmatic glass. Only a third of the available Cl degassed from the “plinian” tephra emphasizing the degassing order of S vs. Cl from the Grímsvötn tholeiitic magma.

### **4.3 Redox and water estimation**

The relationship between the oxidation state and the sulfur speciation [Jugo *et al.*, 2010] allows approximate estimation of the redox conditions of groundmass and MI (Table S1). All glasses record oxidation state at or close to the FMQ buffer (MI averages range from  $fO_2 = FMQ - 0.2$  to 0.6 log units and groundmass glass at FMQ to 0.5 log units above), while the phreatomagmatic glasses may have slightly higher  $fO_2$  with FMQ =  $+0.5 \pm 0.1$ .

Plagioclase hygrometer as calibrated by Putirka [2008], together with the method proposed by Lange *et al.* [2009], is used here for estimating pre-eruptive Grímsvötn magma water concentrations. The new calibration of the plagioclase-liquid hygrometer by Waters and Lange [2016] yields average water concentrations of  $0.40 \pm 0.35$  wt%. This is within the error of a single melt inclusion ion probe (SIMS) measurement giving 0.66 wt% H<sub>2</sub>O and 960 ppm CO<sub>2</sub> (concentrations were measured in one plagioclase-hosted melt inclusion, namely G2-F1 (Table S1), with the IMS 1270 instrument at Nancy, France), a value close to the common water concentrations for mid-oceanic-ridge tholeiites [e.g. Schilling *et al.*, 1980; Dixon and Clague, 2001]. For this particular MI, the Lange *et al.* [2009] hygrometer yields 0.77 wt% H<sub>2</sub>O and the new calibration by Waters and Lange [2016] yields 0.49 wt%, enveloping the SIMS analysis of 0.66 wt%. The highest water concentration measured in MI of olivines and plagioclases from the Saksunarvatn ash attributed to Grímsvötn volcano is 0.68 wt% [Neave *et al.*, 2015], which is within error of our single measured MI. All the P-T calculations are performed assuming 0.6 wt% H<sub>2</sub>O. For the 2011 Eyjafjallajökull eruption, Keiding and Sigmarsson [2012] showed that water affected plagioclase-liquid T estimates three-times more than that of cpx-liquid. Addition of 1 wt % H<sub>2</sub>O increases the P results by 0.8 kbar, which is well within the SEE of the cpx-liquid barometer. Thus, the P-T calculations presented here are only slightly water-dependent and remain valid for the range of water concentrations observed in Icelandic tholeiites [0.1-1.0 wt%; e.g. Schilling *et al.*, 1980 or Nichols *et al.*, 2002].

## **4.4 Pressure and temperature of partial crystallization**

### 4.4.1 Grímsvötn 2011

Water is known to have a strong effect on plagioclase crystallization [e.g. *Green and Ringwood, 1968; Sisson and Grove, 1993*]. Assuming 0.6% H<sub>2</sub>O the plagioclase thermometry yields ~1149°C for their MI formation, with a T range of 1117-1165°C. This is coherent with 1100-1149°C obtained from the groundmass glass composition alone. The cpx-liq thermometer for MI in cpx gives results between 1065 and 1175°C, with a mean of 1122°C, which is a larger range than that of the plagioclase-liquid thermometer (Table 2) and display a near-Gaussian distribution with a median centered on 1135°C (Fig. S2). Olivine-liquid temperatures were estimated from a single MI - host-crystal pair giving 1212°C (whereas another ol has a  $K_D^{ol-liq}(Fe-Mg)$  of 0.26, slightly outside of the equilibrium range (0.27-0.33), and is thus discarded). The lowest cpx-liquid temperature is close to the 1 atm experimental determined temperature for the appearance of FeTi-oxides on the liquidus, namely 1070 °C [*Bell and Humphries, 1972*].

All MI pressure estimates from cpx-liquid equilibria are within the range 0.6-6.4 kbar (mean 4.3 kbar). The frequency distribution in Fig. S2 suggests that roughly 95% of the cpx crystallized between 2 and 6.4 kbar (MI mean: 4.3 kbar), while the rest originate from a shallower level corresponding to 0.6-1.5 kbar. Final P-T equilibrium of cpx crystallization is obtained from euhedral crystal rims and adjacent glass.

### 4.4.2 Grímsvötn 1873

Groundmass glass composition yields T range of 1125-1137°C, within which range are two olivine-liquid temperatures of 1126 and 1129°C for two MI in olivines having Fo73 and Fo74, respectively. The groundmass glass surrounding the latter olivine gave slightly higher T of 1140°C. The MI in cpx formed at T between 1092 and 1150°C, with a mean of 1130°C (n=21), which is indistinguishable (Table 2) to that obtained from the 2011 tephra (given the associated error). Groundmass glass-cpx pairs T range is slightly wider (1075-1157°C) but their mean, 1129°C, is not different (n=7).

The melt inclusions in cpx formed at P of 2.0-6.0 with a mean P of 4.1 kbar (n=21), again identical to what is observed for the 2011 products. Similar P is obtained for the final rim crystallization, or 2.6-5.9 kbar, with a mean of 4 kbar (n=7).

### 4.4.3 Grímsvötn 2004 and 1823

Olivine-hosted MIs were obtained for the 2004 eruption, with six crystals containing seven MI and two were surrounded by groundmass glass. Only a single pair has a  $K_D^{ol-liq}(Fe-Mg)$  within the equilibrium range, giving T of 1125°C, identical to the mean groundmass glass - cpx T of 1124°C (range: 1082-1148°C; n=13) for the 2004 eruption. For that of 1823, the cpx-liq T range from 1099 to 1163°C (mean 1139°C; n=9). The groundmass glass-cpx barometry indicates crystallization from 0 to 5.6 kbar (mean 3.7 kbar, n=13; Table 2 and Fig. 3b) and between -0.1 and 4.9 kbar (mean 3.5 kbar, n=9; Fig S2) for the 2004 and 1823 products, respectively.

Similar P-T conditions are obtained for MI formations in cpx, or T in the range 1075-1159°C, (mean 1120°C; n=40) for the 2004 eruption, while fewer observations of the 1823 eruption



product display a narrower range, 1108-1164°C (mean 1133°C; n=14) and P in the range 1.8 and 7.0 kbar (mean 3.8 kbar) and 2.5-6.2 kbar (mean 3.9 kbar) for the 2004 and 1823 eruptions, respectively.

#### 4.4.4 Summary of thermobarometric results

The highest equilibrium pressure between cpx and MI exceeds 6 kbar for all the tephra studied. Crystallization at further depth cannot be excluded since only final equilibrium pressure is recorded in the crystal-melt composition during magma ascent. The average pressure of MI-cpx reaction for all four eruptions is  $4.1 \pm 1.1$  SD (or 0.1 SE; Fig. 3a; Table S2 SI) whereas the spread in the results suggest crystallization within the entire Grímsvötn magma system, namely cpx-hosted MIs pressure between 0.6 and 7 kbar, i.e.: 2 to 25 km. These results reveal the depth range of the magma system activated during each eruption and emphasize the frequency of cpx arising from approximately 15 km depth.

The MI equilibrium temperature may suggest slow cooling of the Grímsvötn magma system with time. The youngest tephra (G2011 and G2004) record identical mean MI temperature, or  $1120^\circ\text{C} \pm 21$  (SD). Nominally higher temperature ( $1130^\circ\text{C}$ ) is calculated for the older G1873 and G1823 tephra, and highest pre-eruptive estimates of  $\sim 1140^\circ\text{C}$  have been suggested for 1783-1784 Laki eruption and the  $\sim 10$  ka Saksunarvatn tephra [Bindeman *et al.*, 2006; Neave *et al.*, 2015 and references therein]. Although these estimates are within the proposed thermometer errors [e.g. Putirka, 2008], similar pattern is observed in the final temperature recorded in cpx and with glass composition thermometers. A regular nominal decrease in calculated temperature with time is apparent (G1823 mean =  $1139^\circ\text{C}$ ; G1873 mean =  $1136^\circ\text{C}$ ; G2004 mean =  $1124^\circ\text{C}$ ; G2011 mean =  $1118^\circ\text{C}$ ). Finally, the lowest recorded temperature,  $1065^\circ\text{C}$ , is from the G2011 tephra in which the presence of FeTi-oxides was identified for the first time in Grímsvötn products [Sigmarsson *et al.*, 2013].

## 5. Discussion

In this discussion both thermobarometry results and volatile concentrations measured in glasses of MI and groundmass are combined with the goal of putting constraints on the magma system behavior beneath Grímsvötn volcano.

### 5.1 Grímsvötn P-T relationships

In their study of the Grímsvötn 10 ka tephra series (also known as the Saksunarvatn ash), Neave *et al.*, [2015] calculated from groundmass glass composition and the OPAM phase relationship final P-T crystallization conditions of 0-1.5 kbar and  $1140^\circ\text{C}$ , which are equivalent to saturation pressure calculated from  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  concentrations in melt inclusions. However, the authors recognize that  $\text{CO}_2$  most likely diffused from the MIs and the  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  pressure estimates should be considered as minimum values only. Their cpx-melt thermobarometer yields 3.6-4.1 kbar pressure at  $1140^\circ\text{C}$  that is indistinguishable from the results presented here and comparable to results obtained on 1783-1784 Laki eruption [Neave *et al.*, 2013]. Earlier application of the OPAM method by Kelley and Barton [2008], based on results from Meyer *et*

*al.* [1985] on combined “Bárðarbunga-Grímsvötn” whole-rock analyses, gave the pressure range of 1 to 5.1 kbar. Therefore, the pressure dependency of the OPAM phase relationship determined by *Yang et al.* [1996] can be confronted against the results from the *Putirka* [2008] cpx-melt barometer. The results are shown in Table S2, with MI-based OPAM yielding  $4.8 \text{ kbar} \pm 2.1 \text{ (SD)}$  on average and  $4.0 \text{ kbar} \pm 1.7 \text{ (SD)}$  using melt composition based on the groundmass glass. Combined, the OPAM barometry yield  $P = 4.6 \text{ kbar} \pm 2.0 \text{ (SD)}$  that is within error of the *Putirka* [2008] cpx-melt barometer and no significant difference is found again for the four eruptions of this study. It can thus be concluded that coherent results are obtained for the principal depth of Grímsvötn magma crystallization, namely 14-18 km (4-5 kbar) and that different eruption regimes are not caused by difference in crystallization conditions and different magma system configuration.

In contrast, both  $\Delta T$  of cpx-liq calculated from host crystal and MI and the  $\Delta T$  calculated from the melt composition alone, reveal larger range for the 21<sup>st</sup> century eruption compared to those of the 19<sup>th</sup> century, or respectively 84-110 °C and 56-58 °C calculated from cpx-MI reaction. This may suggest significant difference in thermal conditions between older and younger eruptions rather than between small and large eruptions at Grímsvötn. These differences could be explained by either different proportions and/or decreasing mixing efficiency of deep-derived basalts with more evolved high-level basalts today within the active magma system compared to the past. Such potential temperature decrease with time concurs with increasing concentrations of incompatible elements in historical Grímsvötn tephra caused by progressive fractional crystallization [*Sigmarsson et al.*, 2016].

Linear extrapolation of geothermal gradient in Iceland may indicate the depth to the 1200 °C isotherm as derived from geothermal exploration boreholes in Iceland by *Flóvenz and Saemundsson* [1993]. The P-T correlation for the 19<sup>th</sup> century eruptions yields lower crustal pressure of 9 kbar for  $T = 1200^\circ\text{C}$ . Assuming an average crustal density of  $2750 \text{ kg/m}^3$ , a hydrostatic pressure of 9 kbar corresponds to approximately 30 km crustal depth. This is close to the estimated crustal thickness from seismic tomography and corresponds to a thermal gradient of  $\sim 40 \text{ }^\circ\text{C/km}$ , similar to the estimated Iceland hotspot gradient:  $50 \text{ }^\circ\text{C/km}$  [e.g. *Bjarnason*, 2008]. This might indicate the depth of a neutral buoyancy level at which mantle melt is likely to collect under Grímsvötn. The approximate 15 km crystallization depth is also observed in our preliminary analyses of cpx-melt relationship in the 2014-15 Holuhraun lavas (Table S2) despite their more primitive olivine tholeiite composition. This is supported by earlier results obtained at University of Iceland reported by *Bali et al.* [2015], *Gíslason et al.* [2015] and *Gudmundsson et al.* [2016]. In this context it is interesting to note that the magnetotelluric survey of *Eysteinnsson and Hermance* [1985] indicated a layer ( $\sim 5 \text{ km}$  thick) of low resistivity at similar depth across the Eastern Volcanic Zone of Iceland. An important magma crystallization and storage at approximately 15 km depth is thus likely beneath the active volcanic systems of Iceland.

## **5.2 Volatile concentrations, degassing during phreatomagmatic and –plinian eruptions and magma recharge**

Magma of the larger eruptions (1873 and 2011 tephra) had cpx-hosted MI with slightly higher S and Cl concentrations compared to those of the smaller phreatomagmatic tephra (1823 and 2004 tephra). This suggests higher volatile concentrations in parental magma of the larger eruptions, or higher proportions of magma recharge from depth compared to that of the smaller eruptions. Thus the question if different volatile concentrations can explain the variable eruption regimes at Grímsvötn is worth exploring.

### 5.2.1 Sulfur exsolved and degassed

The new maximum sulfur concentrations measured in the 2011 MI (max S = 1974 ppm; Table 1), and the average for the groundmass glass (908 ppm S) lead to 1.47 Tg of SO<sub>2</sub> exsolved from the initial magma using the petrologic method, which is indistinguishable to earlier estimate [Sigmarsson *et al.*, 2013; ΔS values of 1066 vs. 1063 ppm, respectively]. For the Grímsvötn 2004 eruption, magma volume ( $2.1 \pm 0.4 \times 10^{-2}$  km<sup>3</sup>) estimated by Jude-Eton *et al.* [2012] gives 0.06 Tg of exsolved SO<sub>2</sub>. How much of the sulfur was sequestered as sulfides and how much was emitted to the atmosphere cannot be evaluated due to lack of precise satellite observations during the small 2004 eruption. Absence of volume estimates for the 19<sup>th</sup> century tephra hampers similar estimations of exsolved SO<sub>2</sub>, although crude estimations can be given using the determined ΔS (Fig. 4a) for different eruptions on the Grímsvötn volcanic system.

For the Laki (1783-1784) eruption, Thordarson *et al.* [1996] estimated SO<sub>2</sub> emission of 122 Tg for a volume of 15.1 km<sup>3</sup>, which corresponds to 8.1 Tg/km<sup>3</sup>. The Grímsvötn 2011 eruption emitted 1.47 (± 0.37) Tg for a volume of 0.25 (± 0.05) km<sup>3</sup> which is equivalent to 5.9 Tg/km<sup>3</sup>. Hreinsdóttir *et al.* [2014] estimated that 95 % of the volcanic deformation occurred during the first 24 hours corresponding to emission of 1.4 Tg SO<sub>2</sub> and a mean flux of 58 Gg of SO<sub>2</sub> per hour. In comparison, the Laki event may have produced 60% of its volatile emissions during the first 45 days [Thordarson *et al.*, 1996], which is equivalent to a mean flux of 68 Gg of SO<sub>2</sub> per hour. Hence, these two very different eruptions of the same volcanic system appear to have produced similar SO<sub>2</sub> fluxes.

In Fig. 4a is displayed an apparent relationship between dense rock equivalent volume of magma emitted by an eruption and its associated ΔS for eruptions at Grímsvötn volcanic system of known sizes. Magma volumes of Laki, G2011 and G2004 eruptions correlate with an associated correlation coefficient  $r^2$  of 0.92. Laki magma has the largest ΔS, G2011 an intermediate value and the phreatomagmatic G2004 eruption the lowest ΔS. Using the ΔS values measured (Table 1) for the 19<sup>th</sup> century eruptions it is possible to evaluate their eruption volumes. Volume estimates of  $2.7 \cdot 10^{-2}$  km<sup>3</sup> for G1823 and 0.25 km<sup>3</sup> for G1873 are obtained, which are coherent with available written eruption descriptions (see section 2.2 above). Although this relationship is only based on three observations, future Grímsvötn eruptions will allow it to be confirmed or rejected.

Quantifying the S degassing, or rather the exsolution from the silicate liquid in the case that part of the S is sequestered in sulfides, demonstrates the difference between the larger and the smaller eruptions. The relative exsolution is calculated as follows:  $D_S = 100 \cdot \Delta S / S_{\text{initial}}$ , with  $\Delta S = S_{\text{initial}} - S_{\text{groundmass}}$  and leads to identical values for the plinian eruptions with  $D_S$  (G1873)  $\approx$   $D_S$  (G2011)  $\approx$  55% (Table 1). Significantly lower values are obtained for the phreatomagmatic events, or  $D_S$  (G1823) = 39% and  $D_S$  (G2004) = 32%. In part this is caused by variable ΔS: ΔS (G2011) = 1066 ppm, close to ΔS (G1873) = 1023 ppm, whereas ΔS (G2004) = 539 ppm is close to ΔS (G1823) = 681 ppm. Therefore, the larger Grímsvötn eruptions not only had higher

initial S concentrations but also are able to exsolve more sulfur than the smaller phreatomagmatic events. Obviously, the magma quenching effect due to efficient contact with glacial water hampers melt degassing of the less powerful phreatomagmatic eruptions. This is illustrated in Fig. 3b, with increasing degree of degassing/exsolution causing decreasing S concentrations in the groundmass glass in the order phreatomagmatic (1823 and 2004), plinian (1873 and 2011), flood basalt eruptions (1783-1784 Laki). Similar phenomenon was observed for Holocene Katla tephra by Óladóttir *et al.* [2007]. If future eruptions from Grímsvötn confirm the proposed relationship between  $\Delta S$ , groundmass S concentrations and magma volume erupted then the volcano's production rate can be quantified from analysis of its historical tephra.

### 5.2.2 Chlorine

The degassing pattern of S is confirmed by that of Cl. For G2011 and G1873 eruptions, the  $\Delta Cl$  is 131 ppm and 86 ppm but the tephra of both phreatomagmatic eruptions have indistinguishable Cl concentrations in groundmass and MI glasses (Table 1; Fig. 2). Chlorine degassing was thus prevented by early quenching due to important water-melt interaction. The  $D_{Cl}(G2011) = 39\%$  and  $D_{Cl}(G1873) = 32\%$ , which leads to the mobilization of 0.1 Tg of HCl during the Grímsvötn 2011 eruption, using tholeiite magma density ( $2750 \text{ kg/m}^3$ ) and dense rock volume equivalent [ $0.27 \text{ km}^3$ ; Hreinsdóttir *et al.*, 2014] of magma emitted. This atmospheric mass loading is thousand times higher than that (0.1 Mt HCl) of the Holuhraun 2014-2015 fissure eruption [ $1.6 \text{ km}^3$ ; Gíslason *et al.*, 2015] despite an order of magnitude lower eruption volume. Chlorine concentrations are thus close to saturation in the quartz-normative tholeiitic melt under Grímsvötn and prone to degassing when external factors permit. In the absence of water and carbon dioxide measurements, the difference between the sums of major-element concentration analyses of the glasses and 100% can be taken as a proxy for the total volatile concentrations. Similar total volatile concentrations are inferred for all four tephra regardless of eruption regime (Table S1). Therefore, the possibility that differential degree of volatile degassing might have led to variable melt viscosity, which in turn may affect the explosiveness of the magma [e.g. Wilson, 1980], must be considered unlikely. Taken together, the volatile results suggest degassing of sulfur before that of chlorine in the Grímsvötn tholeiites, as expected from the classical basaltic exsolution sequence of volatile elements [ $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , S followed by Cl...; e.g. Webster *et al.*, 1999 and 2001], whenever external glacial water has limited access to the magma.

### 5.2.3 Gas of deeper origin?

A single melt inclusion, G2-F1 (Table S1), was analyzed for  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  concentrations with the ion probe and gave 0.66 wt% and 960 ppm, respectively. These concentrations are within the range of plagioclases MI of the 10 ka tephra measured by Neave *et al.* [2015] but higher than those attributed to Laki basalt [Métrich *et al.*, 1991; Hartley *et al.*, 2014]. The carbon sulfur ratio, C/S, allows to infer on early/late volatile exsolution for a given melt inclusion [e.g. Edmonds *et al.*, 2013]. Undegassed magma is expected to have higher C/S than degassed magma, as carbon dioxide exsolves and degasses earlier and deeper than sulfur, during magma ascent [e.g. Métrich and Wallace, 2008]. Di Muro *et al.* [2014] obtained a C/S molar range of 0.02 to 0.12 with a mean of 0.03 for Piton de la Fournaise, while Kīlauea's range is 0.01 to 0.14 with a mean of 0.04 [Edmonds *et al.*, 2013]. Higher ratios in the summit gas phase of the latter compared to those emitted during flank eruptions are taken to indicate gas of deeper origin. The

single measured Grímsvötn molar ratio is equal or higher than those from Kīlauea and Piton de la Fournaise, or 0.14. Therefore, Grímsvötn magma are potentially CO<sub>2</sub>-rich and even CO<sub>2</sub>-saturated at entrapment depth of MI #G2-F1. Further analyses of CO<sub>2</sub> in Grímsvötn MI are needed to better access its role in the different eruption regimes.

It is noteworthy that the results of detailed tephrostratigraphy on the outlet glaciers of Vatnajökull (Fig. S1) by *Larsen et al.* [1998] revealed a succession of high vs. low eruption frequency phases at Grímsvötn volcano since at least CE 1200 (the oldest tephra layer identified on the glaciers). A period of ~140 years and a similar duration of the two distinct phases, namely 50-80 years, was identified. This conclusion is verified by the 138 years elapsing between the two last major Grímsvötn eruptions (2011 and 1873). These larger eruptions produce basalts with relatively high compatible element concentrations, such as Ni and Cr, attributed to magma recharge from depth [*Sigmarsson et al.*, 2016]. Therefore, the larger explosivity of eruptions with plinian activity is most likely due to important recharge of deep-derived and volatile-rich magmas. This is supported by higher maximum sulfur and chlorine concentrations in melt inclusions of the plinian tephra. The initial volatile concentrations and the relative proportions of recharge magma vs residing magma thus appear to control the eruption regime at Grímsvötn volcano. The question that remains to be answered is if, how and where potential volatile accumulation occurs in the magma system before an eruption.

### **5.3 Comparing petrological and geophysical constraints on the magma system**

Deformation before and during the G2011 eruption revealed a strong role for the high-level magma chamber estimated at  $1.7 \pm 0.2$  km depth from a model based on point-source pressure variations (i.e. a Mogi model) [*Hreinsdóttir et al.*, 2014]. The cpx-hosted MIs present an entrapment pressure range of 0.6 to 6.4 kbar. Assuming a crustal pressure gradient of 0.28 kbar/km, the MI trapped basaltic liquid at depths between 2 and 23 km, with 95% of the data being deeper than 7 km (>2 kbar) implying activation of deeper parts of the magma system. It is possible that the deformation measurements during the 2011 Grímsvötn eruption, recorded liberation of highly pressurized gas pocket at the top of the magma system, generating a depressurization and fast ascent of gas-rich deeper-derived basaltic magma. Indeed, recent observation [*Kazahaya et al.*, 2016] of a positive correlation between inflation and accumulation of SO<sub>2</sub> at Sakurajima volcano, Japan, strongly suggests a volcano inflation caused by gas accumulation. A large proportion of recharging deep-derived magma could then account for the order of magnitude difference between the erupted magma volume and that inferred from the measured deformation and would relax the need for large inferred magma compressibility [*Hreinsdóttir et al.*, 2014]. This concurs with the general thermobarometric depth estimate of approximately 15 km (Fig. 3a) and the inferred presence of two principal magma reservoirs, a small high-level magma chamber and larger magma storage region at further depth. The fact that very few cpx-melt pressure estimates yield low P compatible with a shallow magma chamber suggests a rapid magma ascent through the system causing elevated mass eruption rate and plume penetration into the stratosphere.

## 6. Conclusions

The principal conclusions are as follows:

1. Average pressure estimates of clinopyroxene crystallization in large and small eruptions at Grímsvötn volcano give of  $4.1 \pm 1.1$  kbar, corresponding to approximately  $15 \pm 4$  km depth. Absence of good temperature-pressure correlation for the 21<sup>st</sup> century eruptions suggests that the erupted magma derive from separated magma bodies with different thermal evolution, possibly in a plexus of sills and dikes.
2. Similar average crystallization depths of magma emitted in the four eruptions studied cannot explain different eruption regimes at Grímsvötn.
3. Sulfur and chlorine concentrations being highest in the melt inclusions of the larger eruptions (up to 1974 ppm and 339 ppm, respectively) are lowest in their groundmass glass. This indicates important recharge of deep-seated gas-rich magma at the origin of the tropopause-penetrating eruptions.
4. Quenching with glacial water explains higher volatile concentrations in groundmass glass for the smaller phreatomagmatic eruptions. The differences in volatile concentrations measured in melt inclusions and groundmass glass (i.e.  $\Delta S$ ) and the average concentration in the groundmass of each tephra appear to correlate with known eruptive volume for the 21<sup>st</sup> century eruptions and that of the Laki eruption, potentially permitting estimates of unknown volumes for older eruptions.
5. The volcanic gas phase is likely to contribute to the measured co-eruptive deformation of Grímsvötn volcano.

## Acknowledgement

The Icelandic Glaciological Society, and especially Magnús T. Gudmundsson, made the sampling of the 19<sup>th</sup> century tephra possible. Jónas Guðnason collected a proximal sample of the 2011 tephra. Andrés I. Guðmundsson, funded by the FP7 “FutureVolc” project, is thanked for his help with mineral separations. We are grateful to Jean-Luc Devidal and his expertise with the EPMA. Discussions with Bergrún Arna Óladóttir on Grímsvötn tephra, with Þorvaldur Þórðarson over the last three decades on the Laki eruption and Didier Laporte on phase relationships are much appreciated. Constructive reviews were given by XX and YY. The PhD of the first author was financed by the Auvergne region in France. Field, travel and analytical cost was covered by grants from the Iceland Research Fund project “Volcano Anatomy”, the France-Iceland “Jules Verne” collaboration and the French ANR project “DégazMag”. This is a “ClerVolc” laboratory of excellence contribution #???

## 7. References

- Alfaro, R., B. Brandsdóttir, D. P. Rowlands, R. S. White, and M. T. Gudmundsson (2007), Structure of the Grímsvötn central volcano under the Vatnajökull icecap, Iceland, *Geophys. J. Int.*, 168(2), 863–876, doi:10.1111/j.1365-246X.2006.03238.x
- Bali, E., O. Sigmarsson, S. Jakobsson, and H. Gunnarsson (2015), Volatile-budget of the new fissure eruption of the Barðarbunga system, Iceland, *Geophys. Res. Abstr.*, 17, EGU2015-5757.
- Bell, J.D., and D. J. Humphries (1972), Lakagigar fissure eruption, in: Progress in Experimental Petrology, National Environmental Rec Council; UK Publ. Series, D2, 110-112.
- Bindeman, I., O. Sigmarsson, and J. Eiler (2006), Time constraints on the origin of large volume basalts derived from O-isotope and trace element mineral zoning and U-series disequilibria in the Laki and Grímsvötn volcanic system, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 245(1-2), 245–259, doi:10.1016/j.epsl.2006.02.029
- Bjarnason, I. Þ. (2008), An Iceland hotspot saga, *Jökull*, 58, 3–16.
- Björnsson, H. (1988), Hydrology of ice caps in volcanic regions, *Soc. Sci. Isl.*, 45.
- Björnsson, H., and M. T. Gudmundsson (1993), Variations in the thermal output of the subglacial Grímsvötn caldera, Iceland, *Geophys. Res. Lett.*, 20(19), 2127–2130.
- Budd, D. A., V. R. Troll, B. Dahren, and S. Burchardt (2016), Persistent multitiered magma plumbing system beneath Katla volcano, Iceland, *Geochim. Geophys. Geosyst.*, 17, 966-980, doi:10.1002/2015GC006118.
- Carroll, M.R., and M.J. Rutherford (1988), Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation states: results from measured wavelength shifts of sulfur X-ray, *Am. Mineral.*, 73, 845–849.
- Devine, J. D., H. Sigurdsson, A. N. Davis, and S. Self (1984), Estimates of sulfur and chlorine yield to the atmosphere from volcanic eruptions and potential climatic effects, *J. Geophys. Res.*, 89(B7), 6309–6325, doi:10.1029/JB089iB07p06309.
- Dixon, J. E., and D. A. Clague (2001), Volatiles in Basaltic Glasses from Loihi Seamount, Hawaii: Evidence for a Relatively Dry Plume Component, *J. Petrol.*, 42(3), 627–654.
- Di Muro, A., et al. (2014), The shallow plumbing system of Piton de la Fournaise Volcano (La Réunion Island, Indian Ocean) revealed by the major 2007 caldera-forming eruption, *J. Petrol.*, 55(7), 1287–1315, doi:10.1093/petrology/egu025
- Edmonds, M., et al. (2013), Magma storage, transport and degassing during the 2008-10 summit eruption at Kilauea Volcano, Hawai'i, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 123, 284–301, doi:10.1016/j.gca.2013.05.038
- Eysteinnsson, H. and Hermance, J. F. (1985), Magnetotelluric measurements across the eastern neovolcanic zone in south Iceland, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 90, 10093–10103, doi:10.1029/JB090iB12p10093.
- Flóvenz, Ó. G., and K. Sæmundsson (1993), Heat flow and geothermal processes in Iceland, *Tectonophysics*, 225, 123-138.

Gauthier, P.-J., O. Sigmarsson, M. Gouhier, B. Haddadi, and S. Moune (2016), Elevated gas flux and trace metal degassing from the 2014–2015 fissure eruption at the Bárðarbunga volcanic system, Iceland, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, *121*, 1610–1630, doi:10.1002/2015JB012111.

Geiger, H., T. Mattson, F. M. Deegan, V. R. Troll, S. Burchardt, Ó. Gudmundsson, A. Tryggvason, M. Krumbholz, and C. Harris (2016), Magma plumbing for the 2014-15 Holuhraun eruption, Iceland, *Geochim. Geophys. Geosyst.*, *17*, 966-980, doi:10.1002/2016GC006317.

Gíslason, S. R., et al. (2015), Environmental pressure from the 2014-15 eruption of Bárðarbunga volcano, Iceland, *Geochem. Persp. Lett.*, *1*, 84–93, doi:10.7185/geochemlet.1509

Green, T. H., and A. E. Ringwood (1968), Crystallization of basalt and andesite under high pressure hydrous conditions, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *3*, 481-489.

Grönvold, K., and H. Jóhannesson (1984), Eruption in Grímsvötn 1983, *Jökull*, *34*, 1-11.

Gudmundsson, M. T., and J. Milsom (1997), Gravity and magnetic studies of the subglacial Grímsvötn volcano, Iceland: Implications for crustal and thermal structure, *J. Geophys. Res.*, *102*(B4), 7691, doi:10.1029/96JB03808

Gudmundsson, M.T., et al. (2012), The May 2011 eruption of Grímsvötn, *Geophys. Res. Abstr.*, *14*, EGU2012-12119.

Gudmundsson, M.T., et al. (2016), Gradual caldera collapse at Bárðarbunga volcano, Iceland, regulated by lateral magma outflow, *Science* *353*, doi: 10.1126/science.aaf8988.

Hammer, J., S. Jacob, B. Welsch, E. Hellebrand, and J. Sinton (2016), Clinopyroxene in postshield Haleakala ankaramite: 1. Efficacy of thermobarometry. *Contrib. Mineral. Petrol.*, *171*(1), 7.

Hartley, M. E., J. Maclennan, M. Edmonds, and T. Thordarson (2014), Reconstructing the deep CO<sub>2</sub> degassing behaviour of large basaltic fissure eruptions, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *393*, 120–131, doi:10.1016/j.epsl.2014.02.031.

Herzberg, C., and M. J. O’Hara (1998), Phase equilibrium constraints on the origin of basalts, picrites, and komatiites, *Earth Sci. Rev.*, *44*, 39–79.

Hreinsdóttir, S., et al. (2014), Volcanic plume height correlated with magma-pressure change at Grímsvötn Volcano, Iceland, *Nature Geoscience*, *7*(3), 214–218, doi:10.1038/ngeo2044.

Jude-Eton, T. C., T. Thordarson, M. T. Gudmundsson, and B. Oddsson (2012), Dynamics, stratigraphy and proximal dispersal of supraglacial tephra during the ice-confined 2004 eruption at Grímsvötn Volcano, Iceland, *Bull. Volcanol.*, *74*(5), 1057–1082, doi:10.1007/s00445-012-0583-3.

Jugo, P. J., M. Wilke, and R. E. Botcharnikov (2010), Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *74*(20), 5926–5938, doi:10.1016/j.gca.2010.07.022.

Kazahaya, R., Shinohara, H., Mori, T., Iguchi, M. and Yokoo, A. (2016) Pre-eruptive inflation caused by gas accumulation: Insight from detailed gas flux variation at Sakurajima volcano, Japan, *Geophys. Res. Lett.*, *43*, 11,219–11,225, doi:10.1002/2016GL070727.



- Keiding, J. K., and O. Sigmarsson (2012), Geothermobarometry of the 2010 Eyjafjallajökull eruption: New constraints on Icelandic magma plumbing systems, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, *117*(3), 1–15, doi:10.1029/2011JB008829.
- Kelley, D. F., and M. Barton (2008), Pressures of crystallization of Icelandic magmas, *J. Petrol.*, *49*(3), 465–492, doi:10.1093/petrology/egm089.
- Lange, R. A., H. M. Frey, and J. Hector (2009), A thermodynamic model for the plagioclase-liquid hygrometer/thermometer, *Am. Mineral.*, *94*(4), 494–506, doi:10.2138/am.2009.3011.
- Larsen, G., J. Eiriksson, and E. R. Gudmundsdottir (2014), Last millennium dispersal of air-fall tephra and ocean-rafted pumice towards the north Icelandic shelf and the Nordic seas, *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, *398*, 113–140, doi:10.1144/SP398.4.
- Larsen, G., M. T. Gudmundsson, and H. Björnsson (1998), Eight centuries of periodic volcanism at the center of the Iceland hotspot revealed by glacier tephrostratigraphy, *Geology*, *26*, 943–946.
- Métrich, N., H. Sigurdsson, P. S. Meyer, and J. D. Devine (1991), The 1783 Lakagigar eruption in Iceland: geochemistry, CO<sub>2</sub> and sulfur degassing, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *107*, 435–447.
- Métrich, N., and P. J. Wallace (2008), Volatile Abundances in Basaltic Magmas and Their Degassing Paths Tracked by Melt Inclusions, *Rev. Mineral. Geochem.*, *69*(1), 363–402, doi:10.2138/rmg.2008.69.10.
- Meyer, P. S., H. Sigurdsson, and J.-G. Schilling (1985), Petrological and geochemical variations along Iceland's Neovolcanic Zones, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, *90*(B12), 10043–10072, doi:10.1029/JB090iB12p10043.
- Michon, L., V. Ferrazzini, A. Di Muro, N. Villeneuve, and V. Famin (2015), Rift zones and magma plumbing system of Piton de la Fournaise volcano: How do they differ from Hawaii and Etna? *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *303*, 112–129, doi:10.1016/j.jvolgeores.2015.07.031.
- Moune, S., O. Sigmarsson, T. Thordarson, and P. J. Gauthier (2007), Recent volatile evolution in the magmatic system of Hekla volcano, Iceland, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *255*(3–4), 373–389, doi:10.1016/j.epsl.2006.12.024.
- Neave, D. A., J. Maclennan, T. Thordarson, and M. E. Hartley (2015), The evolution and storage of primitive melts in the Eastern Volcanic Zone of Iceland: the 10 ka Grímsvötn tephra series (i.e. the Saksunarvatn ash), *Contrib. Mineral. Petrol.*, *170*(2), 21, doi:10.1007/s00410-015-1170-3.
- Neave, D. A., E. Passmore, J. Maclennan, G. Fitton, and T. Thordarson (2013), Crystal-Melt Relationships and the Record of Deep Mixing and Crystallization in the AD 1783 Laki Eruption, Iceland, *J. Petrol.*, *54*(8), 1661–1690, doi:10.1093/petrology/egt027.
- Nichols, A. R. L., M. R. Carroll and A. Höskuldsson (2002), Is the Iceland hot spot also wet? Evidence from the water contents of undegassed submarine and subglacial pillow basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *202*, 77–87.

- Óladóttir, B. A., Th. Thordarson, G. Larsen, and O. Sigmarsson (2007), Survival of the Mýrdalsjökull ice-cap through the Holocene thermal maximum: evidence from sulfur contents in Katla tephra layers (Iceland) from the last ~8400 years, *Ann. Glaciol.*, *45*, 183-188.
- Óladóttir, B. A., O. Sigmarsson, G. Larsen, and Th. Thordarson (2008), Katla volcano, Iceland: magma composition, dynamics and eruption frequency as recorded by Holocene tephra layers, *Bull. Volcanol.*, *70*, 475–493, doi:10.1007/s00445-007-0150-5.
- Óladóttir, B., O. Sigmarsson, G. Larsen, and J.-L. Devidal (2011a), Provenance of basaltic tephra from Vatnajökull subglacial volcanoes, Iceland, as determined by major- and trace-element analyses, *Holocene*, *21*(7), 1037–1048, doi:10.1177/0959683611400456.
- Óladóttir, B. A., G. Larsen, and O. Sigmarsson (2011b), Holocene volcanic activity at Grímsvötn, Bárðarbunga and Kverkfjöll subglacial centres beneath Vatnajökull, Iceland, *Bull. Volcanol.*, *73*(9), 1187–1208, doi:10.1007/s00445-011-0461-4.
- Petersen, G. N., H. Bjornsson, P. Arason, and S. von Löwis (2012), Two weather radar time series of the altitude of the volcanic plume during the May 2011 eruption of Grímsvötn, Iceland, *Earth System Science Data*, *4*, 121–127, doi:10.5194/essdd-5-281-2012.
- Pietruszka, A. J., D. E. Heaton, J. P. Marske, and M. O. Garcia (2015), Two magma bodies beneath the summit of Kilauea Volcano unveiled by isotopically distinct melt deliveries from the mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *413*, 90–100, doi:10.1016/j.epsl.2014.12.040.
- Putirka, K. D. (2008), Thermometers and Barometers for Volcanic Systems, *Rev. Mineral. Geochem.*, *69*(1), 61–120, doi:10.2138/rmg.2008.69.3.
- Putirka, K. D. (1999), Clinopyroxene + liquid equilibria to 100 kbar and 2450 K, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *135*, 151-163.
- Putirka, K., M. Johnson, R. Kinzler, J. Longhi, and D. Walker (1996), Thermobarometry of mafic igneous rocks based on clinopyroxene-liquid equilibria, 0-30 kbar, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *123*(1), 92–108, doi:10.1007/s004100050145.
- Reverso, T., J. Vandemeulebrouck, F. Jouanne, V. Pinel, T. Villemin, E. Sturkell and P. Bascou (2014), A two-magma chamber model as a source of deformation at Grímsvötn Volcano, Iceland, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, *119*(6), 4666–4683, doi:10.1002/2013JB010569.
- Roedder, E. (1984), Fluid inclusions, *Rev. Mineral.*, *12*, Mineral. Soc. Amer., 644p.
- Roeder, P. L., and R. F. Emslie (1970), Olivine-liquid equilibrium, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *29*, 275–289, doi:10.1007/BF00371276.
- Schilling, J.-G., M. B. Bergeron, R. Evans, and J. V. Smith (1980), Halogens in the Mantle beneath the North Atlantic [and Discussion], *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, *297*(1431), 147–178.
- Sigmarsson, O., B. Haddadi, S. Carn, S. Moune, J. Gudnason, K. Yang, and L. Clarisse (2013), The sulfur budget of the 2011 Grímsvötn eruption, Iceland, *Geophys. Res. Lett.*, *40*, 6095–6100, doi:10.1002/2013GL057760.

- Sigmarsson, O., H. Karlsson, and G. Larsen (2000), The 1996 and 1998 subglacial eruptions beneath Vatnajökull glacier in Iceland: contrasting geochemical and geophysical inferences on magma migration, *Bull. Volcanol.*, *61*, 468-476.
- Sigmarsson, O., I. Vlastelic, R. Andreasen, I. Bindeman, J.-L. Devidal, S. Moune, J. K. Keiding, G. Larsen, A. Höskuldsson, and T. Thordarson (2011), Remobilization of silicic intrusion by mafic magmas during the 2010 Eyjafjallajökull eruption, *Solid Earth*, *2*, 271–281, doi:10.5194/se-2-271-2011.
- Sigmarsson, O., M. Carpentier, G. Larsen, and M. T. Gudmundsson (2016), Magma fluxes and storage beneath Grímsvötn volcano, Iceland, estimated from ice-kept historical tephra, *Geophys. Res. Abstr.*, *18*, EGU2016-10185.
- Sisson, T. W., and T. L. Grove (1993), Experimental investigations of the role of H<sub>2</sub>O in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *113*(2), 143-166.
- Sparks, R. S. J. (1986), The dimensions and dynamics of volcanic eruption columns, *Bull. Volcanol.*, *48*, 3–15, doi:10.1007/BF01073509.
- Sæmundsson, K. (1978), Fissure swarms and central volcanoes of the neovolcanic zones of Iceland. Bowes DR, Leake BE (eds) *Crustal evolution in northwestern Britain and adjacent regions*, Seel House Press, Liverpool, England, 415-432.
- Tarasewicz, J., R. S. White, A. W. Woods, B. Brandsdóttir, and M. T. Gudmundsson (2012), Magma mobilization by downward-propagating decompression of the Eyjafjallajökull volcanic plumbing system, *Geophys. Res. Lett.*, *39*(19), doi:10.1029/2012GL053518
- Thjódólfur 25, February 26th, 1873, pp 61-62.
- Thorarinsson, S. (1974), Vötnin stríð. Saga Skeiðarárhlaupa og Grímsvatnagosa (The swift flowing rivers. Annals of jökulhlaups in the river Skeiðará and eruptions of Grímsvötn), *Bókaútgáfa Menningarsjóðs*, 254 pp., Reykjavik, Iceland.
- Thordarson, T., and S. Self (1993), The Laki (Skaftár Fires) and Grímsvötn eruptions in 1783–1785, *Bull. Volcanol.*, *55*(4), 233-263.
- Thordarson, T., S. Self, N. Oskarsson, and T. Hulsebosch (1996), Sulfur, chlorine, and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783–1784 AD Laki (Skaftár Fires) eruption in Iceland, *Bull. Volcanol.*, *58*, 205–225, doi:10.1007/s004450050136
- Thoroddsen, Th. (1924), *Fjórar ritgjördir. Safn Fræðafélagsins um Island og Islendinga*. Copenhagen.
- Toplis, M. J. (2005), The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: Criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *149*(1), 22–39, doi:10.1007/s00410-004-0629-4.
- Waters, L. E., and R. A. Lange (2015), An updated calibration of the plagioclase-liquid hygrometer-thermometer applicable to basalts through rhyolites, *Am. Mineral.*, *100*(10), 2172–2184, doi:10.2138/am-2015-5232.

Webster, J. D., R. J. Kinzler, and E. A. Mathez (1999), Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(5), 729–738, doi:10.1016/S0016-7037(99)00043-5.

Webster, J. D., F. Raia, B. De Vivo, and G. Rolandi (2001), The behavior of chlorine and sulfur during differentiation of the Mt. Somma-Vesuvius magmatic system, *Mineral. Petrol.*, 73(1-3), 177–200, doi:10.1007/s007100170016.

Wilson, L. (1980), Relationships between pressure, volatile content and ejecta velocity in three types of volcanic explosion, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 8, 297–313.

Wright, T. L., and F. W. Klein (2006), Deep magma transport at Kilauea volcano, Hawaii, *Lithos*, 87(1-2), 50–79, doi:10.1016/j.lithos.2005.05.004.

Yang, H.-J., R. J. Kinzler, and T. L. Grove (1996), Experiments and models of anhydrous, basaltic olivine-plagioclase-augite saturated melts from 0.001 to 10 kbar, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 124, 1–18, doi:10.1007/s004100050169.

## 8. Table legends

Table 1: Petrological method applied to sulfur and chlorine. It is based on the difference between the maximum content in the melt inclusions minus the groundmass glass (GG) mean volatile concentration of the same element (i.e.:  $X_{\text{max MI}} - X_{\text{mean GG}} = \Delta X$ ). Percentage of initial X available ( $D_X$ ), which exsolved from the melt is  $D_X = 100 * \Delta X / (X_{\text{max MI}})$ . Multiplying  $\Delta X$  by the dense rock equivalent volume of an eruption and by the mean density leads to the quantification of the mass emission of a given volatile (X). All analyses are given in Table S1.

Table 2: Result summary of P-T calculation for each of the four Grímsvötn eruptions. See supplementary material Table S2 for the detailed results

## 9. Figure legends

Figure 1: Complex sector-zoned clinopyroxene (cpx) from a) G2011 tephra and b) first emitted lava on 29 August 2014 during the Bárðarbunga rifting event in Iceland. The lighter shades of the mineral have higher Ti and Al concentrations, most likely caused by earlier faster growth of the cpx basal sections [e.g. Hammer et al., 2016]. This is corroborated by cpx analysis #13 and glass #3 in melt inclusion (MI) in a), which yield  $P=4.4$  kbar and  $T=1162^\circ\text{C}$  and later formed darker shade (analysis #15 and #4) at  $P=2.8$  kbar and  $T=1157^\circ\text{C}$ . The crystal outlines in a) are undulated indicating disequilibrium between the mineral and the melt. This suggests that the crystal came in contact with the melt shortly before the eruption and that the contact time was too short for an equilibrium crystal facet to develop. All glass analyses show concentrations within analytical errors, justifying the use of their average to represent the melt in contact with the mineral. Analyses #1-6 are of the crystal rim and yield  $K_D(\text{Fe-Mg})$  of 0.21, 0.22, 0.21, 0.19, 0.19 and 0.19, respectively, which are close to the lower limit of the accepted

value of  $0.28 \pm 0.08$  [Putirka, 2008]. Calculated end-member cpx components are very similar to those measured. In this case only the textural criteria suggest disequilibria emphasizing its importance during thermobarometric analysis. In b) is displayed a sector-zoned cpx in cotectic relations with plagioclase (plag). Only to upper and lower crystal rims show clear facets (analyses #6 and #32) in textural equilibrium with the enclosing glass. Their compositions yield respectively P of 4.0 and 4.4 kbar and T of 1177 °C and 1190 °C. In contrast, left and right crystal rims give unrealistic P (2.1 kbar and -1.0 kbar!) results despite both  $K_D(\text{Fe-Mg})$  and end-member cpx components suggesting equilibrium. These two examples illustrate the importance of equilibrium assessment based on textural evidence. All analyses are given in SI 3.

Figure 2: Concentrations of S (in black) and Cl (in grey) in melt inclusions (plain) and groundmass glass (hatching) of four Grímsvötn eruptions.

Figure 3: Pressure (P) versus temperature (T) from cpx-liq in Grímsvötn tephra. a) Combined thermobarometry results from the four eruptions studied. b) Linear correlation is observed only for the 19<sup>th</sup> century eruptions. The 21<sup>st</sup> century results suggest disconnected magma system at depth; see text for further discussion.

Figure 4: Relationship between the dense-rock-equivalent (DRE) volume and a) the quantity of S degassed ( $\Delta S = S_{\text{max MI}} - S_{\text{mean groundmass glass}}$ ; see text) or b) the groundmass glass mean sulfur concentrations (in ppm) of different eruptions at the Grímsvötn volcanic system [Thordarson and Self, 1993; Jude-Eton *et al.*, 2012; Gudmundsson *et al.*, 2012]. Dark blue symbols represent the three eruptions with measured S and  $V_{\text{DRE}}$ , while orange and red arrows highlight the estimated  $V_{\text{DRE}}$  obtained from the log-normal correlation for the two 19<sup>th</sup> century eruptions.

## Tables

Table 1

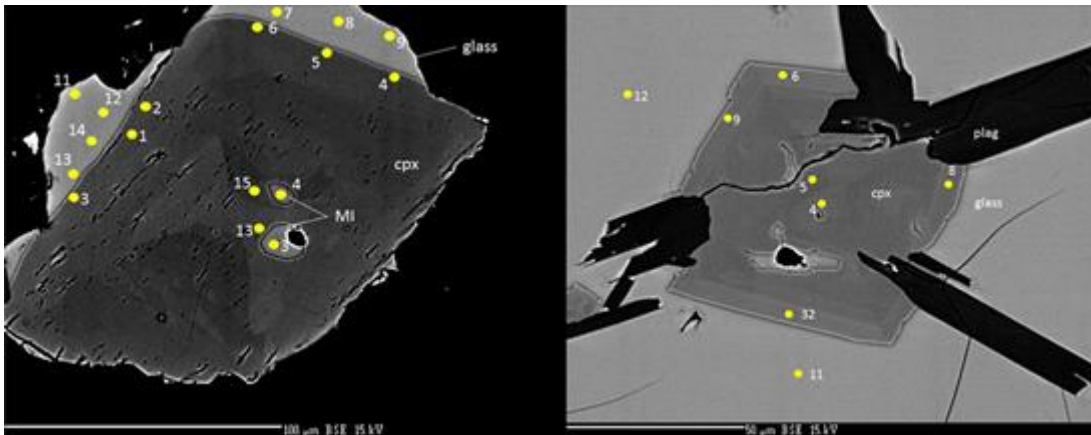
	Sulfur								Chlorine							
	G1823		G1873		G2004		G2011		G1823		G1873		G2004		G2011	
	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$	ppm	$\pm 1\sigma$
min(MI)	1386		1410		1220		1103		164		122		114		112	
max(MI)	1731	65	1789	73	1677	75	1974	70	205	34	266	36	226	42	339	37
mean(MI)	1571		1594		1443		1578		183		175		161		180	
min(GG)	407		513		671		465		166		142		173		153	
max(GG)	1758		1047		1586		1749		182		209		307		252	
mean(GG)	1050	56	766	47	1138	62	908	55	210	13	180	27	227	39	208	34
$\Delta X$	681	121	1023	120	539	137	1066	125	-5	47	86	63	-1	81	131	71
D <sub>x</sub> (%)	39	8	57	9	32	10	54	8	-		32	28	-		39	25

Table 2:

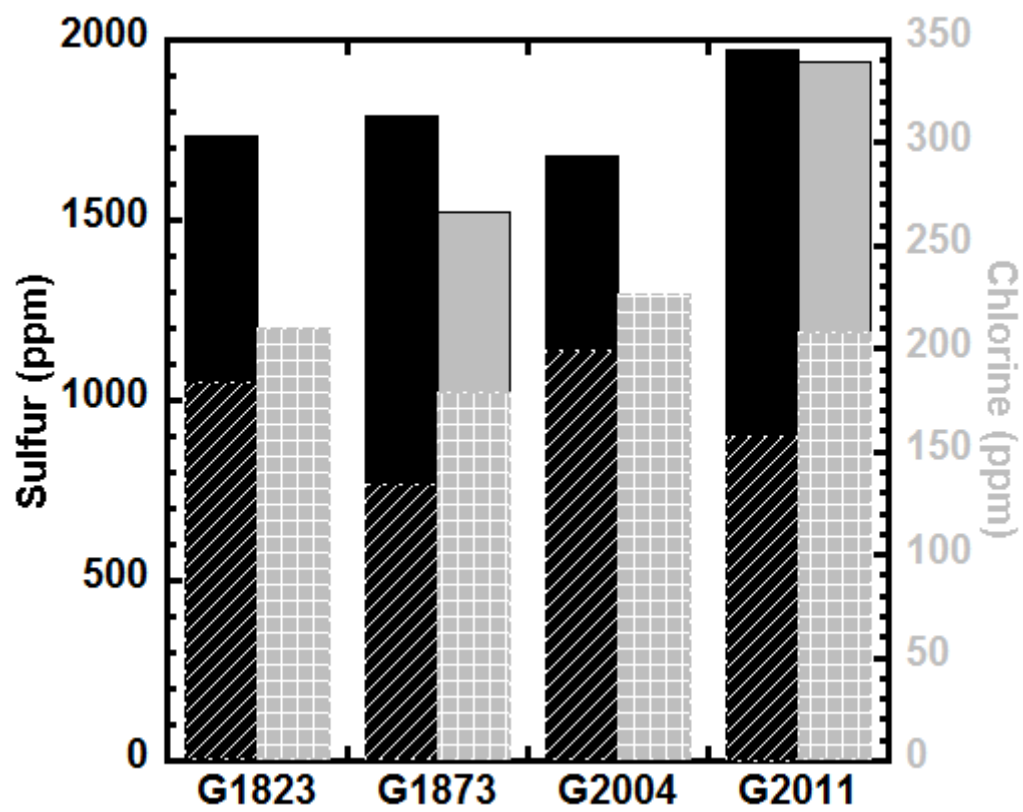
		T liq	T OI-liq	T OI-MI	T PI-MI	T Cpx-liq	T Cpx-MI	P Cpx-liq	P Cpx-MI
<b>G1823</b>	min	1126				1099	1108	-0.1	2.5
	max	1158				1163	1164	4.9	6.2
	median	1136				1141	1133	4.1	3.8
	mean	1139				1139	1133	3.5	3.9
	N	11				9	14	9	14
<b>G1873</b>	min	1125		1126		1116	1092	2.6	2.0
	max	1137	1140	1129		1157	1150	5.9	6.0
	median	1129		1128		1137	1129	3.9	4.0
	mean	1130		1128		1136	1130	4.0	4.1
	N	6	1	2		7	21	7	21
<b>G2004</b>	min	1073				1082	1075	0.0	1.8
	max	1147	1125			1148	1159	5.6	7.0
	median	1113				1129	1120	4.3	3.8
	mean	1116				1124	1120	3.7	3.8
	N	15	1			13	40	13	40
<b>G2011</b>	min	1100			1117	1082	1065	0.1	0.6
	max	1149		1212	1165	1150	1175	4.5	6.4
	median	1128			1151	1116	1125	3.2	4.5
	mean	1129			1149	1118	1122	2.8	4.3
	N	21		1	21	10	82	10	82

## Figures

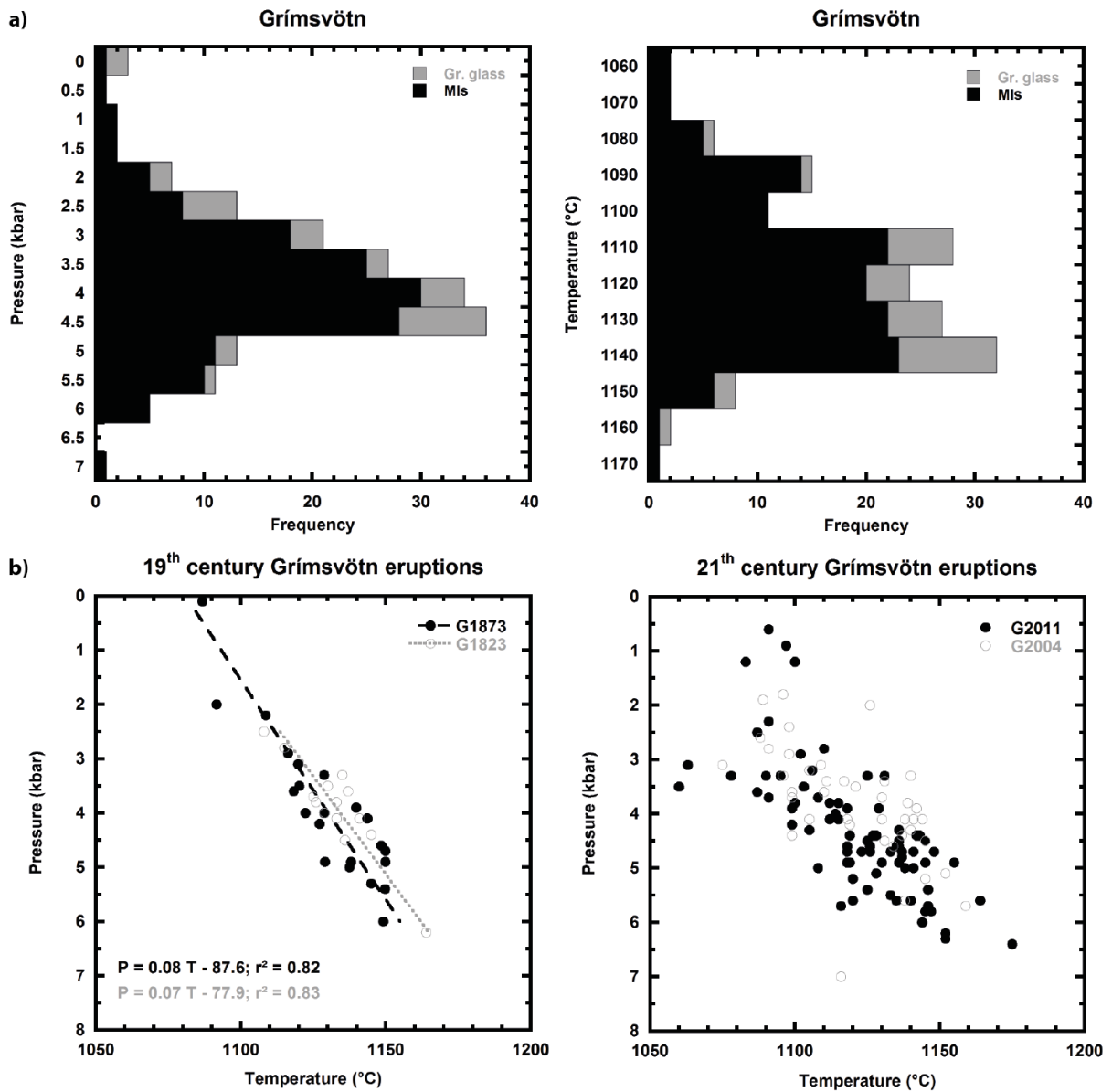
- Figure 1:



- Figure 2:

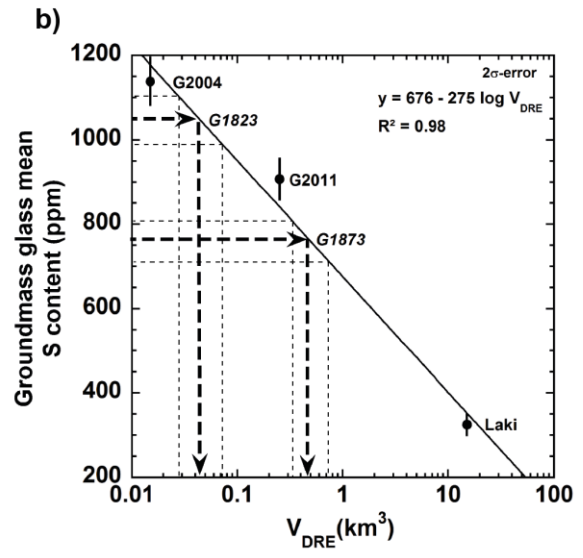
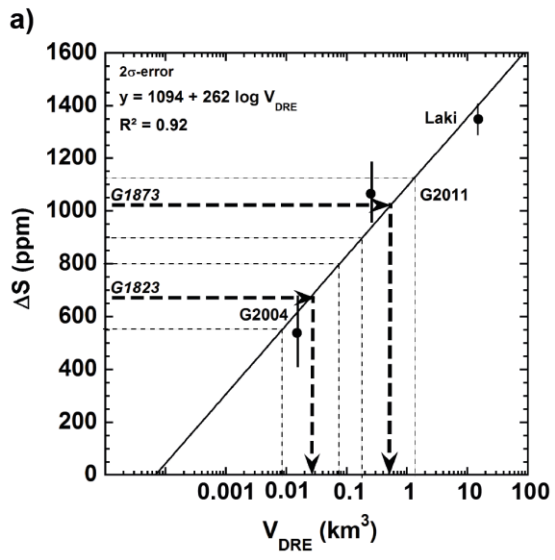


- Figure 3:





- Figure 4:



## Introduction

Iceland is one of the most active volcanic regions on Earth, with more than 30 active volcanic systems erupting about 20 times, and producing more than 5 km<sup>3</sup> magma per century (Thordarson and Hoskuldsson, 2008). These eruptions can have significant effects upon the natural and human environment. Many of the volcanoes are covered with glaciers and often generate volcanic ash and occasionally, “Amazonian” sized floods (~200,000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>). Because of Iceland’s location and prevailing winds, volcanic ash and gases can pollute the atmosphere and disturb air traffic over Western Europe (EC, 2010). The ash fallout and floods can both fertilise and pollute surface waters (Flaathen and Gislason, 2007).

The 2014-2015 eruption within the Bárðarbunga volcanic system began in the morning of 31 August 2014 following a minor eruption at the same site (<0.001 km<sup>3</sup>) that lasted only a few hours, two days earlier. The eruption ended on 27 February 2015 after six months of continuous activity, generated minute amounts of volcanic ash, large emissions of gases, and a basaltic lava flow referred to here as the Holuhraun lava (the largest by volume in Iceland since the 1783-1784 Laki eruption).

The Laki eruption produced in eight months about ten times more lava and SO<sub>2</sub> (120 Mt) than Holuhraun (Thordarson and Self, 2003). The environmental pressure of the Laki eruption was enormous: in Iceland about 60 % of the grazing livestock and 20 % of the human population died (Thordarson and Self, 2003). The average monthly emission rates were greater than the peak global anthropogenic SO<sub>2</sub> emission rate in 1970-1980 (133 Mt yr<sup>-1</sup>) and twice that from the combined USA, Canada, Western and Central Europe at the peak emissions in the 1970s (76 Mt yr<sup>-1</sup>; Smith *et al.*, 2011). These peak man-made emissions caused severe environmental impacts including acid rain and the mobilisation of aluminium from rocks and soil, degrading aquatic and terrestrial ecosystems (Gensemer and Playle, 1999). Since the peak, all these emissions have been declining and were down to 14.7 Mt yr<sup>-1</sup> from USA, Canada, Western and Central Europe in 2011 (Klimont *et al.*, 2013). This decline is confirmed by long term precipitation and air quality monitoring in South Iceland, with higher annual pH and decreasing variability, and fewer extreme incidents, in years without volcanic eruptions (Sigurdsson and Thorlacius, 2014). Furthermore, the average dissolved river water sulphur concentration was reduced by 40 % from 1970 to 2004 (Gislason and Torssander, 2006).

The 2014-2015 Bárðarbunga eruption provides an opportunity to study the environmental pressure from a relatively large emission source. Direct gas measurements and petrologic gas estimates along with detailed field observations and modelling allow this eruption to be compared with large historical eruptions that caused major environmental problems. Here we report on the effusion rate, gas emissions, and the environmental pressure from this eruption.

## ■ Environmental pressure from the 2014–15 eruption of Bárðarbunga volcano, Iceland

S.R. Gíslason<sup>1\*</sup>, G. Stefánsdóttir<sup>2</sup>, M.A. Pfeffer<sup>2</sup>, S. Barsotti<sup>2</sup>,  
Th. Jóhannsson<sup>3</sup>, I. Galeczka<sup>1</sup>, E. Bali<sup>1</sup>, O. Sigmarsson<sup>1,4</sup>,  
A. Stefánsson<sup>1</sup>, N.S. Keller<sup>1</sup>, Á. Sigurdsson<sup>2</sup>, B. Bergsson<sup>2,5</sup>,  
B. Galle<sup>6</sup>, V.C. Jacobo<sup>6</sup>, S. Arellano<sup>6</sup>, A. Aiuppa<sup>5</sup>,  
E.B. Jónasdóttir<sup>2</sup>, E.S. Eiríksdóttir<sup>1</sup>, S. Jakobsson<sup>1</sup>,  
G.H. Guðfinnsson<sup>1</sup>, S.A. Halldórsson<sup>1</sup>, H. Gunnarsson<sup>1</sup>,  
B. Haddadi<sup>4</sup>, I. Jónsdóttir<sup>1</sup>, Th. Thordarson<sup>1</sup>, M. Riishuus<sup>1</sup>,  
Th. Högnadóttir<sup>1</sup>, T. Dürig<sup>1</sup>, G.B.M. Pedersen<sup>1</sup>,  
Á. Höskuldsson<sup>1</sup>, M.T. Gudmundsson<sup>1</sup>



### Abstract

doi: 10.7185/geochemlet.I509

The effusive six months long 2014-2015 Bárðarbunga eruption (31 August-27 February) was the largest in Iceland for more than 200 years, producing 1.6 ± 0.3 km<sup>3</sup> of lava. The total SO<sub>2</sub> emission was 11 ± 5 Mt, more than the amount emitted from Europe in 2011. The ground level concentration of SO<sub>2</sub> exceeded the 350 µg m<sup>-3</sup> hourly average health limit over much of Iceland for days to weeks. Anomalously high SO<sub>2</sub> concentrations were also measured at several locations in Europe in September. The lowest pH of fresh snowmelt at the eruption site was 3.3, and 3.2 in precipitation 105 km away from the source. Elevated dissolved H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HF, and metal concentrations were measured in snow and precipitation. Environmental pressures from the eruption and impacts on populated areas were reduced by its remoteness, timing, and the weather. The anticipated primary environmental pressure is on the surface waters, soils, and vegetation of Iceland.

Received 15 March 2015 | Accepted 15 June 2015 | Published 29 June 2015

1. Nordvulk, Institute of Earth Sciences, University of Iceland, Sturlugata 7, 101 Reykjavík, Iceland
- \* Corresponding author (email: sigrg@hi.is)
2. Icelandic Meteorological Office, Bústaðavegi 7-9, 108 Reykjavík, Iceland
3. Environment Agency of Iceland, Suðurlandsbraut 24, 108 Reykjavík, Iceland
4. Laboratoire Magmas et Volcans, Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand, CNRS – Université Blaise Pascal – IRD, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand Cedex, France
5. Università di Palermo, 90123 Palermo, Italy
6. Chalmers University of Technology, Department of Earth and Space Sciences, Hörsalsvägen 11, 412 96 Gothenburg, Sweden



## Results

Methods are described in the Supplementary Information and include: location of the monitoring stations in Iceland (Fig. S-1), gas emission measurements (Table S-1), ground-level SO<sub>2</sub> gas concentrations in Europe (Table S-2), SO<sub>2</sub> dispersion during the eruption including the effect of precipitation (Fig. S-2) and wind-speed distribution over the year at the eruption site (Fig. S-3).

**The lava and effusion rate.** Apart from modest fire fountaining in the first few weeks, the volcanic activity was effusive, forming a lava flow that advanced 17 km towards NNE in 15 days. As time progressed, further lobes of lava developed and grew rapidly in surface area. During December and January thickening by inflation was prominent with a much slower areal growth rate (Fig. S-1). At the end of the eruption, the lava covered an area of  $84.1 \pm 0.6 \text{ km}^2$  and its volume was  $1.6 \pm 0.3 \text{ km}^3$ . Using a bulk lava density of  $2600 \text{ kg m}^{-3}$ , the total mass erupted was  $(4.2 \pm 0.8) \times 10^{12} \text{ kg}$ . The average magma flow rate for the 181 days of eruption was  $100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  and mass flow rate  $2.7 \times 10^5 \text{ kg s}^{-1}$ . During the first weeks, the flow rate was two to three times the average, while flow rates of  $50\text{--}80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  occurred in December and January followed by gradual decline in February leading to the termination on 27 February 2015.

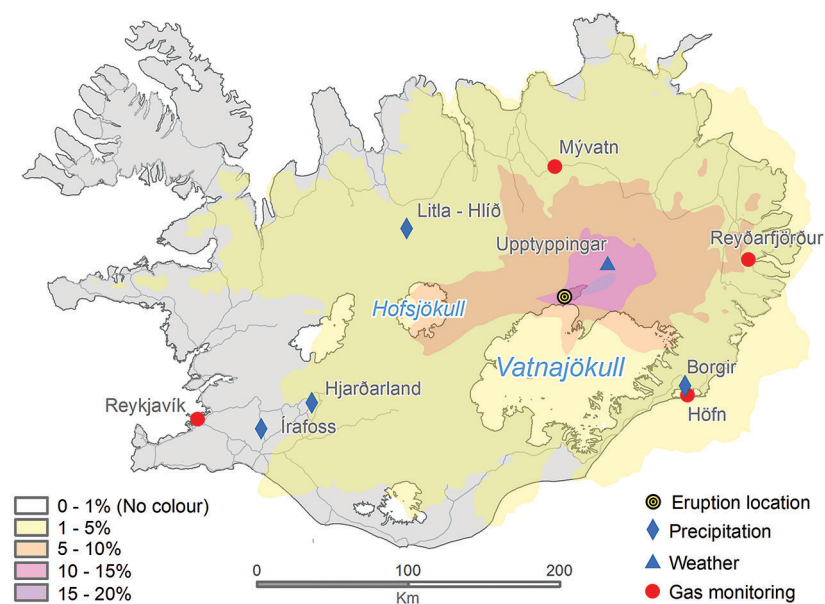
The erupted lava is olivine tholeiite and its composition was constant during the eruption. The rock is poor in macrocrystals, and is mainly plagioclase but olivine and clinopyroxene occur in minor amounts. The groundmass is composed of silicate glass and microcrystals of plagioclase, clinopyroxene, and olivine. The sulphur-rich nature of the lava is reflected by Fe-rich sulphide globules in the groundmass. The H<sub>2</sub>O content of melt inclusions is as high as 0.5 wt. % whereas CO<sub>2</sub> reaches 900 ppm. Groundmass glass contains 0.1 wt. % H<sub>2</sub>O and no CO<sub>2</sub>. The pure CO<sub>2</sub> inclusions, associated with melt inclusions, indicate that the basalt was CO<sub>2</sub> saturated when the inclusions were trapped from partially degassed basalt before, and deeper than, the onset of H<sub>2</sub>O and S degassing. The CO<sub>2</sub> saturation occurred at approximately 3 kbar pressure (~9 km depth).

**Petrologic estimates of gas emission.** Taking into account the average extrusion rate, the total H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> outputs were  $16.8 \pm 3.6$  and  $6.33 \pm 1.7 \text{ Mt}$  respectively, giving average emission rates of  $1074 \pm 231$  and  $405 \pm 106 \text{ kg s}^{-1}$ . The integrated SO<sub>2</sub> emission was  $10.7 \pm 3.0 \text{ Mt}$  and average emission rate was  $684 \pm 193 \text{ kg s}^{-1}$ . Chlorine degassing was uncertain but a maximum atmospheric load was estimated as 0.1 Mt HCl, yielding an average flux of  $6.4 \text{ kg s}^{-1}$ . No HF degassing can be inferred from the lava. All of these fluxes changed over time as shown in Table S-1 in the Supplementary Information.

**Direct measurements of gas emissions.** The emission rate of SO<sub>2</sub> was monitored from the beginning of the eruption with ground-based DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) and the ratio of SO<sub>2</sub> to CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O were measured with MultiGAS. Ten complete DOAS traverses were made 80–240 km from the vent (Fig. S-1) between 21 September and 4 February. These show a temporal decrease in SO<sub>2</sub> emissions  $1400\text{--}100 \text{ kg s}^{-1}$ . Applying a

linear fit to the data ( $r^2 = 0.76$ ), yields  $11.8 \pm 4.1 \text{ Mt}$  of SO<sub>2</sub> emission during the eruption. Eleven MultiGAS acquisitions of sufficient quality were made during 30 August–21 January. The eleven CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> ratios and five H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> ratios decrease over time. The measured eruption plume became enriched in SO<sub>2</sub> relative to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, even though the total emission of SO<sub>2</sub> decreased. This reflects changes at the vent, less glacier melting with time, and the increasing distance from vent to sampling stations as the lava field extended (Fig. S-1). Knowing that  $11.8 \pm 4.1 \text{ Mt}$  of SO<sub>2</sub> were emitted, and the MultiGAS ratios, the total emissions of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O were  $5.6 \pm 3.6$  and  $284 \pm 193 \text{ Mt}$  respectively. The emissions are not exclusively magmatic in origin, particularly in the beginning of the eruption when there was a large contribution from meteoric water.

**Air quality simulations and measurements.** Variable wind conditions have played a major role in gas distribution over Iceland. The CALPUFF air quality model, initialised with emission rates estimated from the DOAS measurements, has been used to simulate the dispersal of the SO<sub>2</sub> cloud and its surface concentration. The results are presented in Figure 1 as the frequency of hourly concentrations higher than the  $350 \mu\text{g m}^{-3}$  limit (Icelandic Health Regulation, 2002). The values corresponding to each contour show how many times this

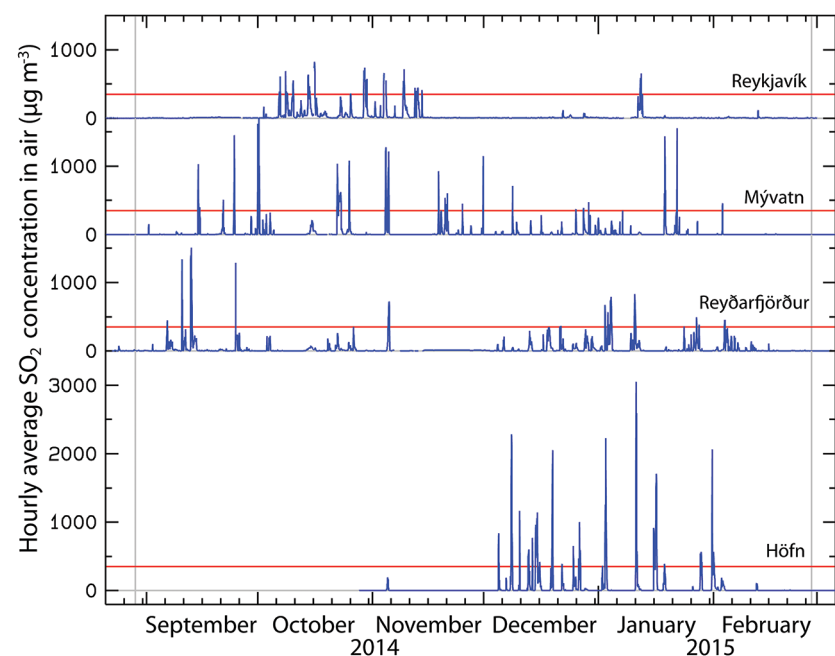


**Figure 1** The modelled SO<sub>2</sub> dispersion during the eruption, presented as the frequency of hourly concentrations higher than the  $350 \mu\text{g m}^{-3}$  health limit. The monitoring stations mentioned in the text are also shown.



concentration has been exceeded at each location during this period. Gas pollution has been extensive across all of Iceland. The NE part of the country has suffered the highest impact from the eruption. The model suggests that an area 50 km NE of the eruption site exceeded  $350 \mu\text{g m}^{-3}$  for up to 20 % of the time (about 30 days in total). The northern part of Vatnajökull and the eastern part of Hofsjökull glaciers have frequently been exposed to high ground-level concentrations of  $\text{SO}_2$  for up to 15 days.

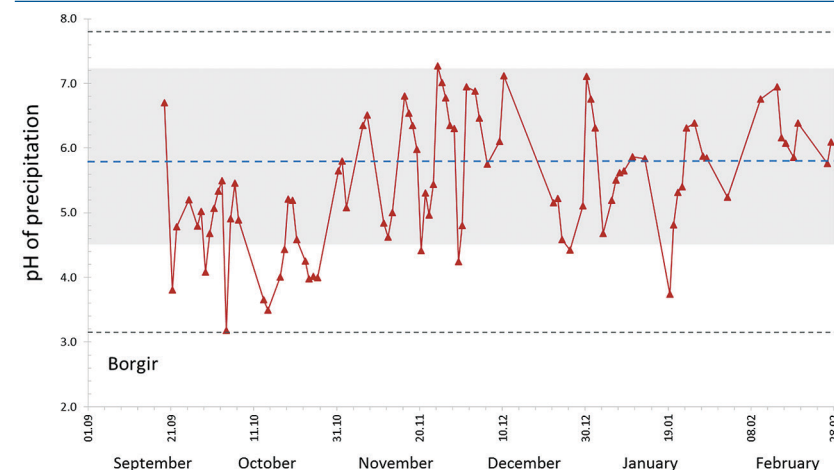
Prior to the Holuhraun eruption, the ground-level concentration of atmospheric  $\text{SO}_2$  in Iceland had never been recorded as exceeding the  $350 \mu\text{g m}^{-3}$  hourly limit. The first permanent monitoring station was installed in 1968. During the eruption, predicted and measured values repeatedly surpassed this limit (Figs. 1 and 2). Much higher instantaneous  $\text{SO}_2$  peaks were frequently measured on all mobile stations (Fig. S-1), the highest being  $21,000 \mu\text{g m}^{-3}$  in Höfn. Continuous measurements started 28 October 2014 in Höfn as shown in Figure 2. There the hourly averaged concentration reached a maximum of  $3050 \mu\text{g m}^{-3}$  on 11 January 2015. Over the monitoring periods shown in Figure 2,  $\text{SO}_2$  exceeded



**Figure 2** The  $\text{SO}_2$  concentration in air at four of the permanent gas monitoring stations presented in Figure 1. The  $350 \mu\text{g m}^{-3}$  health limit is shown by the red horizontal line. The grey vertical lines mark the eruption period. Permanent  $\text{SO}_2$  monitoring started at Höfn 28 October 2014.

the  $350 \mu\text{g m}^{-3}$  threshold 2.0 % of the time at Mývatn (for 17 consecutive hours and a total of 86 hours), 1.4 % in Reyðarfjörður (for 10 consecutive hours and a total of 58 hours), 1.4 % in Reykjavík (for 8 consecutive hours and a total of 59 hours) and 4.2 % of the time in Höfn (for 16 consecutive hours and a total of 124 hours). The last unambiguous detection of the volcanic plume was at the Mývatn station on February 18. Gas emissions from Holuhraun increased ground-level  $\text{SO}_2$  concentrations in Europe in September 2014 (Schmidt *et al.*, 2015, Tables S-1 and S-2), when the eruption intensity was high.

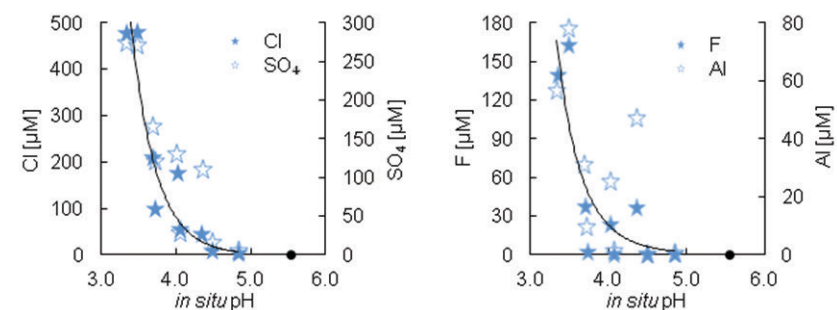
**Dissolved constituents in precipitation.** During the eruption, 648 precipitation samples were collected from 21 stations (Fig. S-1). Low pH values were mainly observed in Southern Iceland, the lowest was 3.2, at Borgir near Höfn (Figs. 3, 1 and S-1). At Árafoss, a long term air quality and precipitation monitoring station in the SW, the average pH was 5.4 (4.0–6.6) with 25 % of the samples having a pH lower than 5, during the eruption. This value is lower than that recorded in years not influenced by volcanic eruptions (2005–2009) when the pH was 5.8 (4.5–7.7). Many of the pH measurements done during the eruption were high due to dust-water interactions as detailed in the Supplementary Information. At Árafoss, during the eruption, the average concentration of  $\text{SO}_4$  was  $426 \mu\text{M}$  (range 1.8–12,270) and F  $17.7 \mu\text{M}$  (range <0.2–444). These values are 39 and 68 times greater than those recorded in previous years ( $11 \mu\text{M}$ , range 2.5–27) and ( $0.26 \mu\text{M}$ , range 0.01–1.7) for  $\text{SO}_4$  and F respectively. The stations with the most elevated  $\text{SO}_4$  and F concentrations were Litla-Hlíð and Hjarðarland (Fig. 1).



**Figure 3** The pH of precipitation at Borgir during the eruption (Figs. 1 and S-1). The blue dashed line represents the average pH (5.8) and the shaded background the pH range for the eruption free period 2005-2009 at the Árafoss monitoring station (Figs. 1 and S-1). The two grey dashed lines depict the variation in pH during the eruption from the monitoring stations shown in Figure S-1.



The conductivity and pH of the melted snow collected in the vicinity of the Holuhraun lava ranged over 5–234  $\mu\text{S cm}^{-1}$  and 3.34–4.85 respectively. The snow was acidified by  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , and  $\text{HF}$  (Fig. 4). About half of the anions were balanced by protons ( $\text{H}^+$ ) and the rest by cations such as  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$  derived from water soluble metal salts. The overall sea spray concentration addition was less than 5.15  $\mu\text{M}$  for Cl. The concentrations of F, Al, Fe, Mn, Cd, Cu, and Pb in the snow surpassed drinking-water standards (European Community, 1998).



**Figure 4** The Cl,  $\text{SO}_4$ , F, and Al concentration in melted snow (Fig. S-1) versus *in situ* pH (0.1 °C). The black dot represents the pH (5.54) of pure water equilibrated with 395 ppmv of  $\text{CO}_2$  at 0.1 °C.

## Discussion

The eruption intensity declined continuously from start to finish (Table S-1). In that period gas pollution affected most of Iceland (Fig. 1) and occasionally reached Europe (Table S-2; Schmidt *et al.*, 2015). Although Northern Iceland more frequently experienced high  $\text{SO}_2$  concentrations, the lowest pH of precipitation was measured in the south. This could be due to differences in exposure time to light and humidity between relatively the high and low latitude travel paths of the plume, resulting in discrepancies in the oxidation rate of  $\text{SO}_2$  and rain acidification (Lelieveld 1993; Schmidt *et al.*, 2010). Furthermore suspension of dust, and the resulting water-particle interactions could raise pH (Gislason and Eugster 1987), reducing the solubility of most polluting metals. Iceland is one of the most active dust sources on Earth with dust flux of 30–40 Mt per year (Arnalds *et al.*, 2014) mainly coming from the glacier outwash planes.

The concentration of dissolved metal salts in the melted snow was equal to that of the acids. These metals are soluble at low pH and can both pollute and fertilise surface waters. For example, the highest Al concentration in Figure 4 is about 5 times greater than the Al concentration that decreases the life expectancy of salmon fry by 50 % (Gensemer and Playle, 1999). The frequent low pressure

systems passing over Iceland provided strong winds (Fig. S-3), fast dispersion of the eruption plume, dust suspension, and thaw periods, preventing build-up of pollutants in the snow pack at low altitude. However, pollutants may have accumulated in the snow at high altitude. The first fraction of meltwater in the spring can contain more than five times the average snowpack concentration of pollutants, and may enter streams and lakes without contact with soil (Johannessen and Hendriksen, 1978).

Petrologic estimates and direct measurements of  $\text{SO}_2$  and  $\text{CO}_2$  emission from Holuhraun are in agreement. This lends credence to the petrologic emission rates estimated for historical eruptions (*e.g.*, Thordarson and Self, 2003). Based on this evidence, the Holuhraun emissions were an order of magnitude lower than the Laki emissions that started 8 June 1783. The average wind speed is higher in winter than summer (Fig. S-3), thus the Holuhraun eruption produced faster-dispersing plumes. Because of reduced autumn-winter sunlight hours, a smaller per cent of emitted  $\text{SO}_2$  had the potential to be oxidised under dry conditions to  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the Holuhraun eruption compared with the Laki eruption (Schmidt *et al.*, 2010). During winter there is perhaps greater environmental and human health risk from  $\text{SO}_2$  than from sulphate aerosol particles due to reduced conversion efficiency, whereas in summer the aerosol particle effects may dominate.

## Conclusions

The location and timing of the Holuhraun eruption in many ways minimised its impact on humans and the environment. It was located: 1) far away from inhabited parts of the island, 2) just north of the Vatnajökull glacier edge which narrowly escaped volcanic ash deposition and ensuing floods, 3) in the glacier's rain shadow leading to relatively low  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formation since oxidation of  $\text{SO}_2$  is slow in dry air compared to humid (Lelieveld, 1993), 4) in an abundant, acid-neutralising dust source. The eruption occurred at a time when: 5) vegetation growth was at its minimum, 6) grazing animals were moving towards lower altitudes, 7)  $\text{SO}_2$  oxidation in dry air was minimised due to limited sunlight in autumn-winter, and 8) average wind speeds were high, dispersing the plume and mobilising dust.

Because of these factors, the environmental pressure of the Holuhraun eruption is expected to be moderate, while large enough to be measurable because the rate of  $\text{SO}_2$  emitted from this point source was considerably greater than current anthropogenic emission rate in Europe.

## Acknowledgements

Funding for the research came from the Icelandic government via the Icelandic Civil Protection Agency, the EC FP7 Framework programme via the Futurevolc project, the Swedish Research Council FORMAS supported the DOAS measurements



and The French centre of excellence “Clervol” programme financed the micro-probe analysis. We are grateful to the Environmental Protection Agency in Ireland, the National Institute for Public Health and the Environment in the Netherlands, the Belgian Interregional Environment Agency, the Department for Environment Food & Rural Affairs in UK, and the Environment Agency of Austria for ground-level SO<sub>2</sub> concentration data in air in the respective countries. Thanks to Svava B. Thorlaksdóttir, Gudmunda M. Sigurdardóttir, Vilhjálmur Kjartansson, Thorgrims Ingvarsson, Bergur H. Bergsson, Sandra Ó. Snæbjörnsdóttir, and Nahum Clements for making various measurements. We are grateful to Bogi B. Björnsson for graphic support, Rebecca Neely for text editing, Anja Schmidt, Evgenia Ilyinskaya and an anonymous reviewer for constructive reviews and finally Liane G. Benning for editing the paper.

Editor: Liane G. Benning

## Additional Information

**Supplementary Information** accompanies this letter at [www.geochemicalperspectivesletters.org/article1509](http://www.geochemicalperspectivesletters.org/article1509)

**Reprints and permission information** is available online at <http://www.geochemicalperspectivesletters.org/copyright-and-permissions>

**Cite this letter as:** Gíslason, S.R., Stefánsdóttir, G., Pfeffer, M.A., Barsotti, S., Jóhannsson, Th., Galeczka, I., Bali, E., Sigmarsson, O., Stefánsson, A., Keller, N.S., Sigurdsson, Á., Bergsson, B., Galle, B., Jacobo, V.C., Arellano, S., Aiuppa, A., Jónasdóttir, E.B., Eiríksdóttir, E.S., Jakobsson, S., Guðfinnsson, G.H., Halldórsson, S.A., Gunnarsson, H., Haddadi, B., Jónsdóttir, I., Thordarson, Th., Riishuus, M., Högnadóttir, Th., Dürig, T., Pedersen, G.B.M., Höskuldsson, Á., Gudmundsson, M.T. (2015) Environmental pressure from the 2014–15 eruption of Bárðarbunga volcano, Iceland. *Geochem. Persp. Let.* 1, 84–93.

## References

- ARNALDS, O., OLAFSSON, H., DAGSSON-WALDHAUSEROVA, P. (2014) Quantification of iron-rich volcanogenic dust emissions and deposition over ocean from Icelandic dust sources. *Biogeosciences Discussion* 11, 5941–5967.
- EC (2010) Volcano crisis report, online report, 30 June. European Commission, Brussels. [http://ec.europa.eu/transport/ash\\_cloud\\_crisis\\_en.htm](http://ec.europa.eu/transport/ash_cloud_crisis_en.htm).
- EUROPEAN COMMUNITY (1998) Council directive 98/83. *Official Journal of the European Communities*.
- FLAATHEN, T.K., GISLASON S.R. (2007) The effect of volcanic eruptions on the chemistry of surface waters: The 1991 and 2000 eruptions of Mt. Hekla, Iceland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 164, 293–316.
- GENSEMER, R.W., PLAYLE, R.C. (1999) The bioavailability and toxicity of aluminium in aquatic environments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29, 315–450.

- GISLASON, S.R., EUGSTER, H.P. (1987) Meteoric water–basalt interactions: I. A laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 2827–2840.
- GISLASON, S.R., TORSSANDER, P. (2006) The response of Icelandic river sulfate concentration and isotope composition, to the decline in global atmospheric SO<sub>2</sub> emission to the North Atlantic region. *Environmental Science and Technology* 40, 680–686.
- ICELANDIC HEALTH REGULATION 251/2002 (2002) <http://www.reglugerd.is/interpro/dkm/WebGuard.nsf/key2/251-2002>.
- JOHANNESSEN, M., HENDRIKSEN, A. (1978) Chemistry of snow meltwater: changes in concentration during melting. *Water Resources Research* 14, 615–619.
- KLIMONT, Z., SMITH, S.J., COFALA, J. (2013) The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions. *Environmental Research Letters* 8, 014003.
- LIEVELD, J. (1993) Multi-phase processes in the atmospheric sulphur cycle. In: Wollast, R., Mackenzie, F.T., Chou, L. (Eds.) *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, 305–331.
- SCHMIDT, A., CARSLAW, K.S., MANN, G.W., WILSON, M., BREIDER, T.J., PICKERING, S.J., THODARSON, T. (2010) The impact of the 1783–1784 AD Laki eruption on global aerosol formation processes and cloud condensation nuclei. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 6025–6041.
- SCHMIDT, A., WITHAM, C., LEADBETTER, S., THEYS, N., HORT, M., THODARSON, T., STEVENSON, J., SHEPHERD, J., SINNOTT, R., KENNY, P., BARSOTTI, S. (2015) Long range transport and air quality impacts of SO<sub>2</sub> emissions from Holuhraun (Bárdarbunga, Iceland). *Geophysical Research Abstracts* 17, EGU 2015–14866-1.
- SIGURDSSON, A., THORLACIUS, J.M. (2014) Niðurstöður efnagreininga á daglegum loft og úrkomusýnum frá Írafossi 2008–2011. *Icelandic Meteorological Office Technical report ÁSig/JMTh/2014–01*, 18 p.
- SMITH, S.J., VAN AARDENNE, J., KLIMONT, Z., ANDRES, R.J., VOLKE, A., DELGADO ARIAS, S. (2011) Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 1101–1116.
- THODARSON, T., SELF, S. (2003) Atmospheric and environmental effects of the 1783–1784 Laki eruption: a review and reassessment. *Journal of Geophysical Research* 108, NO. D1, 4011.
- THODARSON, T., HOSKULDSSON, A. (2008) Postglacial volcanism in Iceland. *Jökull* 58, 197–228.



## ■ Environmental pressure from the 2014–15 eruption of Bárðarbunga volcano, Iceland

S.R. Gíslason<sup>1\*</sup>, G. Stefánsdóttir<sup>2</sup>, M.A. Pfeffer<sup>2</sup>, S. Barsotti<sup>2</sup>,  
Th. Jóhannsson<sup>3</sup>, I. Galeczka<sup>1</sup>, E. Bali<sup>1</sup>, O. Sigmarsson<sup>1,4</sup>,  
A. Stefánsson<sup>1</sup>, N.S. Keller<sup>1</sup>, Á. Sigurdsson<sup>2</sup>, B. Bergsson<sup>2,5</sup>,  
B. Galle<sup>6</sup>, V.C. Jacobo<sup>6</sup>, S. Arellano<sup>6</sup>, A. Aiuppa<sup>5</sup>,  
E.B. Jónasdóttir<sup>2</sup>, E.S. Eiríksdóttir<sup>1</sup>, S. Jakobsson<sup>1</sup>,  
G.H. Guðfinnsson<sup>1</sup>, S.A. Halldórsson<sup>1</sup>, H. Gunnarsson<sup>1</sup>,  
B. Haddadi<sup>4</sup>, I. Jónsdóttir<sup>1</sup>, Th. Thordarson<sup>1</sup>, M. Riishuus<sup>1</sup>,  
Th. Högnadóttir<sup>1</sup>, T. Dürig<sup>1</sup>, G.B.M. Pedersen<sup>1</sup>,  
Á. Höskuldsson<sup>1</sup>, M.T. Gudmundsson<sup>1</sup>

### Supplementary Information

The Supplementary Information includes:

- Methods
- Figures S-1 to S-3
- Table S-1 and S-2
- Supplementary Information References

### Methods

**Lava.** Estimates of the volume of lava are based on measurements of both area and thickness.

1. Nordvulk, Institute of Earth Sciences, University of Iceland, Sturlugata 7, 101 Reykjavík, Iceland
- \* Corresponding author (email: sigrg@hi.is)
2. Icelandic Meteorological Office, Bústaðavegi 7-9, 108 Reykjavík, Iceland
3. Environment Agency of Iceland, Suðurlandsbraut 24, 108 Reykjavík, Iceland
4. Laboratoire Magmas et Volcans, Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand, CNRS – Université Blaise Pascal – IRD, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand Cedex, France
5. Università di Palermo, 90123 Palermo, Italy
6. Chalmers University of Technology, Department of Earth and Space Sciences, Hörsalsvägen 11, 412 96 Gothenburg, Sweden

**Lava area.** The spatial growth of the lava has been monitored using remote sensing data, from an aircraft of the Icelandic Coast Guard which is equipped with a synthetic aperture radar (SAR), and from signals given by various satellites. The SAR images have been particularly useful as the rough surface of the lava contrasts sharply with the alluvial plains on which most of the lava is emplaced. These remote sensing images have been georeferenced using distinct topographical features at known locations. The errors in the area determination are considered less than 1 km<sup>2</sup> (~1 %).

**Lava volume.** The thickness of lava has been estimated using surface height determinations of the lava at several locations. The lava field surface has been measured repeatedly using an aircraft-based system (Gudmundsson *et al.*, 2007) of combined submeter differential GPS and ground clearance radar of the survey aircraft of Isavia (the Icelandic civil aviation service). Survey lines have been flown at about 1 km spacing with a ground clearance height of 70–120 m, giving the surface height at about 15 m spacing along each line. The aircraft data have been supplemented with ground measurements of lava edge height at multiple locations and limited kinematic GPS profiling near the edges. The ground data have been used to correct systematic shifts of 2–4 m observed in the radar data. The resulting heights have an error of 2–4 m locally with the uncertainty in the estimated average thickness of the lava of 2–3 m (10–15 %). A digital elevation model (DEM) of the lava surface is generated from a hand-drawn map obtained from interpolation of lava surface elevation between survey lines. A DEM of the pre-eruption topography (a TerraSarX map generated by DLR) is then subtracted from the lava surface DEM to obtain thickness. By integrating the thickness over the area of the lava, a total volume is obtained.

**Rock composition and petrologic estimation of gas emission rates.** The mineralogy and composition of the lava have been described by Gudfinnsson *et al.* (2015), Halldórsson *et al.* (2015) and Bali *et al.* (2015). Thirty polished rock samples from throughout the eruption were analysed in detail by optical and scanning electron microscopy. The H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>-contents of glasses were determined by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy on tephra samples collected between 31 August and 11 November 2014. The fluid phase and individual fluid inclusions were analysed by Raman Spectroscopy. For these analyses, phenocrysts and groundmass glass were handpicked and doubly polished. Melt inclusions in the phenocrysts were left unexposed and glass thickness was measured optically with the help of a universal stage. The FTIR measurements were carried out using a Bruker IFS 66 FTIR spectrometer at the University of Iceland and a Bruker IFS 120 HR spectrometer at the Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth, Germany. Both spectrometers were equipped with an infrared microscope. The resolution of each measurement was 4 cm<sup>-1</sup> and the spot size varied from 30 to 120 µm. Four hundred scans were collected for each spectrum. Fluid inclusions within the minerals and fluid bubbles in the melt inclusions were studied by confocal Raman spectroscopy, Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800, 514 nm Ar laser with 200 mW output power, 1800 mm grating, 500 µm confocal pinhole, and 50x long-distance objective at the Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth,



Germany. The uncertainty of the H<sub>2</sub>O concentration measurement is 8 %, the CO<sub>2</sub> 17 %, and the lava mass 20 %. Thus the associated error on the H<sub>2</sub>O fluxes is 22 %, and the CO<sub>2</sub> flux 26 %.

The well-known relationship between sulphur saturation and iron concentrations in tholeiitic basalt glass was used to estimate the sulphur yield ( $\Delta S$ ) from sulphide-saturated flood basalts (Blake *et al.*, 2010). The  $\Delta S$  is related to total FeO<sup>total</sup> concentration in a melt saturated with sulphides by:

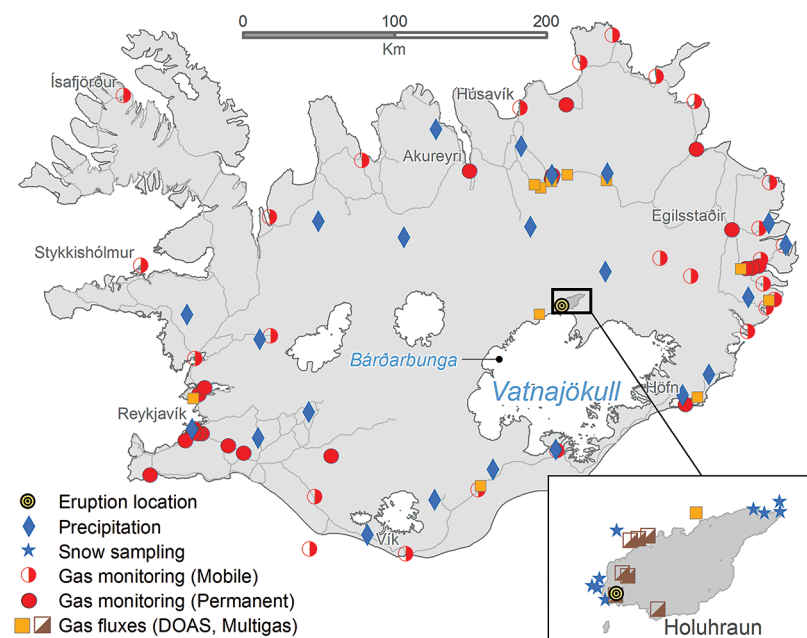
$$\Delta S = 0.01418 \times \text{FeO}^{\text{total}} - 0.06381 \text{ (wt. \%)} \pm 0.02635 \quad \text{Eq. S-1}$$

The iron concentration was measured by electron microprobe as detailed in Sigmarsson (2015). Sixteen glass analyses gave an average FeO<sup>total</sup> of 13.7 wt. %. The total atmospheric SO<sub>2</sub> mass loading can then be estimated by scaling the sulphur yield to the mass of magma erupted. The integrated SO<sub>2</sub> atmospheric mass loading over the time of the eruption was calculated as follows:

$$\text{SO}_2 \text{ yield} = (\text{MM SO}_2 / \text{MM S}) \times \text{lava mass} \times \Delta S \quad \text{Eq. S-2}$$

where MM denotes molecular mass of the sulphur species and  $\Delta S$  the sulphur yield. Error on the lava mass and  $\Delta S$  are estimated as 20 % in both cases. Thus the associated error on the SO<sub>2</sub> yield is 28 %. The SO<sub>2</sub> flux estimate concurs with independent estimates based on melt inclusions (Haddadi *et al.*, 2015), satellite data (Gouhier *et al.*, 2015), and the DOAS measurements reported in the current study. Haddadi *et al.* (2015) show that electron microprobe (EMP) volatile analyses of the melt inclusions (MI) yield fluorine below the detection limit but chlorine concentrations as high as 178 ppm. The pre-eruptive volatile concentrations are estimated from the average concentrations in the clinopyroxene-hosted MI. A crude estimate of potential chlorine degassing can be made by assuming that the lowest concentration in the groundmass glass represents the final residual content. In this assumption, the highest concentrations in groundmass glass reflect uncompleted degassing. Although the petrologic method of estimating F fluxes is not very sensitive, the effect of a relatively small volatile F magmatic flux on precipitation is easily detected compared to SO<sub>2</sub> and Cl magmatic fluxes, since F<sup>-</sup> is a trace anion in most precipitation while Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> are the major anions.

**Direct measurements of gas emission rates.** The emission rate of SO<sub>2</sub> was monitored during the eruption with ground-based DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) and the ratio of SO<sub>2</sub> to CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O was measured with MultiGAS. The conditions for carrying out ground-based gas measurements are particularly challenging: a remote location, an optically dense plume with high SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O column amounts, low UV intensity, frequent clouds and precipitation, an extensive and hot lava field, and infrequent grounding of the plume near-source. To accommodate these challenges, three different DOAS techniques were used: 1) continuously scanning NOVAC (Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change) DOAS instruments which operate within 15 km of the main vent, 2) near-source campaign DOAS measurements carried out close to the main plume, and 3) far-field campaign DOAS traverses made along the main ring-road at 80–240 km distance from the main vent as shown in Figure S-1. Results obtained using this third approach are presented here.



**Figure S-1** Location of the various monitoring stations in Iceland. The stations mentioned in text are shown in Figure 1.

**DOAS traverses.** An Ocean Optics MayaPro2000 spectrometer was connected to a telescope via a quartz fibre which was mounted on the roof of a car. The car speed and direction was obtained by GPS. Seventeen traverses were made when the winds were appropriate for producing a cohesive plume and there was no precipitation. The advantages of the far-field traverse method include: less condensed water in the atmospheric column, thereby reducing the impact of scattering on the instrument retrievals; the column amount of SO<sub>2</sub> is diluted as the plume ages and moves downwind, so the shorter wavelengths are not saturated in SO<sub>2</sub>; and traverses are not directly dependent on an estimate of plume height to calculate emission rate, knowledge of the plume height is however indirectly needed to determine the wind speed for the calculations. The disadvantages of this method include that these measurements can only be made when winds transport a coherent plume to intersect with the ring road and it is not precipitating; the plume at these distances from the vent is so wide that over the time it takes to complete one traverse, the plume may have moved; and at the same time the short day light during winter restricts the number of traverses that can be made during one day. The data was analysed using the MobileDOAS software developed at Chalmers University of Technology,





following standard DOAS procedures (Galle *et al.*, 2003; Johansson *et al.*, 2008). Of these 17 traverses, only 10 passed completely through the plume and were of high enough quality to be used (three completed in the first weeks and seven more in the period December–February). These traverses were made between 21 September 2014 and 4 February 2015. The wind direction was calculated by the software based on the location of the greatest measured SO<sub>2</sub> peak and the main vent in Holuhraun ‘Baugur’. The height of the plume was determined using the best-fit of wind direction measured by the DOAS traverse and the winds simulated by the HARMONIE meteorological model (Pálmason *et al.*, 2013) with model level elevations between 1000 and 500 hPa (corresponding to the surface and 5600 m a.s.l. considering a standard atmosphere). The HARMONIE wind speed at the time and location of the highest measured SO<sub>2</sub> peak and the determined plume height was used to calculate the emission rate from the measured SO<sub>2</sub> columns. The average error over the whole eruption is estimated to be 38 % based on a linear fit to the time series.

**Gas ratios measured with MultiGAS.** Eleven MultiGAS acquisitions were obtained between 30 August 2014 and 21 January 2015 when the measured SO<sub>2</sub> concentration was greater than 8500 µg m<sup>-3</sup>, the minimum threshold for reliable data. Eight acquisitions were taken in the first weeks and three more were completed in January 2015. The MultiGAS (Aiuppa *et al.*, 2005) is built of three electrochemical sensors recording SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, and H<sub>2</sub> from City Technology, an infrared IR CO<sub>2</sub> sensor provided by Edinburgh Instruments and a humidity and temperature sensor. The instrument is operated for half an hour inside the gas plume, preceded by at least a 10 minute warm up cycle. After acquisition, the data was detrended and analysed for ratios between the measured gases and the calculated H<sub>2</sub>O concentration. The water concentration in the gas was calculated indirectly by measuring the relative humidity, pressure, and temperature (Tamburello, 2015). Ratios are determined as reliable if the r<sup>2</sup> value was greater than 0.5. The measurements were only possible when the plume was grounded near source. Thirteen days spent in the field yielded 11 ratios between CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> and five ratios between H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>. There is a distinct change in ratios after the beginning of the eruption. The values measured within the first four days are averaged to represent the beginning of the eruption (molar ratios CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> = 4.2 and H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> = 278) and the later values are averaged to represent the rest of the eruption (molar ratios CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> = 0.5 and H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> = 75). The average error over the whole eruption is calculated to be 53 % for CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> and 58 % for H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> using the ratio and r<sup>2</sup> values. The associated error for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O emission measured by the combination of DOAS and MultiGas is 65 % and 69 % respectively.

**Predicted gas distribution.** The CALPUFF modelling system (Scire *et al.*, 2000) was used to simulate the dispersal and deposition of the volcanic gas plume in the atmosphere. The model describes the release of specific amounts of gases, discretised as a series of packets, and their temporal advection and deposition

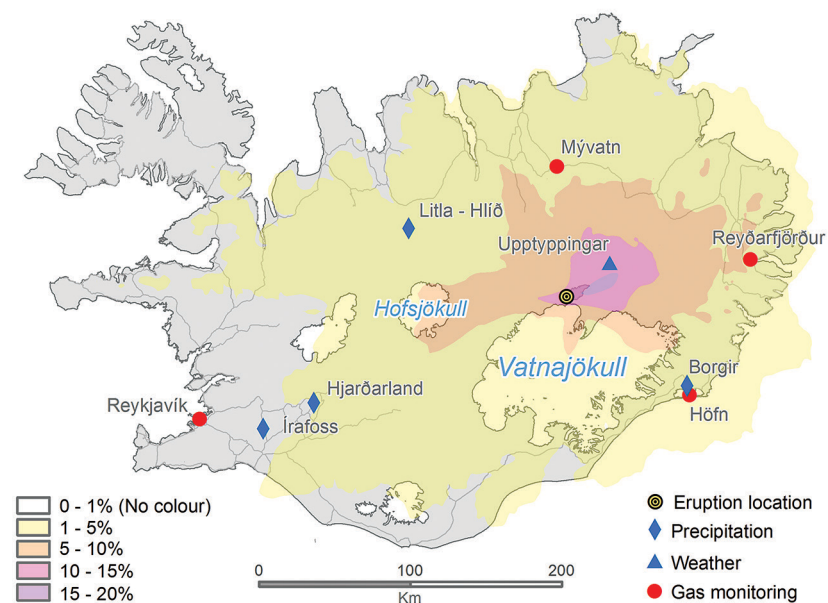
within a 3D computational domain. To forecast the SO<sub>2</sub> plume produced by the eruption at Holuhraun, CALPUFF has been run on a 175 × 125 grid with a spatial resolution of 4 km and a temporal resolution of one hour. Meteorological forecast data, provided by the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF), with a resolution of 0.125°, have been used to initialise the simulations. In order to properly describe the ongoing eruption, and estimate its potential impact on the ground, SO<sub>2</sub> emission rates have been based on DOAS measurements and on a best fit with the concentration measured at the gas monitoring stations shown in Figure S-1 in the Supplementary Information. Across the considered time period the average fluxes, used as input to the model to forecast the impact on a regional scale, have decreased from 240 kg s<sup>-1</sup> in September–October, to 115 kg s<sup>-1</sup> November to January, and finally to 30 kg s<sup>-1</sup> in February. Indeed CALPUFF inversion simulations suggest that only the fraction of SO<sub>2</sub> released up to 500 m above the ground (10–20 % of total) is affecting the surface concentration at distances up to hundreds of km from the eruption site. As a consequence the fluxes reported here refer only to the amount of gas released below this altitude. The simulation outcomes are very sensitive to the gas flux used to initialise the model, as a consequence an uncertainty within the flux estimation will affect the model accuracy.

In order to evaluate the effect of wet precipitation on deposition process a second set of simulations has been done. The new results (Fig. S-2). differ in a minor way from those obtained including only dry deposition (Fig. 1) and confirm the same areal extension of gas pollution across Iceland. In addition, continuous monitoring of SO<sub>2</sub> concentration in the air confirms most of these predictions with agreements equal to 72 % at Mývatn, 83 % in Reyðarfjörður, 82 % in Höfn, and 91 % Reykjavík (Figs. 1 and 2).

Simulation results have been used by the Icelandic Meteorological Office (IMO) to produce three-day long forecast maps of SO<sub>2</sub> ground concentration over Iceland twice a day. They have been publically available on the IMO's website: <http://en.vedur.is/weather/forecasts/gas-model/>. The simulations have also been used, applying a MonteCarlo approach, to assess the hazard due to a prolonged eruption and to help define the area most vulnerable to high gas concentrations surrounding the eruption site.

**Wind velocity at the Upptyppingar weather station and velocity distribution before and during the eruption.** Wind velocity was measured before and during the eruption at the Upptyppingar station located 38 km north-east of the eruption site at 563 m a.s.l (65°03.639' N, 16°12.624' W Figs. 1 and S-2). The wind velocity was measured by standard Young anemometer, with accuracy of ±0.3 m s<sup>-1</sup> and detection limit of 1.1 m s<sup>-1</sup>. Figure S-3 shows wind velocity distribution measured 10.5 m above the ground at Upptyppingar. The box plots show the median and lower and upper quartiles (25 % and 75 %) as well as minimum, maximum, and outliers. The blue diamonds depict the calculated





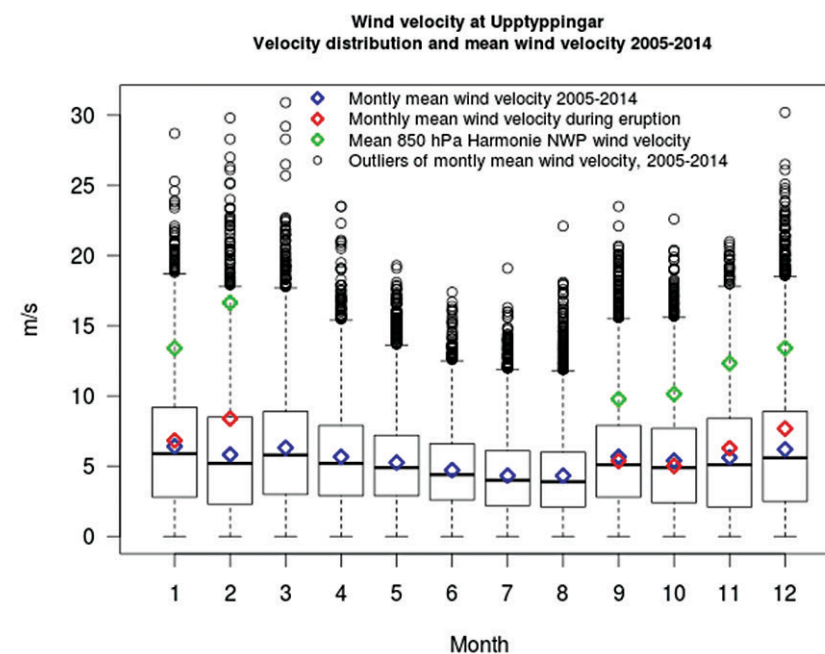
**Figure S-2** The  $\text{SO}_2$  dispersion during the eruption modelled by CALPUFF including the effect of wet deposition presented as frequency of hourly concentrations higher than the  $350 \mu\text{g m}^{-3}$  health limit. The monitoring stations mentioned in the text are also shown.

monthly average wind velocity for the long term time series (1 March 2005–28 February 2014), the red diamonds the calculated monthly average wind velocity during the eruption period (1 September 2014–27 February 2015) and the green diamonds the Harmonie 850 hPa Numerical Weather Prediction (NWP) wind velocity at about 1200–1500 m a.s.l. over the Holuhraun craters during the eruption. The eruption site is at about 740 m a.s.l. This figure underscores the fact that the average wind velocity at 10.5 m from the ground and extreme wind speeds are higher and more common in the winter than in the summer. Furthermore, the mean predicted wind speed at 650–850 m above the eruption site increases nearly continuously from September to February.

**Direct measurements of atmospheric  $\text{SO}_2$  concentration in Iceland and Europe before and during the eruption.** At the beginning of the eruption the ambient air concentration of  $\text{SO}_2$  was measured at 11 permanent stations across Iceland recording 10 and 60 minutes average concentration. Seven of the stations continuously streamed the results to the website of the Environmental Agency of Iceland (EAI) <http://airquality.is>. By late January 2015 the number of these stations had risen to 21. Their locations are shown by the red dots in Figure S-1



in the Supplementary Information. Several monitoring stations, run mostly by the local police using hand held meters, have been operated throughout the eruption and are shown by red half-filled circles in Figure S-1. Examples of the results collected from four of the permanent stations at Mývatn, Reyðarfjörður, Höfn, and Reykjavík are shown in Figure 2. The locations of these four stations are shown by red dots in Figure 1. The station furthest to the east at Reyðarfjörður can be affected by a nearby located aluminium smelter, resulting in three small peaks before the eruption (Fig. 2). All permanent instruments are trace level (ppb)  $\text{SO}_2$  analysers equipped with pulsed fluorescence spectroscopy meters (Mývatn: Recordum Airpointer  $\text{SO}_2$  analyser. Reyðarfjörður: Thermo 43i  $\text{SO}_2$  analyser. Höfn Thermo 450  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$  analyser. Grensásvegur Reykjavík: Horiba APSA-360A  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$  analyser). All of the analysers are calibrated at six month intervals,



**Figure S-3** The wind velocity distribution measured at 10.5 m height from the ground at the Upptýppingar weather station (Fig. S-2). The box plots show the median, lower and upper quartiles (25 % and 75 %) as well as minimum, maximum and outliers. The blue diamonds depict the calculated monthly average wind velocity for the long term time series (1 March 2005–28 February 2014), the red diamonds the calculated monthly average wind velocity during the eruption period (1 September 2014–27 February 2015) and the green diamonds the Harmonie 850 hPa Numerical Weather Prediction (NWP) wind velocity at about 1200–1500 m a.s.l. over Upptýppingar during the eruption.



the detection limit is at  $2 \mu\text{g m}^{-3}$  and the uncertainty is 5 %. The stations at Mývatn, Reyðarfjörður, and Reykjavík (Fig. 1) were all in operation before the onset of the eruption, some of them with years of operational time. The first permanent monitoring station in Iceland was installed south of Reykjavík in 1968. That station collected samples on filters yielding daily average concentrations. The first online  $\text{SO}_2$  station was deployed in Reykjavík 1991. The station in Höfn was installed after this eruption started on 28 October 2014. Prior to that, the  $\text{SO}_2$  concentration in Höfn was monitored with a mobile Tango TX1 gas detector. The mobile detectors are not as accurate as the permanent  $\text{SO}_2$  analysers. The uncertainty of the mobile Tango sensors might be as high as  $\pm 300 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Gas emissions from the Holuhraun eruption resulted in an increase in ground-level  $\text{SO}_2$  concentrations in the UK and Ireland during two occasions in September 2014 (Schmidt *et al.*, 2015). Examples of the highest peaks during these events are shown from two monitoring stations in Table S-2, along with examples from monitoring stations in the Netherlands, Belgium, and Austria. These stations are equipped with pulsed fluorescence spectrometers with similar detection limits and uncertainty as the Icelandic stations. During 22 September the ground-level concentrations were highest in Austria at  $235 \mu\text{g m}^{-3}$ . The Masenberg station in Austria is a background station at a high elevation and far away from local emission sources and rarely records  $\text{SO}_2$  concentrations in excess of  $30 \mu\text{g m}^{-3}$ . On this day unusually high concentrations were measured at most of the 30 monitoring stations in Austria.

**Composition of precipitation.** Precipitation was sampled from about 21 stations run by the Icelandic Meteorological Office (IMO) weather station network using traditional precipitation gauges. Their locations are depicted by the blue diamonds in Figure S-1. In addition, historical data available for specific sites have been used to identify divergence between samples affected by the Holuhraun eruption and the background. The pH was measured with a WTW pH meter 330/SET-1 equipped with a SenTix 41 combined electrode at  $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Samples for F, Cl, and  $\text{SO}_4$  were filtered and analysed by ion chromatography using an IC-2000 (Dionex/Thermo Fisher). Detection limits were 1, 3, and  $1 \mu\text{M}$  for F, Cl, and  $\text{SO}_4$  respectively and the relative error for a concentration higher than ten times the detection limit was 5 %. The sample collection and analysis methods are based on an emergency response strategy and therefore the sampling method may have some weaknesses; 1) the frequency and constancy of sampling differs from site to site, 2) the samplers are open during the preceding dry-period so samples may be affected by dry deposition including basaltic glass, the most common dust material in Iceland (Arnalds *et al.*, 2014) and, 3) most samples were sent to Reykjavík for analysis, in some cases with a delay of few days often caused by adverse local environmental conditions. Therefore, it is likely that the pH measured in the laboratory is on average higher than the *in situ* pH. Basaltic glass-water interaction will raise the pH of the precipitation, but to a

much lesser degree the Cl, F, and  $\text{SO}_4$  concentrations, since their concentration is relatively low in basaltic glass (Gislason and Eugster, 1987; and this paper). Despite these weaknesses the sampling process fulfilled the requirement of a fast response, adequate coverage of the country, and to some extent mimics the very first precipitation-dust (basaltic glass) interactions within the river catchments.

**Composition of snow.** Fresh snow samples were collected around the Holuhraun lava field (Fig. S-1) into 1 M HCl acid and deionised water cleaned heavy-walled 30 L low density polyethylene bags. At each sampling site 1–10 kg of snow was collected and the sample bags were then covered with large bags of snow to prevent melting of the samples during transit. Samples were kept frozen at  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$  until they were melted by immersing the plastic bags into hot water at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  for 20–40 minutes depending on amount of snow. Once all the snow was melted at temperature close to  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , the sample bag was immediately pulled out of the hot water and the meltwater filtrated through  $0.2 \mu\text{m}$  Millipore cellulose acetate membranes using a peristaltic pump, pre-cleaned silicone tubing, and a 140 mm Sartorius® polytetrafluoropropylene filter holder. At least 1 L of meltwater was pumped through the filtration unit before the samples were collected. Acid washed high-density polypropylene bottles or vials (depending on the volume of sampled water) were used to collect samples for cation and trace metal analyses. Low and high-density polyethylene bottles or vials were used to collect samples for the other dissolved element measurements. All of the sampling bottles were pre-contaminated several times with the meltwater. Meltwater samples collected for major- and trace metal analysis were acidified using Suprapur® 0.5 % (v/v)  $\text{HNO}_3$ . Air tight amber glass bottles were used to collect filtered samples for pH and dissolved inorganic carbon (DIC) measurements. These samples were stored in the dark at  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  until measured. The pH was determined within 48 hours of melting the snow using an Oakton pH electrode. The IC-2000 Dionex ion chromatograph was used to measure DIC,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . The cations and trace metals were measured using the in-house Spectro Cirus Vision inductively coupled plasma, optical emission spectrometer (ICP-OES), with an in-house standard, and checked against the SPEX Certified Reference Standard. All samples were also analysed by ICP-OES and inductively coupled plasma sector field mass spectrometer (ICP-SFMS) at ALS Scandinavia, Luleå, Sweden. Chemical speciation, charge imbalance, and *in situ* pH were calculated using the PHREEQC computer code (Parkhurst and Appelo, 1999). The partial pressure of  $\text{CO}_2$  in unpolluted atmosphere was assumed to be 395 ppmv. The pH of pure water in equilibrium with this atmospheric  $\text{CO}_2$  is 5.54 at  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$  and 5.61 at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . The average charge imbalance of the meltwater was  $-5.4 \%$ . The low Si concentration,  $\leq 14 \mu\text{M}$ , suggests insignificant dissolution of basalt particles during melting of the snow.



**Table S-1** Total magma effusion and gas emissions, average rates, first weeks' rates, and December-January rates.

	Total			Average			First weeks (2.5 times average)			December-January		
	Magma	Petrologic	DOAS MultiGAS	Magma	Petrologic	DOAS MultiGAS	Magma	Petrologic	DOAS MultiGAS	Magma	Petrologic	DOAS MultiGAS
	Mt	Mt	Mt	kg s <sup>-1</sup>	kg s <sup>-1</sup>	kg s <sup>-1</sup>	kg s <sup>-1</sup>	kg s <sup>-1</sup>	kg s <sup>-1</sup>	kg s <sup>-1</sup>	kg s <sup>-1</sup>	kg s <sup>-1</sup>
Magma	4200			2.69E+5			6.71E+5			1.75E+5		
H <sub>2</sub> O		16.8	284		1070	1.81E+4		2690	5.21E+4		698	1.15E+4
SO <sub>2</sub>		10.7	11.8		684	754		1710	1380		445	546
CO <sub>2</sub>		6.33	5.60		405	358		1010	1500		263	187
HCl		0.10			6.4			16.0			4.2	
HF		BD			BD							

Total magma volume,  $1.6 \pm 0.3 \text{ km}^3$ , density,  $2600 \text{ kg m}^{-3}$ , the total mass erupted during the eruption, after 181 effusion days was  $(4.2 \pm 0.8) \cdot 10^{12} \text{ kg}$ . The average magma flow rate for the 181 days was  $100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  with the corresponding mass flow rate being  $2.7 \cdot 10^5 \text{ kg s}^{-1}$ . During the first weeks, the flow rate was two to three times the average (2.5), while  $50\text{--}80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  occurred in December and January (0.65 times the average) followed by gradual decline in February leading to the termination on 27 February. The error on the effusion rate is 20 %, for the petrologic gas fluxes it is: H<sub>2</sub>O 2.2 %, SO<sub>2</sub> 28 %, CO<sub>2</sub> 26 %, HCl ~100 % and HF was below detection (BD). The error of SO<sub>2</sub> measured by DOAS is 38 % and the one for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O measured by the combination of DOAS and MultiGAS is 65 % and 69 % respectively.

**Table S-2** SO<sub>2</sub> ground-level gas concentrations in air in Europe.

Country	Station name	Latitude	Longitude	Height above sea level	Date	Distance from the eruption	Highest one hour SO <sub>2</sub> peak
Ireland <sup>1</sup>	Ennis	52.84	-9	16 m	06.09.2014	1407 km	498 µg/m <sup>3</sup>
Ireland <sup>1</sup>	Portlaoise	53.04	-7.29	98 m	06.09.2014	1420 km	343 µg/m <sup>3</sup>
Netherlands <sup>2</sup>	Philippine	51.29	3.75	5 m	22.09.2014	1905 km	82 µg/m <sup>3</sup>
Belgium <sup>3</sup>	Ghent region	51.15	3.81	12 m	22.09.2014	1931 km	87 µg/m <sup>3</sup>
Britain <sup>4</sup>	Wicken Fen	52.3	0.29	3 m	22.09.2014	1701 km	96 µg/m <sup>3</sup>
Austria <sup>5</sup>	Masenberg	47.35	15.89	1210 m	22.09.2014	2754 km	235 µg/m <sup>3</sup>

1 Preliminary data from the Irish Environmental Protection Agency.

2 Preliminary data from the National Institute for Public Health and the Environment.

3 Preliminary data from the Belgian Interregional Environment Agency.

4 Preliminary data from the Department for Environment Food & Rural Affairs.

5 Preliminary data from the Environment Agency Austria.



## Supplementary Information References

- AIUPPA, A., FEDERICO, C., GIUDICE, G., GURRIERI, S. (2005) Chemical mapping of a fumarolic field: La Fossa Crater, Vulcano Island (Aeolian Islands, Italy). *Geophysical Research Letters* 32, L13309.
- ARNALDS, O., OLAFSSON, H., DAGSSON-WALDHAUSEROVA, P. (2014) Quantification of iron-rich volcanogenic dust emissions and deposition over ocean from Icelandic dust sources. *Biogeosciences Discussion* 11, 5941–5967.
- BALI, E., SIGMARSSON, O., JAKOBSSON, S., GUNNARSSON, H. (2015) Volatile budget of the Nornahraun eruption of the Bárðarbunga system, Iceland. *Geophysical Research Abstracts* 17, EGU 2015–5757-1.
- BLAKE, S., SELF, S., SHARMA, K., SEPHTON S. (2010) Sulfur release from the Columbia River Basalt and other flood lava eruptions constrained by a model of sulfide saturation. *Earth and Planetary Science Letters* 299, 328–338.
- GALLE, B., OPPENHEIMER, C., GEYER, A., MCGONIGLE, A., EDMONDS, M., HORROCKS, L. (2003) A miniaturised ultraviolet spectrometer for remote sensing of SO<sub>2</sub> fluxes: a new tool for volcano surveillance. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 119, 241–254.
- GISLASON, S.R., EUGSTER, H.P. (1987) Meteoric water–basalt interactions: I. A laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 2827–2840.
- GOUHIER, M., GAUTHIER, P.-J., HADDADI, B., MOUNE, M., SIGMARSSON, O. (2015) Retrieval of lava and SO<sub>2</sub> fluxes during long-lived effusive eruptions using MSG-SEVIRI: the case of Bárðarbunga 2014 activity. *Geophysical Research Abstracts* 17, EGU 2015–9955-1.
- GUDFINNSSON, G.H., HALLDÓRSSON, S.A., BALI, E., JAKOBSSON, S., SVERRISDÓTTIR, G., HÖSKULDSSON A., RIISHUUS, M.S., THORDARSSON, TH. (2015) Geochemistry of the Nornahraun eruption of the Bárðarbunga volcanic system, Iceland. *Geophysical Research Abstracts* 17, EGU 2015–12309-1.
- GUDMUNDSSON, M.T., HÖGNADÓTTIR, TH., KRISTINSSON, A.B., GUDBJÖRNSSON, S. (2007) Geothermal activity in the subglacial Katla caldera, Iceland, 1999–2005, studied with radar altimetry. *Annals of Glaciology* 45, 66–72.
- HADDADI, B., MOUNE, S., SIGMARSSON, O., GAUTHIER, P.-J., GOUHIER, M. (2015) Pre-eruptive volatile and erupted gas phase characterization of the 2014 basalt of Bárðarbunga volcanic system, Iceland. *Geophysical Research Abstracts* 17, EGU 2015–9572-1.
- HALLDÓRSSON, S.A., GUDFINNSSON, G.H., BINDEMAN, Y., SVERRISDÓTTIR, G., BALI, E., JAKOBSSON, S., HÖSKULDSSON A., RIISHUUS, M.S., SIGURDSSON G., THORDARSSON, TH. (2015) Geochemistry of the Nornahraun eruption of the Bárðarbunga volcanic system, Iceland. *Geophysical Research Abstracts* 17, EGU 2015–11542-1.
- JOHANSSON, M., GALLE, B., YU, T., TANG, L., CHEN, D. LI, H., JIN, H., LI, X., ZHANG, Y. (2008) Quantification of total emission of air pollutants from Beijing using ground based optical remote sensing. *Atmospheric Environment* 42, 6926–6933.
- PÁLMASSON, B., PETERSEN, G.N., THORSTEINSSON, H., THORSTEINSSON, S. (2013) Experiences of Harmonie at IMO. *ALADIN – HIRLAM Newsletter* 1, 52–63.
- PARKHURST, D.L., APPELO, C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2)—a computer program for speciation, batch–reaction, one–dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey Water–Resources Investigations Report* 99–4259, 312 p.
- SCHMIDT, A., WITHAM, C., LEADBETTER, S., THEYS, N., HORT, M., THORDARSON, T., STEVENSON J., SHEPHERD, J., SINNOTT, R., KENNY, P., BARSOTTI, S. (2015) Long range transport and air quality impacts of SO<sub>2</sub> emissions from Holuhraun (Bárðarbunga, Iceland). *Geophysical Research Abstracts* 17, EGU 2015–14866-1.
- SCIRE, J.S., STRIMATIS, D.G., YAMARTINO, R.J. (2000) A User's Guide for the CALPUFF Dispersion Model, Earth Tech, Inc., Concord, Mass (available at [http://www.src.com/calpuff/download/CALPUFF\\_UsersGuide.pdf](http://www.src.com/calpuff/download/CALPUFF_UsersGuide.pdf)).
- SIGMARSSON, O. (2015) Shallow lateral magma migration or not during the Bárðarbunga 2014 activity and preceding the Flæðahraun eruption: the geochemical perspective. *Geophysical Research Abstracts* 17, EGU2015–9624-1.
- TAMBURELLO, G. (2015) Ratiocalc: Software for processing data from multicomponent volcanic gas analyzers, doi:10.1016/j.cageo.2015.05.004.



## RESEARCH ARTICLE

10.1002/2015JB012111

## Key Points:

- Satellite data and the petrologic method yield coherent SO<sub>2</sub> flux of ~1130 kg/s
- Trace element volatility is moderate as at other hot spot volcanoes
- Radioactive disequilibria suggest fast magma transfer to the eruption site

## Supporting Information:

- Supporting Information S1
- Figure S1

## Correspondence to:

P.-J. Gauthier,  
P.J.Gauthier@opgc.fr

## Citation:

Gauthier, P.-J., O. Sigmarsson, M. Gouhier, B. Haddadi, and S. Moune (2016), Elevated gas flux and trace metal degassing from the 2014–2015 fissure eruption at the Bárðarbunga volcanic system, Iceland, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 121, 1610–1630, doi:10.1002/2015JB012111.

Received 20 APR 2015

Accepted 14 FEB 2016

Accepted article online 18 FEB 2016

Published online 23 MAR 2016

## Elevated gas flux and trace metal degassing from the 2014–2015 fissure eruption at the Bárðarbunga volcanic system, Iceland

Pierre-Jean Gauthier<sup>1</sup>, Olgeir Sigmarsson<sup>1,2</sup>, Mathieu Gouhier<sup>1</sup>, Baptiste Haddadi<sup>1</sup>, and Séverine Moune<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal-CNRS-IRD, OPGC, Aubière, France, <sup>2</sup>Institute of Earth Sciences, University of Iceland, Reykjavik, Iceland

**Abstract** The 2014 Bárðarbunga rifting event in Iceland resulted in a 6-month long eruption at Holuhraun. This eruption was characterized by high lava discharge rate and significant gas emission. The SO<sub>2</sub> flux for the first 3 months was measured with satellite sensors and the petrologic method. High-resolution time series of the satellite data give 1200 kg/s that concurs with 1050 kg/s obtained from melt inclusion minus degassed lava sulfur contents scaled to the mass of magma produced. A high-purity gas sample, with elevated S/Cl due to limited chlorine degassing, reveals a similar degassing pattern of trace metals as observed at Kilauea (Hawai'i) and Erta Ale (Ethiopia). This suggests a common degassing mechanism at mantle plume-related volcanoes. The trace metal fluxes, calculated from trace element to sulfur ratios in the gas sample and scaled to the sulfur dioxide flux, are 1–2 orders of magnitude stronger at Holuhraun than Kilauea and Erta Ale. In contrast, volcanoes at convergent margins (Etna and Stromboli, Italy) have 1–2 orders of magnitude higher trace element fluxes, most likely caused by abundant chlorine degassing. This emphasizes the importance of metal degassing as chlorine species. Short-lived disequilibria between radon daughters, <sup>210</sup>Pb–<sup>210</sup>Bi–<sup>210</sup>Po measured in the gas, suggest degassing of a continuously replenished magma batch beneath the eruption site. Earlier and deep degassing phase of carbon dioxide and polonium is inferred from low (<sup>210</sup>Po/<sup>210</sup>Pb) in the gas, consistent with magma transfer rate of 0.75 m/s.

### 1. Introduction

Volcanic gases released during open vent passive degassing and sustained eruptions are a major source of volatile species directly injected into the atmosphere. Remote sensing measurement of sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) fluxes is easier than that of the more abundant water vapor and carbon dioxide [Pyle *et al.*, 2013, and references therein]. While the global emission rate of SO<sub>2</sub> is reasonably well established, gas fluxes from volcanoes above mantle plumes are less well known than those at convergent margins. At Kilauea volcano, Hawai'i, satellite measurements reveal a SO<sub>2</sub> flux of approximately 9–21 kt/d [Beirle *et al.*, 2014], which exceeds by a factor 2 to 5 values obtained from regular ground-based measurements [Elias and Sutton, 2012]. Ground-based measurements for persistent degassing activity at active lava lakes only yield 0.11 kt/d at Erta Ale, Ethiopia [Oppenheimer *et al.*, 2004] and less than 80 t/d at Mount Erebus, Antarctica [Boichu *et al.*, 2010]. In contrast, the sulfur release during discrete eruptive events may be significantly higher and reached, for instance, up to 100 kt/d during the 2007 eruption at Piton de la Fournaise, Reunion Island [Gouhier and Coppola, 2011] and approximately 200 kt/d at Sierra Negra, Galapagos, in 2005 [Thomas *et al.*, 2009]. Moreover, the 2010 Eyjafjallajökull (Iceland) eruption released up to 200 kt/d of SO<sub>2</sub> into the atmosphere, as determined with Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI) data [Carboni *et al.*, 2012]. On a different scale, flood basalt formations, such as the Deccan traps, may have been associated with SO<sub>2</sub> flux as high as a million kt/d estimated using the petrologic method, namely, the difference of volatile concentrations measured in nondegassed, phenocryst-hosted melt inclusions, and those in degassed groundmass glass scaled to the mass of erupted magma [Self *et al.*, 2006; Devine *et al.*, 1984].

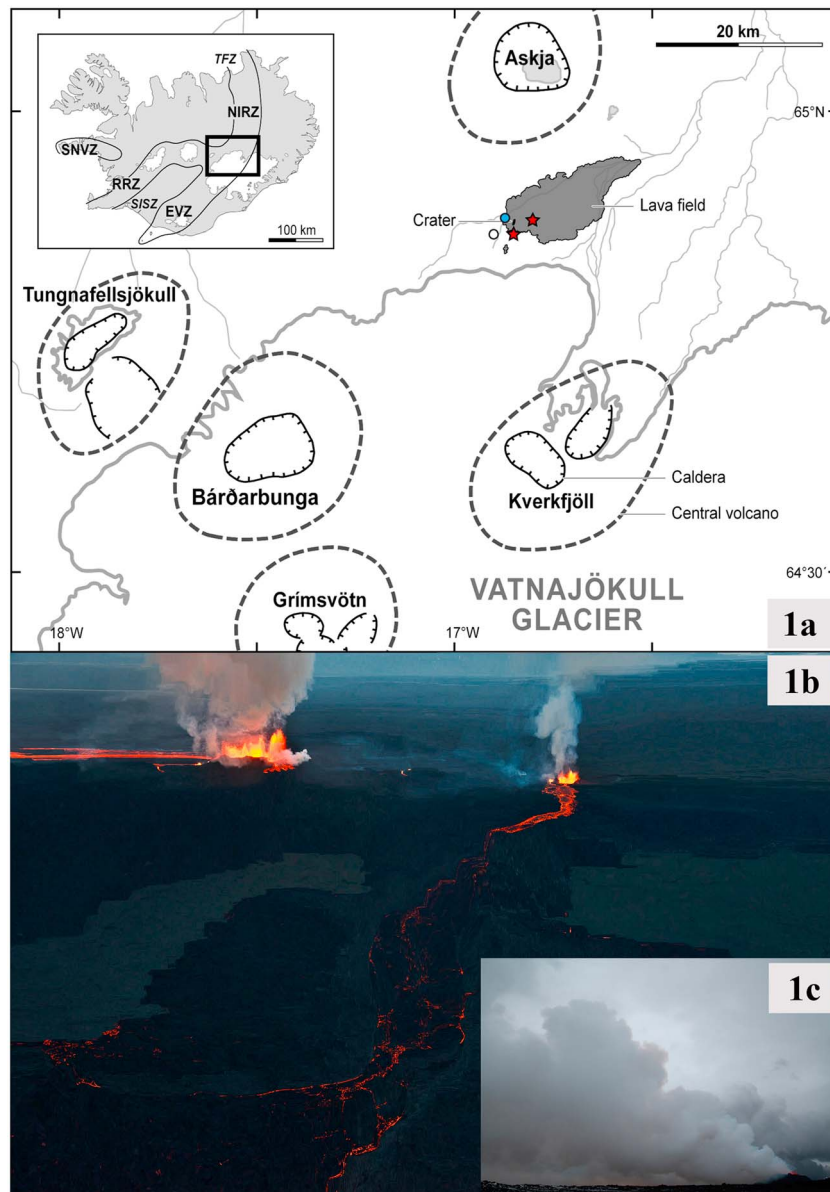
Estimation of the total mass of SO<sub>2</sub> released during an eruption is not straightforward and often requires combination of various methods, such as the petrologic method and the remote sensing of SO<sub>2</sub> emissions. It also requires robust evaluation of the different techniques in order to avoid potential pitfalls. Regarding the

petrologic method, complications arise from the fact that sulfur in volcanic emissions may derive from different sources: “primary” sulfur initially dissolved in the degassing magma, “secondary” sulfur released by the breakdown of S-bearing minerals (usually sulfides), and “external” sulfur present in a coexisting gas phase at depth [e.g., *Scaillet et al.*, 2003]. The petrologic method must also accommodate the potential effects of sulfide saturation, sulfide magma separation, and/or sulfide destabilization (sink or source) on the total magmatic sulfur budget. Degassing budgets derived from remote sensing must also be carefully examined. Recent studies show that satellite-based estimates of volcanic SO<sub>2</sub> fluxes may widely vary depending on the type of sensors (IR or UV) and their radiometric capabilities (broadband or hyperspectral), in addition to temporal and spatial resolution imposed by the satellite orbit (geostationary orbit (GEO) versus low Earth orbit (LEO)) [e.g., *Thomas et al.*, 2009; *Theys et al.*, 2013]. Retrieval schemes (e.g., box, traverse, or delta-M methods) used for determination of SO<sub>2</sub> concentrations and fluxes from a given image may also lead to significantly different results as in the case of the 2010 Eyjafjallajökull eruption [*Carboni et al.*, 2012]. However, cautiously processed spaceborne measurements yield consistent results as demonstrated by *Corradini et al.* [2009], who obtained very similar volcanic SO<sub>2</sub> fluxes of 40 and 50 kt/d during the 24 November 2006 Mount Etna (Italy) eruption using Spinning Enhanced Visible and Infrared Imager (SEVIRI) and Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) sensors, respectively. Finally, ground and space remote methods for sensing of SO<sub>2</sub> flux from erupting volcanoes may also give different results [e.g., *Beirle et al.*, 2014]. Nevertheless, determination of SO<sub>2</sub> fluxes using different methods should eventually lead to improved understanding of the methods themselves and, hence, the derived flux estimates.

The most common scheme for active volcanoes is that SO<sub>2</sub> fluxes measured by remote sensing techniques exceed by far those computed with the petrologic method. This is widely known as the so-called excess sulfur conundrum, recognized for several decades at arc volcanoes [e.g., *Luhr et al.*, 1984] and extensively reviewed elsewhere [e.g., *Scaillet et al.*, 2003; *Wallace*, 2005]. In contrast, during the sub-Plinian 2011 eruption at Grímsvötn volcano, Iceland, satellite measurements gave order of magnitude lower SO<sub>2</sub> atmospheric mass loading than that of the petrologic method, explained by multiple inventories of sulfur and important role of sulfides as a sulfur sink [*Sigmarsson et al.*, 2013].

Besides SO<sub>2</sub> and other major gases, volcanic emissions contribute to the atmospheric cycles of many trace elements [e.g., *Aiuppa et al.*, 2003] due to their enrichment in many alkali, alkali earth, transition, and heavy metals [e.g., *Zoller et al.*, 1974]. This volcanic input may have significant impact on the local environment by either polluting (e.g., toxic heavy metals) or fertilizing (e.g., alkali and alkali earth metals) terrestrial and aquatic ecosystems [e.g., *Frogner et al.*, 2001]. It is thus important to assess trace element fluxes by volcanic activity. Global flux estimates for most trace metals remain poorly constrained because of a rather limited number of studied volcanoes worldwide [*Allard et al.*, 2015]. In addition, since the pioneering work by *Lambert et al.* [1976], it is well known that volcanic gases and aerosols are significantly enriched in U series radioactive isotopes, namely, the radon daughters, <sup>210</sup>Pb, <sup>210</sup>Bi, and <sup>210</sup>Po. These isotopes are strongly fractionated upon degassing, leading to measurable radioactive disequilibria in volcanic exhalations [*Lambert et al.*, 1985]. Due to their radioactive properties and suitable half-lives, they can be used to set constraints on both shallow magma dynamics beneath active volcanoes and timescales of degassing processes [e.g., *Gauthier et al.*, 2000].

The 2014–2015 eruption at Holuhraun in the Bárðarbunga volcanic system in Iceland produced a great quantity of gas including sulfur dioxide. The SO<sub>2</sub> concentration frequently exceeded the health limit of 350 μg/m<sup>3</sup> with consequent influences on daily life for habitants closest to the eruption site [*Gíslason et al.*, 2015]. The extended duration of this basaltic fissure eruption (6 months from 29 August 2014 to 27 February 2015) led to considerable major volatile and trace metal fluxes to the atmosphere. It thus presents a rare occasion to study degassing processes at a volcano fed by a mantle plume. The SO<sub>2</sub> flux is quantified here with two different approaches: (i) a 3-month long, high-resolution time series of satellite data (Meteosat Second Generation (MSG)-SEVIRI) which are processed using an improved retrieval scheme based on the positive gradient method and (ii) the petrologic method based on the sulfur composition of melt inclusions within carefully selected phenocrysts, groundmass, and whole rock lava. Subsequent SO<sub>2</sub> fluxes are then deduced by scaling the sulfur degassing efficiency in Bárðarbunga magmas to the volume of erupted lavas. Despite the remote location of the eruption and sustained eruptive activity, a high-quality gas sample of the diluted plume could be collected. It was analyzed for major volatile species and trace element concentrations together with samples of tephra and lava. Their concentrations are scaled to the total SO<sub>2</sub> flux released during the entire eruption, in order to determine the atmospheric mass loading of both chalcophile (having a geochemical affinity for sulfur) and siderophile (having a



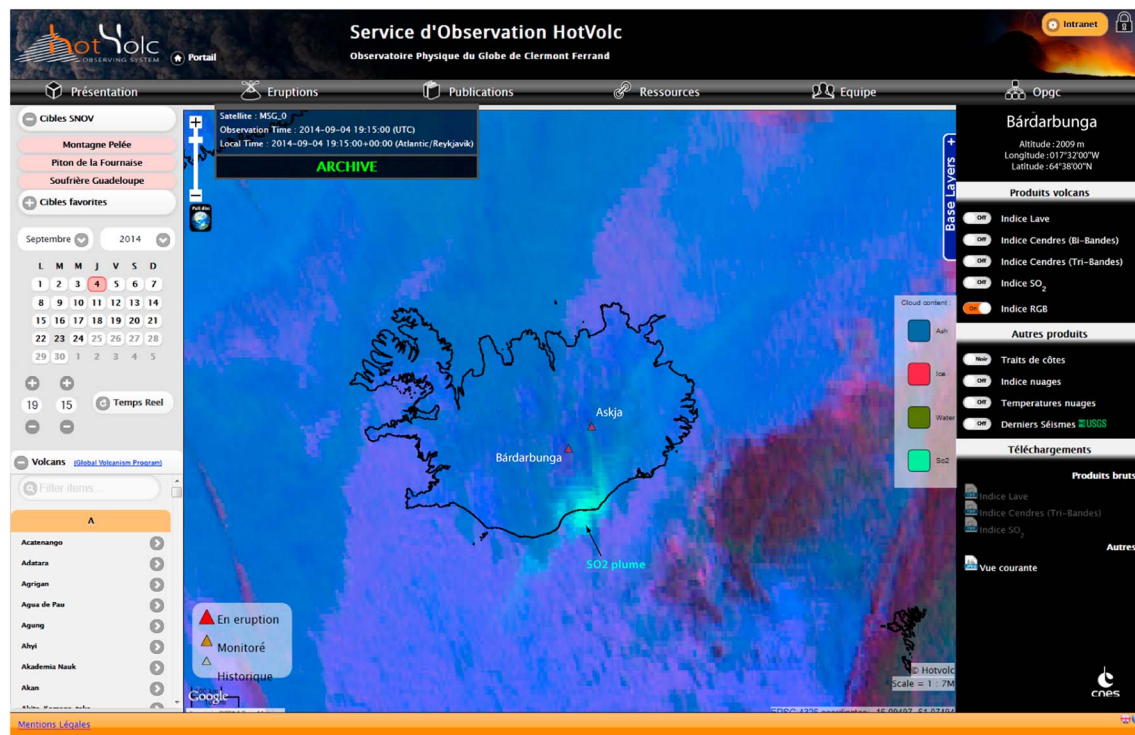
**Figure 1.** Simplified sketch map and pictures of the studied area. (a) Map showing the Holuhraun lava field ~45 km NE of the Bárðarbunga caldera. Central volcanoes affected by the 2014–2015 rifting event are also shown. Red stars and blue and white circles refer to the collection sites for lava samples, volcanic gas, and atmospheric background samples, respectively. Inset: The Neovolcanic zones of Iceland. (b) Picture of the eruption site as of 5 September 2014, showing intense degassing activity from the main craters and degassed magma overflow from the active craters feeding the lava field (Photo credit: Örvar Atli Þorgeirsson—Arctic Photo, Reykjavik). (c) Picture of the gas plume falling to the ground on 2 October 2014 (courtesy of Ármann Höskuldsson).

geochemical affinity for iron) elements. Results are compared with published values from Mount Etna and Stromboli [Aiuppa *et al.*, 2003; Allard *et al.*, 2000], which together with those of Kilauea and Erta Ale [Mather *et al.*, 2012; Zelenski *et al.*, 2013] allows discussion about contrasting metal volatility from volcanoes in different tectonic settings. Finally, the shallow magma dynamics giving rise to the observed large  $\text{SO}_2$  flux is discussed in the light of  $^{210}\text{Pb}$ - $^{210}\text{Bi}$ - $^{210}\text{Po}$  short-lived radioactive disequilibria in the gas phase.

## 2. Geological Settings

Located in the highlands of Iceland, to the north of the Vatnajökull ice cap (Figure 1a), the Holuhraun lava field extends on the northern fissure swarm that cuts through the Bárðarbunga central volcano. Taken

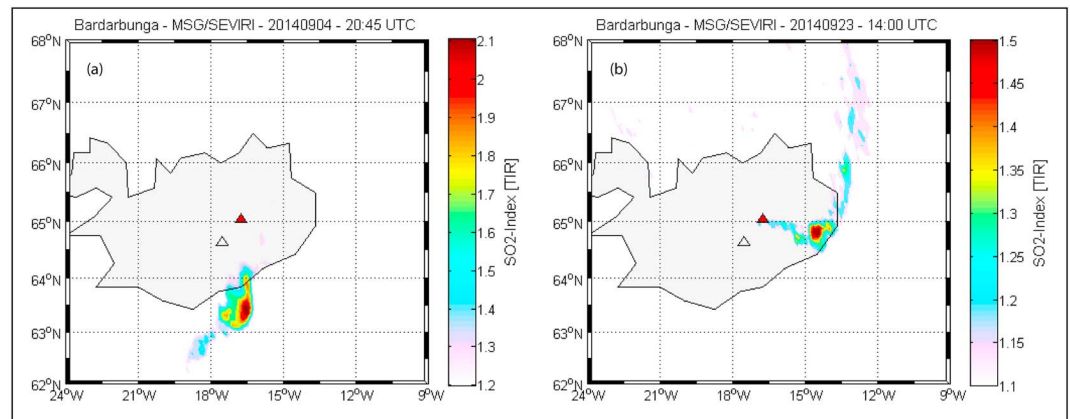




**Figure 2.** Snapshot of the HOTVOLC Web geographic information system user interface showing a large plume of  $\text{SO}_2$  detected south of Holuhraun on 4 September 2014 at 19 h 15 UTC, using a RGB microphysics index (Red = 11–12  $\mu\text{m}$ ; Green = 12–8.7  $\mu\text{m}$ ; Blue = 11  $\mu\text{m}$ ).

together, the central volcano and its fissure swarms form an entity termed a volcanic system. This volcanic system sits on top of the Iceland mantle plume. Its southern fissure swarm has experienced the most volumetric basalt fissure eruption recorded during the Holocene. The Thjórsá lava field extends 130 km from central Iceland toward the south coast and into the North Atlantic, with a volume estimated close to 25 km<sup>3</sup> [Hjartarson, 1988]. During the Holocene, the Bárðarbunga volcanic system has produced olivine tholeiite basalts having restricted major element composition (MgO: 8–6%; K<sub>2</sub>O: 0.1–0.3% [Óladóttir et al., 2012, and references therein]). Historical eruptions have both produced lava fields and tephra from subglacial eruptions, last of which occurred at the end of 1902 [Thorarinsson, 1974].

As soon as 16 August 2014, an intense seismic swarm was detected underneath the NW of the Vatnajökull ice cap [Gudmundsson et al., 2014; Sigmundsson et al., 2015]. For the next 2 weeks, seismicity propagated from beneath the Bárðarbunga central volcano toward the north with associated ground deformation [Sigmundsson et al., 2015]. On 29 August, the dyke intrusion ultimately triggered a brief, 4-hour long fissure eruption at the Holuhraun lava field, approximately 45 km NE of the central volcano (Figure 1a). Eruptive activity resumed in the morning of 31 August 2014, and the eruption lasted about 6 months until 27 February 2015. Lava fountaining initially occurred along a 1.5 km long eruptive fissure, with high magma discharge rates (approximately 250–300 m<sup>3</sup>/s [Gíslason et al., 2015]). By mid-September, the eruptive activity became limited to four main craters that grew until forming a 400 m long lava pond 2 months later. Lava production was accompanied by significant degassing activity at the main craters, generating a dense gas plume (Figure 1b). In contrast, magma overflowing the craters and feeding the lava field appeared almost entirely degassed and did not give rise to secondary gas plumes (Figure 1b), except when it flowed over water-saturated ground and the Jökulsá á Fjöllum riverbed. The volcanic plume rose almost vertically (Figure 1b), but under certain atmospheric conditions, the gas plume fell to the ground, thus giving unique opportunity to sample the primary magmatic gas released during the eruption (Figure 1c). Significant amounts of volcanic  $\text{SO}_2$  were released during the first weeks of the eruption [Gíslason et al., 2015; Schmidt et al., 2015]. The sulfur dioxide was rapidly transformed to sulfuric acid that lead to acid rain and consequent rust formation on vehicles, plows, and other tools at farms nearby. When the eruption came to an end in late February 2015, the lava field covered 85 km<sup>2</sup> and its volume



**Figure 3.** Maps of  $\text{SO}_2$  plume ( $\text{SO}_2$  index) during the Bárðarbunga eruption and detected by MSG-SEVIRI. White and red triangles show the locations of Bárðarbunga and Askja central volcanoes, respectively. (a) Plume of  $\text{SO}_2$  disconnected from the vent, and drifting toward the south as detected on 4 September 2014 at 20:45 UTC. (b) Plume of  $\text{SO}_2$  attached to the vent and drifting toward the east then toward the north, as detected on 23 September 2014 at 14:00 UTC.

was estimated at approximately  $1.6 \text{ km}^3$  [Gíslason *et al.*, 2015], making it the largest eruption in Iceland for more than two centuries. Throughout the initial seismic crisis and the subsequent eruptive episode, no eruptive activity was observed at the Bárðarbunga central volcano itself. However, significant subsidence (up to  $\sim 50 \text{ cm/d}$ ) of the ice cap over the volcano was observed [Sigmundsson *et al.*, 2015]. It is most likely related to caldera collapse due to magma withdrawal at depth [Riel *et al.*, 2015].

### 3. Methods

#### 3.1. Volcanic $\text{SO}_2$ Retrieval With Satellites

Satellite-based thermal infrared (TIR) data have now been used for more than two decades to derive the mass of volcanic  $\text{SO}_2$  from maps of the total column abundance [Realmuto *et al.*, 1994] using absorption features of either the  $8.7 \mu\text{m}$  wave band [e.g., Watson *et al.*, 2004] or the  $7.3 \mu\text{m}$  wave band [Prata *et al.*, 2003].

In this study, we use TIR data from SEVIRI on board the geostationary (GEO) satellite named Meteosat Second Generation (MSG). Data come from the HOTVOLC remote sensing platform (see Figure 2) hosted by the OPGC (Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand, France). Acquisition and processing of High Rate Information Transmission level 1.5 data format are made in real time through procedures explained in Labazuy *et al.* [2012]. Despite the satellite position at the intersection of the equator and prime meridian (longitude 0, latitude 0), MSG-SEVIRI fully covers the Icelandic region and can detect  $\text{SO}_2$  plumes all over Iceland (Figures 3a and 3b). The technical capacity of both the satellite and the sensor itself can be found at the Eumetsat website <http://www.eumetsat.int/website/home/Data/TechnicalDocuments/index.html>

Various methods have been proposed to derive daily averaged  $\text{SO}_2$  mass fluxes using low Earth orbiting satellite (LEO) data, such as the “box method” [Lopez *et al.*, 2013] or the “traverse method” [Merucci *et al.*, 2011], which are all based on the analysis of the  $\text{SO}_2$  plume mass on a single or a few images. In contrast, MSG-SEVIRI routinely provides TIR data at the rate of one image every 15 min, allowing estimation of mass fluxes at much higher time resolution. However, the total mass of  $\text{SO}_2$  cannot be simply estimated from the sum of the  $\text{SO}_2$  plume mass retrieved from each image as significant overlap frequently exists between two successive images.

To address this issue, a method (named “positive gradient”) has been developed specifically for the use of MSG-SEVIRI satellite for pulsed  $\text{SO}_2$  plumes during long-lived effusive eruptions. The retrieval scheme comprises two main steps. First, the  $\text{SO}_2$  column abundance is retrieved from the  $8.7 \mu\text{m}$  wave band using a linear regression derived from a least square fitting procedure between sensor measurements and simulated radiances using the Modtran radiative transfer model [Realmuto *et al.*, 1994; Corradini *et al.*, 2009]. It leads to an instantaneous  $\text{SO}_2$  mass in the gas plume. These calculations are made at each time step, yielding time

series of SO<sub>2</sub> mass erupted. Then, the SO<sub>2</sub> mass difference is calculated between each successive image (i.e., approximate derivative), leading to a time-averaged mass flux. This method is inspired by the “Delta\_M” technique [e.g., Krueger *et al.*, 1996] using the mass conservation principle following the differential equation:

$$\frac{dM(t)}{dt} = \Phi(t) - kM(t) \quad (1)$$

In this equation,  $M$  is the mass of SO<sub>2</sub> contained in the plume on a given image at a given instant in time ( $t$ ),  $dt$  stands for the time interval between two successive images,  $\Phi$  is the input flux of volcanic SO<sub>2</sub>, and  $kM$  is the output flux (i.e., SO<sub>2</sub> loss term). In the present case, observations were made close to the source vent, with a small time increment  $dt$ , leading to characteristic MSG-SEVIRI remotely sensed plume ages of approximately 5 h. Then, considering a typical SO<sub>2</sub> depletion rate between  $2.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  and  $7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  [Karagulian *et al.*, 2010; Krotkov *et al.*, 2010; Rose *et al.*, 2003; Lopez *et al.*, 2013], the gas loss is estimated to be only in the range 1.3–5.2% of the total SO<sub>2</sub> burden, which is negligible. Similar conclusions were drawn from other studies using ground based [McGonigle *et al.*, 2004], Terra Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection (ASTER) [Urai, 2004], and even Aura Ozone Monitoring Instrument (OMI) [Lopez *et al.*, 2013] measurements. The loss term can thus be deleted, and the discrete analytic solution of the time-averaged flux ( $\Phi$ ) can simply be written as

$$\Phi_{\text{SO}_2} = \frac{M_i - M_{i-1}}{\Delta t} \quad (2)$$

where  $i$  stands for the number of an image in the sequence. Importantly, the loss term being null,  $dM/dt = 0$ , means that the flux of SO<sub>2</sub> equals zero ( $\Phi = 0$ ), and the plume is no longer fed by sulfur dioxide. Possible cases with  $dM/dt < 0$  may be due to either dilution of the outer part of the plume to values below the detection limit of the sensor or to the incomplete plume coverage by the sensor field of view. These two situations are not likely to occur if the plume is continuously fed, when focusing on areas in vicinity of the source vent. Hence, in these specific conditions where the loss term is negligible, the quantity  $dM/dt < 0$  indicates a theoretical interruption of the SO<sub>2</sub> mass flux and the positive mass difference only ( $dM/dt > 0$ ) accounts for true SO<sub>2</sub> mass fluxes (thus the designation as the positive gradient method). At this stage, two different approaches can be used to calculate the total mass of SO<sub>2</sub> released during the eruption: first, from the discrete sum of products between SO<sub>2</sub> mass fluxes ( $\Phi$ ) and the time interval ( $\Delta t$ ) for  $dM/dt > 0$  such that

$$M_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^n \Phi_{\text{SO}_2,i} \Delta t \quad \text{for } \frac{dM}{dt} > 0 \quad (3)$$

and second from the sum of peak values of instantaneous SO<sub>2</sub> mass measurements in the original time series. Both methods lead to exactly the same result.

Several limitations to the SO<sub>2</sub> retrieval procedure using infrared sensors may cause errors in SO<sub>2</sub> estimates. The accuracy depends mostly on the amount of gas, the plume altitude, the background surface temperature and emissivity, the water vapor, the water/ice clouds, and the instrument noise and specifications. Despite a strong SO<sub>2</sub> absorption cross section of the 7.3  $\mu\text{m}$  wave band ( $\sim 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ ), low-altitude SO<sub>2</sub> plume, as in the present case (estimated visually on site in the range 1–3 km, 1–2 October 2014), cannot be detected due to the strong interaction with water vapor. Therefore, we used the 8.7  $\mu\text{m}$  wave band, slightly less sensitive to SO<sub>2</sub> ( $\sim 0.1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ ), but almost transparent to the water vapor, hence allowing SO<sub>2</sub> detection in the planetary boundary layer.

Over the Icelandic region, the sensor has a reasonably good spatial resolution with a mean pixel area of  $\sim 30 \text{ km}^2$ . This is appropriate for near-vent records, but for distal portions of the plume, concentration of SO<sub>2</sub> may drop below the sensor detection limit. Also, at high satellite zenith angle, geometrical distortion, and mixing of radiance may affect measurements in the volcanic plume, leading to possible underestimation of the SO<sub>2</sub> burden. Distal records may also picture plumes with different ages, which necessitates taking into account the SO<sub>2</sub> depletion rate between two successive images. Nonetheless, geostationary satellites are capable of almost continuous monitoring (every 15 min using Meteosat-10), allowing SO<sub>2</sub> emissions to be pictured close to the source vent where their concentration can reach up to 100 DU (Dobson unit) or more (Figure 3b; see also Figure S1 in the supporting information). Issues related to plume dilution thus become less important for SO<sub>2</sub> fluxes calculated from regions close to the vent. The precision of SO<sub>2</sub> measurements in these conditions is estimated at  $\pm 10 \text{ DU}$  for MSG-SEVIRI data [Prata and Kerkmann, 2007; Eckhardt *et al.*, 2008].

**Table 1.** Magnesium (Mg), Siderophile (Mo, W, and Re), and Chalcophile (Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Tl, Tb, and Bi) Trace Element Concentrations in Typical Chemical Blanks Obtained at Laboratoire Magmas et Volcans on Prewashed, Unexposed PTFE Membranes (Blank, From *Ménard et al.* [2014]), an Atmospheric Background Sample (BAR-Blk), Aerosol Filters (BAR-A and BAR-B), and Lava Samples (Average Values for Four Different Samples)<sup>a</sup>

	Lava ppm	Blank (ng)	BAR-Blk (ng/m <sup>3</sup> )	Aerosol Filters (ng/m <sup>3</sup> )		EF (Mg) -	D -	ε (%)	(X/SO <sub>2</sub> ) (mg/kg SO <sub>2</sub> )	Flux (kg/d)		
				BAR-A (No Ash Correction)	BAR-B (With Ash Correction)							
Mg	42,000	nd	299	852	871	0	0	1	-	-	-	-
Cu	142	<ld	6.35	134	145	131	142	47.6	$3.82 \times 10^{-4}$	$2.69 \times 10^{-4}$	0.181	17.7
Zn	100	1.11	85.5	239	298	237	296	130	$1.13 \times 10^{-3}$	$7.97 \times 10^{-4}$	0.379	36.9
As	0.266	<ld	6.52	40.9	43.1	40.9	43.1	$7.68 \times 10^3$	0.062	0.044	0.055	5.38
Se	0.0142	<ld	2.05	168	157	168	157	$5.58 \times 10^5$	4.24	2.90	0.201	19.6
Mo	0.399	<ld	<ld	1.27	1.58	1.26	1.57	174	$1.51 \times 10^{-3}$	$1.07 \times 10^{-3}$	$2.01 \times 10^{-3}$	0.20
Ag	0.282	nd	<ld	1.54	1.89	1.54	1.88	296	$2.56 \times 10^{-3}$	$1.80 \times 10^{-3}$	$2.41 \times 10^{-3}$	0.23
Cd	0.232	<ld	0.29	330	390	330	390	$7.57 \times 10^4$	0.65	0.45	0.499	48.7
In	0.082	<ld	0.01	6.74	7.73	6.74	7.73	$4.30 \times 10^3$	0.036	0.026	0.010	0.96
Sn	0.987	0.0003	4.53	72.8	81.3	72.8	81.3	$3.80 \times 10^3$	0.032	0.022	0.104	10.2
Sb	0.026	<ld	0.84	2.47	1.43	2.47	1.42	$3.71 \times 10^3$	0.021	0.015	$1.82 \times 10^{-3}$	0.18
Te	0.00479	0.001	0.32	158	178	158	178	$1.71 \times 10^6$	14.3	9.15	0.228	22.3
W	0.093	<ld	<ld	0.075	0.1	0.073	0.098	46.0	$4.08 \times 10^{-4}$	$2.87 \times 10^{-4}$	$1.26 \times 10^{-4}$	0.012
Re	0.002	nd	0.01	7.79	9.38	7.79	9.38	$2.20 \times 10^5$	1.90	1.32	0.012	1.17
Tl	0.01	0.0001	0.05	6.07	5.83	6.07	5.83	$2.94 \times 10^4$	0.23	0.16	$7.46 \times 10^{-3}$	0.73
Pb	0.513	<ld	1.85	87.9	103	87.9	103	$9.04 \times 10^3$	0.077	0.054	0.131	12.8
Bi	0.025	<ld	1.04	48	58.3	48	58.3	$1.05 \times 10^5$	0.91	0.64	0.075	7.28

<sup>a</sup>“nd” stands for “not determined,” “<ld” for “below detection limit.” Selenium and Te concentrations in lava are estimated from their values in another Icelandic olivine tholeiitic basalt (BIR-1) [König et al. 2012]. Averaged enrichment factors relative to Mg (EF(Mg)) are calculated from data without ash correction. Averaged emanation coefficients (ε), liquid-gas partition coefficients (D), trace-to-SO<sub>2</sub> (X/SO<sub>2</sub>) concentration ratios, and metal fluxes are calculated from data corrected for ash contribution.

The main source of error is likely due to the water/ice cloud cover that may prevent reliable measurements when it becomes optically thick. Therefore, we calculated a water/ice cloud cover index (%) simultaneously with the SO<sub>2</sub> retrieval, using the 11 μm wave band (surface cloud temperature) for the whole time series, at a rate of one image every 15 min. This index is used as a data quality flag within the HOTVOLC interface, and no correction is performed on the SO<sub>2</sub> measurements. The cloud cover varies from 5% to 100% but shows a net increase through time with an average cloud cover of 45% for September, 54% for October, and 61% for November. The cover becomes even more important during the winter period, preventing any reliable SO<sub>2</sub> measurements. Periods of low SO<sub>2</sub> detection could, in principle, be caused by large cloud coverage above the volcanic area, leading to underestimation of the actual SO<sub>2</sub> mass loading. This point will be further discussed in section 4.1.

### 3.2. Volcanic Gas and Lava Sampling and Analyses

#### 3.2.1. Trace Element, Sulfate, and Halide Degassing

Major volatiles remain gaseous at the degassing vent, while trace elements are mostly born in the aerosol fraction of the plume, due to rapid gas-to-particle conversion upon quenching of the gas phase in the atmosphere [Whitby, 1978]. The volcanic gases and solid aerosols were collected on different strainers using filter packs during calm weather on 2 October 2014, to the west of the active lava craters (Figure 1a). Filter packs were composed of three filters in series. A Sterlitech® polytetrafluoroethylene (PTFE) laminated membrane filter, prewashed with dilute HCl, to collect the particulate phase (diameter: 47 mm and pore size: 1 μm), followed by two Whatman® filters previously impregnated with a mixture of 10% glycerol–10% NaHCO<sub>3</sub> to trap major gaseous species (SO<sub>2</sub>, HF, and HCl [Allen et al., 2000]). Each filter pack was connected to a pump having a pumping speed of 11 L/min. Two samples (BAR-A and BAR-B, Table 1) were collected during 1 h and 30 min, for a total volume of filtered air of 0.66 and 0.33 m<sup>3</sup>, respectively. An additional sample (BAR-Blk) was collected away from the plume for 1 h in order to monitor the atmospheric background close to the eruption site. Sampling site locations can be seen in Figure 1a. In the laboratory, PTFE filters were first leached in 5 mL of dilute mixed solution of 0.4 M HNO<sub>3</sub> and 0.05 M HF for 1 week at moderate temperature (~90°C). The solutions obtained were then analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) in Clermont-Ferrand. Solutions were introduced directly into a quadrupole ICP-MS (Agilent 7500) for trace element concentration measurement. The reaction cell (in He mode)

was used to reduce interferences on masses ranging from Sc (45) to As (75), and the signal was calibrated externally against a standard solution. The  $2\sigma$  reproducibility is close to 10%. The impregnated filters were leached with 20 mL of deionized water at ambient temperature. After 2 weeks, a few drops of  $\text{H}_2\text{O}_2$  were added to the leachate in order to convert all S species into sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). The leachate was then diluted for analyses of sulfate and halide ( $\text{Cl}^-$  and  $\text{F}^-$ ) concentrations by ion chromatography (Dionex ICS-1500) at the Institut de Chimie in Clermont-Ferrand. The associated errors ( $2\sigma$ ) are approximately 2% for  $\text{SO}_4^{2-}$  and 10% for both  $\text{F}^-$  and  $\text{Cl}^-$  concentrations.

### 3.2.2. Radioactive Disequilibria of $^{210}\text{Pb}$ - $^{210}\text{Bi}$ - $^{210}\text{Po}$ in Volcanic Gas

Short-lived radionuclides, produced after the decay of radon in the  $^{238}\text{U}$  chain, are strongly fractionated in volcanic gas and reveal large disequilibria between their activities [e.g., Lambert *et al.*, 1985; Gauthier *et al.*, 2000, and references therein]. These disequilibria are caused by the different volatility of radon daughters, and in basaltic magma the volatility of  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$ , and  $^{210}\text{Po}$  is estimated to be close to 1%, 10%, and 100%, respectively. The state of disequilibrium can be studied for approximately 5 times the half-life of the daughter nuclide and, thus, on different time scales due to variable half-lives of these radionuclides (22.3 years, 5.0 days, and 138.4 days, respectively). This implies, for instance, that  $^{210}\text{Bi}$ - $^{210}\text{Pb}$  disequilibria in volcanic gases can only be measured within the first month following the sampling.

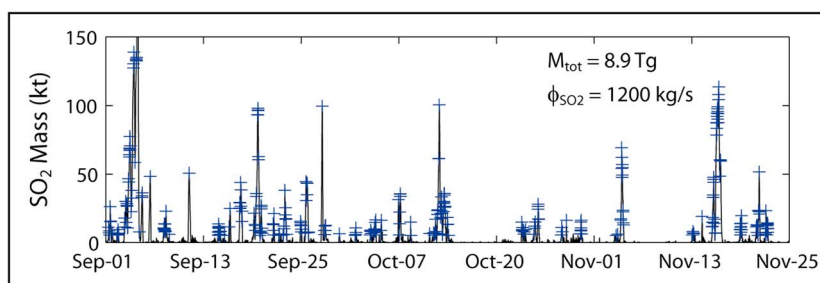
Radionuclides in the gas phase were collected with a single-stage filter pack. The diluted plume was pumped through Poelmann-Schneider cellulose raw filter (diameter: 56 mm and pore size: 0.2  $\mu\text{m}$ ) over 1 h at a flow rate of 5.1  $\text{m}^3/\text{h}$  (sample BAR-PS). The long sampling time was deemed necessary due to expected low radioactivity in the gas phase as inferred from low U and Th concentrations in earlier analyzed lava (Table S1). The filters were rapidly brought to LMV where the total  $\alpha$  and  $\beta$  radioactivity was measured with a low-background  $\alpha - \beta$  nuclear counting unit (Canberra IN20). Detailed results are given in Table S2. In practice, polonium is the only chemical element having  $\alpha$  emitter isotopes to be volatile at magma temperature. Because most of these have negligible half-lives, gross  $\alpha$  counting yields the  $^{210}\text{Po}$  activity. Regarding  $\beta$  emitters,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Bi}$  are the only isotopes to be present on a filter as other lead and bismuth isotopes have too short half-lives ( $<30$  min). Furthermore, the  $\beta$  decay energy of  $^{210}\text{Pb}$  is too weak (17 keV) to be detected by the counting unit so that gross  $\beta$  counting gives a direct measurement of the  $^{210}\text{Bi}$  activity. The  $^{210}\text{Pb}$  activity is then determined through that of  $^{210}\text{Bi}$ , 1 month after sampling when both isotopes have reached radioactive equilibrium. The  $2\sigma$  errors on activities depend on counting statistics and, in the present case, average at 10% for both  $\alpha$  and  $\beta$  emitters.

### 3.2.3. Melt Inclusions and Whole Rocks

The so-called petrologic method [Devine *et al.*, 1984] is based on the difference ( $\Delta S$ ) between sulfur concentrations measured in phenocryst-hosted melt inclusions (MI), taken to indicate the pre-eruptive concentration, and the outgassed groundmass glass representing the residual sulfur concentrations not emitted to the atmosphere. This difference, when scaled to the mass of magma erupted, yields the exsolved mass of sulfur. Magma degassing during basaltic fissure eruptions primarily occurs at the vents but considerable sulfur degassing takes place during the lava emplacement [e.g., Thordarson *et al.*, 1996]. Therefore, sulfur concentration measured in the lava better represents the “residual” concentration. For eruptions of known duration the average  $\text{SO}_2$  flux is then readily calculated and the total mass of  $\text{SO}_2$  emission when the erupted mass is known.

Lava, fresh tephra, and Pele’s tear samples were collected during the first months of the eruption at Holuhraun (Figure 1a). Clinopyroxene and plagioclase crystals were handpicked under a binocular microscope from the 250–500  $\mu\text{m}$  grain size fractions. Crystals with melt inclusions were washed with acetone, embedded in epoxy, and polished individually to generate adequate exposure of the MI for in situ electron probe microanalysis. Major element and volatile concentrations were measured on a Cameca SX-100 microprobe at LMV. The results are given in Table S3, and analytical details and uncertainties are listed in Óladóttir *et al.* [2011] and Moune *et al.* [2012]. The largest MIs were analyzed with a spot diameter of 20  $\mu\text{m}$  and a sample current of 8 nA, whereas the three smallest MIs were analyzed with a beam of only 5  $\mu\text{m}$  and a current as low as 4 nA.

Whole rock major and trace element concentrations were determined in solutions at LMV by ICP atomic emission spectroscopy and quadrupole mass spectrometry (ICP-MS) using published methods [e.g., Sigmarsson *et al.*, 2011]. Total sulfur concentration on the holocrystalline lava was measured with a Thermo Fisher CHNS/O analyzer at LMV. Approximately 20 mg of dried and finely powdered basalt are mixed with 10 mg of vanadium oxide and combusted under oxygen and helium flow at 1800°C. Sulfur plus oxygen form sulfur dioxide and trioxide that are consequently transformed to  $\text{SO}_2$  by passage through copper oxide reaction cell



**Figure 4.** Time series of the sulfur dioxide mass (in kilotons) for the first 3 months (1 September 2014 to 25 November 2014) of the eruption at Hólhau. Blue symbols indicate the peak values selected for the calculation of the  $\text{SO}_2$  mass fluxes (see text for details). This sums up to a total  $\text{SO}_2$  mass of  $8.9 \pm 0.3$  Tg and a  $\text{SO}_2$  mass flux of  $1200 \pm 40$  kg/s.

before the signal detection. The instrument is calibrated with an organic analytical standard, 2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)-thiophene and the sulfur analytical accuracy is determined from measurements of a reference material, *Soil*, calibrated against Acetanilide 141d from the National Institute of Standards and Technology, Maryland, USA. Seven analyses of *Soil* yield  $S = 0.029 \text{ wt}\% \pm 0.005$  (2 SD) but results are reported in Table S3 relative to the certified *Soil* value of 0.023 wt%.

## 4. Results

### 4.1. Volcanic $\text{SO}_2$ Estimate

Images from MSG-SEVIRI for 1 September to 25 November (86 days in total) were processed at a time resolution of one image every 15 min, which totals 8256 images. Unfavorable weather conditions from late November 2014 to March 2015 rendered satellite observations fragmented and, thus, imprecise. Two maps of the  $\text{SO}_2$  plume are shown in Figure 3. The detection is made using the radiance difference ( $\text{Wm}^{-2} \text{sr}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$ ) between wave bands at  $11 \mu\text{m}$  and  $8.7 \mu\text{m}$  and displayed as a  $\text{SO}_2$  index. During clear-sky conditions,  $\text{SO}_2$  can be detected from a  $\text{SO}_2$  index threshold of  $\sim 1.2$  and can reach maximum values higher than 2. Figure 3a shows the  $\text{SO}_2$  plume on 4 September 2014 (20:45 UTC), drifting toward the south and disconnected from the vent. It suggests that the plume is not fed uniformly, causing transient  $\text{SO}_2$  degassing. A maximum  $\text{SO}_2$  index of 2.32 was reached on this day, characterized by excellent weather conditions and limited cloud cover of only  $\sim 10\%$ . In contrast, Figure 3b shows a  $\text{SO}_2$  plume on 23 September 2014 (14:00 UTC) drifting toward the east and then to the north. Despite less favorable conditions ( $>20\%$  cloud coverage), the MSG-SEVIRI still allows accurate detection of  $\text{SO}_2$  with the  $\text{SO}_2$  index reaching 1.68. In this latter case, the  $\text{SO}_2$  plume is connected to the vent with a continuous lace of  $\text{SO}_2$  over hundreds of kilometers.

The time series in Figure 4 reveals the first  $\text{SO}_2$  emission peaks between 3 and 5 September, shortly after the onset of the eruption. The maximum instantaneous  $\text{SO}_2$  mass is equal to 226 kt on 5 September at midnight. A similar pattern can be seen from both OMI and IASI sensors [Schmidt *et al.*, 2015] although the maximum  $\text{SO}_2$  burden quoted by these authors reaches only 170–180 kt. The higher value measured using MSG-SEVIRI is ascribed to better time resolution and imaging of the very onset of this large degassing activity. A prodigious time-averaged  $\text{SO}_2$  flux of  $\sim 4000$  kg/s is obtained for the first days of the eruption. After the initial phase of the eruption, the instantaneous  $\text{SO}_2$  mass decreases and typically varies from 25 kt to 100 kt yielding time-averaged  $\text{SO}_2$  flux of  $\sim 900$  kg/s. The lowest  $\text{SO}_2$  discharges are probably not caused by a higher cloud coverage preventing quantitative observation of the plume. The  $\text{SO}_2$  was indeed accurately detected on cloudy days such as 23 September 2014 (Figure 3b) and in mid-November under a significant cloud cover ( $\text{SO}_2$  up to 96 kt with a cloud mask of 41%), while weak  $\text{SO}_2$  emissions were recorded even during clear-sky conditions at the end of October ( $\text{SO}_2 < 1$  kt with a cloud cover of only 8%). Although our estimate of the  $\text{SO}_2$  burden must be regarded as a minimum value because of potential cloud obscuration, it suggests that reliable  $\text{SO}_2$  retrieval through MSG-SEVIRI images is still possible when the cloud cover remains below a reasonable value, estimated at  $\sim 50\%$ . These results also suggest a pulsating nature of the  $\text{SO}_2$  emissions from this eruption. Overall, the total  $\text{SO}_2$  mass released by the Bárðarbunga volcanic system during the first 3 months of the eruption amounts to  $8.9 \pm 0.3$  Tg, which leads to a mean  $\text{SO}_2$  mass flux of  $1200 \pm 40$  kg/s (equivalent to an average of  $104 \pm 4$  kt/d). This 3 month average is indistinguishable from the OMI-derived

**Table 2.** Sulfur, Chlorine, and Fluorine Contents in Volcanic Gases (Samples BAR-A and BAR-B), Undegassed Magma Trapped in Melt Inclusions (MI) and Degassed Products (Degassed Lava (DL) or Glassy Groundmass (GG))<sup>a</sup>

Chemical Elements	Gas geochemistry		Chemical Elements	Petrology		
	BAR-A (mg/m <sup>3</sup> )	BAR-B (mg/m <sup>3</sup> )		MI (ppm)	DL or GG (ppm)	Δ (ppm)
SO <sub>2</sub>	369	781	S	1407	97 (DL)	1310
HCl	3.64	10.0	Cl	73	49 (GG)	24
HF	0.50	0.71	F	<ld	<ld	nd
S/Cl	52	40	S/Cl (from petrology = ΔS/ΔCl)			55
Cl/F	7.5	14	nd			nd

<sup>a</sup>Δ is the degassing yield for volatile species, calculated from the difference between the initial volatile content preserved in melt inclusions minus the residual volatile content in degassed products (see text for further explanation). “<ld” stands for “below detection limit” and “nd” stands for “not determined”.

SO<sub>2</sub> flux of 99 kt/d in September [Schmidt *et al.*, 2015]. Further comparison can be made with differential optical absorption spectroscopy (DOAS) ground measurements [Gíslason *et al.*, 2015]. Our SO<sub>2</sub> flux estimate is in good agreement with, although slightly lower than, that measured by DOAS during the first weeks of the eruption (1380 kg/s), which is best explained by the relative importance of the initial degassing event for different time windows. This initial degassing exceeds the SO<sub>2</sub> flux measured in December 2014 to January 2015 (~550 kg/s) by a factor of 2.2. This lower value suggests a gradual decline in gas emissions, associated with a significant decrease in the lava effusion rate [Gíslason *et al.*, 2015] after November 2014 until the end of the eruption on 27 February 2015.

Compared to other active hot spot-related volcanoes, the SO<sub>2</sub> flux measured at Holuhraun appears considerably greater. It is for instance 4 to 10 times higher than the current SO<sub>2</sub> flux measured at 100–250 kg/s at Kilauea, Hawai'i [Beirle *et al.*, 2014]. It is up to 3 orders of magnitude more important than the 1.3 kg/s measured from the passively degassing lava lake of Erta Ale, Ethiopia [Oppenheimer *et al.*, 2004]. The magnitude of the continuous degassing of SO<sub>2</sub> during the eruption at Holuhraun actually resembles the SO<sub>2</sub> flux released during sudden short-lived eruptions like at Piton de la Fournaise, Reunion Island [Gouhier and Coppola, 2011] or Sierra Negra, Galapagos [Thomas *et al.*, 2009], with the noticeable difference that the eruption at Holuhraun lasted for 6 months. Besides hot spot volcanoes, even Etna volcano (Sicily), one of the world largest contributors of volcanic SO<sub>2</sub> to the atmosphere [e.g., Allard, 1997], produces maximum SO<sub>2</sub> fluxes reaching only one fourth of the SO<sub>2</sub> discharge from the Holuhraun eruptive fissure. Taken together, the SO<sub>2</sub> flux from the Bárðarbunga volcanic system is the largest measured so far for basaltic fissure eruptions.

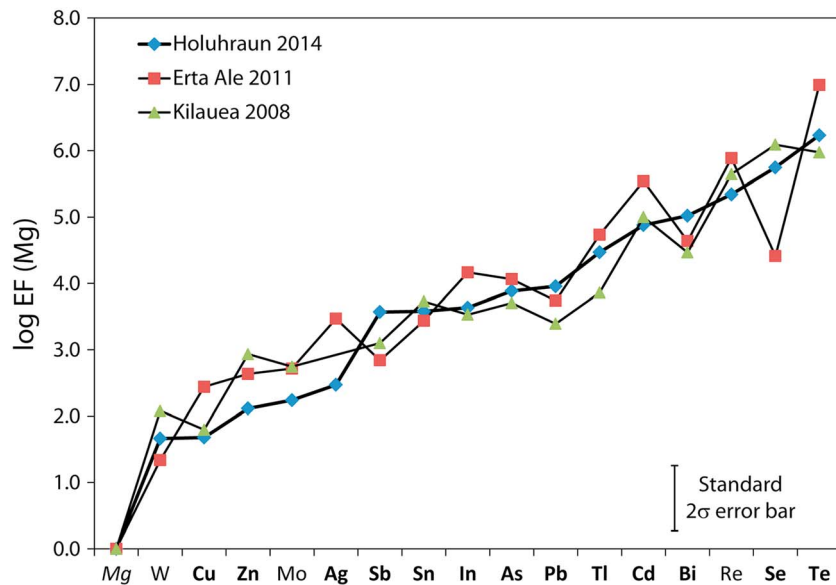
## 4.2. Volcanic Gas

### 4.2.1. Major Gas Species

The diluted plume of Holuhraun is characterized by high concentrations of major gases with SO<sub>2</sub>, HCl, and HF, respectively, in the range 369–781, 3.6–10, and 0.5–0.7 (in mg/m<sup>3</sup>; Table 1). These concentrations are much higher than the atmospheric background in Iceland [Moune *et al.*, 2006], which can thus be neglected. Significantly lower concentrations in sample BAR-A compared to BAR-B strongly suggest that impregnated filters became saturated with major gas species before the end of the 1 h long sampling. The saturation capacity of NaHCO<sub>3</sub> impregnated filters is not accurately known, but the present results suggest it could be significantly higher than previously thought [Mather *et al.*, 2008]. The two samples have nevertheless S/Cl within analytical errors suggesting that sulfur dioxide and halogen gases contemporaneously reached saturation in sample BAR-A. The mass ratios between volatile elements in the filter samples represent those in the eruptive gas phase. The S/Cl and Cl/F are in the range 40–52 and 7.5–14, respectively, which compares well with observations from other hot spot volcanoes like Erta Ale, Ethiopia (S/Cl ~ 21, Cl/F ~ 3 [Zelenski *et al.*, 2013]) or Kilauea, Hawai'i (S/Cl ~ 40–85, Cl/F ~ 2 [Symonds *et al.*, 1994; Edmonds *et al.*, 2013]). These ratios reveal very low Cl and even lower F degassing at Holuhraun, as well as at other mantle plume-related volcanoes.

### 4.2.2. Trace Elements

The trace element analyses of the leached filters (Table 1 and Table S1) are the first results ever published for an eruptive volcanic gas plume released during an eruption in Iceland. A special emphasis is given here to both siderophile and chalcophile elements which usually are the most enriched trace elements in volcanic gases [e.g., Zelenski *et al.*, 2013]. Concentrations in the diluted plume range from 0.1 ng/m<sup>3</sup> for W to 400 ng/m<sup>3</sup> for Cd (Table 1).



**Figure 5.** Trace element volatility expressed as enrichment factors relative to Mg (EF) for Holuhraun and gas plumes from Kilauea (EF recalculated to Mg from *Mather et al.* [2012]) and Erta Ale [*Zelenski et al.*, 2013]. Trace elements are ranked according to their order of increasing volatility at Holuhraun. Siderophile and chalcophile elements are shown in light and bold characters, respectively.

Volcanic aerosols are collected with other solid particles (e.g., tephra) on the PTFE membranes by filtration of the diluted plume. On such filter samples, trace element concentrations  $[X]_p$  are thus given by the relation

$$[X]_p = d[X]_G + (1 - d)[X]_A + a[X]_{Sil} \tag{4}$$

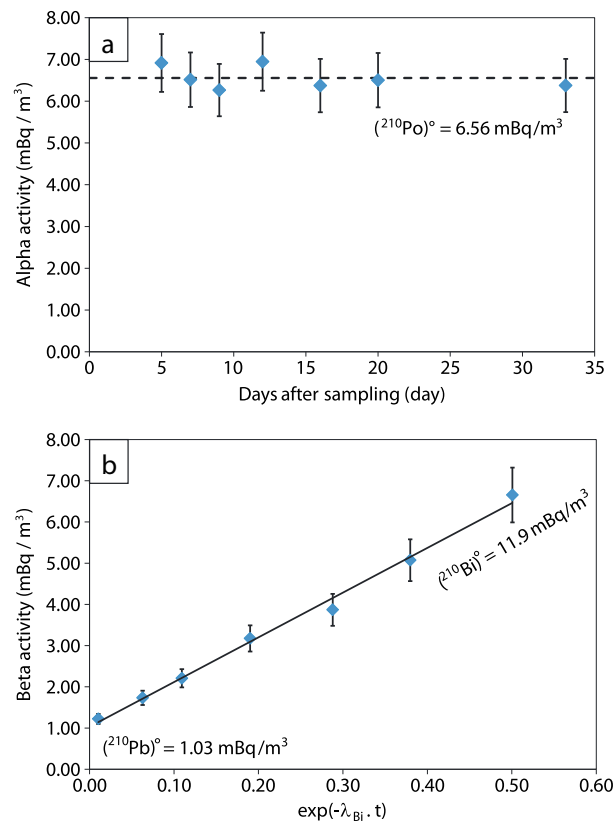
where brackets denote concentrations of an element  $X$  and subscripts  $P$ ,  $G$ ,  $A$ , and  $Sil$  refer to diluted plume, magmatic gas, atmospheric background, and silicate material (i.e., ejected tephra, dust remobilized by wind, and silicate spherules), respectively. The “ $d$ ” represents proportion of magmatic gas diluted in the atmosphere, and “ $a$ ” stands for the amount of silicate material collected on the membrane. For most of the trace elements, concentrations in the atmospheric background (BAR-Blk, Table 1) account for less than 5% of overall concentrations in the volcanic plume and are neglected accordingly. However, this contribution reaches 15% for As and up to 35% for Mg, Zn, and Sb. Standard atmosphere over Iceland is free of significant trace pollutants [*Moune et al.*, 2006], so that these high background values are thought to arise from an artifact and are not further considered. The amount of silicate material collected on filter samples usually is determined from the concentration of the least volatile trace elements [*Gauthier and Le Cloarec*, 1998; *Aiuppa et al.*, 2003]. Very low rare earth element and Th concentrations in our samples (Table S1) suggest negligible amounts of ash (about 10  $\mu\text{g}$  of ash per filter on average). Accordingly, the ash contribution for all volatile elements can be neglected and we consider here that volatile trace element abundances in the plume only reflect their primary degassing at magmatic temperature.

Trace element volatility is often expressed relative to a reference element  $R$  by means of an enrichment factor defined as

$$EF(X) = \frac{[X]_p/[X]_L}{[R]_p/[R]_L} \tag{5}$$

where subscripts  $P$  and  $L$  refer to the concentration of a given trace element  $X$  or  $R$  in the volcanic plume and the lava, respectively. The choice of a reference element is critical when dust or ash is collected together with the aerosol during windy conditions (see Text S1). Enrichment factors (EF) relative to Mg are calculated from trace element concentrations in the two plume samples and the average lava composition (Table 1). Enrichment factors are given in Table 1 and shown in Figure 5. All chalcophile and siderophile elements appear moderately to highly volatile in the Holuhraun plume. The least volatile elements W, Cu, Zn, Mo, and Ag have EF in the range 50–300. In contrast, Cd, Bi, Re, Se, and Te appear to be extremely volatile with EF reaching  $10^5$ – $10^6$ . This trend relies only on two high-quality samples of primary magmatic gases and aerosols. However, gas composition did not vary much after the very first degassing event in early September





**Figure 6.** (a) Time evolution (in days after sampling) of alpha activities in an aerosol filter (sample BAR-PS). Constant activities through time allows the determination of the initial  $(^{210}\text{Po})_0$  activity in the gas plume at  $6.56 \pm 0.27 \text{ mBq/m}^3$ ; (b) time evolution (expressed as  $\exp(-\lambda_{\text{Bi}} \cdot t)$ , where  $\lambda_{\text{Bi}}$  is the decay constant of  $^{210}\text{Bi}$  and  $t$  represents the number of days after sampling) of beta activities in sample BAR-PS. Beta activities linearly decrease with time according to  $^{210}\text{Bi}$  half-life, thus allowing the determination of initial  $(^{210}\text{Pb})_0$  and  $(^{210}\text{Bi})_0$  activities in the gas plume equal to  $1.03 \pm 0.10 \text{ mBq/m}^3$  and  $11.9 \pm 1.3 \text{ mBq/m}^3$ , respectively (see text for further explanation).

$\beta$ -counting techniques in our laboratory. The background of all the detectors was characterized specifically for each step of the counting process and subsequently subtracted from the measurements. Due to relatively long half-life of  $^{210}\text{Po}$  (138.4 days), its activity remained constant during the ( $^{210}\text{Bi}$ ) measurements (Table S2 and Figure 6a). The  $(^{210}\text{Po})_0$  activity at the time of gas sampling was  $6.56 \pm 0.27 \text{ mBq/m}^3$ . In contrast, decreasing ( $^{210}\text{Bi}$ ) activity during the measurements is explained by its relatively short 5 day period. Figure 6b shows the linear decrease of ( $^{210}\text{Bi}$ ) with time that allows determination of both  $(^{210}\text{Pb})_0$  at  $t > 30$  days and  $(^{210}\text{Bi})_0$  at  $t = 0$ . This yields  $(^{210}\text{Bi})_0 = 11.9 \pm 1.3 \text{ mBq/m}^3$  and  $(^{210}\text{Pb})_0 = 1.03 \pm 0.10 \text{ mBq/m}^3$  at the time of sampling.

The volcanic plume of Holuhraun is thus characterized by  $(^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb})_0$  and  $(^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb})_0$  of 11.5 and 6.4, respectively. The former ratio is close to  $(^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb})_0$  ratios measured at other basaltic systems like Etna [Lambert *et al.*, 1985] or Stromboli [Gauthier *et al.*, 2000] or even at volcanoes producing more differentiated magma like Merapi, Indonesia [Le Cloarec and Gauthier, 2003]. The isotopic signature of the Holuhraun gas thus appears to be characteristic of a primary magmatic vapor rapidly released from an active magma batch, which is continuously replenished [Gauthier *et al.*, 2000]. In contrast, the  $(^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb})_0$  is 1 order of magnitude lower than commonly found elsewhere. This could be tentatively explained by a much lower volatility of polonium at hot spot volcanoes compared to the case of subduction-related volcanoes. However, both Se and Te are extremely volatile at Holuhraun (Table 1) and all elements of the S-Se-Te-Po column of the periodic table are expected to behave similarly. Thus, this hypothesis is considered unlikely. Furthermore, polonium is extensively degassed at the Loihi seamount in Hawai'i [Rubin, 1997, and references therein] and in basalts of

[Gislason *et al.*, 2015] allowing considering these two samples as representative of the gas composition throughout the eruption. These results are compared in Figure 5 to trace element gas data from other mantle plume-related volcanoes, namely, Kilauea, Hawai'i [Mather *et al.*, 2012] (their initial EFs relative to Al have been recalculated to Mg) and Erta Ale, Ethiopia [Zelenski *et al.*, 2013]. Despite minor differences on EF values between the three volcanoes (less than 0.7 log unit on average), a consistent overall degassing pattern is observed for the three mantle plume-related volcanoes. The strongest variations in EF are observed for both Se and Te, which in part may be due to analytical difficulties in determining their concentrations in the lavas. Despite these small differences, a singular mode of metal degassing seems to occur at all these three hot spot volcanoes.

#### 4.2.3. Short-Lived Radioactive Disequilibrium

Both  $\alpha$  and  $\beta$  activities were repeatedly measured over approximately a month after sampling, the time necessary to reach radioactive equilibrium between  $^{210}\text{Bi}$  and  $^{210}\text{Pb}$ . The activities measured on the filters are the lowest ever measured by  $\alpha$ - and

the Eyjafjallajökull flank eruption [Sigmarsson *et al.*, 2015]. Low  $(^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb})_0$  activity ratio at Holuhraun is thus best explained by former  $^{210}\text{Po}$  depletion (further discussed in section 5.4) prior to shallow degassing beneath the eruptive fissure.

#### 4.3. Melt Inclusions

The MI are spherical to oblate in shape and range in size from 15 to 65  $\mu\text{m}$ . Most MI contain shrinkage bubbles, but all are completely free of daughter minerals. In total, 14 crystals containing 20 MI were selected for analysis. The number of host crystals with MI reflects the relative abundance in the phenocryst assemblage; 16 MI in 11 plag and 4 in 3 cpx. The tephra and earliest lava groundmass is composed of glass patches with variable crystallinity, whereas that of channel-fed lava is holocrystalline.

All MI are of olivine tholeiitic composition. Sulfur concentrations in the MI vary from 932 to 1591 ppm (Table S3), whereas lower values are measured in the groundmass glass (GG) of Pele's tears (308 to 469 ppm; mean =  $389 \pm 23$  ppm; 2 SE on 14 glass grains). The total sulfur of the degassed lava (DL) is even lower or  $97 \pm 10$  ppm (2 SE; five analyses). Correlation between S and MgO concentrations of the MI strongly suggests negligible host crystallization at the expense of the MI (Figure S2). The S concentrations in the MI plot close to the sulfide saturation curve of submarine mid-ocean ridge basalt glasses [e.g., Wallace and Edmonds, 2011] in accordance with the presence of sulfide globules in the groundmass (Figure S3). Sulfide saturation and known sulfur content at sulfide saturation level in basalts [e.g., Jugo *et al.*, 2010] suggest that the Bárðarbunga 2014 magma has oxygen fugacity close to the fayalite-magnetite-quartz (FMQ) buffer (Figure S3). This concurs with  $f\text{O}_2$  estimates of 0 to 1 log unit above the FMQ buffer based on the  $K\alpha$  ray position of sulfur [Carroll and Rutherford, 1988].

The electron microprobe volatile analyses of the MI yield fluorine concentration below the detection limits. Chlorine concentrations are also low, only reaching values as high as 178 ppm. They have indistinguishable average values between the groundmass glasses (range: 49–141 ppm; mean:  $93 \text{ ppm} \pm 23 \text{ ppm}$  (SD)) and the MI (range: 54–178 ppm; mean:  $96 \text{ ppm} \pm 40 \text{ ppm}$  (SD)). The pre-eruptive volatile concentrations are estimated from the average concentrations in the clinopyroxene-hosted MI, which have been shown to represent the juvenile composition of magma elsewhere in Iceland [Sigmarsson *et al.*, 2013].

Like for sulfur, the lowest Cl concentrations are expected to be found in the degassed lava sample (DL). In the absence of such data, it is assumed that the lowest Cl concentration measured in the tephra groundmass glass represents the final residual content. This allows a crude estimate of potential chlorine degassing, and hence determination of the maximum S/Cl of the gas phase which is calculated from the following ratio:  $(S_{\text{MI}} - S_{\text{DL}})/(Cl_{\text{MI}} - Cl_{\text{GG}})$ . It yields  $(1407 \text{ ppm} - 97 \text{ ppm})/(73 \text{ ppm} - 49 \text{ ppm}) = 55$ , in good agreement with the ratio measured in the gas phase (Table 2). In the event that Cl had degassed even more than estimated here, the theoretical S/Cl calculated from the petrologic method would be lower and match even better the measured gas ratios. This observation supports concurrent shallow degassing of Cl and S beneath the Holuhraun site.

#### 4.4. Sulfur Dioxide Fluxes From Melt Inclusions

Hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) concentrations above the olfactive threshold were reported in Scandinavia and attributed to gas emissions from Holuhraun [Grahm *et al.*, 2015]. However, MultiGAS monitoring of primary magmatic vapors at the eruption site did not reveal significant amounts of  $\text{H}_2\text{S}$  [Gíslason *et al.*, 2015], which suggests that  $\text{H}_2\text{S}$  concentrations were probably less than a few percent of the total S budget, like at other hot spot-related volcanoes [Symonds *et al.*, 1994; Zelenski *et al.*, 2013]. We thus assume that all sulfur lost from the magma was degassed as  $\text{SO}_2$ . The mass of degassed  $\text{SO}_2$  is calculated by the petrologic method according to

$$\text{Mass of SO}_2 = M(\text{SO}_2)/M(\text{S}) \times \rho_{\text{melt}} \times (1 - \phi) \times V_{\text{lava}} \times \Delta S \quad (6)$$

where the ratio of molar masses  $M$  is equal to 2,  $\rho_{\text{melt}}$  is the density of the melt calculated at  $2750 \text{ kg/m}^3$ ,  $\Delta S$  is the sulfur yield calculated as explained above ( $S_{\text{MI}} - S_{\text{DL}} = 1310 \text{ ppm}$ ),  $\phi$  is the void proportions in the lava, which is visually estimated at 10% (estimated error of 30%), and  $V_{\text{lava}}$  is the volume of erupted lava ( $\text{km}^3$ ). Note that the crystal fraction is neglected in equation (6) since the analyzed Holuhraun lavas are phenocryst poor. The lava volume was estimated at  $1.6 \pm 0.3 \text{ km}^3$  [Gíslason *et al.*, 2015]. It yields a total mass of  $\text{SO}_2$  of  $10.4 \pm 1.9 \text{ Tg}$  released over 180 days, corresponding to an average  $\text{SO}_2$  flux of about 57 kt/d or 670 kg/s, in good agreement with DOAS-derived average  $\text{SO}_2$  fluxes for the entire eruption [Gíslason *et al.*, 2015]. Similarly,

the volume of erupted lava was estimated at  $1.2 \text{ km}^3$  from time series satellite measurements after 86 days of eruption at the end of November 2014 [Gouhier *et al.*, 2015, 2016]. The mass of  $\text{SO}_2$  released during the first 3 months is thus estimated from the petrologic method at  $7.8 \pm 1.5 \text{ Tg}$ . It corresponds to an average flux of approximately  $90 \text{ kt/d}$  or  $1050 \text{ kg/s}$ , in good agreement again with the SEVIRI-derived  $\text{SO}_2$  fluxes for the same period. This suggests that all degassing magma at depth contributed to the lava eruption and the gas plume.

## 5. Discussion

### 5.1. Large Sulfur Dioxide Flux

Quantification of  $\text{SO}_2$  fluxes from an active volcano is not trivial. Both the petrologic method and the satellite measurements suffer from difficult-to-quantify approximations. The former method relies upon identification of the pre-eruptive and final sulfur concentrations in the erupted magma as well as the accurate quantification of erupted volumes. For the latter method, satellite measurements may be conditioned not only by the weather conditions but also by many other parameters such as the amount of ash or the sulfur speciation in the eruptive gas plume. Ideally, both approaches should converge to a similar value. However, atmospheric mass loading of sulfur, estimated from melt inclusion studies, has been compared with satellite analyses and most of the time the latter method has shown excess sulfur [e.g., Wallace, 2005]. This is especially true for volcanoes at subduction zones, whereas both methods appear to concur to similar values for basaltic eruptions at hot spot volcanoes [Sharma *et al.*, 2004]. Two recent eruptions in Iceland, namely, the 2000 Hekla and 2011 Grímsvötn eruptions [e.g., Moune *et al.*, 2007; Sigmarsson *et al.*, 2013] showed higher  $\text{SO}_2$  estimated with the petrologic method than measured by remote sensing. In the first case, the eruption took place during wintertime with loss of  $\text{SO}_2$  signal to the satellites caused by ice formation in the eruption plume [Rose *et al.*, 2006]. This illustrates how it may be difficult to properly estimate the atmospheric sulfur mass loading for explosive eruptions during bad weather conditions. In the second case, sulfide saturation in tholeiitic basalt magma led to mismatch between the remote sensing and the petrologic method by a factor of 2. The sulfides may act as a source for sulfur or a sink. In the first case, sulfides may be destabilized during degassing and oxidation, which would lead to underestimation of sulfide dioxide mass loading calculated by the petrologic method relative to the satellite-based calculation. In the second case, the sulfide may act as a sink as was observed for the 2011 Grímsvötn eruption [Sigmarsson *et al.*, 2013]. The role of the scarce sulfides in the groundmass of the lava erupted at Holuhraun appears to be minimal. The eruption at Holuhraun thus follows the general trend for hot spot volcanoes with similar fluxes estimated with the satellite and the petrologic methods.

With an average  $\text{SO}_2$  flux of about  $1130 \text{ kg/s}$  for the three first months of the eruption (mean value obtained from SEVIRI measurements at  $\sim 1200 \text{ kg/s}$  and the petrologic method at  $\sim 1050 \text{ kg/s}$ ), the  $\text{SO}_2$  flux from the Bárðarbunga volcanic system is the largest measured so far for a basaltic fissure eruption. With a maximum  $\text{SO}_2$  flux reaching  $4000 \text{ kg/s}$  during the major degassing phase in early September 2014, degassing at Holuhraun appears to be 1 order of magnitude lower than that estimated for flood basalts [Self *et al.*, 2006] but in the range estimated for the Laki 1783–1984 eruption ( $50\text{--}5000 \text{ kg/s}$  [Thordarson and Self, 2003]). The total  $\text{SO}_2$  burden during the Laki eruption was estimated at  $120 \text{ Tg}$  in approximately 250 days [Thordarson *et al.*, 1996] which exceeds by 1 order of magnitude that of the eruption at Holuhraun ( $10.4 \text{ Tg}$  in 180 days, see previous section). Meanwhile, the Laki eruption produced about  $15 \text{ km}^3$  of magma [Thordarson and Self, 2003], also 10 times more than the eruption at Holuhraun [Gíslason *et al.*, 2015]. This suggests a similar yield for sulfur degassing at these two magmatic systems producing tholeiitic basalts.

### 5.2. Metal Degassing and Intrinsic Volatility of Trace Elements

The relative enrichment factor (EF) critically depends on the choice of the normalizing element (see Text S1). The use of either emanation coefficients  $\epsilon$  or liquid-gas partition coefficients  $D$  is thus preferred. The  $\epsilon$  values vary between 0 for refractory elements with no affinity for the vapor phase to 100% for elements that are completely lost from the magma upon degassing [Pennisi *et al.*, 1988; Rubin, 1997]. The  $\epsilon$  values for any trace element are usually determined from  $\epsilon_{\text{Pb}}$  (frequently around 1%). The  $\epsilon_{\text{Pb}}$  can be computed from  $(^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb})$  in a gas phase released from a magma batch in  $^{210}\text{Po}$ - $^{210}\text{Pb}$  radioactive equilibrium prior to degassing [Lambert *et al.*, 1985; Gauthier *et al.*, 2000]. However, at Holuhraun, the low  $(^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb})_0$  of 6.4 suggests that polonium might have been lost prior to eruption and thus cannot be used to determine  $\epsilon_{\text{Pb}}$ .

The liquid-gas partition coefficient  $D$  for a trace element  $X$  is given by the concentration in gas over that in lava  $[X]_G/[X]_L$ . However, concentrations in the pure (undiluted) gas phase are unknown since they can only be measured in the diluted plume. The determination of  $D$  thus requires estimating the dilution factor  $d$  of the magmatic gas in the eruptive plume. This can be achieved by measuring  $\text{SO}_2$  concentrations in the diluted plume (this study) and in the gas phase using Fourier transform infrared measurements or MultiGas sensor analyses. Liquid-gas partition coefficients can then be calculated from concentrations in the diluted plume (subscript  $P$ ) using

$$D_X = \frac{[X]_P \times \frac{[\text{SO}_2]_G}{[\text{SO}_2]_P}}{[X]_L} \quad (7)$$

The  $\text{SO}_2$  concentration in the Holuhraun gas phase was estimated close to 30% [Gíslason *et al.*, 2015], in good agreement with other hot spot-related volcanoes [Symonds *et al.*, 1994]. Based on both  $\text{SO}_2$  and trace element concentrations in the diluted plume sample BAR-B and the average lava composition (Table 1), liquid-gas partition coefficients are determined for the Holuhraun case and are given in Table 1. Based on the  $D$  value, trace elements can be ranked as highly volatile ( $D > 1$ ; Te, Se, and Re), moderately volatile ( $0.1 < D < 1$ ; Bi, Cd, and Tl), or weakly to poorly volatile ( $D < 0.1$ ; Pb, As, In, Sn, Sb, Ag, Mo, Zn, W, and Cu). This classification matches a recent compilation of  $D$  values [Mather, 2015, and references therein] although partition coefficients appear systematically lower in the present case. For instance, the liquid-gas partition coefficient of Pb,  $D_{\text{Pb}} = 0.077$ , is significantly lower than its first determination made for the plume of Stromboli ( $D_{\text{Pb}} = 0.33$  [Gauthier *et al.*, 2000]), suggesting less volatility of lead as well as other trace elements in Holuhraun magma.

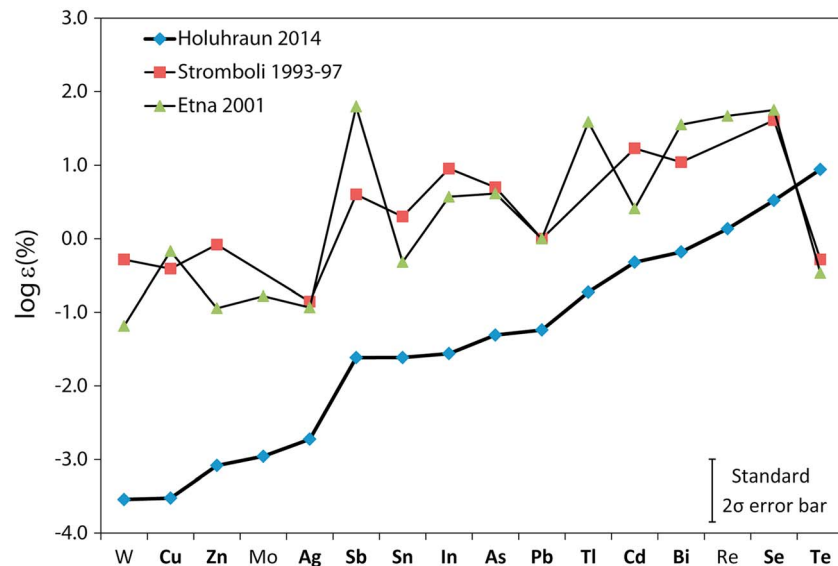
Both partition coefficients  $D$  and emanation coefficients  $\varepsilon$  are linked by the following relation (obtained by inverting equation A1 in Gauthier *et al.* [2000]):

$$D_X = \frac{(1 - \alpha) \times \varepsilon_X}{\alpha \times (1 - \varepsilon_X)} \quad (8)$$

where  $\alpha$  is the amount of major volatiles initially dissolved in the magma and ultimately released in the gas phase. This parameter can be estimated from volatile concentrations in MI versus outgassed lava. For the present case, the  $\alpha$  is estimated close to 0.7% [Bali *et al.*, 2015; this work]. Using equation (8),  $\varepsilon_{\text{Pb}}$  averages 0.054%, significantly lower than the commonly found 1%, but in phase with limited chlorine degassing at Holuhraun. Emanation coefficients for all siderophile and chalcophile trace elements can be determined in the same way by using either successively equations (7) and (8) or a simple mass balance equation with the  $\varepsilon_{\text{Pb}}$  value [Pennisi *et al.*, 1988]. These coefficients at Holuhraun are given in Table 1 and can be compared with known estimates from two volcanoes related to the Tyrrhenian subduction zone (Figure 7), namely, Stromboli [Allard *et al.*, 2000] and Etna (emanation coefficients calculated from data in Aiuppa *et al.* [2003], with  $\varepsilon_{\text{Sn}}$  taken from Gauthier and Le Cloarec [1998]). Except for Te, which concentration in both Stromboli and Etna lavas might be overestimated, hence leading to anomalously low  $\varepsilon$  values, it can be readily seen in Figure 7 that all trace elements are significantly less volatile at Holuhraun, by 1–2 orders of magnitude or more. The least volatile metals, such as W, Cu, Zn, and Mo are over 1000 times more volatile at Etna and Stromboli. This observation strongly contrasts with the very similar degassing pattern observed among hot spot volcanoes (Figure 5). It thus appears that metal volatility strongly depends on the geodynamical setting of the volcano. Gases from convergent margin volcanoes are significantly enriched in chlorine [Symonds *et al.*, 1994], in part presumably due to seawater subduction. They are thus characterized by low S/Cl ratios, as observed at Stromboli and Etna [Allard *et al.*, 2000; Aiuppa *et al.*, 2002]. In contrast, the parental magma at Holuhraun is rather chlorine poor, and limited chlorine degassing produces gases with high S/Cl ratios like at other hot spot volcanoes [e.g., Mather *et al.*, 2012; Zelenski *et al.*, 2013]. High S/Cl ratios and low Cl content of volcanic gases readily explain the lower volatility of trace metals at Holuhraun and other hot spot-related volcanoes. It further underscores the major role played by chlorides in the transport and degassing of trace elements at active volcanoes as previously observed [e.g., Gemmell, 1987; Moune *et al.*, 2010].

### 5.3. Trace Element Fluxes From Gaseous Emissions at Holuhraun

Trace element fluxes released during degassing activity at Holuhraun may be determined from the  $[X]/[\text{SO}_2]$  concentration ratio in the diluted plume scaled to the  $\text{SO}_2$  output. Because the composition of the gas phase



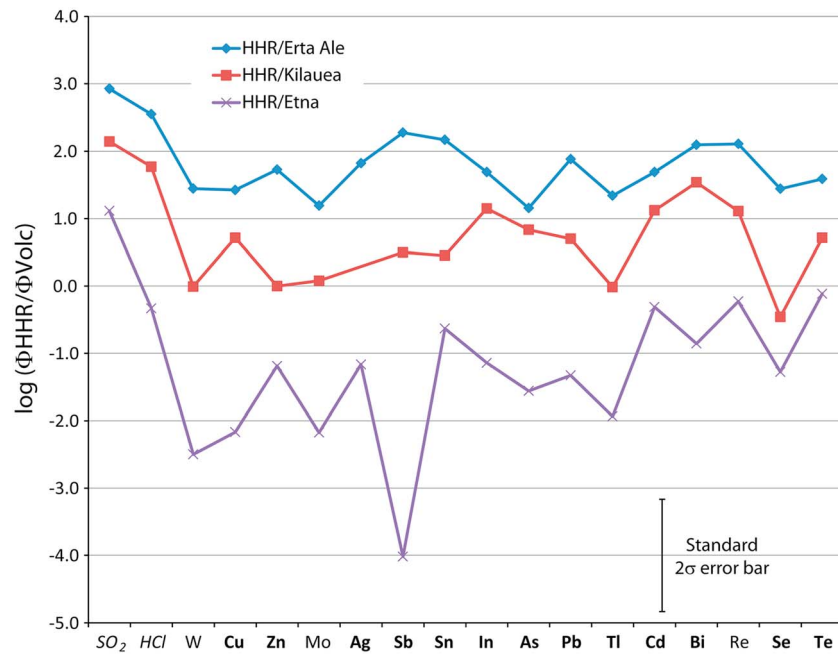
**Figure 7.** Emanation coefficients ( $\epsilon$ ) of trace metals for Holuhraun, Etna, and Stromboli showing contrasting and lower volatility of chalcophile (bold) and siderophile (light) metals, explained by low chlorine degassing at Holuhraun relative to subduction zone volcanoes (see text for further explanation).

most likely remained constant during the eruption [Gíslason *et al.*, 2015], it is justified to combine the concentration ratios obtained for the sample BAR-B (sample BAR-A is not used for calculations since it reached saturation for  $\text{SO}_2$ ; see section 4.2.1) with the 3-month averaged  $\text{SO}_2$  fluxes. The average  $\text{SO}_2$  flux from the satellite data and the petrologic method is 1130 kg/s ( $\sim 97,500$  t/d), and the elemental fluxes are given in Table 1. These fluxes are obviously constrained by both the abundance of a given element in the magma and its intrinsic volatility. They are as low as 12 g/d for W but reach values close to 50 kg/d for Cd. The degassing at Holuhraun, therefore, was a major source of pollution to the local environment and atmosphere over Iceland. For instance, approximately 6 t of highly poisonous Cd were released to the atmosphere in 2014. The dispersion of the gas plume over inhabited areas in Iceland and its health impact on populations is beyond the scope of this paper, but the result of this study suggests that local populations were exposed not only to a large burden of noxious acidic gases but also to significant amounts of very toxic trace metals.

Trace element fluxes released by the Holuhraun eruption are compared in Figure 8 with those emitted by Erta Ale [Zelenski *et al.*, 2013], Kilauea [Mather *et al.*, 2012] and Etna (fluxes calculated from data in Aiuppa *et al.* [2002, 2003] and Salerno *et al.* [2005]). Despite a few irregularities which may be explained by subtle differences in both metal volatility (Figure 5) and trace element abundance in lavas, the first order observation is that the fluxes at Holuhraun are approximately 7 and 70 times higher than those at Kilauea and Erta Ale, respectively. These results emphasize the role of large basaltic fissure eruptions in the atmospheric and environmental mass loading of sulfur and volatile metals. The Holuhraun-to-Etna flux ratio for the metals and metalloids is much more scattered, reflecting both significant differences in magma composition at the two volcanoes and contrasted degassing patterns in different geodynamic settings. Although  $\text{SO}_2$  fluxes are 1 order of magnitude higher at Holuhraun than at Etna, trace metal fluxes from Etna are on average 6 times larger than those observed at Holuhraun. This observation supports the importance of chlorine degassing in mobilizing trace metals in volcanic gases, especially the siderophile and chalcophile elements.

#### 5.4. Possible Magma Dynamics Beneath the Holuhraun Eruptive Fissure

Short-lived radioactive disequilibria between  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$ , and  $^{210}\text{Po}$  measured in the gas phase may constrain magma dynamics at shallow depth. The  $(^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb})_0$  activity ratio of 11.5 (Figure 6b) measured in the gas is indistinguishable from the emanation coefficient ratio ( $\epsilon_{\text{Bi}}/\epsilon_{\text{Pb}} = 11.7$ ). According to the theoretical



**Figure 8.** Sulfur, chlorine, chalcophile (bold), and siderophile (light) trace element fluxes at Holuhraun ( $\Phi_{HHR}$ ) normalized to those at other volcanoes ( $\Phi_{VOLC}$ ) including Erta Ale, Kilauea, and Etna, illustrating the relatively large flux at Holuhraun.

degassing model proposed by *Gauthier et al.* [2000], it implies that the residence time of the degassing magma within the feeding conduit or dyke is short enough (a few days at most) to prevent significant  $^{210}\text{Bi}$  radiogenic ingrowth. It also implies that gases are almost instantaneously transferred from the magma to the surface (less than an hour) preventing  $^{210}\text{Bi}$  decaying within gas bubbles. In other words, the degassing process responsible for the  $^{210}\text{Bi}$ - $^{210}\text{Pb}$  disequilibrium most likely occurs at shallow depth where  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$  exsolve from ascending magma shortly before feeding the eruptive fissure. When, and only when, this condition is met, the  $(^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb})_0$  of a primary magmatic gas from a parental magma in radioactive equilibrium is also equal to the  $\varepsilon_{\text{Po}}/\varepsilon_{\text{Pb}}$  ratio. The measured  $(^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb})_0$  ratio of 6.4 would thus require an  $\varepsilon_{\text{Po}}$  of 0.35%, which is quite unrealistic given the complete Po degassing observed in basaltic eruptions [e.g., *Sigmarsson et al.*, 2015]. Such a low disequilibrium ratio thus suggests that magma feeding the eruption had previously lost its polonium. Apart from its extreme affinity for the gas phase [e.g., *Gill et al.*, 1985], almost nothing is known about the geochemical behavior of polonium in magmatic systems. Nevertheless, two hypotheses can be proposed to explain the initial polonium depletion of the magma. Because polonium is expected to behave as a chalcophile element, the occurrence of sulfide globules in the Holuhraun magmatic system might act as a sink for Po. Measurements of polonium in sulfide separates are needed in order to check the validity of this hypothesis. Alternatively, the anomalously low  $^{210}\text{Po}$  excess over  $^{210}\text{Pb}$  could be taken to suggest an earlier degassing event. Among major volatile species,  $\text{CO}_2$  is likely to degas first and volatile concentration measurements in melt inclusions [*Bali et al.*, 2015] suggest a depth of  $\text{CO}_2$  exsolution greater than 9 km. Assuming that Po was first extracted at depth from the magma in a  $\text{CO}_2$ -rich gas phase, this deep degassing event must have taken place elsewhere than beneath the eruption site; otherwise, polonium would be found in gases sampled from the eruptive fissure. This is further confirmed by low  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  in volcanic gases at the eruption site [*Gíslason et al.*, 2015], which suggests that  $\text{CO}_2$  was lost during an early degassing stage. These observations could be tentatively reconciled by assuming that the initial degassing event occurred at depth somewhere along the rifting path from the Bárðarbunga central volcano to the eruption site.

Regardless of the exact mechanism causing the initial polonium depletion at depth, a quantitative polonium loss like in other basaltic systems may be assumed, resulting in  $(^{210}\text{Po}) = 0$  in the magma before feeding the eruption fissure. The low  $(^{210}\text{Po})$  activity measured in the gas phase could then be explained by radiogenic ingrowth of  $^{210}\text{Po}$  atoms in the magma between the Po depletion locality (somewhere at depth beneath

the Bárðarbunga volcanic system) and the site of final degassing event (close to the surface under Holuhraun). The ( $^{210}\text{Pb}$ ) activity in the lava is estimated at 3.8 Bq/kg (O. Sigmarsson, Calculated from  $\alpha$ -spectrometric analyses of  $^{210}\text{Pb}$  progeny,  $^{210}\text{Po}$ , unpublished data, 2015). For  $\epsilon_{\text{Po}} = 100\%$ , the ( $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ )<sub>0</sub> activity ratio of 6.4 in the gas phase thus requires ( $^{210}\text{Po}$ )<sub>L</sub> = 0.013 Bq/kg in the magma prior to final degassing at Holuhraun. Using a classic radioactivity law between grandparent, parent, and daughter products (namely,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$ , and  $^{210}\text{Po}$ , respectively) such as given in Bourdon *et al.* [2003], we calculate that such an activity was reached 16.6 h after the initial fractionation. It thus appears that the magma was rapidly transferred to the surface. Based on the deepest earthquakes recorded during dyke propagation [Sigmundsson *et al.*, 2015], the pressure of partial  $\text{CO}_2$  degassing [Bali *et al.*, 2015], and the thermobarometry of clinopyroxene crystallization [Haddadi *et al.*, 2015], the fractionation can be assumed to have occurred at a depth of at least 10 km beneath the Bárðarbunga central volcano. The magma had thus to migrate over about 45 km before feeding the eruptive fissure. It represents an average magma transfer rate of 0.75 m/s, in good agreement with previous determinations on Hawai'ian eruptions [Parfitt, 2004, and references therein]. Recent work on passive degassing at Kilauea volcano also suggests magma transfer rate in the range 0.02–0.4 m/s [Edmonds *et al.*, 2013]. Although their maximum estimate closely matches the value obtained here, the higher magma transfer rate at Bárðarbunga is thought to reflect the more sustained magma dynamics during this large effusive event. This magma propagation rate further compares with the dyke propagation rate prior to the eruption. Instantaneous propagation rates may have been as high as 0.28 m/s [Sigmundsson *et al.*, 2015]. However, considering that it took almost 2 weeks to rift the whole distance from Bárðarbunga to the eruption site, the averaged magma transfer rate (0.04 m/s), if equal to the seismic propagation rate, appears to be 1 order of magnitude lower before the beginning of the eruption than after. This is readily explained by the fact that magma travels faster once the dyke system is fully opened.

## 6. Conclusion

The 2014–2015 eruption at Holuhraun produced approximately 1.6 km<sup>3</sup> of olivine tholeiitic magma and prodigious amounts of gas released into the atmosphere. We have quantified the  $\text{SO}_2$  fluxes during the first 3 months of the eruption using two complementary and independent approaches, namely, a high-resolution time series of MSG-SEVIRI satellite data and the petrologic method based on both initial S contents measured in melt inclusions and residual S contents preserved in the most degassed products. Both methods reveal similar  $\text{SO}_2$  fluxes (1200 kg/s and 1050 kg/s), which suggest that all the degassing magma at depth contributed to the eruption and the gas budget, a pattern observed at other hot spot volcanoes. Further agreement between the  $\text{SO}_2$  fluxes measured in this study and other OMI-derived and DOAS estimates suggests that MSG-SEVIRI and the associated monitoring system (HOTVOLC) are important tools for remote sensing in volcanology. The high temporal resolution of this IR sensor is perfectly suitable to monitor long-lasting basaltic eruptions and is able to provide, in real time with only little gaps, quantitative parameters on both the degassing process and the plume dynamics. Furthermore, by picturing the gas plume close to the source vent, high-resolution time series from MSG-SEVIRI make easier the calculation of  $\text{SO}_2$  mass fluxes since negligible e-folding time can be assumed in these conditions.

The  $\text{SO}_2$  flux at the Bárðarbunga volcanic system is the largest still measured for basaltic fissure eruptions. It exceeds by a factor 4 to 10 the current flux at Kilauea, Hawai'i. The total  $\text{SO}_2$  atmospheric loading during this eruption is estimated at more than 10 Tg. It represents only 10% of the  $\text{SO}_2$  burden from the 1783–1984 Laki eruption, which also produced 10 times more lava (15 km<sup>3</sup>). Both magmatic systems appear quite comparable in terms of  $\text{SO}_2$  degassing efficiency, which makes the Holuhraun eruption a small Laki event.

Gas and aerosol samples were taken in the plume released from the main craters and were subsequently analyzed for major gas species, trace elements, and radioactive isotopes. High S/Cl mass ratios (40–52) were measured in the gas samples, suggesting limited Cl degassing at Holuhraun already observed at other hot spot-related volcanoes. Similar ratios of S/Cl were calculated by scaling concentrations in melt inclusions to those in the degassed lava, which suggests concurrent degassing of Cl and S at shallow depth beneath the eruption site. All analyzed chalcophile and siderophile elements appear moderately to highly volatile in the gas plume at Holuhraun with enrichment factors relative to Mg up to 10<sup>6</sup> for the most volatile element, Te. Similar degassing patterns are observed for Kilauea, Erta Ale, and Bárðarbunga, suggesting a singular mode of metal degassing occurring at hot spot volcanoes. In contrast, metal degassing at subduction volcanoes (Etna, Stromboli) is significantly different and metal volatility at Holuhraun is 2–3 orders of magnitude lower.

Although further work on metal speciation in volcanic gases from hot spot volcanoes is needed, this contrasted behavior might be related to enhanced chlorine degassing at subduction zone related volcanoes.

Short-lived radioactive disequilibria between  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$ , and  $^{210}\text{Po}$  in the volcanic plume of Holuhraun are characterized by normal  $(^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb})_0$  but an order of magnitude lower  $(^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb})_0$  than observed elsewhere, suggesting polonium depletion prior to eruption. This is best explained by a two-step degassing process where the most volatile  $^{210}\text{Po}$  is lost upon early  $\text{CO}_2$  degassing at depth beneath the Bárðarbunga central volcano, prior to final degassing of  $\text{SO}_2$  and  $\text{HCl}$  at shallow depth beneath the Holuhraun eruption site. In such a scenario, the very low ( $^{210}\text{Po}$ ) activity in the diluted plume ( $6.56 \text{ mBq/m}^3$ ) can be explained by radioactive ingrowth of  $^{210}\text{Po}$  from its parent in the  $\text{CO}_2$ -depleted magma en route to the eruption site, leading to a magma transfer rate of  $0.75 \text{ m/s}$ .

### Acknowledgments

We are grateful to the Field Team at IES for their help during lava and gas sampling. Mhammed Benbakkar (ICP-AES), Jean-Luc Devidal (electron microprobe), Claire Fonquernie (CHNS/O analyzer), and Jean-Luc Piro and Krzysztof Suchorski (ICP-MS), all from LMV, are acknowledged for their help with analytical techniques. Analytical and publication costs were covered by the ANR project "DeGazMag" of the French government. The TOSCA program of the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES, France) supported this work through the convention CNES/92532-BC-T39. SEVIRI data were provided by the HOTVOLC reception platform (OPGC) through agreement with EUMETSAT and Météo-France. We are grateful to Örvar Atli Þorgeirsson (Arctic Photo, Reykjavík, Iceland) for having shared one of his wonderful pictures of the eruption (more can be seen at his website <http://www.arctic-photo.is/volcanic>). The data used in this paper are available upon request from the corresponding author at P.J. Gauthier@opgc.fr. This paper benefitted from careful reviews by Mike Poland and two anonymous reviewers. This is ClerVolc contribution 192.

### References

- Aiuppa, A., C. Federico, A. Paonita, G. Pecoraino, and M. Valenza (2002), S, Cl and F degassing as an indicator of volcanic dynamics: The 2001 eruption of Mount Etna, *Geophys. Res. Lett.*, *29*(11), 1556, doi:10.1029/2002GL015032.
- Aiuppa, A., G. Dongarrà, M. Valenza, C. Federico, and G. Pecoraino (2003), Degassing of trace volatile metals during the 2001 eruption of Etna, in *Volcanism and the Earth's Atmosphere*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 139, edited by A. Robock and C. Oppenheimer, pp. 41–54, AGU, Washington, D. C., doi:10.1029/139GM03.
- Allard, P. (1997), Endogenous magma degassing and storage at Mount Etna, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 2219–2222, doi:10.1029/97GL02101.
- Allard, P., A. Aiuppa, H. Loyer, F. Carrot, A. Gaudry, G. Pinte, A. Michel, and G. Dongarrà (2000), Acid gas and metal emission rates during long-lived basalt degassing at Stromboli volcano, *Geophys. Res. Lett.*, *27*, 1207–1210, doi:10.1029/1999GL008413.
- Allard, P., et al. (2015), Prodigious emission rates and magma degassing budget of major, trace and radioactive volatile species from Ambrym basaltic volcano, Vanuatu island arc, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, doi:10.1016/j.jvolgeores.2015.10.004, in press.
- Allen, A. G., P. J. Baxter, and C. J. Ottley (2000), Gas and particle emissions from Soufrière Hills volcano, Montserrat, West Indies: Characterization and health hazard assessment, *Bull. Volcanol.*, *62*, 8–19, doi:10.1007/s004450050287.
- Bali, E., O. Sigmarsson, S. Jakobsson, and H. Gunnarsson (2015), Volatile-budget of the new fissure eruption of the Bárðarbunga system, Iceland, *Geophys. Res. Abstr.*, *17*, EGU2015-5757.
- Beirle, S., C. Hörmann, M. Penning de Vries, S. Dörner, C. Kern, and T. Wagner (2014), Estimating the volcanic emission rate and atmospheric lifetime of  $\text{SO}_2$  from space: A case study for Kilauea volcano, Hawai'i, *Atmos. Chem. Phys.*, *14*, 8309–8322, doi:10.5194/acp-14-8309-2014.
- Boichu, M., C. Oppenheimer, V. Tsanevand, and P. R. Kyle (2010), High temporal resolution  $\text{SO}_2$  flux measurements at Erebus volcano, Antarctica, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *190*, 325–336, doi:10.1016/j.jvolgeores.2009.11.020.
- Bourdon, B., S. Turner, G. M. Henderson, and C. C. Lundstrom (2003), Introduction to U-series geochemistry in: Bourdon, B., G.M. Henderson, C.C. Lundstrom and S. Turner (Eds) Uranium-Series Geochemistry, *Rev. Mineral. Geochem.*, *52*, 1–21, doi:10.2113/0520001.
- Carboni, E., R. Grainger, J. Walker, A. Dudhia, and R. Siddans (2012), A new scheme for sulphur dioxide retrieval from IASI measurements: Application to the Eyjafjallajökull eruption of April and May 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, *12*, 11,417–11,434, doi:10.5194/acp-12-11417-2012.
- Carroll, M. R., and M. J. Rutherford (1988), Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation states: Results from measured wavelength shifts of sulfur X-rays, *Am. Mineral.*, *73*, 845–849.
- Corradini, S., L. Merucci, and A. J. Prata (2009), Retrieval of  $\text{SO}_2$  from thermal infrared satellite measurements: Correction procedures for the effects of volcanic ash, *Atmos. Meas. Tech.*, *2*, 177–191, doi:10.5194/amt-2-177-2009.
- Devine, J. D., H. Sigurdsson, A. N. Davis, and S. Self (1984), Estimate of sulfur and chlorine yield to the atmosphere from volcanic eruptions and potential climatic effects, *J. Geophys. Res.*, *89*, 6309–6325, doi:10.1029/JB089iB07p06309.
- Eckhardt, S., A. J. Prata, P. Seibert, K. Stebel, and A. Stohl (2008), Estimation of the vertical profile of sulfur dioxide injection into the atmosphere by a volcanic eruption using satellite column measurements and inverse transport modeling, *Atmos. Chem. Phys.*, *8*, 3881–3897, doi:10.5194/acp-8-3881-2008.
- Edmonds, M., et al. (2013), Magma storage, transport and degassing during the 2008–10 summit eruption at Kilauea Volcano, Hawai'i, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *123*, 284–301, doi:10.1016/j.gca.2013.05.038.
- Elias, T., and A. J. Sutton (2012), Sulfur dioxide emission rates from Kilauea Volcano, Hawai'i, 2007–2010, *U.S. Geol. Surv. Open-File Rep.*, 2012–1107, 25 pp. [available at <http://pubs.usgs.gov/of/2012/1107/>]
- Frogner, P., S. R. Gíslason, and N. Oskarsson (2001), Fertilizing potential of volcanic ash in ocean surface water, *Geology*, *29*, 487–490, doi:10.1130/0091-7613(2001)029.
- Gauthier, P.-J., and M.-F. Le Cloarec (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, doi:10.1016/S0377-0273(98)00002-X.
- Gauthier, P.-J., M.-F. Le Cloarec, and M. Condomines (2000), Degassing processes at Stromboli volcano inferred from short-lived disequilibria ( $^{210}\text{Pb}$ – $^{210}\text{Bi}$ – $^{210}\text{Po}$ ) in volcanic gases, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *102*, 1–19, doi:10.1016/S0377-0273(00)00179-7.
- Gemmell, J. B. (1987), Geochemistry of metallic trace elements in fumarolic condensates from Nicaraguan and Costa Rican volcanoes, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *33*, 161–181, doi:10.1016/0377-0273(87)90059-X.
- Gill, J., R. Williams, and K. Bruland (1985), Eruption of basalt and andesite lava degasses  $^{222}\text{Rn}$  and  $^{210}\text{Po}$ , *Geophys. Res. Lett.*, *12*, 17–20, doi:10.1029/GL012i001p00017.
- Gíslason, S. R., et al. (2015), Environmental pressure from the 2014–15 eruption of Bárðarbunga volcano, Iceland, *Geochem. Persp. Lett.*, *1*, 84–93, doi:10.7185/geochemlet.1509.
- Gouhier, M., and D. Coppola (2011), Satellite-based evidence for a large hydrothermal system at Piton de la Fournaise volcano (Reunion Island), *Geophys. Res. Lett.*, *38*, L02302, doi:10.1029/2010GL046183.
- Gouhier, M., P.-J. Gauthier, B. Haddadi, S. Moune, and O. Sigmarsson (2015), Retrieval of lava and  $\text{SO}_2$  fluxes during long-lived effusive eruptions using MSG-SEVIRI: The case of Bardarbunga 2014 activity, *Geophys. Res. Abstr.*, *17*, EGU2015-9955.
- Gouhier, M., Y. Guéhenneux, P. Labazuy, P. Cacault, J. Decriem, and S. Rivet (2016), HOTVOLC: A web-based monitoring system for volcanic hot spots, in *Detecting, Modelling and Responding to Effusive Eruptions*, edited by A. J. L. Harris et al., *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, *426*, doi:10.1144/SP426.31, in press.



- Grahn, H., P. von Schoenberg, and N. Brännström (2015), What's that smell? Hydrogen sulphide transport from Bárðarbunga to Scandinavia, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *303*, 187–192, doi:10.1016/j.jvolgeores.2015.07.006.
- Gudmundsson, A., N. Lecœur, N. Mohajeri, and T. Thordarson (2014), Dike emplacement at Bárðarbunga, Iceland, induces unusual stress changes, caldera deformation, and earthquakes, *Bull. Volcanol.*, *76*, 869–875, doi:10.1007/s00445-014-0869-8.
- Haddadi, B., O. Sigmarsson, and J.-L. Devidal (2015), Determining intensive parameters through clinopyroxene-liquid equilibrium in Grimsvötn 2011 and Bárðarbunga 2014 basalts, *Geophys. Res. Abstr.*, *17*, EGU2015-5791.
- Hjartarson, Á. (1988), Þjórsárhraunið mikla—stærsta nútímahraun jarðar. (The Great Thjorsa lava—largest Holocene lava field on Earth), *Náttúrufræðingurinn*, *58*, 1–16.
- Jugo, P. J., M. Wilke, and R. E. Botcharnikov (2010), Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *74*, 5926–5938, doi:10.1016/j.gca.2010.07.022.
- Karagulian, F., L. Clarisse, C. Clerbaux, A. J. Prata, D. Hurtmans, and P.-F. Coheur (2010), Detection of volcanic SO<sub>2</sub>, ash, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI), *J. Geophys. Res.*, *115*, D00L02, doi:10.1029/2009JD012786.
- König, S., A. Luguët, J.-P. Lorand, F. Wombacher, and M. Lissner (2012), Selenium and tellurium systematics of the Earth's mantle from high precision analyses of ultra-depleted orogenic peridotites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *86*, 354–366, doi:10.1016/j.gca.2012.03.014.
- Krotkov, N. A., M. R. Schoeberl, G. A. Morris, S. Carn, and K. Yang (2010), Dispersion and lifetime of the SO<sub>2</sub> cloud from the August 2008 Kasatochi eruption, *J. Geophys. Res.*, *115*, D00L20, doi:10.1029/2010JD013984.
- Krueger, A. J., C. C. Schnetzler, and L. S. Walter (1996), The December 1981 eruption of Nyamuragira volcano (Zaire), and the origin of the 'mystery cloud' of early 1982, *J. Geophys. Res.*, *101*, 15,191–15,196, doi:10.1029/96JD00221.
- Labazuy, P., M. Gouhier, A. Harris, Y. Guéhenneux, M. Hervo, J.-C. Bergès, P. Cacaault, and S. Rivet (2012), Near real-time monitoring of the April–May 2010 Eyjafjallajökull ash cloud: An example of a web-based, satellite data-driven reporting system, *Int. J. Environ. Pollut.*, *48*–1/4, 262–272, doi:10.1504/IJEP.2012.049673.
- Lambert, G., P. Bristeau, and G. Polian (1976), Emission and enrichments of radon daughters from Etna volcano magma, *Geophys. Res. Lett.*, *3*–12, 724–726, doi:10.1029/GL003i012p00724.
- Lambert, G., M.-F. Le Cloarec, B. Ardouin, and J. C. Le Rouley (1985), Volcanic emission of radionuclides and magma dynamics, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *76*, 185–192, doi:10.1016/0012-821X(85)90158-X.
- Le Cloarec, M.-F., and P.-J. Gauthier (2003), Merapi volcano, Central Java, Indonesia: A case study of radionuclide behavior in volcanic gases and its implications for magma dynamics at andesitic volcanoes, *J. Geophys. Res.*, *108*(B5), 2243, doi:10.1029/2001JB001709.
- Lopez, T. M., S. A. Carn, C. Werner, P. Kelly, M. Doukas, M. Pfeffer, D. Fee, P. Webley, C. Cahill, and D. J. Schneider (2013), Evaluation of Redoubt volcano's sulfur dioxide emissions by the Ozone Monitoring Instrument, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *259*, 290–307, doi:10.1016/j.jvolgeores.2012.03.002.
- Luhr, J. F., I. S. E. Carmichael, and J. C. Varekamp (1984), The 1982 eruptions of El Chichón volcano, Chiapas, Mexico: Mineralogy and petrology of the anhydrite bearing pumices, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *23*, 69–108, doi:10.1016/0377-0273(84)90057-X.
- Mather, T. A. (2015), Volcanoes and the environment: Lessons for understanding Earth's past and future from studies of present-day volcanic emissions, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *304*, 160–179, doi:10.1016/j.jvolgeores.2015.08.016.
- Mather, T. A., D. M. Pyle, and T. H. E. Heaton (2008), Investigation of the use of filter packs to measure the sulphur isotopic composition of volcanic sulphur dioxide and the sulphur and oxygen isotopic composition of volcanic sulphate aerosol, *Atmos. Env.*, *42*, 4611–4618, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.052.
- Mather, T. A., et al. (2012), Halogens and trace metal emissions from the on-going 2008 summit eruption of Kilauea volcano, Hawai'i, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *83*, 292–323, doi:10.1016/j.gca.2011.11.029.
- McGonigle, A. J. S., P. Delmelle, C. Oppenheimer, V. I. Tsanev, T. Delfosse, G. Williams-Jones, K. Horton, and T. A. Mather (2004), SO<sub>2</sub> depletion in tropospheric volcanic plumes, *Geophys. Res. Lett.*, *31*, L13201, doi:10.1029/2004GL019990.
- Ménard, G., S. Moune, I. Vlastélic, F. Aguilera, S. Valade, M. Bontemps, and R. González (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.*, *287*, 51–67, doi:10.1016/j.jvolgeores.2014.09.004.
- Merucci, L., M. R. Burton, S. Corradini, and G. G. Salerno (2011), Reconstruction of SO<sub>2</sub> flux emission chronology from space-based measurements, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *206*, 80–87, doi:10.1016/j.jvolgeores.2011.07.002.
- Moune, S., P.-J. Gauthier, S. R. Gislason, and O. Sigmarsson (2006), Trace element degassing and enrichment in the eruptive plume of Hekla volcano (Iceland) during the 2000 eruption, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *70*, 461–479, doi:10.1016/j.gca.2005.09.011.
- Moune, S., O. Sigmarsson, T. Thordarson, and P.-J. Gauthier (2007), Recent volatile evolution in the magmatic system of Hekla volcano, Iceland, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *255*, 373–389, doi:10.1016/j.epsl.2006.12.024.
- Moune, S., P.-J. Gauthier, and P. Delmelle (2010), Trace elements in the particulate phase of the plume of Masaya Volcano, Nicaragua, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *193*(3–4), 232–244, doi:10.1016/j.jvolgeores.2010.04.004.
- Moune, S., O. Sigmarsson, P. Schiano, T. Thordarson, and J. Keiding (2012), Melt inclusion constraints on the magma source of Eyjafjallajökull 2010 flank eruption, *J. Geophys. Res.*, *117*, B00C07, doi:10.1029/2011JB008718.
- Óladóttir, B., O. Sigmarsson, G. Larsen, and J.-L. Devidal (2011), Provenance of basaltic tephra from Vatnajökull subglacial volcanoes, Iceland, as determined by major- and trace-element analyses, *Holocene*, *21*, 1037–1048, doi:10.1177/0959683611400456.
- Óladóttir, B., G. Larsen, and O. Sigmarsson (2012), Deciphering eruption history and magmatic processes from tephra in Iceland, *Jökull*, *62*, 21–38.
- Oppenheimer, C., A. J. S. McGonigle, P. Allard, M. J. Wooster, and V. Tsanev (2004), Sulfur, heat, and magma budget of Erta 'Ale lava lake, Ethiopia, *Geology*, *32*, 509–512, doi:10.1130/G20281.1.
- Parfitt, E. A. (2004), A discussion of the mechanisms of explosive basaltic eruptions, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *134*, 77–107, doi:10.1016/j.jvolgeores.2004.01.002.
- Pennisi, M., M.-F. Le Cloarec, G. Lambert, and J.-C. Le Rouley (1988), Fractionation of metals in volcanic emissions, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *88*, 284–288, doi:10.1016/0012-821X(88)90085-4.
- Prata, A., and J. Kerkmann (2007), Simultaneous retrieval of volcanic ash and SO<sub>2</sub> using MSG-SEVIRI measurements, *Geophys. Res. Lett.*, *34*, L05813, doi:10.1029/2006GL028691.
- Prata, A. J., W. I. Rose, S. Self, and D. M. O'Brien (2003), Global, long-term sulphur dioxide measurements from TOVS data: A new tool for studying explosive volcanism and climate, in *Volcanism and the Earth's Atmosphere*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 139, edited by A. Robock and C. Oppenheimer, pp. 75–92, AGU, Washington, D. C., doi:10.1029/139GM05.
- Pyle, D. M., T. A. Mather, and J. Biggs (2013), Remote sensing of volcanoes and volcanic processes: Integrating observation and modelling—Introduction in Pyle, D.M., T.A. Mather, and J. Biggs (Eds) Remote Sensing of Volcanoes and Volcanic Processes: Integrating Observation and Modelling, *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, *380*, 1–13, doi:10.1144/SP380.14.

- Realmuto, V., M. Abrams, M. Buongiorno, and D. Pieri (1994), The use of multispectral thermal infrared image data to estimate the sulfur dioxide flux from volcanoes: A case study from Mount Etna, Sicily, 29 July 1986, *J. Geophys. Res.*, *99*, 481–488, doi:10.1029/93JB02062.
- Riel, B., P. Milillo, M. Simons, P. Lundgren, H. Kanamori, and S. Samsonov (2015), The collapse of Bárðarbunga caldera, Iceland, *Geophys. J. Int.*, *202*, 446–453, doi:10.1093/gji/ggv157.
- Rose, W. I., et al. (2003), The February–March 2000 eruption of Hekla, Iceland from a satellite perspective, in *Volcanism and the Earth's Atmosphere*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 139, edited by A. Robock and C. Oppenheimer, pp. 107–132, AGU, Washington, D. C., doi:10.1029/139GM07.
- Rose, W. I., et al. (2006), Atmospheric chemistry of a 33–34 hour old volcanic cloud from Hekla Volcano (Iceland): Insights from direct sampling and the application of chemical box modeling, *J. Geophys. Res.*, *111*, D20206, doi:10.1029/2005JD006872.
- Rubin, K. H. (1997), Degassing of metals and metalloids from erupting seamount and mid-ocean ridge volcanoes: Observations and predictions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *61*, 3525–3542, doi:10.1016/S0016-7037(97)00179-8.
- Salerno, G., T. Caltabiano, M. Burton, N. Bruno, and E. Longo (2005), Anomalous degassing rates from Mt. Etna, 2001–2005, *Geophys. Res. Abstr.*, *7*, EGU2005-10606-10607, doi:10.1029/143GM08.
- Scaillet, B., J. F. Luhr, and M. R. Carroll (2003), Petrological and volcanological constraints on volcanic sulfur emissions to the atmosphere, in *Volcanism and the Earth's Atmosphere*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 139, edited by A. Robock and C. Oppenheimer, pp. 11–40, AGU, Washington, D. C., doi:10.1029/139GM02.
- Schmidt, A., et al. (2015), Satellite detection, long-range transport, and air quality impacts of volcanic sulfur dioxide from the 2014–2015 flood lava eruption at Bárðarbunga (Iceland), *J. Geophys. Res. Atmos.*, *120*, 9739–9757, doi:10.1002/2015JD023638.
- Self, S., M. Widdowson, T. Thordarson, and A. E. Jay (2006), Volatile fluxes during flood basalt eruptions and potential effects on the global environment: A Deccan perspective, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *248*, 518–532, doi:10.1016/j.epsl.2006.05.041.
- Sharma, K., S. Blake, S. Self, and A. J. Krueger (2004), SO<sub>2</sub> emissions from basaltic eruptions, and the excess sulfur issue, *Geophys. Res. Lett.*, *31*, L13612, doi:10.1029/2004GL019688.
- Sigmarsson, O., I. Vlastelic, R. Andreasen, I. Bindeman, J.-L. Devidal, S. Moune, J. K. Keiding, G. Larsen, A. Höskuldsson, and T. Thordarson (2011), Remobilization of silicic intrusion by mafic magmas during the 2010 Eyjafjallajökull eruption, *Solid Earth*, *2*, 271–281, doi:10.5194/se-2-271-2011.
- Sigmarsson, O., B. Haddadi, S. Carn, S. Moune, J. Gudnason, K. Yang, and L. Clarisse (2013), The sulfur budget of the 2011 Grímsvötn eruption, Iceland, *Geophys. Res. Lett.*, *40*, 6095–6100, doi:10.1002/2013GL057760.
- Sigmarsson, O., M. Condomines, and P.-J. Gauthier (2015), Excess <sup>210</sup>Po in 2010 Eyjafjallajökull tephra (Iceland): Evidence for pre-eruptive gas accumulation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *427*, 66–73, doi:10.1016/j.epsl.2015.06.054.
- Sigmundsson, F., et al. (2015), Segmented lateral dyke growth in a rifting event at Bárðarbunga volcanic system, Iceland, *Nature*, *517*, 191–195, doi:10.1038/nature14111.
- Symonds, R. B., W. I. Rose, G. J. S. Bluth, and T. M. Gerlach (1994), Volcanic-gas studies: Methods, results, and applications in: Carroll M.R. and J. R. Holloway (Eds) *Volatiles in magmas*, *Rev. Mineral. Geochem.*, *30*, 1–66.
- Theys, N., et al. (2013), Volcanic SO<sub>2</sub> fluxes derived from satellite data: A survey using OMI, GOME-2, IASI and MODIS, *Atmos. Chem. Phys.*, *13*, 5945–5968, doi:10.5194/acp-13-5945-2013.
- Thomas, H. E., I. M. Watson, C. Kearney, S. A. Carn, and S. J. Murray (2009), A multi-sensor comparison of sulphur dioxide emissions from the 2005 eruption of Sierra Negra volcano, Galápagos Islands, *Remote Sens. Environ.*, *113*, 1331–1342, doi:10.1016/j.rse.2009.02.019.
- Thorarinnsson, S. (1974), Vötnin strið. Saga Skeiðarárhlaupa og Grímsvatnagosa (The swift flowing rivers. Annals of jökulhlaups in the river Skeiðará and eruptions of Grímsvötn), Bókaútgáfa Menningarsjóðs, 254 pp., Reykjavik, Iceland.
- Thordarson, T., and S. Self (2003), Atmospheric and environmental effects of the 1783–84 Laki eruption: A review and re-assessment, *J. Geophys. Res.*, *108*(D1), 4011, doi:10.1029/2001JD002042.
- Thordarson, T., S. Self, N. Oskarsson, and T. Hulsebosc (1996), Sulfur, chlorine, and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783–1784 AD Laki (Skaftár Fires) eruption in Iceland, *Bull. Volcanol.*, *58*, 205–225, doi:10.1007/s004450050136.
- Urai, M. (2004), Sulfur dioxide flux estimation from volcanoes using Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer: A case study of Miyakejima volcano, Japan, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *134*, 1–13, doi:10.1016/j.jvolgeores.2003.11.008.
- Wallace, P. J. (2005), Volatiles in subduction zone magmas: Concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *140*(1), 217–240, doi:10.1016/j.jvolgeores.2004.07.023.
- Wallace, P. J., and M. Edmonds (2011), The sulfur budget in magmas: Evidence from melt inclusions, submarine glasses, and volcanic gas emissions in: Behrens H. and J. D. Webster (Eds) *Sulfur in Magmas and Melts: Its Importance for Natural and Technical Processes*, *Rev. Mineral. Geochem.*, *73*(1), 215–246, doi:10.2138/rmg.2011.73.8.
- Watson, I., V. Realmuto, W. Rose, A. Prata, G. Bluth, Y. Gu, C. Bader, and T. Yu (2004), Thermal infrared remote sensing of volcanic emissions using the moderate resolution imaging spectroradiometer, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *135*, 75–89, doi:10.1016/j.jvolgeores.2003.12.017.
- Whitby, K. T. (1978), The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos. Environ.*, *12*, 135–159, doi:10.1016/0004-6981(78)90196-8.
- Zelenski, M. E., T. P. Fischer, J. M. de Moor, B. Marty, L. Zimmermann, D. Ayalew, A. N. Nekrasov, and V. K. Karandashev (2013), Trace elements in the gas emissions from the Erta-Ale volcano, Afar, Ethiopia, *Chem. Geol.*, *357*, 95–116, doi:10.1016/j.chemgeo.2013.08.022.
- Zoller, W. H., E. S. Gladney, and R. A. Duce (1974), Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole, *Science*, *183*, 198–200, doi:10.1126/science.183.4121.198.



## **Ascension et dégazage des magmas basaltiques : application aux volcans d'Islande et de la Chaîne des Puys (France)**

En comparaison aux éruptions basaltiques effusives, les éruptions basaltiques explosives sont relativement rares et leurs propriétés physiques sont mal comprises. L'objectif de cette thèse est d'étudier les causes à l'origine de l'explosivité des magmas basaltiques en caractérisant les produits volcaniques de l'éruption subplinienne trachybasaltique des Puys de La Vache-Lassolas (Chaîne des Puys, France) et des éruptions phréatomagmatiques et subplinienne de magma basaltique tholéitique du Grímsvötn (Islande). Les minéraux, verres matriciels et inclusions magmatiques (MI) ont été analysés à la microsonde électronique afin d'estimer les concentrations en éléments volatils (initiales et finales) et les pressions ( $P$ ) et températures ( $T$ ) de cristallisation, en utilisant la thermobarométrie basée sur l'équilibre clinopyroxène-liquide. Une étude expérimentale a été réalisée afin de mieux comprendre les limites de la thermobarométrie clinopyroxène-liquide à des pressions crustales et pendant l'ascension magmatique.

Quatre éruptions de Grímsvötn ont été étudiées : deux phréatomagmatiques (celles de 1823 et 2004) et deux (sub-)pliniennes (1873 et 2011). Les éruptions subplinienne ont des concentrations en éléments volatils plus élevées que celles des phréatomagmatiques. De plus, les premières sont également sujettes à une exsolution plus poussée du gaz dissous, ce qui se traduit par des émissions atmosphériques plus importantes. Quelle que soit l'explosivité d'une éruption du Grímsvötn, les équilibres clinopyroxène-liquide (verre matriciel ou MI) ont enregistré la même profondeur de cristallisation :  $\sim 15$  km. Ceci suggère que la chambre magmatique superficielle du système magmatique du Grímsvötn puisse agir comme un réservoir dans lequel le gaz exsolvé d'un magma plus profond est stocké et accumulé entre les éruptions. La gamme de variabilité thermique des équilibres clinopyroxène-MI est plus restreinte pour les éruptions du 19<sup>ème</sup> siècle, ce qui suggère que le système magmatique du Grímsvötn était plus perméable en réponse à l'évènement volcano-tectonique du Laki (1783-84). La température moyenne des équilibres clinopyroxène-verre matriciel des quatre éruptions décroît avec le temps, suggérant que le système magmatique du Grímsvötn, dans son ensemble, est en cours de refroidissement.

Les produits des Puys de La Vache-Lassolas ont enregistré une contribution magmatique plus profonde : vers 30 km. Les concentrations initiales en éléments volatils et leurs rapports sont plus proches de ceux des magmas d'arc que de tout autre contexte tectonique. Cette observation remet en question l'existence d'un point chaud sous la Chaîne des Puys. La contribution significative de magma d'origine profonde est en accord avec la cristallisation simultanée du clinopyroxène et de l'olivine. L'éruption des Puys de La Vache-Lassolas a émis 0,5 Tg de HF, 0,7 Tg de HCl et 7,3 Tg de SO<sub>2</sub>, illustrant le risque volcanique auquel est confrontée la population auvergnate.

Afin de mieux contraindre les estimations pétrologiques de pression et température, une étude expérimentale au piston-cylindre a été réalisée. Elle porte sur la stabilité du clinopyroxène dans le magma tholéitique de l'éruption 2014-15 d'Holuhraun (Islande). L'absence d'olivine dans la gamme de pression entre 0,5 et 1,0 GPa, associée à la présence de clinopyroxène indique que le clinopyroxène est la première phase au liquidus. Ceci confirme l'importance de la thermobarométrie clinopyroxène-liquide pour l'estimation des  $P$  et  $T$  de cristallisation des magmas tholéitiques islandais. Les expériences au cours desquelles la pression a été diminuée de 1,0 à 0,5 GPa, puis maintenue constante, montrent que l'équilibre entre clinopyroxène et liquide n'est pas encore atteint après 24 heures à 0,5 GPa. Par conséquent, un temps de résidence de plusieurs jours à  $P$  et  $T$  constantes est nécessaire pour obtenir des estimations thermobarométriques fiables.

## **Ascent and degassing of basaltic magmas: Case studies in Iceland and in the Chaîne des Puys (France)**

Explosive basaltic eruptions are rare compared to effusive ones and the underlying physical mechanisms are poorly understood. The goal of this thesis is to study the causes of basaltic magma explosivity by characterizing the volcanic products of the subplinian eruption of trachy-basalt at the Puys de La Vache-Lassolas complex (Chaîne des Puys, France) and of phreatomagmatic and sub-plinian eruptions of tholeiitic magma at Grímsvötn volcano (Iceland). Minerals, matrix glasses and melt inclusions (MIs) were analysed with an electron microprobe to estimate volatile concentrations (initial and final), and pressure ( $P$ ) and temperature ( $T$ ) of crystallization using clinopyroxene-liquid thermobarometry. In addition, an experimental study was performed to better understand the limitations of clinopyroxene-liquid thermobarometry at moderate pressures and during magma ascent.

Four eruptions were studied at Grímsvötn: two phreatomagmatic (AD1823 and AD2004) and two sub-plinian (AD1873 and AD2011). The subplinian eruptions have volatile concentrations higher than the phreatomagmatic ones, together with more efficient gas exsolution, leading to significantly higher atmospheric mass loading. Regardless of the eruptive regime, clinopyroxene-liquid (matrix glass or MI) equilibria in Grímsvötn magmas record the same depth of crystallization, namely  $\sim 15$  km. This suggests that the shallow magma chamber of Grímsvötn plumbing system may only act as a reservoir in which gas exsolved from deeper origin is stored and accumulates between eruptions. The lower variability of clinopyroxene-MI equilibrium  $T$  in the 19<sup>th</sup> century eruptions, suggests important Grímsvötn magma system permeability following the Laki volcano-tectonic event end of 18<sup>th</sup> century. Average matrix glass-clinopyroxene equilibrium  $T$  decreases with time suggesting that Grímsvötn magma plumbing system as a whole may be slowly cooling over the last two centuries.

Puys de La Vache-Lassolas products record a deeper magma contribution, from approximately 30 km depth. Initial volatile concentrations and ratios of the  $\sim 8.6$  ka eruption are closer to those of arc magmas than to magmas from any other tectonic settings. This observation calls into a question the Chaîne des Puys hotspot hypothesis. The significant contribution of deep-derived magma is coherent with the crystallization of clinopyroxene contemporaneously with olivine. The Puys de La Vache-Lassolas eruption carried 0.5 Tg of HF, 0.7 Tg of HCl and 7.3 Tg of SO<sub>2</sub> into the atmosphere illustrating the volcanic hazard to the Auvergne population.

In order to better constrain petrological  $P$ - $T$  estimations, a piston-cylinder experimental study of clinopyroxene stability in a tholeiitic magma (Holuhraun 2014-15, Iceland) was undertaken. The absence of olivine in the pressure range 0.5-1 GPa and the presence of clinopyroxene indicate that clinopyroxene is the first phase at the liquidus, confirming the importance of clinopyroxene-liquid thermobarometers when estimating  $P$  and  $T$  of crystallization of Icelandic tholeiitic magmas. Experiments in which  $P$  was decreased from 1 to 0.5 GPa and then kept constant show that equilibrium between clinopyroxene and liquid is still not reached after 24 hours at 0.5 GPa. Thus a residence time of several days at constant  $P$  and  $T$  is required to obtain reliable thermobarometric estimates.