Architecture et dynamique des systèmes magmatiques associés aux volcans basaltiques : exemple du Piton de la Fournaise

Guillaume Boudoire

▶ **To cite this version:**

Guillaume Boudoire. Architecture et dynamique des systèmes magmatiques associés aux volcans basaltiques : exemple du Piton de la Fournaise. Volcanologie. Université de la Réunion, 2017. Français. NNT : 2017LARE0022 . tel-01902958

HAL Id: tel-01902958
https://theses.hal.science/tel-01902958

Submitted on 24 Oct 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.

UNIVERSITE DE LA REUNION

ECOLE DOCTORALE STS - ED542

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Volcanologie

Par

Guillaume BOUDOIRE

Architecture et dynamique des systèmes magmatiques associés aux volcans basaltiques : exemple du Piton de la Fournaise

(Apports de la pétro-géochimie des inclusions magmatiques et du dégazage de CO_2 à travers le sol)

Soutenue publiquement le 23 octobre 2017 devant la commission d'examen composée de :

C. FEDERICO	Rapporteur (INGV - Palerme)
B. MARTY	Rapporteur (CRPG - Nancy)
P. BACHELERY	Examinateur (LMV - Clermont-Ferrand)
N. BOBROWSKI	Examinateur (Univ. Mainz)
M. PICHAVANT	Examinateur (ISTO - Orléans)
L. MICHON	Directeur de thèse (IPGP - Univ. Réunion)
A. DI MURO	Directeur de thèse (IPGP - OVPF)
P. ALLARD	Invité (IPGP - Paris)
N. METRICH	Invité (IPGP - Paris)

« Faites que le rêve dévore votre vie afin que la vie ne dévore pas votre rêve »
Antoine de Saint-Exupéry

CC BY NC ND

Résumé

Contraindre l'architecture et la dynamique des systèmes magmatiques est d'une importance capitale dans la compréhension des phénomènes volcaniques. Au Piton de la Fournaise, l'activité magmatique au sein de l'édifice est relativement bien documentée. En revanche, la nature évoluée et dégazée des laves émises ne permettent pas de contraindre les parties les plus profondes de la plomberie magmatique.

Les principaux objectifs de cette thèse sont (1) de contraindre l'architecture du système magmatique du Piton de la Fournaise dans son ensemble, et (2) d'étudier l'évolution des magmas et les transferts associés en son sein. En couplant l'étude pétro-géochimique des magmas et du dégazage de CO_2 à travers le sol, nous développons une approche intégrée, focalisée sur le flanc ouest de l'édifice. Cette zone témoigne d'une activité éruptive récente très peu étudiée, traçant potentiellement des processus magmatiques profonds. Il s'agit en effet de la zone principale de l'édifice sismologiquement active au sein du manteau lithosphérique.

Nos résultats permettent de valider l'hypothèse du caractère décentré de la plomberie magmatique profonde du Piton de la Fournaise sous le flanc ouest de l'édifice. Nous soulignons que les transferts magmatiques latéraux entre la partie profonde décentrée et la partie crustale centrée sous le sommet favorisent les intrusions magmatiques sous le flanc ouest de l'édifice.

Nous démontrons que les magmas stockés dans la partie profonde de la plomberie magmatique préservent une certaine variabilité géochimique, principalement liée à de légères hétérogénéités de source et à des processus polybariques de cristallisation et d'assimilation. Cette variabilité s'atténue dans la partie superficielle de la plomberie magmatique, où les processus de mélange permettent une homogénéisation de la signature géochimique.

Nous montrons également que les flux de CO_2 à travers le sol du flanc ouest de l'édifice enregistrent le dégazage précoce des magmas au sein du manteau lithosphérique. Nous soulignons ici que les variations temporelles des flux de CO_2 à travers le sol peuvent être utilisées pour détecter les recharges du système magmatique central via des transferts magmatiques profonds, difficilement détectables par le réseau géophysique.

A travers le modèle fournaisien, nous proposons ici un modèle qui pourrait être commun à nombre d'édifices. Cette étude soulève des problématiques scientifiques et techniques majeures, mais également des préoccupations de protection civile. Nos résultats ouvrent des perspectives prometteuses quant à la surveillance des processus magmatiques profonds sous les édifices volcaniques, même en conditions tropicales.

Abstract

Constraining the architecture and dynamics of magma systems is fundamental in volcanology. At Piton de la Fournaise, the magmatic system wthin the edifice is relatively well documented. Conversely, the evolved and degassed nature of related melts is a brake to constrain the deepest roots of the plumbing system.

The main objectives of this study are to (1) constrain the architecture of the whole plumbing system of Piton de la Fournaise, and (2) study magma evolution and transfers from the deepest roots of the plumbing system. Coupling magma petrogeochemistry and diffusive soil degassing, we develop an integrated approach, focused on the western flank of the volcano. This zone shows evidences of a recent eruptive activity, poorly documented, but potentially related to deep magma processes. Actually, it is the main zone of the edifice marked by a frequent seismic activity in the lithospheric mantle.

Our results allow to confirm the offset of the deep part of the Piton de la Fournaise plumbing system beneath the western flank of the volcano. We highlight that deep lateral magma transfers towards the crustal part of the plumbing system, centered below the volcano summit, favor magma ascents beneath the western flank of the volcano.

We demonstrate that magma stored in the deepest roots of the plumbing system display a geochemical variability, mainly related to minor mantle source heterogeneities and to polybaric crystallization and assimilation processes. Such variability is less detectable in the shallow part of the plumbing system, due to important mixing processes leading to the homogeneisation of the geochemical signature of related melts.

We show that soil CO_2 fluxes on the western flank of the volcano record early magma degassing in the lithospheric mantle. We highlight that temporal variations of soil CO_2 flux may be used to detect magma replenishement of the central magmatic system by deep magma transfers, hardly detectable by the geophysical network.

Throught the Piton de la Fournaise model, we propose, in this study, a model that may be common to many other basaltic volcanoes. This study raises major scientific and technical issues, but also civil protection concerns. Meanwhile, our results opens exciting prospects to improve the monitoring of deep magma processes below volcanoes, even in tropical conditions.

Remerciements

En repensant à ces trois années de thèse, je me perds en souvenirs et c'est avec un immense plaisir et beaucoup d'émotions que je me remémore ces moments de partage et le parcours pour en arriver là. Il a été sinueux et il le sera probablement encore, mais il y a toujours ces petits clins d'oeil qui m'ont conforté dans ce choix de poursuivre sur cette voie. De l'Islande à la RDC, j'ai eu la chance de passer sur les traces de grands noms de la volcanologie et il était temps d'essayer d'apporter ma modeste contribution, tout du moins d'essayer de m'exprimer dans ce domaine. Pas seulement parce que la volcanologie est un domaine de recherche formidable, mais parce que c'est également une façon de penser, de vivre les choses, de les partager. La sensation d'avoir pu toucher du doigt mon rêve n'a pas d'égal et ce n'est pas seulement un travail de trois ans mais plutôt un long chemin sur lequel de nombreuses personnes m'ont montré la voie, par leurs expériences, leurs conseils, leur diversité et leur humanité. Je leur dois beaucoup, elles ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui et je commencerai donc ce mémoire par les remercier.

En premier lieu merci à mes parents qui sont la constante de ma vie. Merci d'avoir toujours accepté mes choix et de m'avoir soutenu même si cela nous sépare physiquement. En fait, j'ai juste envie de dire tout simplement merci pour ce que vous êtes, des personnes formidables, humbles, remplies d'humanité et toujours fidèles à vos convictions. Je ne pourrai probablement jamais vous rendre autant que vous m'avez donné, mais aujourd'hui c'est aussi votre travail qui ressort de ce mémoire et de ce parcours et je sais que vous le partagez avec autant d'émotion que moi. J'ai une grande pensée pour mes grands-parents également, pour tonton Marc, tonton Michel et mon cousin Yann, j'ai toujours l'impression de vous avoir avec moi lorsque je pars et ça fait un bien fou. Une pensée également pour toute ma famille et tout particulièrement à tatie Coco pour m'avoir accueilli lors de mes missions à Paris. Merci Ben et Did pour votre accueil à La Réunion, vous m'avez mis sur les bons rails et vous avez été un soutien sans faille durant ces trois ans. Enfin, un grand merci à ma chérie, d'avoir relu avec attention ce mémoire et surtout de m'avoir soutenu dans mon choix de partir pour réaliser ce rêve, je ne pense pas que beaucoup l'aurait fait. Trois ans à distance c'est vrai, c'est compliqué, mais je suis heureux qu'on ait traversé cette épreuve ensemble et de voir également que çà donne de l'espoir à certains autour de nous.

Merci Steeve et Veneshan, d'être restés fidèles à vous-mêmes et pour votre richesse intérieure. Votre amitié et votre soutien n'ont pas d'équivalent. Un grand merci également à tous les gens rencontrés pendant mes voyages, qui m'ont mené là où je suis aujourd'hui et avec qui les liens restent toujours aussi forts malgré la distance. Je pense tout particulièrement à mes amis en Afrique, vous êtes parmi les personnes les plus extraordinaires que j'ai été amené à rencontrer. Vous m'avez insufflé le goût de la découverte de l'autre et la passion dévorante du voyage. J'espère juste avoir l'opportunité de pouvoir au moins vous rendre la pareille. Merci à mes amis d'enfance (Pierre, Pauline, Caro, Oriane, Fafa, Nono, Roger, …), c'est marrant de voir comment nos parcours ont évolué. A mes camarades de LLG (Zuber, Tayfun, Kenza, Vincent, Francesco, Guillaume, Pauline, Emeric, …), merci pour cette belle amitié construite dans la difficulté. Et merci à mes copains de promo à l'ENSG (Antoine, Alex, Yohann, Pauline, Hugo, Reb, Tata, Olivier, Celia, PA, Ben, Fredou, Nico, Adrien, … et

la liste est longue). Enfin, merci à M. Martin, M. Lumediluna, M. Champion et Mme Chaudet, quatre personnes qui comptent beaucoup dans ma vie, et je leur dois beaucoup pour m'avoir soutenu et aidé dans mes choix, dans mes réflexions, dans ma construction.

A présent, voici venu le temps de remercier les personnes qui ont fait partie de ces trois années de thèse. Merci à Cinzia Federico et Bernard Marty d'avoir accepté d'évaluer ce mémoire et à Patrick Bachèlery, Nicole Bobrowski, Michel Pichavant, Patrick Allard et Nicole Métrich d'avoir jugé ces trois ans de travaux. A Nancy, je souhaiterais remercier Lydéric France, François Faure, Jean-Marc Montel qui me suivent depuis un petit bout de temps maintenant. J'ai une très grosse pensée également pour Pete Burnard qui nous a quittés en 2015. Merci également à Anthony Finizola et Eric Delcher, d'avoir été là bien avant la thèse pour se lancer sur des pistes prometteuses.

A mes directeurs de thèse, Laurent et Andrea, merci pour ce beau sujet de thèse sur lequel je me suis régalé, ces discussions constructives, ces sorties de terrain mémorables (plus jamais la piste de Bert avec toi par contre Andrea), et votre bonne humeur. Merci à Nicolas, de m'avoir donné la chance de m'exprimer 'dès le départ' sur le volcan et pour la confiance que tu accordes aux petits jeunes, c'est la meilleure des formations qu'on puisse imaginer. Merci Valérie pour la transmission de ta passion et ces débats passionnés, j'espère que maintenant tu crois un peu plus en la géochimie des gaz (c'était mon petit objectif personnel). Et un gros merci à Aline, ma voisine à Saint-Pierre, pour toutes ces discussions, que ce soit en redescendant de l'observatoire, le week-end ou pendant un footing. Merci pour ton soutien et pour avoir partagé ensemble un des derniers JT de Claire Chazal. Merci à Patrice, Fred, Philippe C., Christophe, Jacques, Marie-Hélène, Fabrice, Octavie, Phillipe K. et Thomas, qui sont l'âme de cet observatoire. Vous êtes une équipe incroyable, passionnée, disponible, avec un grand esprit d'équipe, surtout ne changez pas. J'ai une pensée également pour les personnes du Parc National et de la Cité du Volcan pour leur aide pendant ces trois ans. Merci également à tous les stagiaires qui sont passés à l'observatoire et plus particulièrement à Arthur, Vanina, Cécile, Séverine, Adrien, Etienne et Yohann. Merci à toutes les personnes du LGSR également, même si je ne suis pas venu souvent à Saint-Denis, ce fut toujours un plaisir de discuter avec vous. Je pense tout particulièrement aux doctorants, Carole, Marc, John, Cécile, Alicia pour m'avoir en plus hébergé de temps en temps lors de mes passages, les soirées furent rares mais belles. Et merci à Geneviève pour ces discussions et pour le temps passé sur les lames minces. Merci à tous les copains qui m'ont fait changer d'air, les collocs d'Allan, en particulier Matthieu (le petit week-end à Mayotte a fait le plus grand bien), Momo et Sophie. Et du coup merci Allan. Je suis heureux de t'avoir rencontré, tu fais partie des belles rencontres que j'ai faites dans ma vie. Entre les éruptions, les randos, les soirées, l'escalade, le roadtrip à Madagascar et le bon magret de canard sur ma terrasse quand on n'avait pas le moral, c'est une belle relation que nous avons construite et c'est prometteur pour l'avenir.

Enfin, merci aux personnes rencontrées lors des missions, pour ces collaborations et ces discussions passionnantes : Michel Pichavant et Yann Brugier à Orléans, Professeur Wörner, Ninja, Andreas à Göttingen et Lucia, Andrew, Patrick, Ivan, Séverine à Clermont. Merci à Gilles pour son aide au Raman de l'ENS Lyon et sa bonne humeur. Merci à Francis Albarède également pour ces échanges constructifs. A l'IPGP, j'ai une grosse pensée pour

Morgane, Clara, Géraldine, Lucie, Diane et Céline, qui m’ont donné le sourire et m’ont accepté d’entrée dans le petit groupe. Merci à Daniel Neuville pour la disponibilité du Raman et à l’ensemble du laboratoire de volcanologie. Merci à Manuel Moreira pour le libre accès à la lithothèque. Merci à Pierre Agrinier d’avoir accepté de faire partie de mon comité de thèse et pour les pistes pertinentes proposées. Merci tout particulièrement à trois personnes qui m’ont le plus suivi à l’IPGP. Vittorio Zanon pour son aide, sa bonne humeur, ses conseils. Tu m’as été d’une grande aide et j’espère qu’on pourra bientôt se retrouver pour travailler ensemble sur les nombreuses pistes que nous avons en tête. Merci à Patrick Allard également pour ces discussions, le partage de votre experience, et la mise à disposition de la chambre d’accumulaion. C’est un privilège d’avoir pu échanger avec vous tout comme avec Nicole Métrich. Je vous remercie tous les deux énormément pour ça. Et enfin, je finirai ces remerciements par les personnes rencontrées en Sicile durant quelques mois. Merci au labo de l’INGV pour leur accueil (Gaetano, Allessandro, Fausto, Marianno, Giovanni, Olivier, Philippe, Cinzia, Marcello, Giancarlo et désolé mais je sais que je suis entrain d’oublier pas mal de prénoms). Merci tout particulièrement à Sergio Gurrieri pour ces discussions passionnées, ce transfert d’expérience et ce super repas en famille. Et un merci immense à Andrea Rizzo et Marco Liuzzo. Je n’ai pas de mot pour vous dire à quel point je suis reconnaissant pour votre accueil et votre aide pendant ces trois années. Vous êtes des gens passionnés et incroyablement humains, et ce sera un plaisir de continuer cette collaboration. Et enfin ma toute dernière pensée va à Mme. Klein au Chili, ce repas partagé avec l’ensemble de votre famille en discutant de votre pays, de votre culture et des problèmes actuels fait partie d’un de mes meilleurs souvenirs de ces trois ans.

Sommaire

INTRODUCTION 13

CHAPITRE 1 - CONTEXTE GEOLOGIQUE 19
1.1. LA REUNION, UNE ILE, DEUX VOLCANS 21
1.1.1. Contexte géodynamique régional et morphologie 21
1.1.2. Le Piton des Neiges 23
1.1.3. Le Piton de la Fournaise 23
1.2. L'ACTIVITE VOLCANIQUE RECENTE AU PITON DE LA FOURNAISE 25
1.2.1. Activité dans l'Enclos Fouqué (zone centrale) 25
1.2.2. Activité hors-Enclos (zone périphérique) 26
1.2.3. Plomberie magmatique 28
1.2.4. Lien entre activité profonde et superficielle 32
1.3. CARACTERISTIQUES DU MAGMATISME DU PITON DE LA FOURNAISE 34
1.3.1. Source des magmas 34
1.3.2. Lignées magmatiques et processus associés 38
1.4. DEGAZAGE AU PITON DE LA FOURNAISE 42
1.4.1. Dégazage central 42
1.4.2. Dégazage périphérique 44
1.4.3. Les éléments volatils dans les inclusions vitreuses 44

CHAPITRE 2 - METHODOLOGIE : PETRO-GEOCHIMIE DES INCLUSIONS MAGMATIQUES ET GEOCHIMIE DES GAZ 49
2.1. LES INCLUSIONS MAGMATIQUES : UNE FENETRE SUR LES CONDITIONS DE STOCKAGE ET D'EVOLUTION DES MAGMAS 52
2.1.1. Inclusions vitreuses 52
2.1.2. Inclusions fluides 61
2.1.3. Spectrométrie Raman appliquée aux inclusions magmatiques 63
2.2. LES GAZ VOLCANIQUES : EMISSIONS DE CO_2 65
2.2.1. Le réseau de surveillance géochimique de l'OVPF 65
2.2.2. Introduction aux gaz magmatiques 67
2.2.3. Mesures des flux de CO_2 à travers le sol 68
2.2.4. Mesures des flux de CO_2 dans les émissions visibles (panache et fumerolles) 76
2.2.5. Mesures des isotopes du carbone dans le CO_2 78

CHAPITRE 3 - ACTIVITE CENTRALE DU PITON DE LA FOURNAISE APRES LA PHASE D'INACTIVITE VOLCANIQUE DE 2011-2014 : UN SYSTEME CRUSTAL STRATIFIE ET DEGAZE 81
3.1. CARACTERISTIQUES PETROLOGIQUES ET GEOCHIMIQUES DES MAGMAS CENTRAUX DEPUIS 2007 84
3.1.1. L'éruption de juin 2014 : réactivation de la partie superficielle de l'édifice après 41 mois d'inactivité volcanique 84

3.1.2. L'éruption d'août 2015 : drainage et recharge d'un système magmatique stratifié 85
3.2. DEGAZAGE CENTRAL SUR LA PERIODE 2014-2017 ET ESTIMATIONS DES FLUX DE CO_2 ASSOCIES 89
3.2.1. Evaluation du dégazage syn-éruptif central en 2015 89
3.2.2. Estimation des flux de CO_2 syn-éruptifs centraux sur la période 2014-2017 90

CHAPITRE 4 - STOCKAGE ET TRANSFERTS MAGMATIQUES PROFONDS AU PITON DE LA FOURNAISE 93
4.1. DESCRIPTION DE LA PLOMBERIE MAGMATIQUE PROFONDE DU PITON DE LA FOURNAISE 96
4.2. EVOLUTION ET DEGAZAGE DES MAGMAS LORS DE LEUR REMONTEE DEPUIS LA PARTIE PROFONDE DE LA PLOMBERIE MAGMATIQUE 145
4.3. ESTIMATION DES TEMPS DE RESIDENCE DES MAGMAS AU SEIN DE LA PLOMBERIE MAGMATIQUE DU PITON DE LA FOURNAISE 185
4.4. NOUVELLES CONTRAINTES SUR LES PROCESSUS DE DEGAZAGE 192

CHAPITRE 5 - DISTRIBUTION SPATIALE ET EVOLUTION TEMPORELLE DU CO_2-SOL: IMPLICATIONS EN TERMES DE TRANSFERTS MAGMATIQUES ET DE SURVEILLANCE 231
5.1. IDENTIFICATION DES DRAINS DE DEGAZAGE AU SEIN DE LA NWRZ 235
5.2. LE DEGAZAGE DE CO_2 A TRAVERS LE SOL AU PITON DE LA FOURNAISE 261
5.3. EVOLUTION TEMPORELLE DES FLUX DE CO_2 : IMPLICATIONS EN TERME DE SURVEILLANCE 287

CHAPITRE 6 - SYNTHESE ET DISCUSSIONS 301
6.1. COMPILATION DES DONNEES PETROLOGIQUES ET GEOCHIMIQUES AU PITON DE LA FOURNAISE 303
6.1.1. Processus magmatiques et nomenclature associés aux magmas fournaisiens 303
6.1.2. Variabilité spatiale des marqueurs géochimiques 305
6.2. ORIGINE DU DEGAZAGE DE CO_2 A TRAVERS LE SOL 308
6.2.1. Variabilité isotopique du CO_2 émis à travers le sol 308
6.2.2. Variations spatio-temporelles des flux de CO_2 à travers le sol 311
6.3. MODELE FOURNAISIEN ET COMPARAISON AVEC D'AUTRES EDIFICES 318
6.3.1. Horizon magmatique mantellique profond 319
6.3.2. Transferts au sein du manteau lithosphérique 320
6.3.3. Sous-plaquage magmatique à l'interface croûte-manteau 322
6.3.4. Stockage et transferts crustaux 323

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 327

REFERENCES 329

ANNEXES 369
ANNEXE M1 : METHODOLOGIE RAMAN 370
ANNEXE M2 : TRAITEMENT ET VALIDATION DES DONNEES CO_2-SOL 379

ANNEXE M3 : GURIOLI *ET AL.* (SOUMIS A G^3) 384
ANNEXE M4 : TULET *ET AL.* (2017) 416
ANNEXE M5 : BOUDOIRE *ET AL.* (EN PRÉPARATION - JPET) 454
ANNEXE M6 : BOUDOIRE *ET AL.* (EN PREPARATION – CONTRIB.) 459
ANNEXE M7 : CORRECTION ET VALIDATION DES INCLUSIONS VITREUSES AU PITON DE LA FOURNAISE 462
ANNEXE M8 : BOUDOIRE *ET AL.* (EN PREPARATION - EPSL) 473
ANNEXE M9 : BOUDOIRE *ET AL.* (2017A) 475
ANNEXE M10 : BOUDOIRE *ET AL.* (EN PREPARATION - JGR) 477
ANNEXE M11 : FLUX DE CO_2 A TRAVERS LE SOL AU PITON DE LA FOURNAISE 483
ANNEXE M12 : BOUDOIRE *ET AL.* (2017B) 492
ANNEXE M13 : NOMENCLATURE ASSOCIEE A L'ACTIVITE ERUPTIVE DU PITON DE LA FOURNAISE 497
ANNEXE M14 : MATERIEL SUPPLEMENTAIRE 500

Remarque : la numérotation des figures, tables et annexes dans le corps du mémoire suit la nomenclature M1, M2, … Les figures, tables et annexes relatives à chaque article sont quant à elles numérotées 1, 2, … afin de ne pas modifier la mise en forme. Chaque sous-partie des chapitres 3, 4 et 5 se conclut par un modèle progressivement complété de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise et discuté dans le chapitre 6.

Introduction

L'étude des zones de stockage et des transferts magmatiques associés aux édifices volcaniques est une problématique importante dans la compréhension des processus magmatiques, et dont les implications sont majeures au regard de la protection civile (Poland *et al.*, 2014). Sous les îles océaniques basaltiques, on distingue généralement des niveaux de stockage profonds (au sein du manteau lithosphérique), intermédiaires et superficiels (au sein de la croûte et de l'édifice). Au sein du manteau lithosphérique, la charge de l'édifice et son influence sur le champs de contraintes régionales peuvent favoriser le développement de zones de stockage profondes (Roman and Jaupart, 2014; Gerbault et *al.*, 2017). Les zones de stockages magmatiques au sein du manteau supérieur semblent ainsi être un dénominateur commun à la majorité des îles océaniques basaltiques (Klügel *et al.*, 2015). A contrario, le développement de réservoirs intermédiaires et superficiels au sein de la croûte n'est pas toujours présent (Gonzales *et al.*, 2013). Le développement de telles zones de stockage intracrustales est généralement attribué (1) à des taux d'alimentation magmatique plus importants (Kilauea, Piton de la Fournaise; Clague and Dixon, 2000), (2) à l'âge de la lithosphère océanique (El Hierro; Gonzales *et al.*, 2013), (3) à la vitesse de déplacement de la plaque océanique (Stroncik *et al.*, 2012), ou encore (4) au champ de contraintes préexistant (Gudmundsson, 1995).

Lorsqu'il existe, le transfert magmatique entre ces différentes zones de stockage est souvent assuré via un réseau de sills et de dykes (Tibaldi *et al.*, 2015). La propagation du magma y est dépendante de nombreux facteurs tels que la pression intrinsèque au magma, le champ de contrainte préexistant, la viscosité du magma et les propriétés de l'encaissant pour ne citer que les principaux (Taisne et Jaupart, 2009). Ces différents paramètres vont conditionner les transferts magmatiques, verticalement et/ou latéralement. Les transferts magmatiques sous et au sein des édifices volcaniques peuvent se produire de plusieurs façons (Fig. M1; Hildner *et al.*, 2011; Neri *et al.*, 2011; Klügel *et al.*, 2015; Meletlidis *et al.*, 2015) :

(1) les transferts magmatiques strictement « verticaux » (Fig. M1a)

Il s'agit de transferts magmatiques ayant lieu au sein d'une même province volcanique, à partir de sources mantelliques différentes, sans transfert latéral, comme proposé pour le système Fogo-Brava lors de l'éruption de 1995 (Hildner *et al.*, 2011). Le transfert magmatique est vertical et reste concentré à l'aplomb du système central.

(2) les transferts magmatiques « latéraux profonds » (Fig. M1b)

Ce type de transfert profond (croûte océanique – manteau) relie les zones de stockages profondes et les systèmes plus superficiels, comme récemment observé à El Hierro lors de l'éruption de 2011-2012 (Meletlidis *et al.*, 2015). Klügel *et al.* (2015) proposent qu'une telle migration latérale profonde de magma soit un processus relativement fréquent sous les îles volcaniques.

(3) les transferts magmatiques « latéraux intra-édifices » (Fig. M1c)

Il s'agit de transferts superficiels (au sein de l'édifice volcanique) qui, a contrario du modèle précédent, se traduisent par la migration latérale de magma à partir de la partie centrale superficielle de la plomberie magmatique. C'est le cas, par exemple de l'Etna, possédant une plomberie magmatique centrale verticalisée dans laquelle le magma transite avant d'atteindre les rift zones (Neri *et al.*, 2011). A noter que dans le cas de l'Etna de rares éruptions latérales ne transitant pas par la plomberie centrale superficielle ont parfois lieu, comme en 2001. Ces conduits indépendants restent cependant rattachés à un réservoir central plus profond (Acocella et Neri, 2003).

A noter que ces différents types de transfert ne sont pas exclusifs. C'est le cas du Kilauea (Fig. M1d) où la présence d'un trémor sismique permanent, situé à 40 km de profondeur et décentré de 40 km du sommet, a progressivement remis en cause l'idée d'une plomberie magmatique strictement verticale sous le sommet, suggérant ainsi la présence d'une zone d'alimentation magmatique profonde décentrée (Aki and Koyanagi, 1981; Wech *et al.*, 2015). Les réservoirs magmatiques superficiels sont quant à eux connectés à deux rift zones principales (Southwest Rift Zone -SWRZ- et East Rift Zone -ERZ-) au sein desquels le magma peut se stocker; aboutissant parfois à l'émission latérale de magmas relativement évolués (Poland *et al.*, 2014).

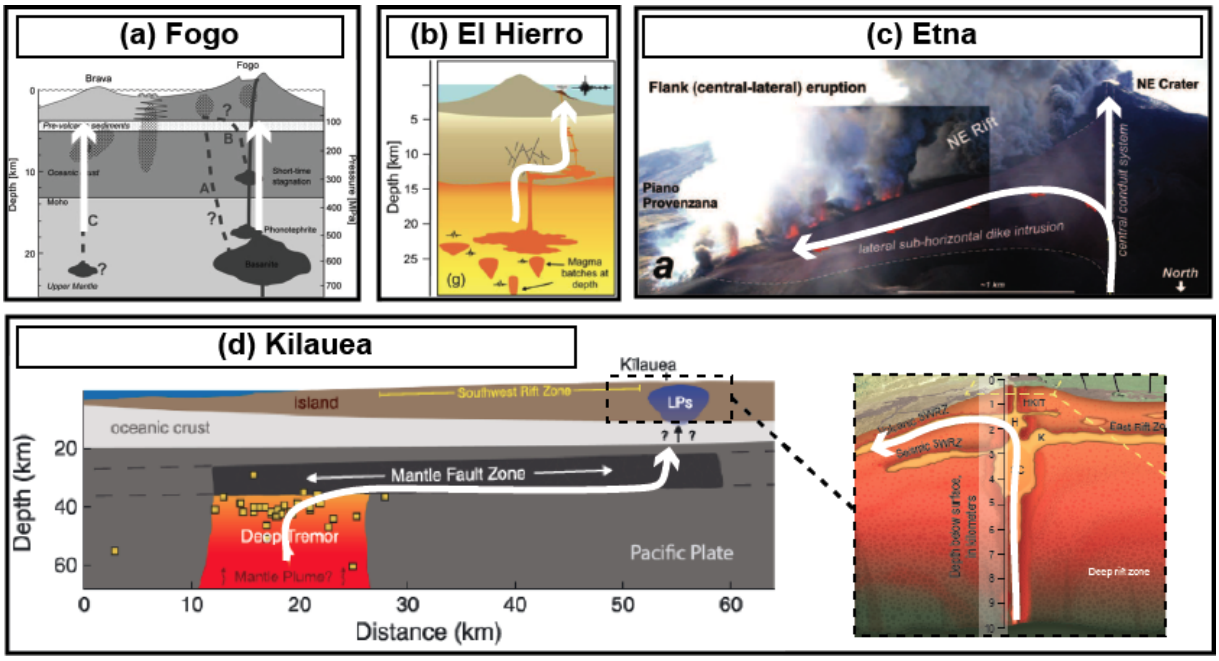


Fig. M1 : Différents types de transferts magmatiques proposés sous et au sein des édifices volcaniques. (a) Les transferts strictement « verticaux » tels que décrits lors de l'éruption du Fogo en 1995 (Hildner *et al.*, 2011). (b) Les transferts « latéraux profonds » au sein de la partie profonde de la plomberie magmatique (croûte-manteau), indépendamment du système central superficiel, comme observé lors de l'éruption d'El Hierro en 2011-2012 (Meletlidis *et al.*, 2015). (c) Les transferts « latéraux intra-édifices », impliquant une relation étroite avec la partie centrale superficielle de l'édifice, comme sur l'Etna (Neri *et al.*, 2011) ou au Piton de la Fournaise, le long des rift zones NE et SE (Michon *et al.*, 2015). (d) Transferts latéraux profonds et intra-édifices au Kilauea (Wech *et al.*, 2015).

Le Piton de la Fournaise (La Réunion, France) est un des volcans les plus actifs au monde avec près d'une éruption tous les neuf mois en moyenne depuis 1985 (Roult *et al.*, 2012). Cette activité éruptive intense reste cependant confinée dans 97% des cas à l'intérieur de la caldera de l'Enclos Fouqué (activité centrale). Elle est majoritairement dominée par l'émission de magmas évolués et dégazés issus de multiples zones de stockage superficielles au sein de l'édifice (Fig. M2; Di Muro *et al.*, 2014). Les remparts de Bellecombe, de Bois Blanc et du Tremblet qui délimitent la structure effondrée en U, constituent une barrière géomorphologique communément utilisée pour définir les éruptions "hors-Enclos" (activité périphérique), i.e. se déroulant sur le reste du massif, à l'extérieur de la structure en U (Fig. M2). Malgré une occurrence faible (3% des éruptions) depuis le 18ème siècle, l'activité éruptive périphérique représente aujourd'hui un des risques volcaniques principaux au regard de la forte densité de population vivant dans cette zone (250 000 personnes; Villeneuve and Bachèlery, 2006) et de la forte croissance démographique observée lors de la dernière décennie.

Cette activité périphérique se concentre principalement au sein de trois rift zones : NO, NE et SE découpant la zone centrale (Fig. 2). A ce titre, la rift zone NO (NWRZ) se distingue des deux autres par une activité sismique profonde au sein de la lithosphère (Michon *et al.*, 2015), par l'émission de magmas plus primitifs et profonds (Bureau *et al.*, 1998), et par un dégazage de CO_2 à travers le sol plus marqué que sur le reste du massif (Liuzzo *et al.*, 2015). La NWRZ semble donc idéale pour s'affranchir de la partie superficielle de la plomberie magmatique et ainsi (1) déterminer de potentielles zones de stockage plus profondes, (2) comprendre la genèse et l'évolution des magmas associés, (3) étudier les potentiels liens et transferts magmatiques au sein de l'ensemble de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise, et ainsi (4) mettre en avant les implications en termes d'activité volcanique et de surveillance.

Sachant que nous utiliserons dans ce travail la structure en U constituée par la caldera de l'Enclos Fouqué, les Grandes Pentes et le Grand Brûlé pour distinguer la zone centrale de la zone périphérique de l'édifice, nous limiterons la plupart de nos investigations aux produits magmatiques s'étant mis en place après sa formation. Cette période, post 5 ka (Bachèlery, 1981; Ort *et al.*, 2016), correspond ici à la période dite récente. Cela permet (1) de se focaliser sur les évènements survenus après le dernier évènement calderique majeur sur le massif du Piton de la Fournaise pouvant avoir engendré des modifications importantes de la plomberie magmatique, (2) d'utiliser les Cendres de Bellecombe comme marqueur chronologique, en l'absence de datations, (3) de minimiser les effets de l'altération sur les produits étudiés (Roulia *et al.*, 2006), et (4) de mettre en parallèle ce type d'activité avec l'activité actuelle centrale du Piton de la Fournaise, ouvrant ainsi des perspectives concrètes en termes de surveillance et de prévention des risques.

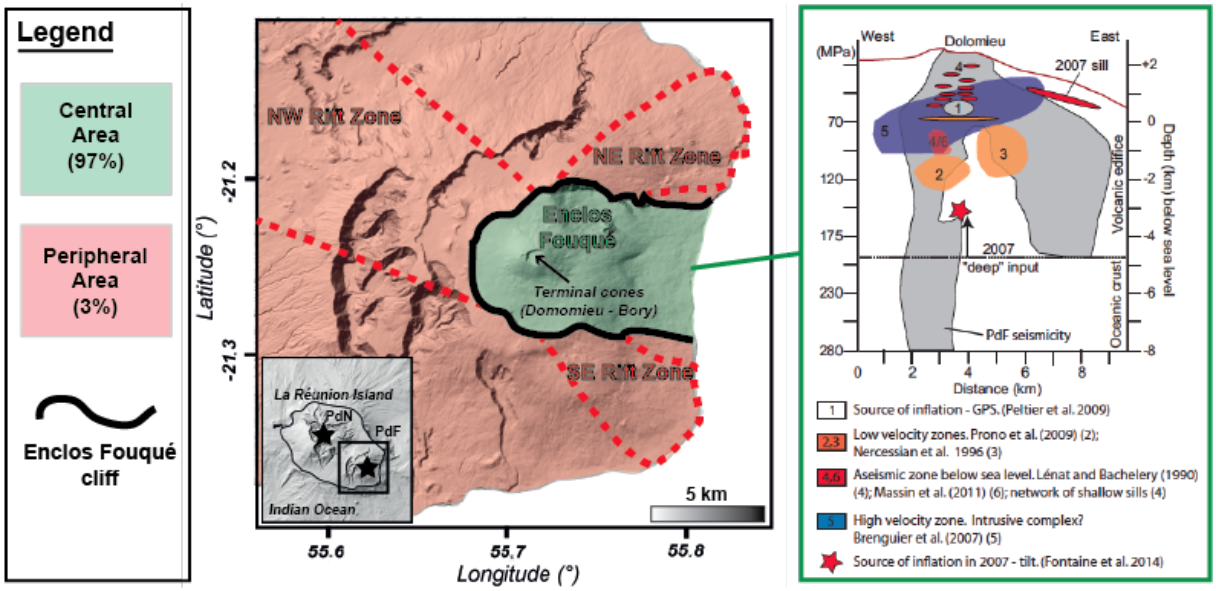


Fig. M2 : Distribution des zones centrale et périphérique du Piton de la Fournaise. La limite correspond à la bordure de la structure en U constituée par l'Enclos Fouqué, les Grandes Pentes et le Grand Brûlé. L'activité éruptive de la zone centrale est principalement liée au système magmatique superficiel (Di Muro *et al.* (2014). Les rift zones NE et SE de la zone périphérique sont également liées à ce sytème superficiel (Michon *et al.*, 2015). La NWRZ semble associée à un système magmatique profond. Son prolongement éventuel dans la zone centralz est quant à lui incertain. Entre parenthèses, la fréquence des éruptions par zone depuis le début du 18ème siècle.

Deux modèles ont récemment été proposés pour décrire la partie la plus profonde de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise et les processus de stockage et de transfert associés (Fig. M3) :

(1) Modèle de Lénat *et al.* (2012)

Dans ce modèle (Fig. M3a), la zone de sous-plaquage magmatique située à l'interface croûte-manteau (<3 km d'épaisseur; Gallard *et al.*, 1999) représenterait une zone de stockage magmatique profonde alimentant les éruptions centrales et périphériques via des transferts verticaux indépendants (similaires aux transferts strictement « verticaux » décrits plus haut). Ce modèle s'appuie principalement sur la composition des magmas émis au sein de la NWRZ qui serait géochimiquement distincte (Abnormal Group d'affinité alcaline; Lénat *et al.*, 2012) de celle des magmas émis dans la zone centrale (Steady State Basalts d'affinité tholéitique; Albarède *et al.*, 1997).

(2) Modèle de Michon *et al.* (2015)

En se basant sur la sismicité enregistrée sous l'édifice depuis 1996 et principalement sur la localisation des hypocentres associés (Fig. M3b; points noirs), ces auteurs proposent un modèle de transfert magmatique « latéral profond » au sein de la lithosphère, alimentant la zone centrale à partir d'une zone d'accumulation profonde située à environ 30 km de profondeur et décentrée de plus de 20 km. Dans ce modèle l'activité périphérique au sein de la NWRZ résulterait de ce transfert latéral profond via la réactivation d'anciennes structures

lithosphériques sous l'influence d'une extension NNE-SSW du fait du sous-plaquage magmatique en base de croûte ou de l'érosion thermique de la lithosphère mantellique.

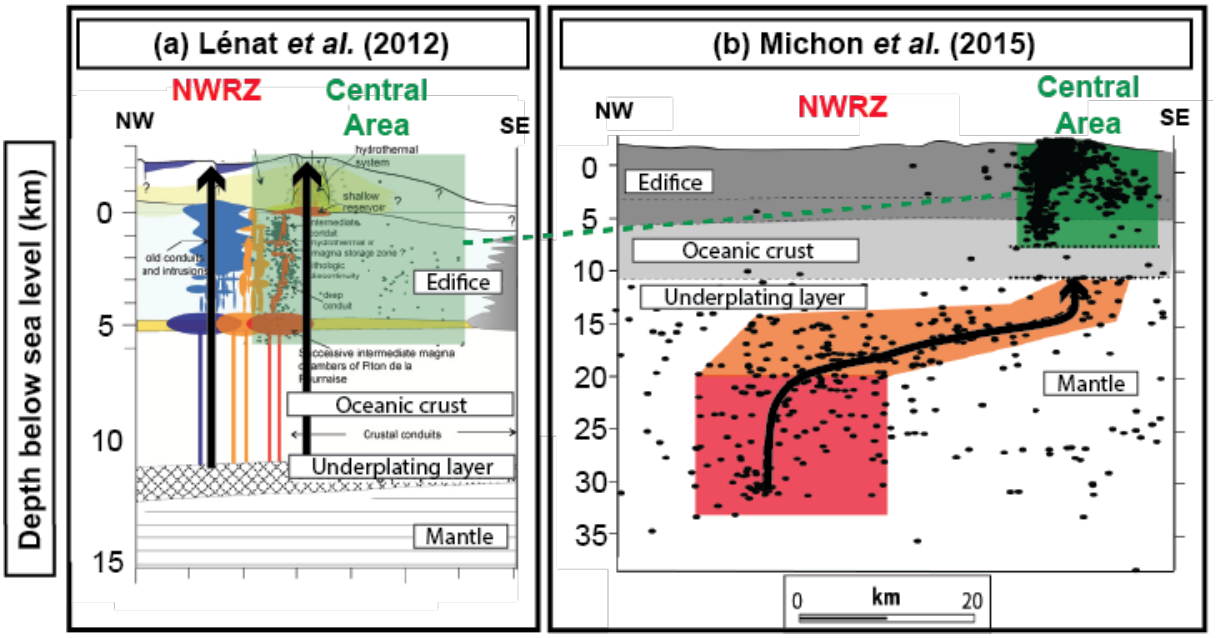


Fig. M3 : Modèles proposés pour décrire la plomberie magmatique profonde sous le Piton de la Fournaise. (a) Transfert magmatique strictement « vertical » avec des conduits verticaux indépendants entre zones centrale et périphérique enracinés dans la zone de sous-plaquage (Lénat *et al.*, 2012). (2) Transfert magmatique « latéral profond » au sein du manteau lithosphérique, la zone du sous-plaquage représentant une interface favorable au transfert latéral (Michon *et al.*, 2015).

Au regard des deux modèles proposés, plusieurs points de questionnement émergent :

(1) La NWRZ est-elle essentiellement constituée de produits AbG (Lénat *et al.*, 2012) ou retrouve-t-on également des produits SSB ? Peut-on établir une relation pétrogéochimique entre ces deux groupes magmatiques coexistants au Piton de la Fournaise ? Quelles sont les zones de stockage associées ?

(2) Le sous-plaquage magmatique constitue-t-il une interface d'accumulation (Lénat *et al.*, 2012) et/ou une interface favorable au transfert magmatique (Michon *et al.*, 2015) ? Quel rôle lui attribuer dans l'évolution des magmas (différentiation, mélange, assimilation) et leur dégazage ? De même, quel rôle peut avoir l'horizon magmatique proposé à une trentaine de kilomètres de profondeur (Michon *et al.*, 2015; Fontaine *et al.*, 2015; Gerbault *et al.*, 2017) ?

(3) Au regard du faible dégazage dans la partie centrale (Di Muro *et al.*, 2016) et du caractère différencié et fortement dégazé des produits éruptifs associés, quelles contraintes l'analyse des produits de la NWRZ et le dégazage associé apportent-ils sur le bilan magmatique et sur la phase fluide associée ?

(4) Quelle signification attribuer au dégazage de CO_2 par le sol identifié au sein de la NWRZ et à la sismicité profonde au sein de la lithosphère (Michon *et al.*, 2015 ;

Liuzzo *et al.*, 2015) ? Sont-ils des traceurs de transfert magmatique, de stockage et/ou le fait du réajustement tectonique de structures lithosphériques ?

(5) Dans quelle mesure les résultats obtenus pour le Piton de la Fournaise sont-ils comparables aux autres édifices volcaniques et quelles en sont les implications ?

Afin d'apporter des éléments de réponse à ces questions, nous baserons cette étude sur un couplage entre (1) l'analyse pétrologique et géochimique des produits récents émis au sein de la NWRZ, principalement basée sur l'étude des inclusions magmatiques (fluides et vitreuses), afin d'obtenir des contraintes sur la partie profonde de la plomberie magmatique et les processus associés, et (2) les mesures directes de gaz pour faire le lien avec l'activité en surface.

Pour ce faire, nous rappelons tout d'abord l'état de l'art sur le contexte géologique de La Réunion et du Piton de la Fournaise dans le Chapitre 1.

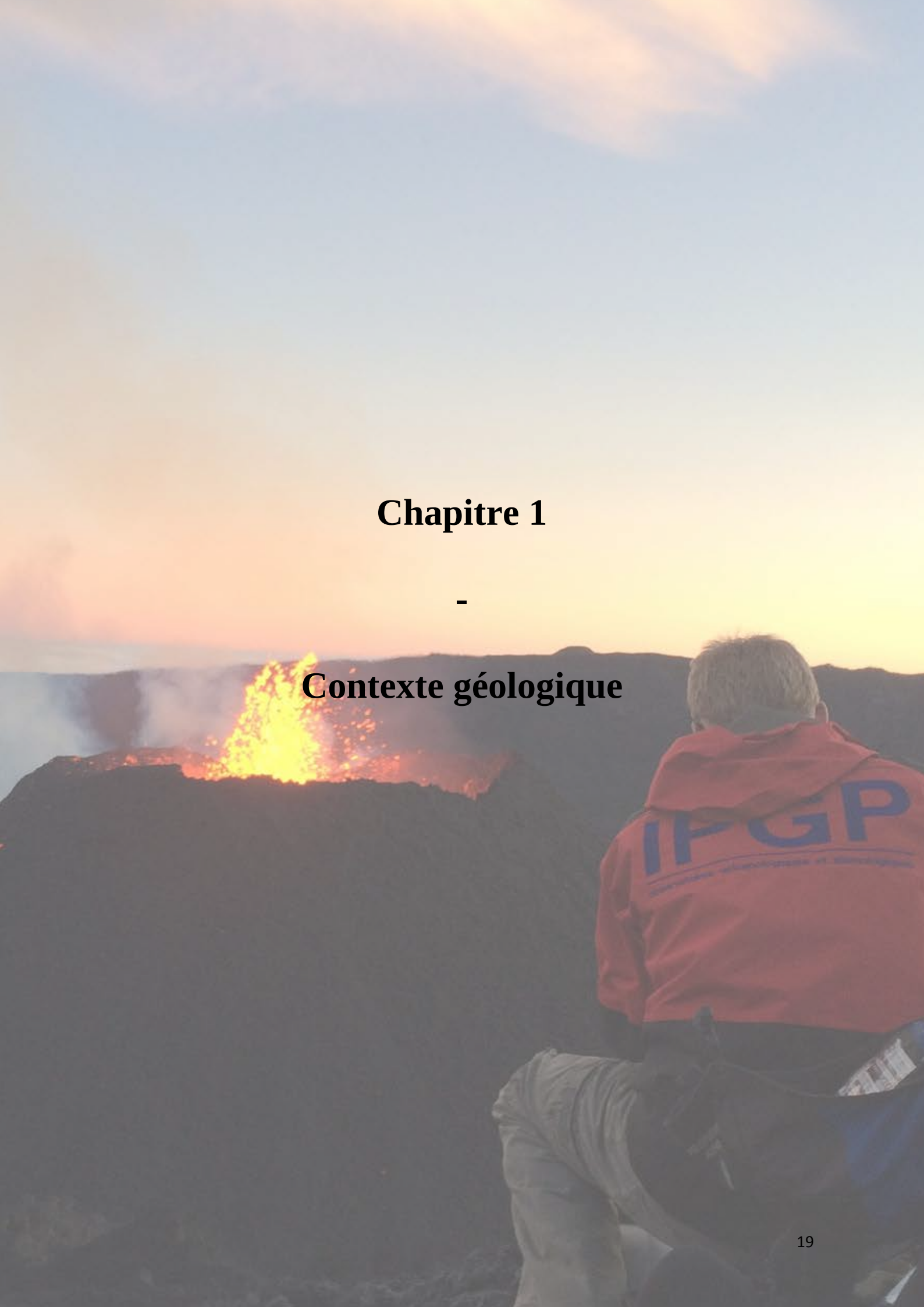
La description des méthodes mises en œuvre pour l'étude de la pétrologie et des gaz fait l'objet du Chapitre 2.

Le Chapitre 3 est consacré à l'étude des produits centraux émis depuis la reprise d'activité du Piton de la Fournaise, en 2014, afin d'établir une base de comparaison par rapport à l'activité périphérique profonde de la NWRZ, et de définir le contexte éruptif de 2014-2017 durant lequel les mesures de gaz présentées dans cette étude ont été effectuées.

Le Chapitre 4 se focalise sur les contraintes obtenues à partir des produits éruptifs périphériques récents de la NWRZ au regard de la description de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise et des processus magmatiques associés, de l’hétérogénéité géochimique des magmas fournaisiens, et du dégazage associé via l'étude des éléments volatils.

Le Chapitre 5 complète les mesures de surface en se focalisant sur l'identification des structures drainant le dégazage par le sol au sein de la NWRZ, la caractérisation géochimique et géophysique d'un secteur en résultant et son suivi spatio-temporelle, et les applications et implications en terme de compréhension de l’activité volcanique et potentiellement à des fins de surveillance.

Enfin, le Chapitre 6 est une synthèse des différents résultats, permettant de les discuter et de proposer un modèle général associé au Piton de la Fournaise. Ce modèle est comparé à d'autres modèles préexistants. Ceci nous permet de soulever les principaux points de questionnement qui mériteraient d'être étudiés à l'avenir.



Chapitre 1

-

Contexte géologique

Afin de comprendre davantage les problématiques soulevées dans l'introduction de ce mémoire, ce chapitre est consacré à un état de l'art des connaissances acquises sur le volcanisme réunionnais. Ce chapitre est sub-divisé en trois parties, représentant les fondements de l'étude développée dans la suite de ce manuscrit : (1) une brève revue du volcanisme réunionnais permettant d'établir les bases géographiques et temporelles de cette étude et un focus sur l'activité éruptive récente centrale et périphérique du Piton de la Fournaise, (2) un état de l'art sur le magmatisme fournaisien et sur les processus magmatiques proposés pour expliquer la variabilité géochimique des magmas, et (3) une description des principaux résultats concernant le dégazage central et périphérique au Piton de la Fournaise.

1.1. La Réunion, une île, deux volcans

1.1.1. Contexte géodynamique régional et morphologie

La Réunion est une île océanique appartenant, avec Maurice et Rodrigues, à l'archipel des Mascareignes. La formation de ces îles est attribuée à l'activité du point chaud responsable de la mise en place des Trapps du Deccan (65 Ma), des archipels des Maldives (60 Ma), des Chagos-Laccadive (50-60 Ma) et du plateau des Mascareignes (30-40 Ma) (Morgan, 1981; Duncan et *al.*, 1989; Mahoney *et al.*, 2002; Courtillot *et al.*, 2003). La mise en place de la dorsale centrale indienne, il y a environ 35 Ma, marque une coupure dans cet alignement volcanique, entre l'ensemble Chagos-Laccadive et le plateau des Mascareignes.

Située dans l'Océan Indien (Fig. M4a), par 21°S et 55°30'E, l'île de la Réunion forme la partie émergée (3% du volume d'après Voogd *et al.*, (2009)) d'un édifice d'environ 7 km de haut (Lénat et Labazuy, 1990) dont la base de 220 km de diamètre (Le Friant *et al.*, 2011) repose sur une croûte océanique épaisse de 6 km mise en place par la dorsale du bassin des Mascareignes au Crétacé Supérieur et au Paléocène (Bernard and Munschy, 2000; Lénat, 2016). Le Moho est ainsi localisé entre 10,7 km (bsl) et 13 km (bsl) selon les modélisations sismiques (Charvis *et al.*, 1999 ; Gallart *et al.* 1999; Fontaine *et al.*, 2015). L'ensemble des études géophysiques se rejoignent sur l'existence d'une couche de sous-plaquage entre la croûte et la lithosphère mantellique n'excédant pas 3 km d'épaisseur. Aucune flexure lithosphérique n'est décrite à l'aplomb de La Réunion, suggérant un équilibre dynamique entre les forces ascendantes générées par le panache mantellique et le sous-plaquage magmatique, et les forces descendantes dues à la charge de l'édifice (Michon *et al.*, 2007; Lénat *et al.*, 2009).

L'île est constituée de deux massifs volcaniques (Fig. M4a). Le massif du Piton des Neiges occupe les deux tiers de la partie nord-ouest de l'île et culmine à 3070 mètres. Il est marqué par début d'activité subaérienne il y a 2-2,5 Ma (McDougall, 1971) et n'est plus en activité depuis environ 20 ka (Deniel *et al.*, 1992). Le massif du Piton de la Fournaise s'est construit plus récemment (0,5 Ma) sur le flanc sud-est du Piton des Neiges. Il culmine à 2631 mètres et constitue un des systèmes volcaniques les plus actifs sur Terre. Sur la base d'un forage et d'une anomalie gravimétrique positive sous le flanc est du Piton de la Fournaise (Rousset *et al.*, 1987, 1989; Lerebour, 1987), un troisième édifice a pu être identifié : le volcan des Alizés (antérieur à 780 ka), dont seul subsisterait un complexe intrusif situé sous le Grand Brûlé à l'Est du Piton de la Fournaise et des produits éruptifs sous-marins (Malengreau, 1995; Gailler *et al.*, 2009; Smietana, 2011; Lénat *et al.*, 2012). Ce complexe intrusif présente, de bas en haut, une succession de dunites, wehrlites, gabbros à olivine puis un ensemble de gabbros et de dolérites, et enfin des gabbros interstratifiés avec des hyaloclastites et des coulées basaltiques (Lerebour, 1987; Augé *et al.*, 1989; Rançon *et al.*, 1989). L'existence de ce troisième édifice est encore peu contrainte du fait de l'absence de vestige subaérien et sous-marin clairement identifiables (Oehler *et al.*, 2008; Le Friant *et al.*, 2011). Il a parfois été

considéré comme une proto-Fournaise (Lerebour, 1987; Rousset *et al.*, 1987; Rançon *et al.*, 1987).

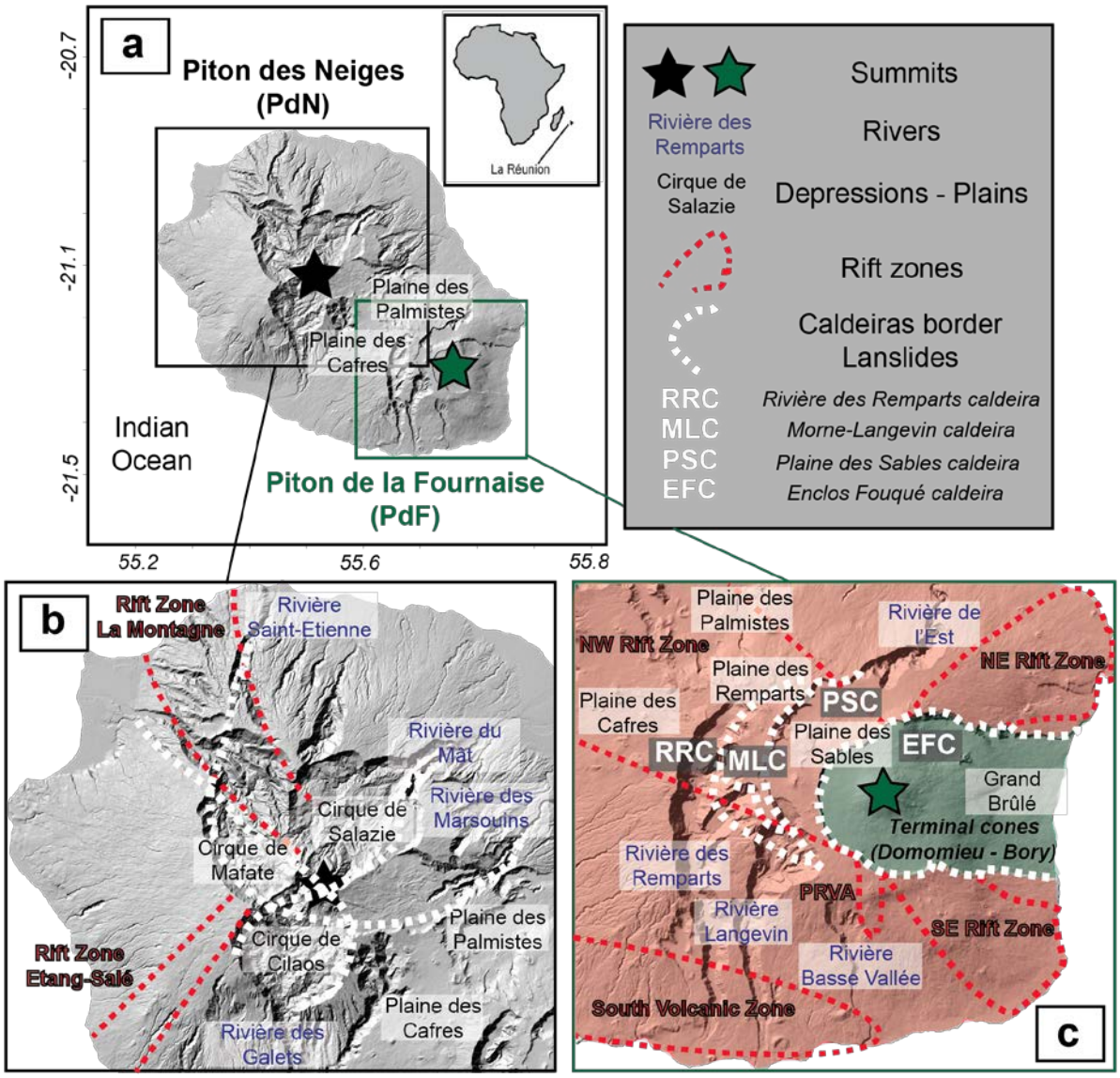


Fig. M4 : (a) Massifs volcaniques ayant contribué à la formation de l'île de La Réunion. (b) Massif du Piton des Neiges et rift zones principales; modifiée d'après Chaput (2013). (c) Massif du Piton de la Fournaise, principales limites volcano-tectoniques (Merle *et al.*, 2010) et rift zones (Michon *et al.*, 2015). PRVA : Puys Ramonds Volcanic Alignement. Zone centrale du Piton de la Fournaise en vert et périphérique (hors-Enclos) en rouge.

Morphologiquement, le massif du Piton des Neiges est un cône régulier, incisé autour de son sommet par trois excavations profondes de plus de 1 km et larges d'environ 10 km constituant les cirques de Mafate, de Salazie et de Cilaos (Fig. M4b). Le massif du Piton de la Fournaise a également une forme conique et présente les stigmates d'évènements volcano-tectoniques majeurs (Merle et al., 2010; Fig. M4c). Le dernier en date a formé la caldera de l'Enclos Fouqué (EFC) qui se prolonge à l'Est avec les Grandes Pentes et le Grand Brûlé. Les flancs sud et nord du massif sont profondément incisés par la Rivière des Remparts, la Rivière Langevin, la Rivière Basse Vallée et la Rivière de l'Est (Fig. M4c). Entre les deux massifs

volcaniques se trouve un haut relief composé de deux plateaux, appelés localement plaines, séparés par un escarpement : la Plaine des Cafres au Sud-Ouest (1600 m d'altitude) et la Plaine des Palmistes Nord-Est (1200 m d'altitude).

1.1.2. Le Piton des Neiges

L'histoire du Piton des Neiges a débuté il y a au moins 2,2 Ma comme l'indiquent les datations en domaines aérien (âge max : 2,19 Ma; McDougall, 1971; Quidelleur *et al.*, 2010) et sous-marin (âge max : 2,48 Ma; Smietana, 2011). La période entre 2,48 Ma et 0,43 Ma correspond à la phase d'édification du volcan bouclier (*shield-building stage*) pendant laquelle les magmas émis appartenaient à la sous-série transitionnelle (Upton et Wadsworth, 1966). Les magmas présentaient une gamme de composition faite de basaltes aphyriques, basaltes à olivine et océanites (basaltes riches en phénocristaux d'olivine; Lacroix, 1923).

Après 80 ka d'inactivité magmatique, la seconde période d'activité du Piton des Neiges a débuté vers 350 ka par l'émission de laves basiques à différenciées de la série alcaline (basaltes, hawaiites, mugéarites, benmoréites aphyriques ou riches en phénocristaux de plagioclase et trachytes; Gillot et Nativel, 1982; Smietana, 2011). Cette période a été ponctuée par quelques éruptions fortement explosives entre 200 et 180 ka, associées à la mise en place d'ignimbrite sur les flancs du volcan (Gillot et Nativel, 1982; Rocher et Westercamp, 1989). Les dernières traces d'activité ont été datées entre 20 et 30 ka (Deniel *et al.*, 1989; Kluska, 1997). L'évolution temporelle vers des laves plus différenciées pendant la seconde période d'activité est considérée comme le résultat de l'arrêt de l'alimentation mantellique du Piton des Neiges, fonctionnant alors en système fermé par différenciation magmatique au sein de réservoirs superficiels (Deniel *et al.*, 1992; Kluska, 1997).

1.1.3. Le Piton de la Fournaise

L'édification du massif du Piton de la Fournaise peut être décrite par quatre phases entrecoupées par la mise en place de calderas (Bachèlery and Mairine, 1990; Gillot and Nativel, 1989). Le massif du Piton de la Fournaise est constitué de magma dont la composition a évolué dans le temps. Les laves affleurant dans le fond des rivières du massif du Piton de la Fournaise sont des magmas de la série alcaline dont la composition varie entre des basaltes riches en phénocristaux de plagioclase (localement appelés « roches Pintades »), des basaltes cotectiques, des hawaiites, des mugéarites et quelques basaltes à olivine. Ces laves datées entre 530 et 400 ka (Gillot and Nativel, 1989; Albarède et al., 1997) ont été attribuées à une histoire initiale du Piton de la Fournaise ou à la fin d'activité de la proto-Fournaise / volcan des Alizés (Merle *et al.*, 2010; Smietana, 2011). A partir de 350 ka, les magmas émis appartiennent à la sous-série transitionnelle (Albarède *et al.*, 1997). Les laves émises sont des basaltes aphyriques, des basaltes à olivine, des basaltes cotectiques et des océanites. Durant cette période, le Piton de la Fournaise a connu des périodes d'édification

ponctuées par des événements volcano-tectoniques majeurs dont l'origine et l'ampleur restent encore mal contraintes (Merle *et al.*, 2010). Une évolution importante est la migration du centre éruptif du volcan depuis la Plaine des Sables, avant 60 ka, vers sa position actuelle, depuis 60 ka (Merle *et al.*, 2010). L'histoire récente du Piton de la Fournaise a été marquée par la formation de la caldera de l'Enclos Fouqué entre 4880 et 2340 BP, associée à un ensemble d'évènements explosifs dont les dépôts affleurent à l'extérieur de la caldera (Bachèlery, 1981; Upton *et al.*, 2000; Ort *et al.*, 2016; Morandi *et al.*, 2016).

1.2. L’activité volcanique récente au Piton de la Fournaise

Les éruptions localisées dans l’Enclos Fouqué (zone centrale de l’édifice) représentent 97 % des éruptions recensées depuis le début du 18ème siècle (Villeneuve and Bachèlery, 2006). En se basant sur la densité des édifices volcaniques sur le massif du Piton de la Fournaise, Michon *et al.* (2015) proposent cinq zones d’activité volcanique principales hors de l'Enclos Fouqué (Fig. M4c). Cette activité se concentre sur les rift zones (1) NE (NERZ), (2) SE (SERZ), (3) NO-SE (NWRZ) entre le Piton de la Fournaise et le Piton des Neiges, et dans une moindre mesure (4) la Zone Volcanique Sud (Southern Volcanic Zone) le long du littoral sud et (5) le PRVA (Puy Ramond Volcanic Alignement) qui est souvent associé à la SERZ (Bachèlery, 1981; Bonali *et al.*, 2011).

Si l’activité volcanique dans l'Enclos Fouqué produit en moyenne une éruption tous les neuf mois depuis 1985, elle n'est que d'une éruption tous les 50 ans sur les rift zones NE et SE en moyenne. Les éruptions le long de la NWRZ ont lieu, quant à elles, en moyenne tous les 200 ans sur les 2000 dernières années (Morandi *et al.*, 2016). Cette rift zone est active depuis au moins 29 000 ans (McDougall, 1971). La combinaison des temps d’occurrence et des volumes émis le long de ces rift zones permet d’estimer un taux d'émission lavique de 0,15 à 0,38 $m^3.s^{-1}$ dans l’Enclos Fouqué, de 0,7 à 0,9 x 10^{-2} $m^3.s^{-1}$ sur la rift zone SE, de 0,6 à 0,9 x 10^{-2} $m^3.s^{-1}$ sur la rift zone NE et de 0,3 à 0,6 x 10^{-2} $m^3.s^{-1}$ sur la rift zone NO-SE pour un taux de production lavique moyen compris entre 0,17 et 0,41 $m^3.s^{-1}$ (Michon *et al.*, 2015).

1.2.1. Activité dans l’Enclos Fouqué (zone centrale)

Depuis les évènements explosifs à l'origine des dépôts des Cendres de Bellecombe, le Piton de la Fournaise s’est principalement édifié dans l’Enclos Fouqué (Fig. M4c). Si la première expédition sur le Piton de la Fournaise a été réalisée par Fréri en 1751, il fallut attendre 1755 et 1804 pour trouver trace des premières descriptions réalisées par d’Eguerty et Bory de Saint-Vincent, respectivement, puis 1878 pour les premières observations scientifiques de Vélain. Depuis le 18ème siècle, la morphologie de la partie centrale de l’édifice fut marquée par de nombreuses phases de formation et d’effondrement des cratères sommitaux (Michon *et al.*, 2013). Le dernier de ces effondrements, en Avril 2007 a aboutit à la formation d'une caldera occupant l'intégralité du Dolomieu, profonde de 340 m (Michon *et al.*, 2007; Staudacher *et al.*, 2009). Cet effondrement a accompagné l’émission du plus important volume de lave enregistrée sur plus d’un siècle (240 Mm^3). Aujourd'hui, au centre de la caldera (Enclos Fouqué), s'élève un cône sommital d'environ 400 m ponctué par deux cratères (Dolomieu et Bory; Fig. M4c).

On recense plus de 250 éruptions depuis le début du 18ème siècle dans l'Enclos Fouqué et plus de 50 évents/km² (Michon *et al.*, 2015). Depuis 1920, les émissions constituent une moyenne de 10 Mm^3/an, équivalant ainsi sensiblement au taux de production de l'Etna, mais demeurant dix fois moins importants que ceux du Kilauea (Wadge and Guest, 1981). Villeneuve et Bachèlery (2006) décrivent les éruptions dans l'Enclos Fouqué comme étant précédées de séismes entre 7 mois et 20 minutes, localisés au-dessus de 1,8 km (pour 95% des évents éruptifs) et produisant de courtes coulées atteignant leur extension maximale au bout de quelques jours. Ces éruptions sont généralement associées à l'ouverture de fissures le long de zones d'intrusions préférentielles que sont (1) les rift zones sommitales (N25-30 et N120) et (2) les rift zones externes (NE, SE, E) (Michon *et al.*, 2015). Il s'agit d'éruptions de courte durée, moins de deux mois pour 90% d'entre elles sauf exception, comme celle ayant formé le Champ de Lave de l'Enclos Fouqué (CLEF), qui se serait mise en place entre 1753 et 1794 (Lénat *et al.*, 2001) ou celle de mars 1998 (196 jours).

La fondation de l'OVPF en 1981 (suite à l'éruption hors-Enclos de 1977) marque un tournant important dans la compréhension du volcanisme du Piton de la Fournaise. Les périodes d'activité plus récentes sont ainsi mieux documentées (e.g. 1972-1992 et 1998-2010; Peltier *et al.*, 2009; Boivin and Bachèlery, 2009; Roult *et al.*, 2012; Staudacher *et al.*, 2016). Les trois éruptions les plus volumineuses depuis 1972 sont celles d'avril 1977 (20 Mm^3), de mars 1998 (62 Mm^3) et d'avril 2007 (240 Mm^3). Depuis 1998, 39 éruptions ont eu lieu, avec un volume de lave moyen estimé à 12,5 Mm^3 (6,6 Mm^3 sans prendre en compte l'éruption d'avril 2007), variant entre 0,1 Mm^3 (novembre 2008) et 240 Mm^3 (avril 2007). Le volume de lave émis sur la période 1998-2010 est de 489 Mm^3, i.e. 293 Mm^3 DRE (Fig. 5a; Sigmarsson *et al.*, 2005; Peltier *et al.*, 2008; Staudacher *et al.*, 2016). Ces éruptions durent entre 10 h (mars 2007) et 196 jours (mars 1998) pour une moyenne de 25 jours. Sur la période 1998-2010, le réseau de l'OVPF a permis d'enregistrer de 5 à 50 événements sismiques par jour durant les jours, semaines ou mois, précédant les phases éruptives (jusqu'à 130 évènements par jour avant les éruptions de février 2005 et de mars 2001; Staudacher *et al.*, 2016). Le réseau GNSS opérationnel depuis 2004 a, quant à lui, enregistré une extension au niveau des stations sommitales comprise entre 0,3 et 1,2 mm par jour, précédant les phases éruptives de six jours (janvier 2010) à trois mois (octobre 2005).

Le début de cette étude (en 2014) marque la fin d'une période d'inactivité volcanique de l'édifice longue de 41 mois, entre 2010 et 2014. De telles périodes d'inactivité ont déjà été observées en 1966-1972 et 1992-1998 (Staudacher *et al.*, 2016).

1.2.2. Activité hors-Enclos (zone périphérique)

Les éruptions récentes en dehors de l'Enclos Fouqué sont, certes, moins fréquentes, mais représentent un fort risque humain et économique du fait de leurs localisations près de zones peuplées (250 000 personnes en 2006 selon l'INSEE; Table M1). Deux types d'éruptions hors-Enclos sont généralement décrites (Villeneuve and Bachèlery, 2006; Michon *et al.*, 2015) :

(1) les éruptions sur le prolongement des rift zones externes NE et SE en dehors de l'Enclos Fouqué, formant un arc de cercle de Saint-Philippe à Saint-Rose (NERZ et SERZ sur la Fig. M4c). Ce type d'éruption (« type 1977 »; Villeneuve et Bachèlery, 2006) débute généralement par une activité éruptive centrale dans l'Enclos Fouqué suivie d'une migration du magma hors-Enclos.

Ce fut le cas lors de l'éruption de mars-avril 1977, lorsqu'une fissure orientée SSE s'ouvra le 24 mars 1977 au pied SE du Cône Central. Le 5 avril, une nouvelle fissure s'ouvra sur le flanc NE du Cône Central, jusqu'au pied du Nez Coupé de Sainte-Rose, en limite amont de la Plaine des Osmondes à 1900 m d'altitude. Les 6-7 avril, la fissure se prolonga hors-Enclos avec une première langue de lave s'écoulant en direction de Bois Blanc. Une seconde langue, issue d'une fissure plus en aval, se mit en place à environ 700 m d'altitude et traversa Piton Sainte-Rose. L'éruption dura 12 jours, émit environ 20 Mm^3 de lave, le long de fissures éruptives distribuées sur près de 10 km. Cette éruption fut marquée par un dégazage magmatique essentiellement au niveau de la fissure située dans l'Enclos Fouqué.

Ce dégazage à l'intérieur de l'Enclos Fouqué est caractéristique de ce type d'éruption : Lacroix (1936) parle d'adynamisme pour définir l'absence de projection au niveau des fissures aval, comme en 1708, 1977 et 1986.

Les éruptions le long de l'axe N10 formant l'alignement des Puys Ramond (PRVA sur la Fig. M4c) sont également regroupées avec celles décrites sur les rift zones NE et SE (Bachèlery, 1981; Michon *et al.*, 2015). Ces cônes ne sont pas recouverts par les Cendres de Bellecombe et se sont donc formés il y a moins de 5 ka (Bachèlery, 1981; Abchir *et al.*, 1998). La formation de ces cônes scoriacés est attribuée au développement d'une fissure éruptive beaucoup plus courte que celles impliquées dans les éruptions décrites ci-dessus, induisant un point de sortie plus restreint. A noter également la présence d'importants cônes scoriacés sur la NERZ et la SERZ, similaires à ceux observés sur la NWRZ (Bachèlery, 1981; Villeneuve et Bachèlery, 2006) et contrastant avec l'adynamisme observé pour les éruptions décrites ci-dessus;

(2) les éruptions sur le flanc ouest de l'édifice (NWRZ sur la Fig. M4c; 20 km de long et 12 km de large) et dans la zone volcanique sud le long du littoral (SVZ sur la Fig. M4c; 20 km de long et 8 km de large), dont l'expression en surface se manifeste par la présence d'imposants cônes scoriacés « type Chisny » et de petits cônes stromboliens « type Fond de la Rivière de l'Est » (Bachèlery, 1981; Villeneuve et Bachèlery, 2006). Si la localisation de ces cônes menace directement les habitations situées à proximité (notamment sur le littoral qui présente la plus forte densité de population de l'île), l'extension des coulées émises dans les hauteurs représente également un risque significatif. A titre d'exemple, le Cratère Commerson (2000 BP) a émis des coulées drainées dans la Rivière des Remparts sur plus de 20 km jusqu'à Saint-Joseph sur la côte. De même, les coulées de lave de l'éruption des Trous Blancs (6000 BP) se sont écoulées jusqu'à la mer au niveau des villes actuelles du Tampon et de Saint-Pierre (Bachèlery, 1981).

Date de l'éruption	Zone	Impact en 2006	
1708	Rift zone NE	27 bâtiments	→ 11500 personnes → 100 ha de cannes à sucre → 1000 ha de forêt primaire (vanille) → Route nationale → Chemins → Réseau EDF
1774	Rift zone SE	15 maisons	
1776	Rift zone SE	50 bâtiments	
1800	Rift zone SE	10 maisons	
1977	Rift zone NE	Pas de construction	
1986	Rift zone SE		
1998	Rift zone NE		

Table M1 : Recensement des éruptions hors-Enclos historiques avec l'impact théorique des coulées associées en 2006.

1.2.3. Plomberie magmatique

La plomberie magmatique du Piton de la Fournaise serait composée de plusieurs zones de stockage (Battaglia *et al.*, 2005; Bureau *et al.*, 1999; Di Muro *et al.*, 2014, 2015; Peltier *et al.*, 2009).

La partie superficielle de la plomberie magmatique, à l'aplomb du Cône Central coiffé des Cratères Dolomieu et Bory, est la mieux contrainte (Fig. M2). Les études géochimiques et géophysiques suggèrent la présence d'un réseau de petites poches de magma situées entre 0 et 2 km au-dessus du niveau de la mer, se refroidissant lentement et de manière indépendante (Lénat et Bachèlery, 1990). Une possible seconde zone d'accumulation entre 0 et 1,5 km sous le niveau de la mer correspond à une zone asismique (Lénat and Bachèlery, 1990; Nercessian *et al.*, 1996; Prôno *et al.*, 2009; Lengliné *et al.*, 2016). L'édifice est également marqué par la présence d'un système hydrothermal (front supérieur entre 1,8 et 2,4 km au-dessus du niveau de la mer) siège d'une sismicité importante (sismicité superficielle, OVPF; Massin, 2009) suggérant un réseau de fracturation important connecté à la possible chambre magmatique sous-jacente (Barde-Cabusson *et al.*, 2012; Froger *et al.*, 2016; Lénat *et al.*, 2012).

La partie centrale intermédiaire de la plomberie magmatique serait composée d'une zone de stockage à 7,5 km sous le niveau de la mer, au sein de la croûte océanique, à partir de laquelle se produit le transfert magmatique vers la partie superficielle. La migration de la sismicité de 7,5 km à 1,5-2 km sous le niveau de la mer, observée en mars 1998 (Aki and Ferrazzini, 2000; Battaglia *et al.*, 2005) et en avril 2015 (Lengliné *et al.*, 2016), serait le témoin de cette remontée de fluides magmatiques. Cependant l'absence de déformations pré- et post-éruptives sur les interférogrammes (Sigmundsson *et al.*, 1999) suggère que l'intrusion de mars 1998 a débuté à une profondeur excédant 7 km sous le niveau de la mer, tout comme celles de la période 1998-2000 (Fukushima, 2005). L'existence de tels niveaux de stockage magmatique au sein de la croûte est aussi en accord avec la présence d'évènements sismiques de longue période à ces profondeurs (Lépine, 1987; Hirn *et al.*, 1991; Aki et Ferrazzini, 2001).

La partie la plus profonde est, quant à elle, moins contrainte. Les seuls résultats existants sont essentiellement issus des campagnes de prospection sismique (Charvis *et al.*, 1999; Driad, 1997; Gallard *et al.*, 1999; Voogd *et al.*, 1999; Fontaine *et al.*, 2015). L'identification d'une zone de sous-plaquage magmatique (<3 km d'épaisseur), à l'interface

croûte-manteau (10,7-13 km sous le niveau de la mer; Driad, 1997; Charvis *et al.*, 1999; Gallard *et al.*, 1999) et l'enregistrement de signaux sismiques à 16 km de profondeur sous le niveau de la mer, observé en 1996 (Battaglia *et al.*, 2005; Peltier *et al.*, 2009), laissent entendre que d'autres niveaux d'accumulation sont possibles également au sein du manteau. Ceci corrobore la présence de produits éruptifs au sein de la NWRZ (e.g. Piton de Caille; Bureau et al., 1998) enregistrant des pressions lithosphériques (3-6 kbar) de cristallisation. Plus récemment, l'identification par analyse des fonctions réceptrices, d'un horizon de faibles vitesses sismiques à 30 km sous le niveau de la mer (ca. 9 kbar) sous La Réunion (Fontaine *et al.*, 2015), est compatible avec l'existence de zones d'accumulation magmatique encore plus profondes au sein de la lithosphère. Un tel horizon est en accord avec (1) le réflecteur sismique profond identifié à 28 km bsl par Gallard *et al.* (1999), (2) la sismicité post-effondrement calderique de 2007 (Massin, 2009) et (3) la modélisation théorique des champs de contraintes au sein de la lithosphère (Gerbault *et al.*, 2017).

L'activité éruptive récente centrale (dans l'Enclos Fouqué) est classiquement attribuée à la réactivation de la partie superficielle de la plomberie magmatique du fait (1) des enregistrements sismiques et géodésiques traçant des processus magmatiques au sein de l'édifice (<1,5 km sous le niveau de la mer; Peltier *et al.*, 2009, 2016; Lengliné *et al.*, 2016), (2) des pressions enregistrées par les inclusions fluides et les inclusions vitreuses des produits centraux, en accord avec des processus internes à l'édifice (<1,5 kbar; Di Muro *et al.*, 2016), et (3) de l'émission de magmas fortement différenciés ($Fo_{<85}$) et dégazés (Di Muro *et al.*, 2015, 2016) (Fig. M5a). L'activité éruptive historique périphérique (hors-Enclos) le long des rift zones NE et SE est, quant à elle, dans la continuité des rift zones externes NE et SE de la partie centrale. Michon *et al.* (2015) suggèrent d'après les travaux de Chaput *et al.* (2014) sur le Piton des Neiges, que l'activité récente le long des NERZ et SERZ, est en lien avec le glissement du flanc est. Ces auteurs, tout comme Villeneuve et Bachèlery (2006), mettent en avant un lien tectonique et magmatique essentiellement superficiel (transferts latéraux intra-édifices) entre l'activité centrale et l'activité sur ces rift zones (NERZ et SERZ), à l'origine de l'émission de magmas fortement dégazés (e.g. « adynamisme »; Fig. M5b).

La seule éruption centrale récente témoignant de processus plus profonds est celle de mars 1998 au cratère Hudson (Fig. M5c), associée à (1) une migration magmatique depuis une zone excédant 7,5 km sous le niveau de la mer (Sigmundsson *et al.*, 1999; Battaglia *et al.*, 2005), (2) la présence d'olivines magnésiennes (Fo_{89}; Bureau *et al.*, 1999), et (3) des inclusions fluides et magmatiques enregistrant des pressions mantelliques (>3 kbar; Di Muro *et al.*, 2016). L'activité éruptive sur la rift zone NO (NWRZ) présente en revanche de nombreux indices allant dans le sens d'un lien direct avec des parties plus profondes de la plomberie magmatique, du fait (1) d'une importante activité sismique au sein du manteau supérieur (Battaglia *et al.*, 2005; Massin, 2009; Michon *et al.*, 2015), (2) de la présence d'inclusions fluides et vitreuses enregistrant des pressions plus importantes (>3 kbar; Di Muro *et al.*, 2016), (3) de l'émission de magmas plus primitifs (Lénat *et al.*, 2012), et (4) de la présence de nombreux nodules de dunites, wehrlite, dolérite et gabbros (Bachèlery, 1981; Lacroix, 1936; Upton and Wadsworth, 1972). A cet égard, les volumineux cônes scoriacés sur la NWRZ, e.g. « type Chisny », sont considérés comme résultant d'une telle alimentation profonde, marquée par l'émission de longues coulées de lave et des dépôts de téphras sur des

surfaces importantes (Bachèlery, 1981; Fig. M5d) liés à un dégazage intense (Kieffer et Vincent, 1978) contrastant avec l' « adynamisme » décrit par Lacroix (1936) sur les rift zones NE et SE. Les petits cônes stromboliens, « type Fond de la Rivière de l'Est » sont, en revanche, attribués à des éruptions plus modestes associées à des réservoirs magmatiques intermédiaires (Bachèlery, 1981; Fig. M5e).

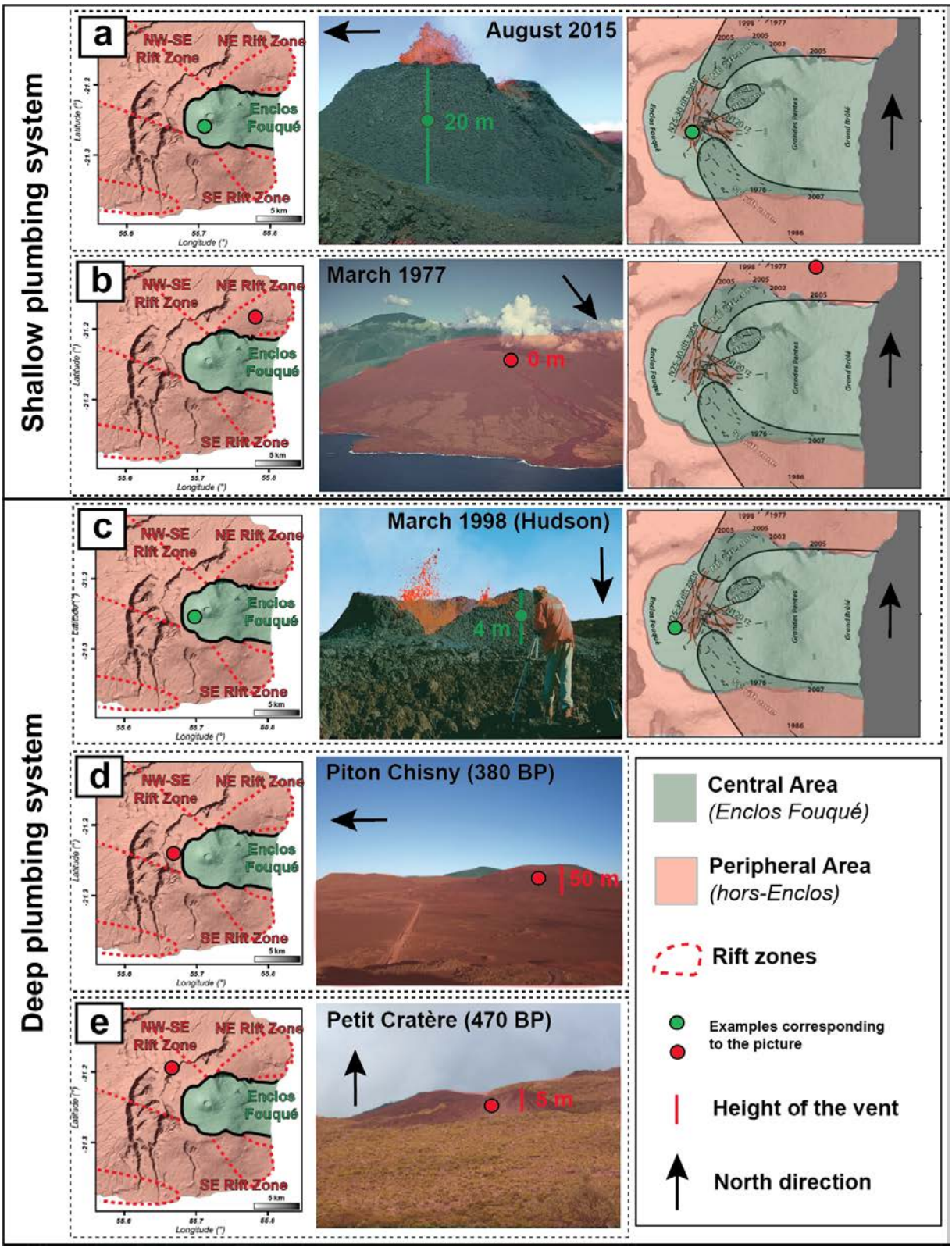


Fig. M5 : Zones d'activité volcanique récente (<4,7 ka) liées à la partie superficielle (a, b) ou profonde (c, d, e) de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise. (a) Activité éruptive classique le long de la rift zone sommitale N25-30. (b) Activité éruptive le long de la rift zone externe NE, hors-Enclos. (c) Rare activité éruptive dans la zone centrale témoignant de processus plus profonds, à la limite des rift zones centrales mais dans le prolongement de la rift zone NO (NWRZ). (d) Activité éruptive du « type Chisny » sur la NWRZ. Ces éruptions sont souvent associées à d'imposants cônes scoriacés polygéniques. (e) Activité éruptive du « type Fond de la Rivière de l'Est » sur la NWRZ. Ces éruptions sont souvent

associées à de petits cônes stromboliens. Photos P. Blondé, G. Boudoire, D. Mailly. Central et peripheral rift zones d'après Michon *et al.* (2015).

1.2.4. Lien entre activité profonde et superficielle

Nous avons vu dans la partie Introduction (Fig. M3) que le lien entre l'activité profonde et superficielle au Piton de la Fournaise est encore mal contraint et débattu. Deux modèles sont actuellement proposés : (1) celui de Lénat et al. (2012) faisant référence à des systèmes d'alimentation indépendants (i.e. transferts verticaux) entre zone centrale et périphérique (Fig. M3a), à partir d'une zone profonde (i.e. sous plaquage magmatique), et (2) celui de Michon *et al.* (2015) proposant une migration magmatique latérale profonde au sein de la lithosphère sous la NWRZ, alimentant la zone centrale (Fig. M3b).

En se basant sur la distribution des cônes sur le massif du Piton de la Fournaise (Fig. M6a) et sur les données sismiques enregistrées par l'Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise sur les 18 dernières années, Michon *et al.* (2015) proposent que l'activité volcanique le long de la NWRZ soit en effet régie par des processus tectoniques différents de ceux des rift zones NE et SE. En effet, la NWRZ est la seule rift zone sous laquelle une activité sismique profonde est enregistrée (>11 km bsl; Fig. M6b).

Cette activité sismique se décompose en deux zones principales. La plus profonde entre 20 et 40 km bsl (en rouge sur Fig. M6b), est orientée le long d'un axe N40° sous la région des Plaines entre le Piton de la Fournaise et le Piton des Neiges. Les évènements sismiques les plus profonds identifiés dans cette zone (28-33 km sous le niveau de la mer) ont eu lieu après l'effondrement caldérique d'avril 2007 (Massin, 2009). Cette zone enregistre également les flux de CO_2 à travers le sol les plus élevés sur le massif (Fig. M6c; Liuzzo *et al.*, 2015). La seconde zone, entre 11 et 20 km sous le niveau de la mer (en orange sur la Fig. M6b), est orientée le long d'un axe N120° correspondant à la direction de la NWRZ. Cette zone fut particulièrement active en 1996 durant la période d'inactivité volcanique 1992-1998 précédent le nouveau cycle d'activité débuté en mars 1998 (Battaglia *et al.*, 2005). Les flux de CO_2 au sein de la NWRZ sont modérés mais supérieurs à ceux de la zone centrale (Fig. M6c; Liuzzo *et al.*, 2015).

Ces deux directions préférentielles (N120° et N40°) coïncident à l'échelle régionale à l'orientation de structures lithosphériques décrites par Schlich (1982). Michon *et al.* (2015) suggèrent en conséquence que l'activité observée sur la NWRZ serait le résultat de la réactivation d'anciennes failles lithosphériques (Fig. 6c) sous l'influence d'une extension NNE-SSO (observée durant l'activité du Piton des Neiges par Chaput *et al.* (2014)). Le moteur de cette extension pourrait être en lien avec (1) le sous-plaquage magmatique en base de croûte, ou (2) l'érosion thermique de la lithosphère mantellique. Sous la zone centrale, la sismicité reste confinée à des profondeurs inférieures à 8 km sous le niveau de la mer. Michon *et al.* (2015) soulignent la présence d'une zone asismique entre 8 et 11 km de profondeur, interprétée comme une zone de stockage magmatique ou une zone ductile de la croûte océanique. En se basant sur l'ensemble de ces données, ces auteurs proposent un modèle dans lequel la migration actuelle du magma se produirait depuis une zone profonde située sous la

région des Plaines (entre 20 et 40 km de profondeur), cheminant sous la NWRZ, avant d'atteindre la plomberie magmatique centrale du Piton de la Fournaise (Fig. M6d) .

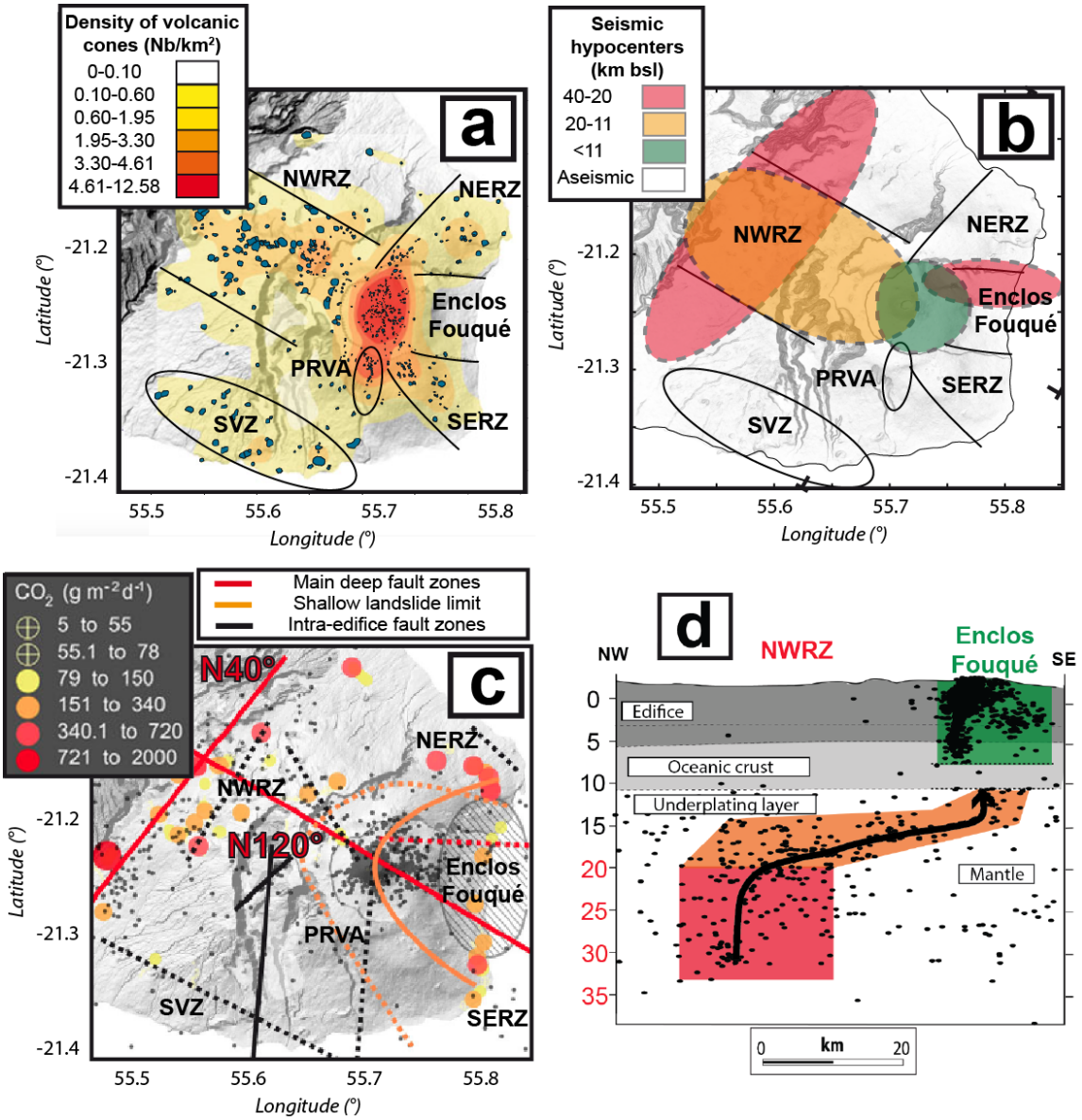


Fig. M6 : Compilation de données acquises sur le massif du Piton de la Fournaise. (a) Carte de densité des cônes volcaniques (modifiée d'après Michon *et al.* (2015)). (b) Carte de répartition des zones sismogènes à l'échelle du massif (modifiée d'après Michon *et al.* (2015)). (c) Carte des flux de CO_2 par le sol sur le massif et structures tectoniques associées (modifiée d'après Liuzzo *et al.* (2015)). En pointillés, les structures supputées. (d) Modèle de migration magmatique sous la NWRZ, en direction de la zone centrale proposé par Michon *et al.* (2015).

1.3. Caractéristiques du magmatisme du Piton de la Fournaise

1.3.1. Source des magmas

Les magmas à La Réunion résulteraient de la fusion partielle du manteau supérieur à 3-4 GPa et 1480-1560°C (Fretzdorff et Haase, 2001). Upton and Wadsworth (1972) suggèrent un taux de fusion entre 7 et 15% d'une péridotite à grenat entre 60 et 90 km de profondeur. Pour Ludden (1978), ce taux est compris entre 5 et 10% à partir d'une source péridotitique pauvre en grenat. Albarède et Tamagnan (1988) estiment un taux de fusion similaire (5-10%) d'une source enrichie en éléments incompatibles produisant un résidu harzburgitique, tout comme le taux de fusion (7,5%) proposé par Graham *et al.* (1990). Récemment Valer *et al.* (2017) ont également proposé un taux de fusion proche de 10%.

La concentration en eau initiale est estimée à 0,52 pds% (Putirka, 2008). Cependant, il est important de noter que ces calculs sont basés sur un taux de fusion de 13,5%, largement supérieur à la majorité des estimations faites, sous-estimant ainsi probablement les teneurs en eau initial du liquide magmatique primitif. En effet, en se basant sur la composition des inclusions vitreuses piégées dans les olivines fortement magnésiennes liées à l'éruption de mars 1998, Bureau *et al.* (1999) proposent que les magmas primaires du Piton de la Fournaise pourraient contenir entre 0,7 et 1 pds%. Bureau *et al.* (1998a) estiment ainsi à 63-277 ppm C et 350-1100 ppm H_2O les concentrations dans la source, supérieures à celles classiquement mesurées dans la source des MORBs (Mid Ocean Ridge Basalts) et dans la source EM (Enriched Mantle), aboutissant à la conclusion que les « hotspots » seraient aussi des « wetspots ».

Bien que marqués par l'anomalie Dupal affectant l'ensemble des OIBs (Ocean Island Basalts) et MORBs de l'Océan Indien ($^{208}Pb/^{204}Pb$ et $^{207}Pb/^{204}Pb$ élevés et $^{206}Pb/^{204}Pb$ faible; Hart, 1984), la particularité principale des magmas de l'île de La Réunion est la grande homogénéité de sa source en comparaison à d'autres îles volcaniques (Fig. M7a). En effet, les magmas réunionnais (Piton des Neiges et Piton de la Fournaise confondus) ont des signatures géochimiques similaires révélées par les gaz rares (Graham *et al.*, 1990; Staudacher *et al.*, 1990; Hanyu *et al.*, 2001) et par les isotopes du strontium, du néodyme, de l'hafnium et de l'osmium (Albarède *et al.*, 1997; Fisk *et al.*, 1988; Ludden, 1978; Graham *et al.*, 1990; Peters *et al.*, 2016 ; Valer *et al.*, 2017). Furi *et al.* (2011) notent également l'absence d'influence de la dorsale indienne sur les magmas réunionnais, contrairement aux autres îles résultant du même point chaud situées plus proches de l'axe de la dorsale. Deux modèles sont proposés pour expliquer cette homogénéité de la source :

(1) un mélange constant entre différentes composantes mantelliques impliquant :

(1a) une source mantellique peu dégazée et la contribution d'une croûte océanique ou continentale recyclée par subduction (HIMU-EM-DMM en se basant sur les gaz rares (Graham *et al.*, 1990; Staudacher *et al.*, 1990). Selon Staudacher *et al.* (1990), les corrélations entre rapports $^{36}Ar/^{3}He$ et $1/^{3}He$, ainsi que $^{40}Ar/^{36}Ar$ et $^{3}He/^{36}Ar$, marqueraient ce mélange entre manteaux supérieur et inférieur. Si Staudacher *et al.* (1990) proposent la contribution d'une composante continentale ($(U+Th)/^{3}He$ élevé) en lien avec l'anomalie Dupal pour expliquer l'enrichissement en ^{4}He et $^{40}Ar^{*}$ (relativement à d'autres points chauds comme Hawaii ou l'Islande; Kurz *et al.*, 1987) dans les magmas réunionnais, Graham *et al.* (1990) proposent que cela puisse également résulter d'une différenciation ancienne au sein du manteau inférieur. A ce titre, en se basant sur les rapports Ce/Pb et Nb/U similaires à ceux des MORBs, Fretzdorff and Haase (2001) réfutent l'influence d'une composante continentale telle que proposée par Staudacher *et al.* (1990);

(1b) les composantes C-EM1 (98,2%) et DMM (1,4%), avec une contribution plus importante du manteau supérieur appauvri (DMM) pour le Piton des Neiges (8,8%), à l'origine de la variabilité observée sur les isotopes du plomb (Bosch *et al.*, 2008);

(2) l'implication d'une source mantellique primitive (C ou PREMA). Cette hypothèse se base sur les rapports d'éléments incompatibles très proches de ceux observés dans les chondrites, et sur la faible composante radiogénique de l'osmium mesurée dans les magmas réunionnais (Vlastelic *et al.*, 2006; Schiano *et al.*, 2012; Peters *et al.*, 2016; Valer, 2016; Valer *et al.*, 2017). Cette hypothèse est notamment renforcée par des rapports Nd/Rb et Nb/La proches de ceux du manteau primitif (Valer, 2016; Valer *et al.*, 2017). Cependant, Peters *et al.* (2016) ont mis en évidence que les rapports des éléments fortement sidérophiles (Ru/Ir et Pd/Pt) étaient relativement élevés par rapport à ceux estimés dans le manteau supérieur primitif (PUM), suggérant la présence d'une source mantellique atypique sous La Réunion, pour laquelle les interactions noyau-manteau seraient limitées ou exprimant l'apport d'une composition chondritique atypique par rapport aux météores actuels.

Seules quelques variations mineures sont observées sur les isotopes du strontium, du néodyme et du plomb (Fig. M7a; Luais, 2004; Bosch *et al.*, 2008; Smietana, 2011) et sur les ratios d'éléments traces incompatibles (Albarède et Tamagnan, 1988; Fisk *et al.*, 1988; Pietruszka *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014). Bosch *et al.* (2008) interprètent les faibles variations isotopiques entre le Piton des Neiges et le Piton de la Fournaise comme résultant de la mise en place de « blobs » différents échantillonnant des hétérogénéités intrinsèques au panache (Fig. M7b). Un léger enrichissement en éléments alcalins est également observé dans les produits du Piton de la Fournaise et les produits tardifs du Piton des Neiges en comparaison des produits primaires du Piton des Neiges (Fisk *et al.*, 1988). Smietana (2011) note un enrichissement du εSr et un appauvrissement du εNd dans les basaltes sous-marins du Piton de la Fournaise qu'elle attribue à la participation d'une composante enrichie, distincte de celle à l'origine des laves subaériennes du Piton de la Fournaise et du Piton des Neiges,

associée à la formation d'un édifice plus ancien, le volcan des Alizés (ou Proto-Fournaise). Les variations des rapports isotopiques du plomb, notamment pour les laves du Piton de la Fournaise moins radiogéniques que celles du Piton des Neiges, sont, quant à elles, interprétées comme résultant de phénomènes de contamination crustale (Vlastélic *et al.*, 2006) ou de l'influence d'une composante DMM au Piton des Neiges (Bosch *et al.*, 2008).

De faibles variations isotopiques et en rapport d'éléments incompatibles et compatibles sont également observées dans les magmas centraux récents du Piton de la Fournaise (Fig. M7c; Vlastélic *et al.*, 2006, 2009; Pietruzska *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014; Vlastelic et Pietruzska, 2016). Si Pietruszka *et al.* (2009) n'excluent pas l'occurrence de phénomènes de contamination crustale à l'origine de l'enrichissement des rapports d'éléments en traces incompatibles et du rapport $^{230}Th/^{238}U$ dans certaines laves du Piton de la Fournaise (cf. laves AbG dans la prochaine partie), les variations de certains rapports de terres rares (La/Sm, Nd/Sm) et d'éléments incompatibles et compatibles sont, quant à elles, associées à (1) de petites hétérogénéités de la source, intrinsèques au panache (blobs; Bosch *et al.*, 2008; Pietruszka *et al.*, 2009), ou (2) résultant de l'entraînement du manteau ambiant (Fig. M7d; Pietruszka *et al.*, 2009).

En résumé, les faibles variations géochimiques observées (isotopes et traces) sont attribuées à différentes zones d'extraction de magmas (Bosch *et al.*, 2008; Pietruszka *et al.*, 2009; Vlastelic et Pietruszka, 2016), à de faibles degrés de contamination tardive au sein de l'édifice et de la croûte (Pietruszka *et al.*, 2009; Vlastélic *et al.*, 2005, 2007, 2009) et/ou au mélange de magmas résultant de degrés de fusion variable (Albarède et Tamagnan, 1988). Cependant, les magmas réunionnais, au Piton des Neiges et au Piton de la Fournaise, dérivent d'un magma parent résultant d'un degré de fusion similaire d'une source homogène faisant de La Réunion un sujet d'étude idéal pour se concentrer sur les processus pétrologiques responsable de l'évolution des magmas.

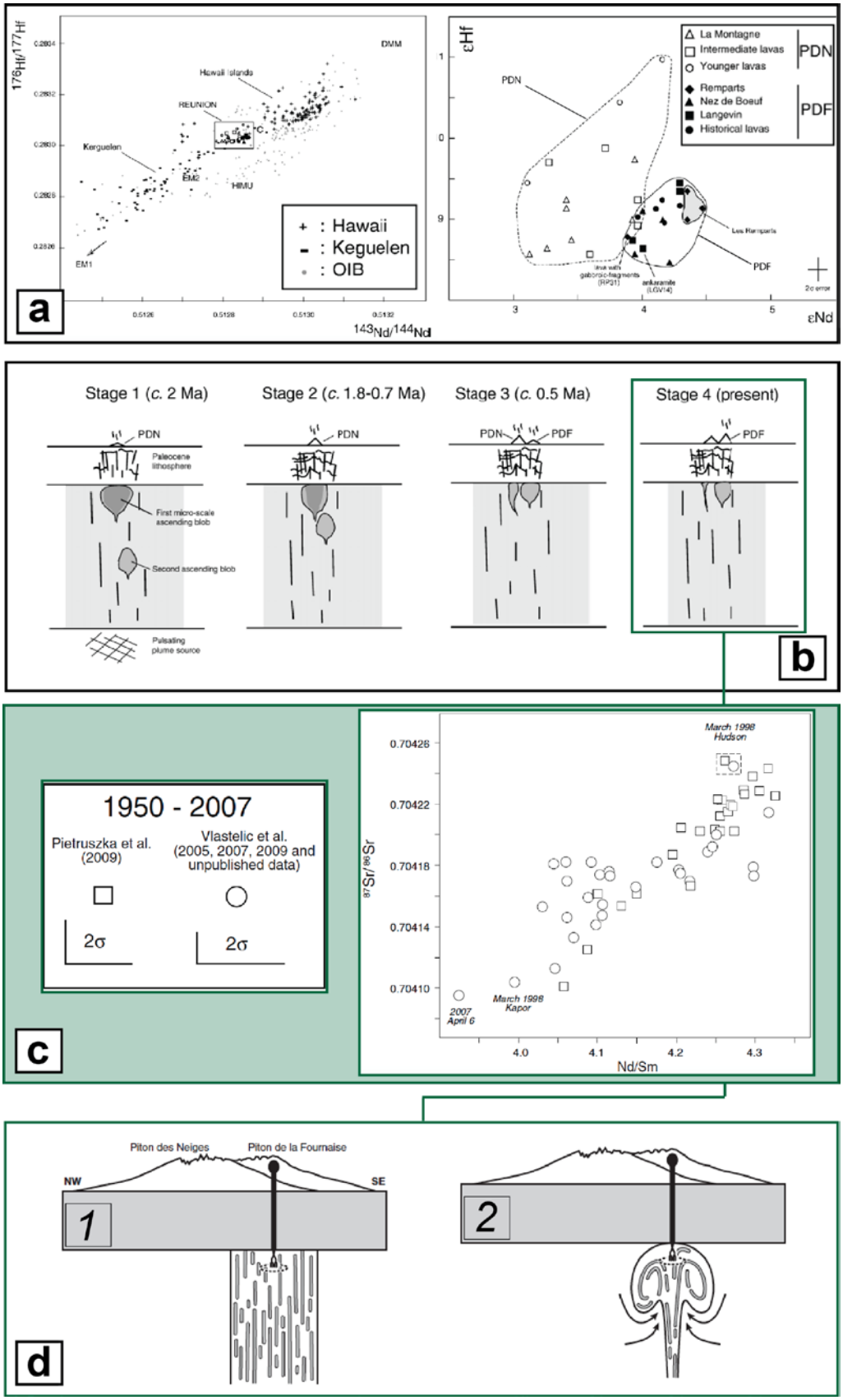


Fig. M7 : Composition isotopique des magmas réunionnais (a, c) et modèles mantelliques associés (b, d). (a) Homogénéité de la source à La Réunion par rapport aux autres OIBs et légère variabilité isotopique entre le Piton des Neiges et le Piton de la Fournaise (Bosch et al., 2008). (b) Modèle de formation du Piton

des Neiges et du Piton de la Fournaise à partir de « blobs » distincts (modifié d'après Bosch *et al.* (2008)). (c) Variabilité isotopique et en rapport d'éléments incompatibles et compatibles dans les laves centrales récentes (1950-2007) du Piton de la Fournaise (Vlastelic et Pietruszka, 2016). (d) Modèles proposés pour expliquer la variabilité observée dans les magmas centraux récents du Piton de la Fournaise (cf. (c); modifié d'après Pietruszka *et al.* (2009)). Le modèle (1) fait référence à de petites hétérogénéités intrinsèques à la source (modèle similaire à celui des « blobs » Bosch *et al.* (2008)). Le modèle (2) fait référence à l'incorporation d'une composante asthénosphérique appauvrie dans le panache mantellique.

1.3.2. Lignées magmatiques et processus associés

Au Piton de la Fournaise, la majorité des produits émis sont issus de magmas de la sous-série transitionnelle, avec une faible affinité tholéiitique ou alcaline dans certains cas (Fig. M8a; Upton and Wadsworth, 1966; Albarède *et al.*, 1997). En faisant l'hypothèse que les magmas anciens (>400 ka) affleurant dans les rivières du Piton de la Fournaise résultent de l'activité initiale du volcan, alors, cet édifice a d'abord émis des produits évolués (basaltes alcalins riches en plagioclases appelés localement « roches pintades », mugéarites, basaltes cotectiques) définissant le **(1)** « Differentiated Group » (Fig. M8b; 1-5 pds% MgO, 1-4 pds% K_2O and 10-12 pds% CaO) affleurant principalement dans la Rivière des Remparts sur le flanc ouest du massif (Albarède *et al.*, 1997; Luais, 2004; Merle *et al.*, 2010). Cependant, cette hypothèse est aujourd'hui remise en question, Valer *et al.* (2017) proposant que la production de ces produits soit davantage liée à une décroissance du taux d'alimentation magmatique, possiblement liée à l'activité magmatique déclinante du volcan des Alizées.

L'activité centrale actuelle du Piton de la Fournaise est caractéristique de la période d'édification principale des volcans boucliers, « shield building stage » (Albarède *et al.*, 1997; Famin *et al.*, 2009; Upton and Wadsworth, 1966), marquée par l'émission prédominante de **(2)** basaltes de la sous-série transitionnelle (Steady State Basalts : SSB; Fig. M8). Ces basaltes sont définis par une grande homogénéité géochimique en éléments majeurs (6-8 pds% MgO, 0,5-1 pds% K_2O et 10-12 pds% CaO), traces et isotopiques. Généralement, les premières laves émises lors des éruptions sont aphyriques ou faiblement cristallisées (basaltes cotectiques à olivine, clinopyroxène et plagioclase) puis évoluent éventuellement vers l'émission de basaltes à olivine (Boivin et Bachèlery, 2009). Lors des éruptions présentant des taux d'émission importants,les laves émises sont fréquemment des océanites (Lacroix, 1940). Les océanites sont constituées de phénocristaux d'olivine (jusqu'à 60 pds%) piégés dans un liquide interstitiel de type SSB. Cet enrichissement en cristaux d'olivine a été interprété comme résultant d'un important recyclage via (i) l'incorporation d'antécristaux (Clocchiatti *et al.*, 1979; Famin *et al.*, 2009; Welsch *et al.*, 2012), et/ou (ii) l'incorporation de xénocristaux (Albarède *et al.*, 1997; Di Muro *et al.*, 2014) lors de la remontée du magma. De nombreux corps intrusifs ont été identifiés sous le massif, composés de gabbros, dunites et wehrlites (Rançon *et al.*, 1989; Upton *et al.*, 2000; Gailler et Lénat, 2012). Sous le flanc est du Piton de la Fournaise, un tel corps intrusif a été identifié entre 1 et 3 km sous le niveau de la mer (Rançon *et al.*, 1989). Les océanites restent donc apparentées aux magmas de type SSB (Fig. M8).

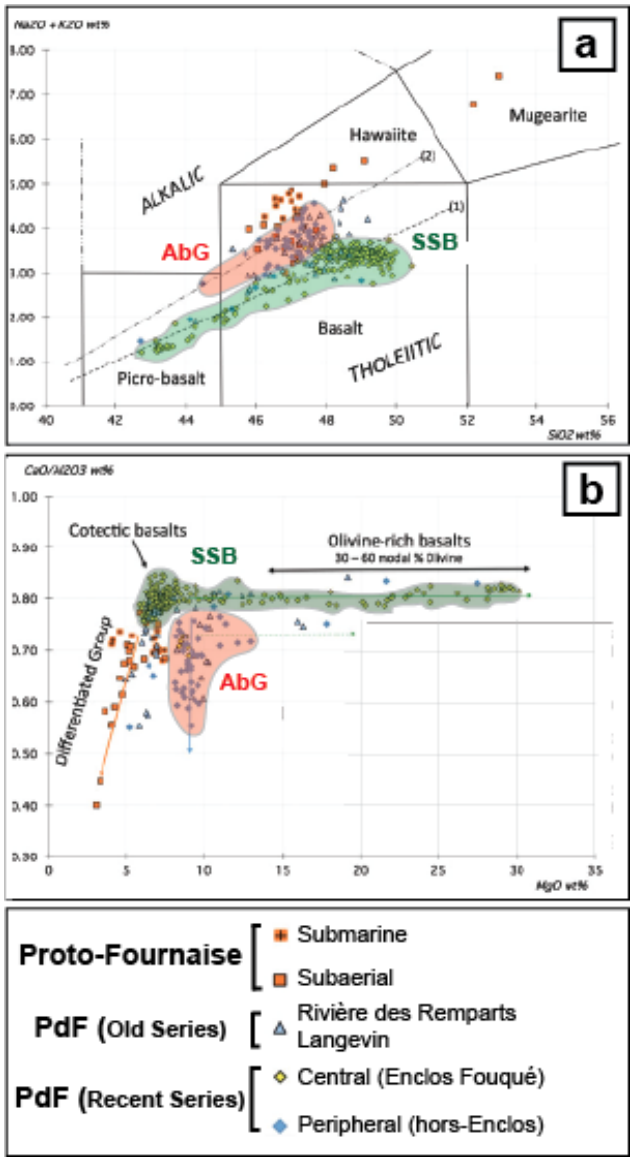


Fig. M8 : Composition des laves du Piton de la Fournaise (modifié d'après Lénat *et al.* (2012)). (a) SiO_2 vs. K_2O+Na_2O. Les produits périphériques de la NWRZ sont majoritairement enrichis en alcalins (type AbG) par rapport aux produits centraux (type SSB). (b) MgO vs. CaO/Al_2O_3. Les produits périphériques (type AbG) sont majoritairement enrichis en MgO et appauvris en Ca/Al par rapport aux produits centraux (type SSB hors océanites (olivine-rich basalts) formés par l'accumulation d'olivine).

Un dernier groupe magmatique, **(3)** l'« Abnormal Group » AbG (Fig. M8), a été défini au Piton de la Fournaise sur la base de la composition « anormale » des produits issus de l'éruption centrale de mars 1998 au Cratère Hudson (Famin *et al.*, 2009; Salaün *et al.*, 2010; Lénat *et al.*, 2012). Ce groupe est caractérisé par un enrichissement en éléments alcalins (Fig. M8a; 7,5-10 pds% MgO, 0,9-1,2 pds% K_2O), en élèments compatibles (Mg, Fe, Ti, Cr, Ni) et incompatibles (Si, Na, K, Th, La), et un appauvrissement en silice et calcium (Fig. M8b; 8,5-10 pds% CaO) par rapport aux SSB. Des caractéristiques géochimiques similaires sont plus largement observées dans les produits périphériques de la NWRZ (Fig. M8; Lénat *et al.*, 2012), ainsi que dans les produits de la série de Nez-de-Boeuf au niveau de la Rivière des Remparts (180-105 ka; Albarède *et al.*, 1997). Ces produits sont généralement riches en nodules de dunites et de wehrlites (Upton and Wadsworth, 1972; Brugier, 2016) et

témoignent d'un recyclage important de xénocristaux (Salaün *et al.*, 2010). Bien que les produits du Cratère Hudson aient servi de base à la définition du groupe AbG, ils sont actuellement les seuls produits identifiés dans l'Enclos Fouqué à posséder cette signature.

Afin d'expliquer la signature spéciale de ces produits par rapport aux SSB, plusieurs théories ont été proposées, telles que :

(1) la cristallisation profonde (P > 8 kbar) du clinopyroxène (Kornprobst *et al.*, 1979; Albarède *et al.*, 1997). De récentes expériences menées sur les produits de novembre 2009 (type SSB) ont mis en évidence que le clinopyroxène pouvait constituer la première phase minéralogique à apparaître au liquidus pour des pressions supérieures à 3-4 kbar (Brugier, 2016);

(2) la cristallisation plus superficielle du pyroxène et du plagioclase à 3 kbar (Famin *et al.*, 2009);

(3) le cannibalisme d'olivines dans un liquide différencié (Salaün *et al.*, 2010);

(4) la contamination au sein de l'édifice avec des produits de fusion partielle de gabbros (Pietruszka *et al.*, 2009) et/ou de wehrlite (Salaün *et al.*, 2010);

(5) la présence d'hétérogénéités mineures à la source (Pietruszka *et al.*, 2009; Vlastélic and Pietruszka, 2016);

(6) des taux de fusion variables de la source (Valer, 2016).

A noter cependant que la terminologie AbG fait pour le moment référence essentiellement à des compositions de certains verres interstitiels et en roche totale. L'analyse des inclusions vitreuses est donc primordiale afin de contraindre les processus magmatiques plus profonds, à même d'expliquer la genèse des produits AbG. La majorité des inclusions magmatiques analysées au Piton de la Fournaise ont été réalisées au sein de la phase cristalline la plus abondante dans les magmas fournaisiens, à savoir l'olivine (Bureau, 1996; Bureau *et al.*, 1998a, 1998b, 1999; Famin *et al.*, 2009; Vigouroux *et al.*, 2009; Villemant *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014); avec seulement quelques rares analyses d'inclusions vitreuses dans les pyroxènes et spinelles (Clocchiatti *et al.*, 1979; Bureau, 1996). En corrigeant les inclusions vitreuses primaires des effets de cristallisation post-piégeage (cf. Chapitre 2), Di Muro *et al.* (2016) rapportent une concentration moyenne en MgO de 8,3±1,1pds% et n'excédant pas 10,8 wt% (éruption d'avril 2007), en-deçà de la composition des liquides parentaux estimés en considérant l'olivine et la chromite comme seules phases apparaissant au liquidus à hautes pressions (Sobolev et Nikogosian, 1994; Fretzdorff et Haase, 2002; Villemant et al., 2009). En revanche, la composition des inclusions vitreuses secondaires apparaît plus disparate, enrichies en éléments incompatibles (K_2O moyen de 2,2±2,6 pds% par rapport au 0,7±0,1 pds% des inclusions primaires et supérieur à celui enregistré dans les verres 0,8±0,2 pds%). Cet enrichissement en éléments alcalins serait le fait (1) d'une cristallisation tardive à partir d'un liquide différencié ou (2) du produit de la fusion partielle de corps intrusifs anciens dans

l'édifice. Cela implique que pour le moment, la variabilité compositionnelle des inclusions vitreuses au Piton de la Fournaise est essentiellement rattachée à des processus de mélange et d'assimilation (Bureau *et al.*, 1998b; Pietruszka *et al.*, 2009; Salaün *et al.*, 2010; Di Muro *et al.*, 2014).

Au regard des produits définis comme AbG sur la base de leur composition en roche totale, l'analyse des inclusions vitreuses dans les olivines magnésiennes du Cratère Hudson (Fo >85; la majorité des olivines du sytème central étant <85) souligne une composition proche de celles des SSB (Bureau *et al.*, 1999). De même, une large étude de la composition des inclusions vitreuses piégées dans les olivines des produits périphériques, a mené Valer (2016) à proposer une grande similarité compositionnelle entre les inclusions des produits AbG (e.g. Haüy) et celles des produits SSB centraux. Cela pourrait être dû à (1) l'acquisition tardive d'une signature AbG ou (2) un recyclage important de xénocristaux dans un magma SSB (la majorité des inclusions analysées appartenant à des olivines peu magnésiennes, ca. Fo<84). A noter que dans l'étude menée par Valer (2016) :

(1) les rapports en éléments traces incompatibles entre inclusions vitreuses des produits SSB et AbG (e.g. Ce/Pb) sont similaires. Seul le rapport Nb/U est sensiblement différent du fait d'un appauvrissement en Nb dans les inclusions vitreuses des produits AbG. Cependant, il est à noter que la majorité des analyses en traces ont été réalisées sur les produits centraux du Cratère Hudson et en moindre mesure sur les produits périphériques récents AbG de la NWRZ (1 analyse sur les produits du Piton Haüy);

(2) si les compositions en roche totale des produits AbG montrent un enrichissement en LREEs que Valer (2016) attribue à une variation de degré du taux de fusion à la source, cela n'est pas observé dans les inclusions vitreuses;

(3) la majorité des inclusions analysées sont issues d'olivines peu magnésiennes (Fo<84) et présentent tout de même, pour près d'un tiers d'entre elles (7/23), un ratio CaO/Al_2O_3 inférieur à 0,8 (i.e. inférieur à celui des SSB). Dans ces inclusions, la variabilité du rapport est plus importante (0,70-1,01; Fo<84) que dans les inclusions piégées dans les olivines plus magnésiennes (0,70-0,91; Fo>84). Seules 4 inclusions vitreuses piégées dans des olivines plus magnésiennes (Fo>86) de produits périphériques AbG ont été analysées (e.g. Piton Chisny, Piton Haüy).

1.4. Dégazage au Piton de la Fournaise

En dépit d'une activité volcanique fréquente, l'étude de la géochimie des gaz au Piton de la Fournaise fut pendant longtemps délaissée au profit du développement de techniques géophysiques (sismologie et géodésie principalement). Cet état résulte probablement de deux facteurs principaux, à savoir (1) la faiblesse des manifestations hydrothermales et la rareté des émissions gazeuses inter-éruptives dans les cratères sommitaux et (2) la difficulté de pouvoir étudier le dégazage syn-éruptif du fait de la courte durée des éruptions, en général, et de leur localisation géographique. Seules des fumerolles de faibles températures, riches en vapeur d'eau (<90 °C), ont pu être analysées pendant les dernières décennies (Baubron et Toutain, 1993; Marty *et al.*, 1992), révélant une forte composante atmosphérique (90%). Les gaz de hautes températures ont pu être échantillonnés (Lénat et *al.*, 1989; Toutain *et al.*, 1990) en 1983-1984 (T = 1098°C) et 1985-1986 (T = 850°C) révélant la prédominance de vapeur d'eau (88 %mol). En conséquence, l'implantation récente d'un réseau de surveillance par les gaz à l'OVPF fait aujourd'hui office de nouveauté et l'analyse des premières séries d'enregistrement acquises depuis 2007 est aujourd'hui primordiale afin d'en faire un outil de surveillance pérenne et complémentaire des réseaux sismiques et géodésiques.

1.4.1. Dégazage central

Les premières études réalisées sur la phase gazeuse au Piton de la Fournaise ont démontré que la composition en éléments volatils durant les périodes d'activité éruptive (1943, 1952, 1959, 1960) restaient constante sur une même phase éruptive (Chaigneau, 1968). Cependant, le ratio CO_2/CO pouvait varier d'une éruption à l'autre (0,86-2,12). Une augmentation progressive similaire du ratio CO_2/CO (0,90-3,80) ainsi qu'une décroissance de H_2 et des espèces hydrocarbonées furent également observées par Krafft et Chaigneau (1980) durant l'éruption de 1975-1976. Ces variations ont été interprétées comme résultant de l'implication de fluides magmatiques profonds en début d'éruption, progressivement remplacés par des fluides externes.

Au Piton de la Fournaise, les émissions de CO_2 sont relativement faibles; seules quelques modestes anomalies issues du dégazage diffus par le sol ont été relevées sur le massif (Toutain *et al.*, 2002; Liuzzo *et al.*, 2015). Malgré la forte contamination atmosphérique présente au sein des fumerolles sommitales échantillonnées par Marty *et al.* (1992), ces auteurs rapportent un $\delta^{13}C$ de -4,1‰, signature clairement magmatique. Les mesures réalisées dans les émissions gazeuses provenant des coulées de lave de 1983-1984 (Lénat *et al.*, 1989) et de 1985-1986 (Toutain *et al.*, 1990) ont révélé une faible proportion de dioxyde de carbone dans les émissions éruptives (C/S = 1,4; H/C = 30), soulignant l'effet du dégazage des coulées de lave ou l'émission d'un magma ancien partiellement dégazé au sein de la plomberie magmatique superficielle de l'édifice. La présence de chlorides et de flurides et l'absence de sulfides et de sulfates suggèrent que les coulées de lave sont déjà fortement

dégazées. En 1998, l'augmentation en CO_2, CO et CH_4 observée dans les zones distales de l'évent éruptif a été attribuée à la combustion de la végétation (Evans et Staudacher, 2001).

L'éruption d'avril 2007, appelée l' « éruption du siècle » du fait de son dynamisme inhabituel (fontaines de lave de plus de 200 m de hauteur) et de l'important volume de produits émis (240 Mm^3 comparable à l'ensemble du volume émis sur la période 1998-2006 (Roult *et al.*, 2012)) fut probablement l'une des premières éruptions dont le dégazage fut davantage contraint. L'important volume de SO_2 relâché dans l'atmosphère (230 kt; Tulet et Villeneuve, 2011) dépasse l'estimation de dégazage syn-éruptif théorique attribué au volume de magma impliqué. Cet excès résulterait du dégazage synchrone d'un sill superficiel sous le flanc est (Massin *et al.*, 2011), d'une recharge magmatique profonde (Di Muro *et al.*, 2014), et/ou d'un « flushing » de soufre contenu dans le système hydrothermal lié à l'effondrement du Cratère Dolomieu (Gouhier et Coppola, 2011). Cependant, Di Muro *et al.* (2016) réfutent cette dernière hypothèse du fait de la difficulté à générer du SO_2 à partir du SO_4 contenu dans le système hydrothermal.

Lors de l'éruption d'octobre 2010, le déploiement d'un OP-FTIR, complété par un DOAS et une station MultiGaS portable a permis pour la première fois d'étudier l'évolution à hautes fréquences de la composition des gaz (1-4 s) pendant une phase éruptive. Les émissions gazeuses étaient principalement composées de vapeur d'eau H_2O (95-98 mol%) dont l'excès pourrait être expliqué par une source exogène de type eau météorique (Di Muro *et al.*, 2016). Les rapports molaires identifiés pendant cette éruption sont de 52-70 H_2O/CO_2 et 1,2-2,9 C/S. Le faible rapport 0,9-1,8 Cl/F ainsi que les rapports importants 700-1000 Cl/Br et 15-17 S/Cl (Allard *et al.*, 2011; Di Muro *et al.*, 2016) sont typiques du magmatisme basaltique de point chaud. La corrélation importante entre le trémor sismique et le ratio CO_2/HCl suggèrent la présence d'une zone d'accumulation de CO_2 ou un phénomène de « bubbling » à travers le système d'alimentation. En revanche, les concentrations en soufre, chlore et fluor indiquent que le système est fermé. Le découplage entre l'augmentation du trémor sismique en fin d'éruption et la diminution du taux d'émission des laves (décroissance des flux de SO_2, MODIS) suggèrent le passage d'un système fermé à un système ouvert à la fin de l'éruption. Cette transition est également supportée par les corrélations entre trémor sismique et imagerie thermique (Coppola *et al.*, 2009). Cependant, un autre modèle est aussi proposé pour expliquer cette augmentation du trémor sismique en fin d'éruption, basé sur la mise en résonnance de l'évent éruptif du fait de son changement de géométrie (renfermement) au cours de l'éruption (Derrien, pers. com.) et/ou de la fermeture du dyke (Peltier, pers. com.).

Au sein des fumerolles sommitales, les données MultiGaS ont révélé pendant la période d'inactivité volcanique débutée fin 2010 que la contraction de l'édifice (déflation) s'était accompagnée par une diminution du rapport H_2O/CO_2 et une augmentation du rapport CO_2/H_2S due à la diminution du H_2O et du H_2S dans les émissions plutôt qu'à une nouvelle arrivée de magma juvénile (Di Muro *et al.*, 2012, 2016).

1.4.2. Dégazage périphérique

Si le dégazage inter-éruptif est quasi inexistant dans la zone centrale du Piton de la Fournaise, des sources et émissions de fluides volcaniques ont été répertoriées sur le Piton des Neiges (Marty *et al.*, 1992; Toutain *et al.*, 2002). En parallèle, Liuzzo *et al.* (2015) ont récemment mis en évidence un dégazage de CO_2 par le sol non négligeable sur l'ensemble du massif du Piton de la Fournaise et principalement corrélé avec la sismicité profonde, la distribution de densité des cônes périphériques volcaniques et les structures volcano-tectoniques principales de l'édifice (Fig. M6c). L'analyse isotopique du carbone ($\delta^{13}C$) a mis en évidence que ces émissions ont une signature magmatique importante (jusqu'à 50% dans un mélange binaire entre un pôle magmatique et un pôle biogénique).

Sur la base des flux de CO_2 à travers le sol et de leur corrélation avec les données sismiques et structurales, Liuzzo *et al.* (2015) discriminent plusieurs zones sur le massif (Fig. M6c). Une zone orientée N30-40° entre le Piton des Neiges et le Piton de la Fournaise marquée par l'activité sismique la plus profonde (jusqu'à 30 km sous le niveau de la mer) et les flux de CO_2 les plus élevés (340-2000 $g.m^{-2}.d^{-1}$). Une zone orientée N120° sur le flanc ouest de l'édifice faisant le lien avec la partie centrale, sous laquelle la sismicité est restreinte entre 11 et 20 km sous le niveau de la mer et dont les flux de CO_2 sont plus modérés (150-340 $g.m^{-2}.d^{-1}$). La zone centrale, dans laquelle la sismicité est la plus superficielle (<8 km bsl), est marquée par les flux de CO_2 les plus faibles, sans anomalie notable. Ces auteurs mettent en avant deux hypothèses pour expliquer ces flux faibles : (1) la période d'inactivité marquant le volcan (2010-2014) lors des campagnes réalisées en 2012 et 2013, et/ou (2) la fracturation importante de la partie centrale de l'édifice permettant le mélange rapide des gaz avec l'air. Sur les rift zones NE et SE, certaines anomalies ont également été décrites (Fig. M6c) possiblement reliées à la présence de (1) zones sismiques profondes (i.e. N90°) correspondant à l'orientation d'anomalies magnétiques au sein de la lithosphère océanique pouvant constituer une zone de transfert magmatique profonde, et/ou (2) la présence de magma sous le flanc est de l'édifice.

1.4.3. Les éléments volatils dans les inclusions vitreuses

Concernant les éléments volatils dissouts dans les inclusions vitreuses des olivines, Di Muro *et al.* (2016) décrivent par ordre d'abondance :

(1) 0,8±0,3 pds% d'H_2O en moyenne (0,2±0,1 pds% dans les verres) avec les valeurs les plus hautes enregistrées (1,7-2 pds%) dans les olivines magnésiennes du Cratère Hudson (AbG) en 1998 (Bureau *et al.*, 1999). Di Muro *et al.* (2014) proposent une concentration de 1,3 pds% dans les liquides primaires fournaisiens actuels sur la base des analyses faites sur les produits d'avril 2007. Aucune corrélation remarquable n'est notée avec K_2O, MgO et CaO/Al_2O_3 impliquant soit une cristallisation peu importante durant l'ascension, soit l'intervention de processus plus complexes (mélange,

contamination) pendant le dégazage des magmas respectifs. Ces teneurs en eau primaires sont intermédiaires entre celles appauvries dans les MORBs et celles enrichies des basaltes alcalins « de point chaud » (à cause d'une source enrichie en eau et/ou d'un taux de fusion partielle relativement faible). Bureau *et al.* (1998a) estiment que les magmas primaires à La Réunion contiendraient entre 0,7 et 1,1 pds% d'H_2O (donc supérieur au 0,47 pds% estimé pour le Kilauea (Dixon *et al.*, 1991) et bien inférieur au 3,4 pds% estimé pour l'Etna; Metrich *et al.*, 2004);

(2) 450 ppm de CO_2 en moyenne dans les inclusions vitreuses primaires. Les plus fortes concentrations ont été enregistrées dans les inclusions des olivines magnésiennes du Cratère Hudson (2000-4360 ppm), dans les produits périphériques de la NWRZ (e.g. Piton de Caille; Bureau *et al.*, 1998a), et dans de rares produits centraux (e.g. novembre 2002 ; Vigouroux *et al.*, 2002). Bureau *et al.* (1998a) estiment que les magmas primaires à La Réunion contiendraient entre 0,43 et 1,01 pds% de CO_2, valeurs comparables à celles enregistrées au Kilauea (0,70 pds%; Gerlach *et al.*, 2002) mais inférieures à celles estimées pour l'Etna (1,5 pds%; Allard, 1999);

(3) 1050±330 ppm de S en moyenne dans les inclusions primaires et 250±170 ppm dans les verres, avec les concentrations les plus élevées mesurées une nouvelle fois dans les olivines magnésiennes du Cratère Hudson (1500-2200 ppm) mais également dans les pyroxènes des Cendres de Bellecombe. La saturation en S des magmas fournaisiens et l'immiscibilité d'un liquide sulfuré pourraient être une des explications pour expliquer la faible concentration en soufre dans la plupart des basaltes (Bureau *et al*., 1998a; Vlastelic *et al.*, 2016). Aucune corrélation du soufre avec les éléments majeurs n'est observée;

(4) 260±60 ppm de Cl en moyenne dans les inclusions primaires et 230±20 ppm dans les verres. Les concentrations les plus élevées (350±40 ppm) ont été mesurées dans les inclusions les plus primitives des magmas du Cratère Hudson. Di Muro et al. (2016) notent cependant un enrichissement (317±65 ppm) dans les rares inclusions vitreuses analysées dans des clinopyroxènes. Les inclusions vitreuses secondaires sont en revanche enrichies (1160 ppm en moyenne et jusqu'à 4200 ppm dans les produits de Piton de Caille), témoignant de possibles phénomènes de contamination au sein de l'édifice (Bureau *et al.*, 1998b). Les concentrations en chlore dissout dans les inclusions vitreuses montrent une faible corrélation avec K_2O et anticorrélation avec CaO/Al_2O_3;

(5) 500±70 ppm de F en moyenne dans les inclusions primaires et 540±160 ppm dans les verres. La variabilité du rapport F/K_2O (et Na_2O/K_2O) pourrait être associée à une hétérogénéité de la source et/ou à des phénomènes de contamination superficielle avec des liquides différenciés (Bureau *et al.*, 1998b).

Les données obtenues sur les inclusions vitreuses du Piton de la Fournaise ont permis à Di Muro *et al.* (2016) de proposer des équations de dégazage en système fermé pour

les liquides fournaisiens (Fig. M9a), en adéquation avec les modèles plus généraux de Newman et Lowenstern (2002) et Papale *et al.* (2006). Les faibles concentrations en CO_2, généralement mesurées dans les produits centraux, résulteraient d'un dégazage avancé des magmas associés lors de la remontée dans le manteau puis dans la croûte, tandis que l'appauvrissement en H_2O et S aurait surtout lieu lors de la remontée au sein des parties plus superficielles de l'édifice, où la contamination avec des liquides différenciés serait possible (Bureau *et al.*, 1998a, 1998b). A contrario, les produits émis sur la NWRZ (e.g. Piton de Caille) enregistrent des concentrations plus importantes en éléments volatils, traçant des liquides moins dégazés associés à des parties plus profondes de la plomberie magmatique et ne subissant pas ou peu de stockage pré-éruptif superficiel.

L'hétérogénéité en CO_2 et en H_2O observée pour une même éruption (voir les concentrations divergeant des courbes théoriques de dégazage sur les Fig. M9b, c) est difficilement réconciliable avec un dégazage en système fermé et est à même de tracer (1) l'occurrence de plusieurs « batchs » magmatiques (Bureau *et al.*, 1998), (2) un mélange entre des magmas provenant de sources distinctes (Bureau *et al.*, 1998), et/ou (3) un effet de perte en eau par diffusion à travers le cristal hôte et de perte en CO_2 dans la bulle de retrait des inclusions vitreuses (Di Muro *et al*., 2016).

En se basant sur un taux de production magmatique moyen de 0,1 $m^3.s^{-1}$ sur les cinquante dernières années, Bureau *et al.* (1998a) estiment le dégazage du Piton de la Fournaise à 88 kt/an de CO_2, 62 kt/an de H_2O, 12,3 kt/an de S, 0,3 kt/an de Cl, principalement intercepté dans l'édifice avant d'atteindre la surface. A cet égard, le dégazage de CO_2 au Piton de la Fournaise serait près de 80 fois inférieur à celui de l'Etna (taux de production magmatique moyen 6,8±2,3 $m^3.s^{-1}$; Harris *et al.*, 2000) et près de 20 fois inférieur à celui du Kilauea (taux de production magmatique moyen 25,7 $m^3.s^{-1}$; Dvorak et Dzurisin, 1993); ces deux volcans étant souvent pris pour comparaison (Michon *et al.*, 2015; Peltier *et al.*, 2015). A noter cependant que les dernières études font état d'un taux de production magmatique moyen de 0,32 $m^3.s^{-1}$ (Vlastelic et Pietruszka, 2016), compris entre 0,17 et 0,41 $m^3.s^{-1}$ selon *Michon et al.* (2015).

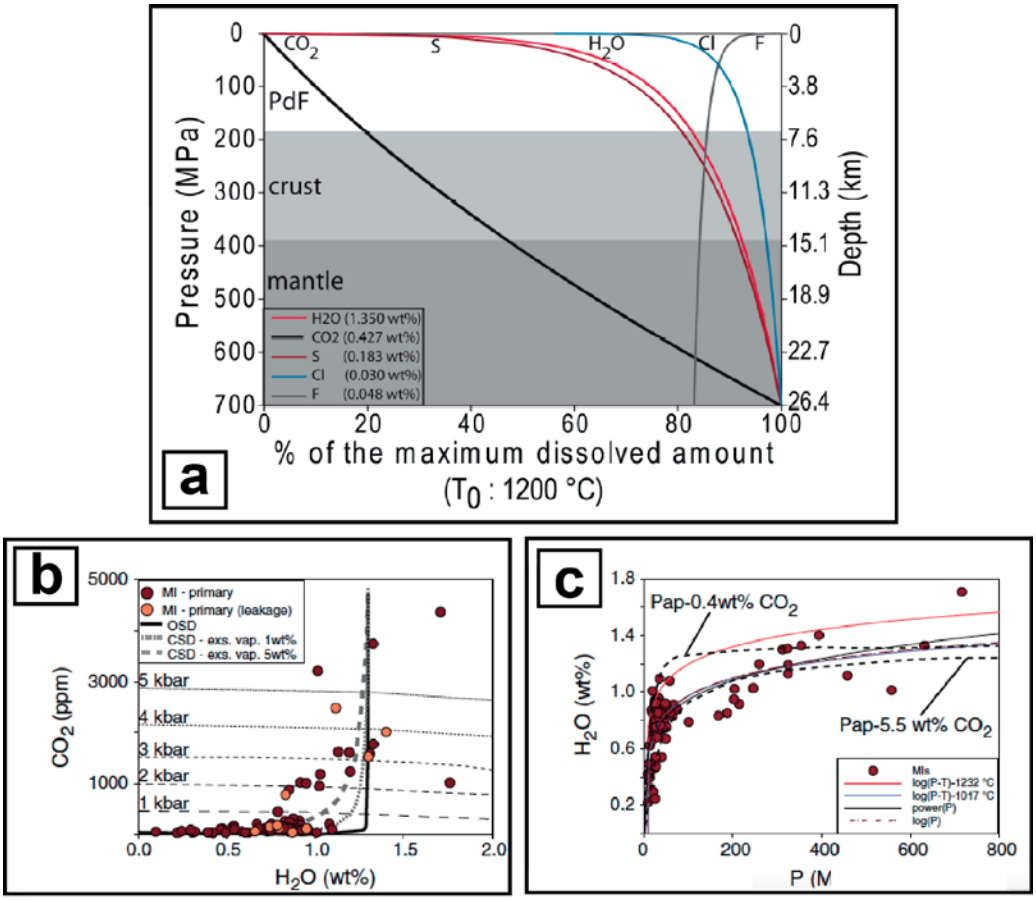


Fig. M9 : (a) Modélisation du dégazage en système fermé pour le Piton de la Fournaise à partir des données obtenues sur les inclusions vitreuses (voir Di Muro *et al.* (2016) pour les équations complètes). (b) H_2O et CO_2 dissouts dans les liquides fournaisiens (Di Muro *et al.*, 2016). Courbes de dégazage en système fermé (SCD) et ouvert (OSD) à partir du modèle de Newman et Lowenstern (2002). (c) H_2O dissout dans les liquides fournaisiens en fonction de la pression et de la température (modèle de Di Muro *et al.*, 2016) et comparé au modèle de Papale *et al.* (2006).

Chapitre 2

-

Méthodologie : pétro-géochimie des inclusions magmatiques et géochimie des gaz

Précédemment, nous avons souligné que peu de contraintes existaient sur (1) les processus générant les magmas de type AbG au Piton de la Fournaise, (2) les zones de stockages magmatiques profondes sous l'édifice, et (3) la nature des connexions entre la plomberie magmatique superficielle et les niveaux structuraux les plus profonds. Actuellement, seule la NWRZ témoigne d'une activité magmatique profonde (Bureau *et al.*, 1998b; Michon *et al.*, 2015; Liuzzo *et al.*, 2015), soulignant un potentiel transfert de magma depuis une zone de stockage mantellique décentrée par rapport au système central (Michon *et al.*, 2015). En conséquence, dans cette étude, nos efforts se sont concentrés sur la NWRZ.

L'étude pétrologique développée dans les parties suivantes de ce mémoire se base sur une description fine de cônes périphériques (NWRZ) récents (post Cendres de Bellecombe) afin de limiter les effets secondaires liés à l'altération des produits et de décrire des processus magmatiques représentatifs du fonctionnement récent du Piton de la Fournaise (et donc plus à même d'être comparés avec les enregistrements des réseaux géochimiques et géophysiques). Les cônes périphériques étudiés ont été sélectionnés sur la base des données préexistantes (Bachèlery, 1981; Bureau *et al.*, 1998; Brugier, 2016) et dans un souci de couvrir la variabilité pétrologique et géochimique des magmas émis récemment au Piton de la Fournaise. A ce titre, nous avons précédemment souligné que les inclusions magmatiques de ces produits sont peu documentées par rapport aux verres interstitiels et aux compositions en roche totale. En conséquence, une attention particulière a été portée sur l'étude des inclusions fluides et vitreuses associées à ces produits. Le but de cette stratégie étant de pouvoir (1) obtenir des contraintes barométriques sur les zones de stockage magmatique sous la NWRZ, et (2) identifier les processus magmatiques profonds (source, mélange, contamination, cristallisation, …) impliqués dans la variabilité géochimique et le dégazage des magmas fournaisiens. Inclusions vitreuses et fluides sont en ce sens des outils privilégiés afin de contraindre l'évolution du magma lors de sa remontée vers la surface. La première partie de ce chapitre est, en conséquence, consacrée à la méthodologie développée afin d'étudier les inclusions magmatiques.

Les contraintes apportées sur la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise et sur les transferts magmatiques vers la surface peuvent avoir des conséquences importantes dans la compréhension des processus qui contrôlent l'activité volcanique, avec des implications potentielles en termes de protection civile et de surveillance. Au Piton de la Fournaise, le réseau de surveillance actuel est principalement concentré dans la partie centrale de l'édifice et apportent des contraintes fortes sur les processus supracrustaux. En revanche, les enregistrements géophysiques de processus plus profonds, potentiellement à l'origine de la réactivation de la zone centrale, sont plus rares (limitation technique, densité du réseau hors-Enclos …) et leur interprétation est encore mal contrainte. Afin de développer une approche permettant d'identifier ces processus magmatiques plus profonds et possiblement décentrés, le dégazage du CO_2 apparaît comme un traceur privilégié par sa faible solubilité dans les liquides silicatés et donc par son exsolution précoce (Papale *et al.*, 2006). Du fait de la faiblesse des émissions gazeuses inter-éruptives dans l'Enclos Fouqué, nous avons décidé de nous focaliser sur le développement des techniques de quantification des émissions de CO_2 à travers sol. Elles offrent l'avantage d'être des outils privilégiés pour identifier les principales zones de faiblesse permettant aux magmas de s'intruder (e.g. Finizola *et al.*, 2002) et constituent également des outils fiables pour tracer les transferts magmatiques (e.g.

Hernandez *et al.*, 2001 ; Liuzzo *et al.*, 2013). La seconde partie de ce chapitre est, en conséquence, consacrée à la description de la méthodologie pour les mesures du dégazage du CO_2.

Ce couplage entre pétro-géochimie des magmas et géochimie des gaz (principalement le CO_2), de part sa complémentarité, doit permettre (1) de contraindre la plomberie magmatique de l'édifice dans son ensemble, (2) d'étudier les processus magmatiques associés, (3) d'identifier les zones potentielles de remontées magmatiques, et (4) de développer une approche novatrice au Piton de la Fournaise permettant d'identifier les transferts magmatiques profonds.

2.1. Les inclusions magmatiques : une fenêtre sur les conditions de stockage et d'évolution des magmas

Les inclusions magmatiques sont de véritables fenêtres ouvertes sur les processus magmatiques internes aux édifices volcaniques et fournissent également des informations précieuses sur le bilan des éléments volatils, permettant de faire le lien avec le dégazage mesuré en surface (Metrich et Wallace, 2008). Plus largement, la comparaison entre données enregistrées par les inclusions magmatiques et les autres enregistrements pré-éruptifs (sismicité, déformation, …) fournit des informations capitales pour contraindre la plomberie magmatique de l'édifice dans son ensemble et comprendre la signification des signaux enregistrés en surface (Blundy *et al.*, 2008; Reubi *et al.*, 2013). Nous nous focaliserons ici sur les deux types d'inclusions magmatiques piégées dans les cristaux, à savoir les inclusions vitreuses et les inclusions fluides.

2.1.1. Inclusions vitreuses

Les inclusions vitreuses (ou melts inclusions, MIs) sont définies comme des fractions de liquide silicaté piégé dans des cristaux (Fig. M10a, b, c, d; Sorby, 1858 ; Lowenstern, 1995). Les inclusions vitreuses sont largement utilisées en volcanologie depuis les années 70 afin de reconstruire l'évolution complète du magma, de sa genèse jusqu'à son émission (Fig. M10e). Elles sont sources d'informations pour (1) tracer les différentes étapes de fusion et d'extraction au sein du manteau (Kamenetsky et Clocchiatti, 1994; Sobolev, 1996), (2) déterminer les conditions de stockage des magmas (Lowenstern, 1994; Lange *et al.*, 2009), (3) identifier les processus magmatiques affectant son évolution (Métrich *et al.*, 1991), et (4) déterminer les coefficients de partage des élèments chimiques entre le liquide et les cristaux (Severs *et al.*, 2007).

Il est reconnu que les gaz constituent le moteur des éruptions. A ce titre, les inclusions vitreuses sont également précieuses dans l'étude des élèments volatils, permettant de (1) contraindre les processus de dégazage et leur influence sur la cristallisation du magma et la dynamique éruptive associée (Métrich *et al.*, 1993; Blundy et Cashman, 2005; Spilliaert *et al.*, 2006; Head *et al.*, 2011), (2) contraindre les profondeurs de stockage et établir des modèles de dégazage à partir des modèles de solubilité existants (Newman et Lowenstern, 2002; Papale *et al.*, 2006; Shinohara *et al.*, 2008 ; Di Muro *et al.*, 2016), (3) déterminer la masse de fluides exsolvés pendant la remontée et son influence sur la dynamique et les temps de remontée (Shinohara et *al.*, 1995; Wallace *et al.*, 1999; Wallace, 2001), (4) anticiper la magnitude et le type d'éruption à venir (Sparks, 1997), (5) calculer les volumes de magma impliqués dans les phases éruptives (Witter *et al.*, 2004), et (6) estimer la composition en éléments volatils dans les magmas primaires (Danyushevsky *et al.*, 2002).

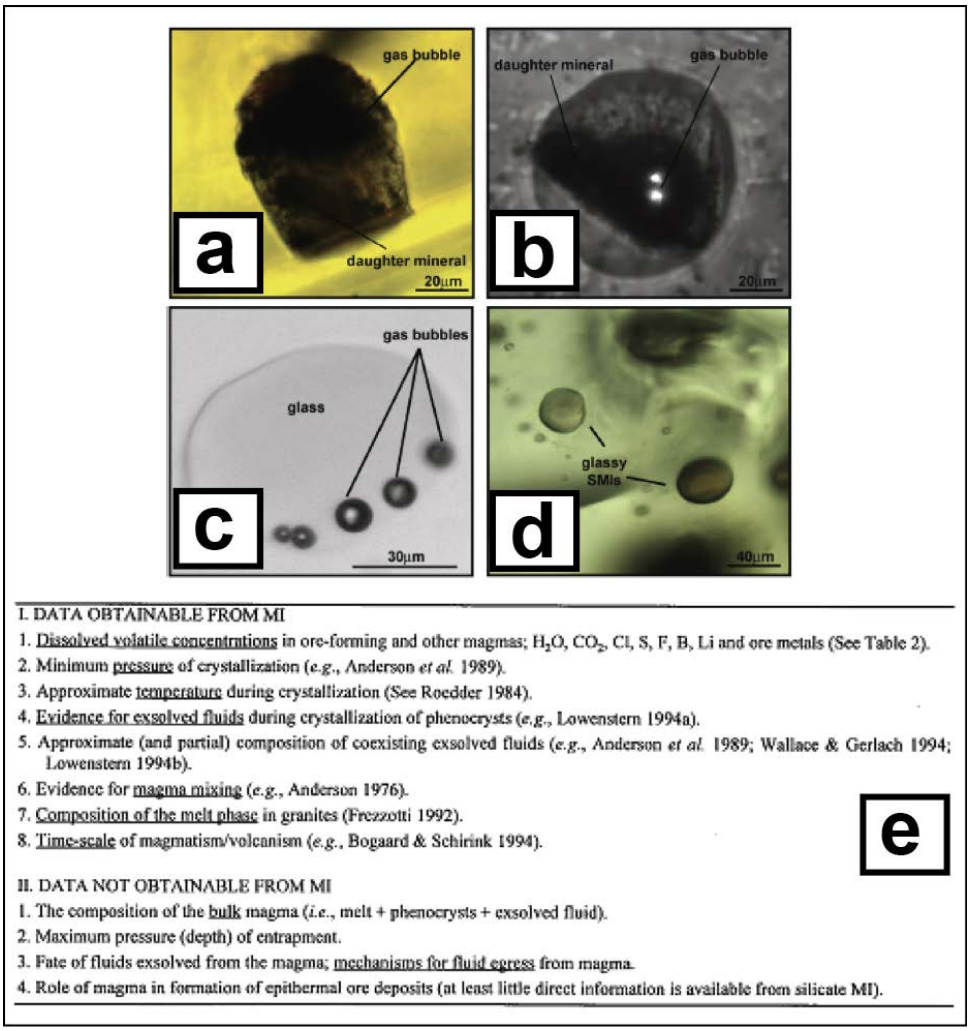


Fig. M10 : Morphologie de différentes inclusions vitreuses (Canatelli *et al.*, 2015) présentant (a, b) verre, minéral fils et bulle de retrait, (c) verre et bulles de gaz et (d) essentiellement du verre. (e) Utilisation des inclusions magmatiques vitreuses en magmatologie et limites de la méthode (Lowenstern, 1995).

2.1.1.1. Formation et évolution des inclusions vitreuses

Le piégeage des inclusions vitreuses est favorisé par différents mécanismes physico-chimiques (Sobolev and Kostyuk, 1975) tels que l'hétérogénéité chimique au sein de la couche limite de croissance du cristal, le sous-refroidissement des magmas, les phénomènes de résorption ou la présence d'une phase immiscible créant des irrégularités de croissance du minéral (Watson, 1976). On distingue généralement deux types d'inclusions vitreuses : les inclusions primaires capturées pendant la croissance du cristal et les inclusions secondaires piégées le long de fractures dans le cristal. La fracturation peut être causée par de nombreux processus comme la vitesse de remontée du magma et la dépressurisation associée, des mélanges magmatiques et les phénomènes d'amplitude thermique associés (Schiano *et al.*, 1994). De part la variabilité des processus impliqués dans leur formation, tout résultat lié à une étude systématique des inclusions vitreuses nécessite donc une étude pétrologique préliminaire précise desdites inclusions (Canatelli *et al.*, 2015).

Pétrographiquement, on distingue classiquement des familles d'inclusion selon qu'elles soient composées de plusieurs phases (mixed melt inclusions; Fig. M10a, b, c) ou représentatives directement du liquide silicaté piégé (single melt inclusions; Fig. M10d). La présence de plusieurs phases peut être liée à un piégeage hétérogène (heterogeneous trapping) ou à des phénomènes de cristallisation et/ou démixtion tardifs et inhérents au refroidissement de l'inclusion (homogeneous trapping). La première étape consiste donc à déterminer si l'inclusion analysée est composée d'une seule phase silicaté homogène, ou si le verre silicaté est associé à des bulles de gaz et/ou des minéraux fils. Plusieurs mécanismes peuvent être responsables de la formation de phases secondaires. A ce titre, la présence de bulles à l'intérieur d'une inclusion peut-être liée à (1) un piégeage synchrone d'une phase fluide dans un liquide saturé en éléments volatils ou à (2) une formation tardive d'une bulle de retrait (shrinkage bubble) liée à une contraction thermique de l'inclusion lors de son refroidissement, à des phénomènes de cristallisation post-piégeage (PEC), à des phénomènes de décrépitations ou de fuites ou encore aux effets de diffusion de l'hydrogène à travers le cristal (Canatelli *et al.*, 2015).

Une fois la caractérisation pétrographique des inclusions vitreuses faite, certaines précautions supplémentaires doivent être prises en compte afin de modérer l'interprétation des résultats et de distinguer certaines sources d'erreurs récurrentes. Parmi les phénomènes à prendre en compte, affectant les inclusions vitreuses, on peut citer :

(1) le phénomène de fuite caractérisé par un échange entre l'inclusion vitreuse et le milieu cristallin environnant. Les inclusions affectées peuvent apporter des contraintes sur l'exsolution pendant la remontée du magma mais ne sont pas représentatives de l'ensemble du budget en éléments volatils. Une analyse préliminaire en trois dimensions est requise pour les mettre en évidence;

(2) l'effet de couche limite (boundary-layer phenomena; Bacon *et al.*, 1992) lié à la différence de vitesses de diffusion de certains éléments incompatibles dans le liquide silicaté vers la surface de croissance du minéral. Baker (2008) note que l'H_2O n'est pas affectée par ce phénomène du fait de sa vitesse de diffusion élevée dans le liquide et à travers le cristal. En revanche, des espèces comme le CO_2, S, P, et les HFSE et REEs peuvent être enrichies dans l'inclusion du fait de ce phénomène. Si aucun enrichissement en éléments traces immobiles n'est observé, les espèces diffusant plus rapidement ne sont probablement pas affectées. Anderson (1974) préconise que l'analyse des inclusions vitreuses plus grandes que 25 μm permet de limiter cet effet;

(3) la décrépitation de l'inclusion, avant son refroidissement, liée à sa fracturation par décompression isothermale (Tait, 1992). Ceci résulte de la surpression présente à l'intérieur de l'inclusion (pression de piégeage) par rapport à la pression environnante. Ce phénomène est limité pour les produits refroidissant rapidement (e.g. dépôts pliniens) pour lesquels le contraste de pression est moins important du fait d'une décompression isochore. Ce processus favorise notamment l'exsolution partielle de la phase volatile (MacLennan, 2017);

(4) le rééquilibrage par diffusion est favorisé par les phénomènes d'advection le long des micro-fractures et de diffusion le long des défauts cristallins (Roedder, 1984). Ces processus se traduisent par un échange d'éléments chimiques entre l'inclusion et le minéral hôte. Par exemple, Qin *et al.* (1992) ont montré que de petites inclusions vitreuses (de moins de 25 μm) dans le quartz associé à des granites pouvaient être rééquilibrées à 95 % en eau après seulement deux ans;

(5) la cristallisation post-piégeage est liée à la fois au taux de refroidissement de l'inclusion et au degré de perte en eau. Ce phénomène fréquent se manifeste par la cristallisation du minéral hôte à partir de l'inclusion vitreuse sur ses bordures, et autour des hétérogénéités. Généralement, la cristallisation post-piégeage n'affecte pas plus de 15% de l'inclusion (Lowenstern, 1995) mais si d'autres espèces cristallines se développent, cela peut aboutir à une cristallisation totale de l'inclusion (dévitrification) nécessitant une refonte de l'inclusion afin de pouvoir l'analyser (step-heating method; voir Canatelli *et al.*, 2015 pour une revue complète de cette méthode). Une concentration importante en H_2O dans l'inclusion favorise ce phénomène par une augmentation de la diffusivité ionique.

2.1.1.2. Correction et validation des analyses

Concernant l'effet de couche limite (boundary-layer phenomena), une des principales précautions à prendre est d'éviter l'utilisation des inclusions vitreuses piégées dans des cristaux présentant des textures de croissance rapide. En effet, la croissance de tels cristaux est principalement régie par un phénomène de diffusion (Welsch *et al.*, 2013), c'est-à-dire dans des conditions potentiellement hors-équilibres. En conséquence, le liquide en contact avec le cristal n'a pas le temps de se rééquilibrer complètement, créant ainsi une couche limite enrichie en éléments incompatibles qui seront de ce fait principalement enrichis dans les inclusions vitreuses. Dans ce cas les inclusions vitreuses ne sont pas représentatives du liquide environnant (Faure et Schiano, 2005). Ce phénomène a principalement été étudié au sein des olivines dont la composition minéralogique permet de révéler efficacement la présence d'un enrichissement en éléments incompatibles dans les inclusions vitreuses. Cela s'avère en revanche plus délicat dans les clinopyroxènes dont la structure peut contenir certains éléments chimiques jugés incompatibles. En conséquence, un enrichissement en certains éléments incompatibles propres à chaque cristal peut permettre d'identifier la présence d'un tel phénomène : P-Cr-Al-Ti dans l'olivine et K dans le clinopyroxène par exemple. Les inclusions vitreuses affectées par ce phénomène seront en conséquence exclues de nos bases de données par la suite. Schiano *et al.* (2006) ont également mis en évidence que ces inclusions vitreuses peuvent également migrer dans de tels cristaux, du fait du gradient thermique, induisant une potentielle perte en éléments volatils dans une bulle de gaz précédemment exsolvée. L'utilisation de ce type d'inclusions vitreuses requiert donc également une certaine prudence dans l'utilisation des concentrations en éléments volatils dissouts.

Second processus à prendre en compte, la rééquilibration par diffusion de l'eau dissoute dans le liquide silicaté, fréquente dans les phénocristaux d'olivine, de clinopyroxène, de plagioclase et de spinelle, et principalement apparente lors des processus de refroidissement (Danyushevsky *et al.*, 2002). Qin *et al*. (1992) indiquent que le phénomène de rééquilibration par diffusion est fonction de trois paramètres : (1) le ratio entre rayons du minéral hôte et de l'inclusion vitreuse, (2) la diffusivité de H_2O dans le minéral hôte (similaire dans l'olivine et le clinopyroxène; Woods *et al.*, 2000) et (3) le coefficient de partage d'H_2O entre le minéral et le liquide (un ordre de grandeur plus élevé dans les pyroxènes alumineux que dans les olivines; Massare *et al.*, 2002; O'Leary *et al.*, 2010). En théorie, ce phénomène devrait être plus marqué dans les clinopyroxènes. Cependant des coefficients de diffusion relativement faibles ont été identifiés dans des échantillons naturels (Wade *et al.*, 2008), soulignant la difficulté à quantifier ce phénomène dans les pyroxènes. Dans le cas d'une ascension de magma rapide (refroidissement rapide), l'activité des protons H^+ est importante dans les inclusions vitreuses et la perte en eau est souvent mise en évidence par la précipitation de magnétite dans certaines inclusions. Si en revanche la présence de magnétite n'est pas avérée (le champ de stabilité de la magnétite étant fortement lié à la concentration en fer ferrique; Ariskin and Barmina, 1999), le phénomène de perte en eau (H_2O), résultant de l'activité des protons H^+, peut être considéré comme négligeable. Dans le cas d'un stockage magmatique prolongé associé à un lent refroidissement, le phénomène inverse peut avoir lieu et peut impliquer un enrichissement en H_2O dans les inclusions vitreuses par diffusion à partir du magma hydraté (Danyushevsky *et al.*, 2002). Cependant, ce phénomène reste limité au potentiel réducteur des liquides silicatés. Fe^{3+} étant le principal ion pouvant être réduit, ces auteurs concluent que l'enrichissement en H_2O ne peut excéder $0{,}113*Fe_2O_3$, ca. rarement 1 pds% (0,5 pds% au Piton de la Fournaise).

En conséquence, le phénomène de rééquilibration par diffusion de l'eau peut également parfois induire une perte en fer par diffusion, souvent décrit au sein des cristaux d'olivine (Fe-loss; Danyushevsky *et al.*, 2002; Gaetani et Watson, 2002). Ce phénomène est d'autant plus difficile à identifier qu'il n'aboutit pas forcément à une oxydation et à la formation de magnétite, mais est cependant rarement présent dans les liquides magmatiques primaires et affecte le plus souvent les liquides évolués et oxydés (Sobolev et Chaussidon, 1996). Il apparaît que le phénomène de perte en fer se matérialise principalement par (1) la présence de globules de sulfure due à la modification post-piégeage de la solubilité du S, (2) la formation de minéraux fils comme le clinopyroxène, du fait de la modification du rapport Fe/Mg, et/ou (3) un excès de Mg dans l'inclusion par rapport à la concentration en Mg dans l'olivine hôte à l'équilibre (cartographie des inclusions et calcul des coefficients de partage minéral-liquide). Le phénomène de perte en fer au sein des inclusions vitreuses piégées dans d'autres minéraux, tels que le clinopyroxène et le plagioclase, est en revanche moins bien contraint.

La cristallisation post-piégeage est un phénomène généralement lent (Moune, 2005). La prise en compte de ce phénomène consiste à comparer le coefficient de partage minéral-liquide théorique de l'élément considéré (Kd) au coefficient de partage naturel calculé (Q). L'équilibre est atteint si $(Q - Kd)^2$ est inférieur à l'incertitude sur Q (Toplis *et al.*, 2005). Dans le cas contraire, la procédure consiste à redissoudre théoriquement (ou expérimentalement sur platines chauffantes, induisant souvent des phénomènes de perte en

eau et en fer) une partie du minéral hôte jusqu'à atteindre les conditions d'équilibre. Le calcul du Kd dans l'olivine et le clinopyroxène est généralement basé sur le couple Fe-Mg, bénéficiant d'une large base de données de Kd pour différents types de magma. Afin de déterminer le Kd le plus adéquate, plusieurs méthodes sont possibles :

(1) utiliser des Kd expérimentaux. Pour les magmas réunionnais, le Kd théorique Fe-Mg est estimé à 0,306 dans l'olivine (Fisk *et al.*, 1988). Récemment, en modifiant la teneur en eau et la fugacité en oxygène du liquide silicaté et en jouant sur une gamme de pressions étendue, Brugier (2016) a démontré que ce coefficient était robuste; ses expériences menant à un coefficient moyen de 0,31. De même, la première estimation du Kd théorique Fe-Mg dans les clinopyroxènes à partir d'un liquide fournaisien (Brugier, 2016) aboutit, certes à une gamme plus large, mais en moyenne de 0,27, comparable à la valeur obtenue par Putirka (2008) sur d'autres produits;

(2) utiliser des Kd numériques. Pour les inclusions vitreuses au sein des olivines, Toplis *et al.* (2005) proposent une équation permettant de déterminer le Kd théorique Fe-Mg en se basant sur la pression (P), la température (T), la concentration en forstérite (Fo) et les concentrations en SiO_2, K_2O, Na_2O et H_2O dans le liquide silicaté.

La détermination du Q naturel dans l'olivine est égale à (Roedder and Emslie, 1970) :

$$(X_{FeO}\ \text{olivine} / X_{FeO}\ \text{liquide}) * (X_{MgO}\ \text{liquide} / X_{MgO}\ \text{olivine})$$

Cependant, la détermination de la concentration en FeO dans le liquide (tout comme dans le clinopyroxène) n'est pas évidente et dépend fortement de fO_2 (Frost, 1991). Kilinc *et al.* (1983) proposent une équation liant les deux paramètres :

$$\ln (X_{Fe2O3}\ \text{liquide} / X_{FeO}\ \text{liquide}) = a * \ln fO_2 + b / T + c + \Sigma\ d_i * X_i$$

où a, b, c et d_i sont des coefficients expérimentaux et X_i définit les concentrations en Al_2O_3, FeO*, CaO, Na_2O, K_2O. Kress et Carmichael (1991) ajoutent un terme dépendant à la température dans l'équation ainsi qu'un terme de pression. Afin de déterminer la fugacité en oxygène du liquide (fO_2), les méthodes sont nombreuses et ne feront pas l'objet d'une description détaillée dans cette partie (constituant un sujet en soi), mais citons pour les principales, celles basées sur (1) la spéciation du soufre (Carroll et Rutherford, 1988; Métrich et Clocchiatti, 1996) en utilisant la formule de Jugo *et al.* (2005), (2) le partage du vanadium entre l'olivine et le liquide (Canil et Fedortchouk, 2001; Lee *et al.*, 2005), (3) la composition des oxydes de Fe-Ti comme l'ilménite et la magnétite (Ghiorso et Evans, 2008), (4) l'équilibre olivine-liquide (Roedder et Emslie, 1970; Boivin et Bachèlery, 2009), (5) l'équilibre entre clinopyroxène et de plagioclase (France *et al.*, 2010), et (6) la composition de spinelle (Maurel et Maurel, 1982; Nicolaev *et al.*, 2016). Plus adaptée aux magmas fournaisiens, la formule de Maurel et Maurel (1982) est classiquement utilisée à La Réunion :

$$\ln (FeO/MgO)\ \text{spinelle} = 0.47 - 1.07 * (Al/(Al+Cr+Fe^{3+}))\ \text{spinelle} + 0.64 * (Fe^{3+}/(Al+Cr+Fe^{3+}))\ \text{spinelle} + \ln (FeO/MgO)\ \text{liquide}$$

$$\log (Fe^{2+} \text{ spinelle} / Fe^{3+} \text{ spinelle}) = 0.764 * \log (Fe^{2+} \text{ liquide} / Fe^{3+} \text{ liquide})$$

Récemment, d'autres méthodes numériques permettant de corriger la cristallisation post-piégeage ont vu le jour, tels que l'utilisation des logiciels MELTS (Kress et Ghiorso, 2004) et Petrolog3 (Danyushevsky et Plechov, 2011). Ce dernier permet de prendre également en compte le phénomène de perte en fer (Fe-loss). Cependant ces méthodes nécessitent de définir précisement les conditions initiales, telles que la pression (P) sur MELTS et la teneur initiale du liquide en FeO_T pour Petrolog3. A ce titre Villemant *et al.* (2009) utilisent le code MELTS sur les magmas fournaisiens, et suggèrent que le Kd puisse évoluer légèrement lors de la différenciation magmatique. Cependant, ces auteurs ne prennent pas en compte l'effet de l'eau dans le magma, et posent des hypothèses fortes sur la composition du liquide primitif en ne considérant que le rôle de l'olivine dans l'évolution des magmas fournaisiens. A contrario Petrolog3 nécessite de connaître la concentration en FeO_T initial qui peut être estimée à partir de la composition de la roche totale, à condition de pouvoir prendre en compte les processus cumulatifs (particulièrement présents dans les magmas fournaisiens) ou liés à la contamination des magmas (e.g. enrichissement en fer dans les magmas AbG du Cratère Hudson; Salaün *et al.,* 2010). Cette méthode est plus simple à appliquer pour des compositions en roche totale à l'équilibre avec celle de l'olivine définissant le mode principal au sein de la roche.

2.1.1.3. Précautions supplémentaires pour l'étude des éléments volatils

Il est important de préciser dans un premier temps que la détermination des concentrations en éléments volatils dissouts dans les inclusions vitreuses permet une estimation des quantités d'éléments volatils dissouts dans le magma au moment du piégeage, mais ne permet en aucun cas de déterminer directement leur quantité totale à cet instant, du fait de la possible présence d'une phase exsolvée avant ou pendant le piégeage (Wallace and Gerlach, 1994). Lorsque les inclusions vitreuses sont étudiées afin d'établir un budget en éléments volatils, deux précautions supplémentaires sont requises, concernant :

(1) l'effet de la dépressurisation (Roedder, 1984) engendrant un phénomène de rétractation du verre et induisant la formation de bulles d'exsolution. En effet, le changement de pression va induire une saturation du liquide en éléments volatils. Dans le cas d'une décrépitation, cela va se traduire par une violente exsolution. Le verre est alors appauvri en éléments volatils;

(2) un choc thermique peut également être responsable d'une microfracturation ou d'un phénomène de rétractation difficilement visible mais pouvant entrainer une perte en éléments volatils.

Généralement, il est admis que si la phase fluide contenue dans la bulle associée à une inclusion vitreuse est le résultat d'une exsolution tardive, le rapport entre le volume de la bulle et celui de l'inclusion vitreuse est constant dans les cristaux d'une éruption donnée (Frezzotti, 2001). Le volume de la bulle de retrait est en général <0,2-0,5 % de celui de l'inclusion vitreuse (Anderson and Brown, 1993). Lorsque les inclusions vitreuses sont étudiées afin d'analyser les éléments volatils, l'origine de la phase fluide exsolvée contenue dans la bulle doit donc être contrainte et prise en considération dans les calculs ultérieurs. De récents travaux (Esposito *et al.*, 2011; Moore *et al.*, 2015; Aster *et al.*, 2016) ont d'ailleurs révélé que les bulles de retrait pouvaient contenir jusqu'à 90 % du budget total de CO_2 dissout initialement dans l'inclusion au moment de son piégeage et mener à l'interprétation de courbes de dégazage en système ouvert faussées par cet effet. Ce phénomène est d'autant plus critique dans les magmas peu hydratés et potentiellement riches en CO_2 comme les basaltes du Piton de la Fournaise. Du fait de sa faible solubilité dans le magma, le CO_2 est potentiellement la phase gazeuse la plus affectée (40-90 %) par la formation de bulle de retrait au sein des inclusions vitreuses (Aster *et al.*, 2016). Moore *et al.* (2015) ont récemment proposé un protocole afin de déterminer la teneur initiale en CO_2 présente dans les inclusions vitreuses (outre l'homogénéisation des inclusions vitreuses par thermométrie qui peut engendrer des pertes en eau). La première étape consiste en une étude pétrographique fine afin de déterminer le volume de l'inclusion vitreuse et le volume de la bulle en son sein, ainsi que la présence ou non d'une phase carbonatée et son volume. La relation entre ces deux volumes permet de discriminer (1) les inclusions vitreuses ayant piégé une phase exsolvée lors de sa formation (dans ce cas, aucune correction des teneurs dissoutes n'est nécessaire, généralement plusieurs bulles sont présentes dans l'inclusion), (2) des inclusions vitreuses ayant développé une bulle de retrait (relation linéaire entre les volumes de la bulle et de l'inclusion). Dans le dernier cas, il est necessaire corriger la concentration mesurée de CO_2 dissout dans l'inclusion vitreuse en y rajoutant la concentration en CO_2 exsolvé. Evidemment, l'analyse des inclusions vitreuses sans bulle de retrait constitue le cas le plus favorable (s'affranchissant des corrections suivantes), mais cela n'est pas toujours possible. En conséquence, dans le cas de la présence de bulle de retrait, une fois la détermination pétrographique faite, plusieurs cas de figures se présentent.

(1) la concentration en CO_2 au sein du verre de l'inclusion vitreuse est inconnue (ce qui est souvent le cas, car si l'inclusion est trop petite, les analyses FTIR et SIMS sont impossibles à réaliser). Dans ce cas, Moore *et al.* (2015) préconisent de dissoudre (théoriquement) la quantité de CO_2 présent dans la bulle de retrait, déterminée via son volume et sa densité en CO_2 par spectroscopie Raman, permettant ainsi d'estimer une quantité minimale dissoute dans l'inclusion vitreuse avec une erreur relative de 1-20 % (augmentant avec la densité de CO_2 et le volume de la bulle de retrait);

(2) la concentration en CO_2 au sein du verre de l'inclusion vitreuse est connue pour d'autres inclusions vitreuses issues de la même éruption. Dans ce cas, Moore *et al.* (2015) préconise d'ajouter la quantité de CO_2 déterminée dans la bulle de retrait, à la quantité de CO_2 moyenne présente dans les verres des inclusions analysées;

(3) la concentration en CO_2 dans le verre de l'inclusion vitreuse est connue. Il s'agit du cas permettant la meilleure précision mais aussi le plus difficile à réaliser (nécessitant des inclusions vitreuses suffisamment grosses (>20 μm) pour être analysées par FTIR ou SIMS). Dans ce cas, la détermination de la concentration du CO_2 dissout dans le verre de l'inclusion vitreuse est représentative de celle dans le liquide silicaté au moment du piégeage de l'inclusion.

Dans ces calculs, la teneur en CO_2 dans le verre de l'inclusion vitreuse est déterminée par FTIR ou SIMS, la teneur en CO_2 dans la bulle de retrait par spectroscopie Raman et le volume de la bulle de retrait par détermination pétrographique (sphère pour la bulle de retrait, ellipsoïde pour l'inclusion vitreuse) ou en utilisant l'équation de Riker fidèle aux déterminations pétrographiques effectuées et aux études expérimentales menées (Wallace *et al.*, 2015; Aster *et al.*, 2016 ; T pour la température) :

$$\text{Bubble vol\%} = 0.0162 \times (T_{\text{trapping (melt inclusion)}} - T_{\text{pre-eruption (glass)}})$$

A noter que dans ces calculs, le volume de la bulle de retrait est un paramètre clef. A ce titre, l'effet d'expansion thermique due au refroidissement du cristal hôte doit être pris en compte (Moore *et al.*, 2015) et peut être estimé via la différence de température entre le moment du piégeage de l'inclusion et celui de l'éruption pour différents minéraux (Zimmer *et al.* (2010) pour l'olivine; Severs *et al.* (2009) pour le pyroxène et le feldspath). Cependant, les températures décrites dans la suite de cette étude excluent cet effet pour les magmas fournaisiens. Concernant la détermination de la densité de CO_2 piégé dans la bulle de retrait, il est également possible de s'affranchir des mesures par spectroscopie Raman, à condition que les teneurs en H_2O et CO_2 soient connues dans le verre de l'inclusion vitreuse (Wallace *et al.*, 2015). En effet, dans ce cas, il est possible d'estimer le pourcentage de CO_2 exsolvé à partir de la pression estimée par l'équilibre CO_2-H_2O dans le verre (Newman et Lowenstern, 2002).

Cependant, malgré le développement de méthodes récentes permettant de contraindre avec davantage de précision les teneurs en éléments volatils dissouts dans les inclusions vitreuses, et notamment le CO_2 et l'H_2O majoritaires, il est fréquent que l'évolution des éléments volatils ne puissent pas être décrite par une simple courbe de décompression (Blundy et Cashman, 2005). Ce paradoxe est souvent interprété comme résultant (1) de phénomènes complexes affectant le dégazage tels que le « flushing », i.e. une arrivée de CO_2 modifiant l'équilibre H_2O-CO_2 et entraînant une déshydratation des magmas, (Blundy et Cashman, 2005; Metrich et Wallace, 2008; Shinohara, 2008), (2) de l'effet de la cristallisation ou de l'assimilation dans des systèmes saturés en vapeur (Wallace *et al.*, 1999) ou de mélanges entre liquides variablement dégazés (Witham, 2011), (3) de la perte en H_2O par diffusion (Danyushevsky *et al.*, 2002), (4) d'un dégazage en déséquilibre du fait de la variabilité des coefficients de diffusion des éléments volatils dans les liquides silicatés (Gonnermann et Manga, 2005; Pichavant *et al*., 2013) ou encore (5) d'un appauvrissement en CO_2 par décrépitation (Maclennan, 2017). Concernant ce dernier point, en compilant l'ensemble des données de pression de saturation obtenues à partir de l'équilibre H_2O-CO_2 pour des systèmes basaltiques, Maclennan (2017) note que les pressions calculées sont majoritairement <2,5 kbar en deçà des autres estimations barométriques (inclusions fluides, composition des minéraux, …). Il précise que les inclusions vitreuses formées à des pressions

supérieures à 2.5 kbar sont plus à même de subir des phénomènes de décrépitation lors de la remontée du magma. Il semblerait cependant que ce phénomène soit moins marqué pour les inclusions subissant un long refroidissement post-piégeage. Dans tous les cas, Maclennan (2017) souligne que les inclusions fluides constituent de meilleurs enregistrements des pressions de cristallisation que les inclusions vitreuses.

2.1.2. Inclusions fluides

Une inclusion fluide est définie comme “any inclusion that trapped a phase that was a fluid at the temperature and pressure of formation, regardless of the phase state of the inclusion as observed at laboratory conditions” selon Bodnar (2003). Leur taille varie entre 1-2 µm jusqu’à quelques millimètres. Comme pour les inclusions vitreuses, la topographie des surfaces de croissance du cristal hôte joue également un rôle prépondérant dans leur piégeage (Roedder, 1984; Goldstein et Reynolds, 1994).

La classification des inclusions fluides est principalement liée à leur chronologie de formation (Fig. M11a). On distingue ainsi (1) les inclusions primaires, directement piégées lors de la croissance du cristal, (2) les inclusions secondaires qui résultent du piégeage tardif de fluides dans les plans de faiblesse du cristal, (3) les inclusions pseudosecondaires si la fracturation du cristal (et donc le piégeage de la phase fluide) a lieu pendant sa croissance, et (4) indéterminables si leur classification ne peut être assurée avec un certain niveau de confiance (Goldstein, 2003). Roedder (1984) précise que les inclusions fluides primaires sont généralement piégées le long des surfaces de croissance ou distribuées aléatoirement au sein du cristal. Cependant, une analyse tridimensionnelle est fortement recommandée afin d’étudier une potentielle superposition de plans d’inclusions secondaires.

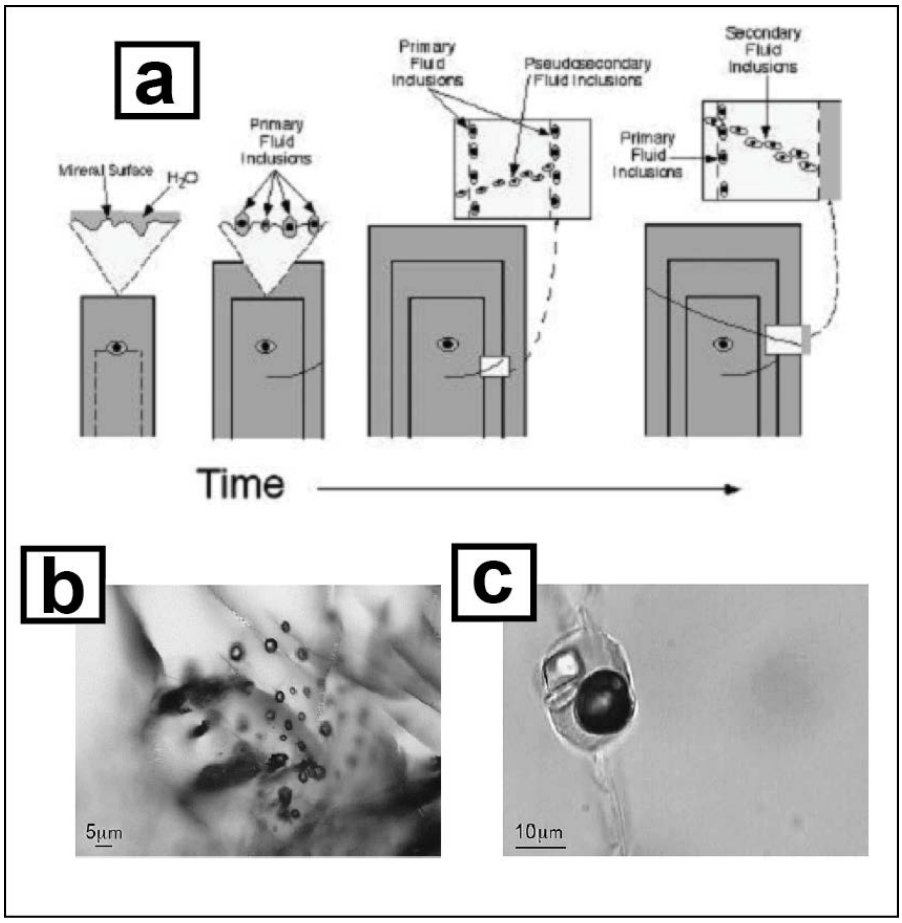


Fig. M11 : (a) Formation et types d'inclusions fluides tels que définis par Goldstein et Reynolds (1994) dans le "Fluid Inclusion Assemblage (FIA) system". (b) Inclusions fluides riches en CO_2 dans un cristal d'othopyroxène (Frezzotti *et al.*, 2012). A noter l'auréole sombre et l'absence de rondeur témoignant d'un processus de rééquilibrage. (c) Inclusion fluide riche en eau avec des cristaux de calcite et d'anhydrite (Frezzotti *et al.*, 2012).

Une fois la classification première des inclusions fluides faite, une description pétrographique est requise, de même que pour les inclusions vitreuses. Cette description permet de ne conserver que les inclusions fluides représentatives en suivant les règles de Roedder :

(1) l'inclusion est formée par une phase homogène simple (Fig. M11b);

(2) le volume de l'inclusion n'a pas évolué après le piégeage;

(3) après le piégeage, rien n'a été ajouté ou ne s'est échappé de l'inclusion (Fig. M11c).

En effet, comme pour les inclusions vitreuses, certains effets peuvent affecter les inclusions fluides après leur piégeage (Bodnar, 2003). Le plus important et fréquent d'entre eux est le processus de rééquilibrage qui se caractérise par (1) un changement de volume de l'inclusion, (2) un gain ou une perte de matière, et/ou (3) une perte en eau par diffusion. Le premier processus, également appelé « stretching » (Larson *et al.*, 1973), se développe principalement

dans les minéraux dont le système cristallin présente des plans de faiblesse par changement de pression et de température. Par exemple, ce phénomène est plus fréquent au sein des clinopyroxènes qu'au sein des olivines (Hansteen *et al.*, 1998). Il est lié à une déformation plastique lente rarement accompagnée d'une perte de matière. Afin d'étudier cet effet, il est recommandé de comparer la pression interne des inclusions fluides à leur taille afin d'identifier toute corrélation appuyant un tel processus. Le second processus est le résultat d'un mécanisme d'advection générant une déformation cassante responsable de phénomènes de fuite et de décrépitation. A ce titre, une observation rigoureuse de la morphologie des inclusions fluides est requise afin d'identifier de possibles plans de fuite ou fractures à proximité de l'inclusion fluide. Tout comme pour les inclusions vitreuses, le troisième processus est le résultat de la diffusion d'ion H^+ à travers la structure cristalline du minéral (Hall et Sterner, 1995). Ce phénomène est particulièrement présent lors des analyses réalisées par microthermométrie (Bodnar, 2003).

Ces changements intrinsèques à l'inclusion fluide ont généralement pour conséquences une perte de fluide, la formation d'une phase minéralogique et/ou la condensation d'H_2O sur les parois de l'inclusion, générant une auréole sombre (Fig. M11b; Kleinefeld et Bakker, 2002). La densité en CO_2 des inclusions fluides étant souvent utilisée comme baromètre (Frezzotti *et al.*, 2012), un tel processus aboutit à des pressions inférieures à la pression de piégeage de l'inclusion fluide. En conséquence, il est d'usage de considérer la pression maximale estimée sur l'ensemble des analyses comme marquant la pression minimale de piégeage (Zanon et Frezzotti, 2013) et d'analyser préférentiellement les inclusions rondes de petite taille (Bodnar *et al.*, 1989). La pression moyenne estimée, souvent associée à un mode principal dans la distribution des pressions, est généralement interprétée comme la pression de rééquilibrage.

2.1.3. Spectrométrie Raman appliquée aux inclusions magmatiques

De nombreuses techniques analytiques sont aujourd'hui utilisées en routine afin d'étudier les inclusions fluides (spectrométrie Raman, microthermométrie) et les inclusions vitreuses (microsonde électronique, sonde ionique, spectrométrie de masse par ablation laser, spectrométrie de Fourier, spectrométrie Raman ou encore des techniques de fluorescence ou nucléaires). Les résultats présentés dans cette étude sont principalement basés sur l'utilisation de la microsonde électronique (EPMA) pour la détermination des éléments majeurs et volatils (P, S, F, Cl), de la spectrométrie de masse à ablation laser (LA-ICP-MS) pour les éléments traces.

La quantification de l'eau dans les inclusions magmatiques peut, quant à elle, s'effectuer par "weight loss on ignition", manométrie à hydrogène, sonde ionique (SIMS), spectrométrie de Fourier (FTIR) ou spectrométrie Raman. Pour l'analyse du CO_2, seules la spectrométrie de Fourier et la sonde ionique permettent aujourd'hui une quantification précise au sein des inclusions. Cependant, ces techniques (Le Losq *et al.*, 2012) sont généralement chères (SIMS) et difficilement utilisables en routine (SIMS). Elles nécessitent une préparation fastidieuse des

échantillons engendrant parfois une perte considérable de matière à analyser (FTIR). Elles nécessitent également des inclusions dont la taille minimale analysable augmente le risque de processus de rééquilibrage post-piégeage (FTIR, microthermométrie). Enfin, elles peuvent induire des modifications chimiques au sein des inclusions (perte en eau par microthermométrie; Sobolev et Danyushevsky, 1994). En conséquence, nous avons décidé de focaliser cette partie sur le développement de la spectrométrie Raman appliquée aux inclusions magmatiques, dont le développement récent (et en cours) apparaît prometteur en terme de quantification des éléments volatils, notamment pour le CO_2 et l'H_2O, principaux éléments volatils en milieu volcanique. Quelques analyses par spectrométrie de Fourier (FTIR) ont également été réalisées à titre de comparaison pour le dosage du CO_2 et de l'H_2O.

Nous avons pris soin d'analyser des inclusions piégées dans des cristaux contenus dans des lapilli et à des scories, afin de préserver au maximum les inclusions vitreuses des phénomènes de cristallisation associée au refroidissement lent des laves. Une telle méthodologie permet de limiter le recours à la microthermométrie. La description de la méthodologie associée à l'analyse des inclusions vitreuses et fluides par spectrométrie Raman est disponible en Annexe M1.

2.2. Les gaz volcaniques : émissions de CO_2

2.2.1. Le réseau de surveillance géochimique de l'OVPF

Depuis la création de l'OVPF, la première technique de géochimie des gaz implantée à des fins de surveillance fut l'utilisation de sondes radon dans le sol entre 1983 et 2004. Cette technique a permis d'enregistrer en 1996 une forte anomalie précédant la crise sismique de 1996 sous la NWRZ (Monnin et Seidel, 1998) avant la réactivation du volcan en mars 1998. Cependant, la difficulté à filtrer l'influence des paramètres environnementaux ainsi que l'absence de corrélation systématique avec l'activité volcanique fut à l'origine de son démantèlement en 2004 (Basséguy *et al.*, 2006). Suite au très fort impact des émissions gazeuses sur l'île de la Réunion pendant l'éruption majeure d'avril 2007, trois scanners DOAS (BERN, ENCN, PARN) ont été installés (Fig. M12) depuis septembre 2007 en bordure de l'Enclos Fouqué afin de quantifier les flux de SO_2. Les mesures d'épaisseur optique de SO_2 ($ppm.m^{-1}$) sont réalisées pendant 15 minutes chaque heure entre 7 h et 18 h (heure locale) via l'utilisation d'un spectromètre UV (angle de scansion : 60°) calibré sur la longueur d'onde du SO_2 et utilisant le soleil comme source lumineuse. Le flux de SO_2 est alors estimé en prenant en considération la géométrie du panache, sa hauteur ainsi que la vitesse du vent (équivalent à sa vitesse de dispersion). Les premiers résultats soulignent une corrélation positive entre l'augmentation des flux de SO_2 et l'apparition du trémor sismique ainsi qu'une corrélation avec le taux d'émission des laves (Hibert et *al.*, 2015).

Depuis 2011, une station MultiGaS est également installée en bordure du cratère Dolomieu (DSON; Fig. M12) afin de mesurer les concentrations en gaz au sommet du Piton de la Fournaise. La cible principale de la station sont les émissions issues des fumerolles situées au sein du cratère. Les mesures sont réalisées quatre fois par jour (0 h, 6 h, 12 h et 18 h Temps Universel) avec des cycles d'acquisition de 30 minutes. L'importante dilution atmosphérique, du fait de la distance entre le point d'émission des fumerolles et la station, ainsi que le faible dégazage au fond du Cratère Dolomieu (absence de panache) sont un frein à l'utilisation des concentrations absolues des diverses espèces gazeuses (proche de la limite de détection des capteurs) et favorisent l'utilisation des rapports molaires. A ce titre, les fumerolles sont principalement dominées par la vapeur d'eau (H_2O/CO_2 = 250) et dans une faible proportion par l'H_2S (C/S = 120).

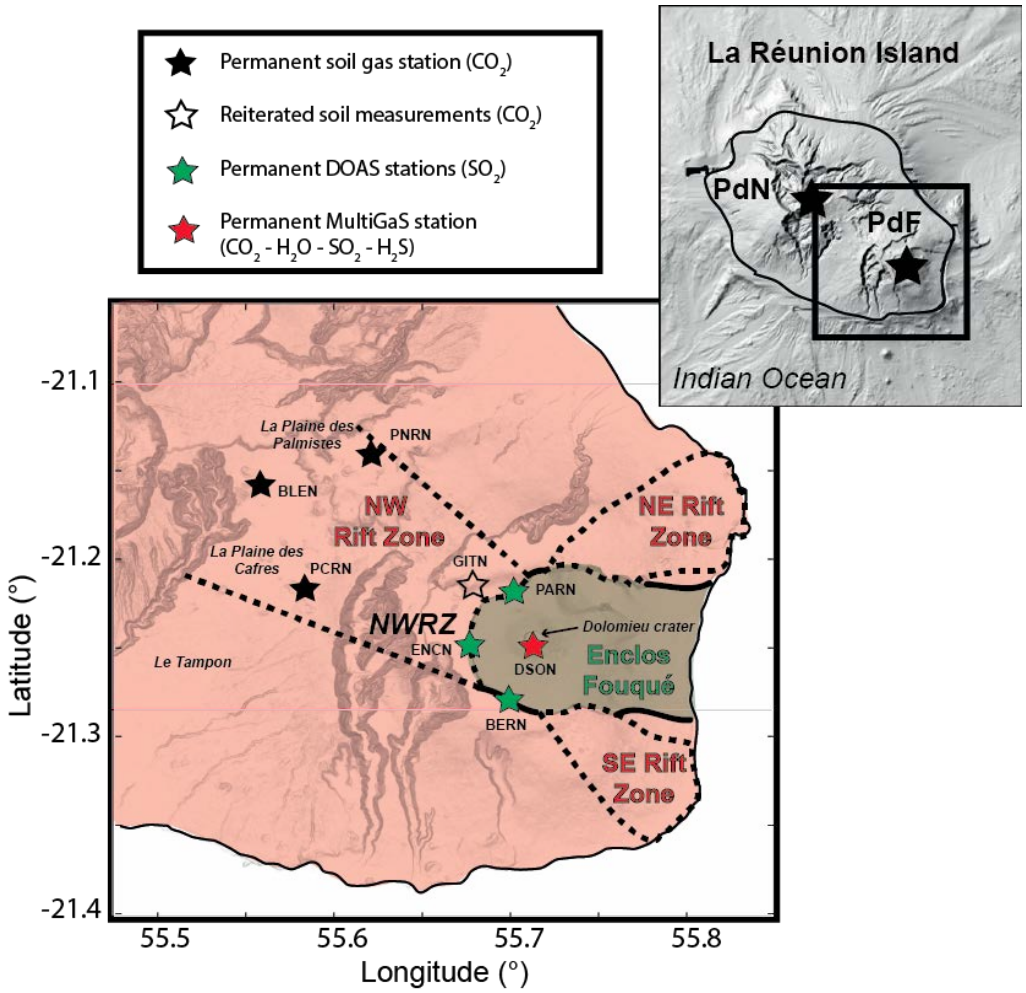


Fig. M12 : Réseau de surveillance de l'Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise pour la géochimie des gaz à La Réunion.

Enfin, depuis 2012, le dernier réseau installé sur le massif détermine les émissions de CO_2 par le sol. Trois stations sont installées sur la partie périphérique distale de l'édifice (>10 km du Cratère Dolomieu; PCRN installée en 2012, PNRN en 2013, BLEN en 2015; Fig. M12), à l'aplomb de la sismicité profonde enregistrée sous la NWRZ. Les mesures sont horaires avec une première série de 9 mesures faites dans l'air, puis trois séries de 9 mesures réalisées dans le sol (30 secondes par série). Seule la médiane de la troisième série est prise en considération. Les deux premières séries permettent d'identifier d'éventuels dysfonctionnements liés à des paramètres endogènes et/ou exogènes. Depuis 2015, des mesures sont également effectuées hebdomadairement à proximité de l'Enclos Fouqué (GITN; Fig. M12) avec une station portable sur un profil qui traverse une zone d'anomalie qui sera décrite dans cette étude. La durée de la mesure est souvent <2-3 minutes, suffisante pour stabiliser les valeurs. A l'écriture de ce mémoire, la station de BLEN n'est opérationnelle pleinement que depuis un an du fait de nombreux problèmes liés au fonctionnement de sa station météorologique jusqu'en 2016. En conséquence seules les données de PCRN, PNRN et GITN seront discutées dans la suite de cette étude.

2.2.2. Introduction aux gaz magmatiques

La quantité de gaz s'échappant des édifices volcaniques est principalement contrôlée par (1) la quantité de magma impliquée, (2) les concentrations en volatils à la source et, (3) la proportion de gaz disponible là où le magma est stocké (Gerlach *et al.*, 1994; Wallace and Gerlach, 1994; Hernandez *et al.*, 2012). La composition et la mobilité rapide des gaz exsolvés durant la dépressurisation du magma vers la surface en font des précurseurs importants à long et court terme selon la profondeur des sources impliquées (Granieri *et al.*, 2006; Pérez *et al.*, 2012). Ils représentent également un risque majeur direct pour les populations engendrant problèmes respiratoires liés à la dispersion atmosphérique (Viveiros *et al.*, 2008), perturbations environnementales et climatiques aux conséquences socio-économiques importantes comme lors de l'éruption du Laki (Islande) en 1783 (Oppenheimer, 2015), ou encore asphyxies mortelles liées à la libération violente de gaz stockés dans les lacs comme le rappelle la tragédie du lac Nyos en 1995. Outre ces manifestations directes en surface, la concentration en éléments volatils dissouts dans le magma et le dégazage associé lors de sa remontée ont une influence majeure sur la viscosité du magma et donc sur le dynamisme éruptif. A ce titre les gaz volcaniques sont souvent considérés comme le moteur des éruptions volcaniques. La phase gazeuse exsolvée au sein des magmas est en effet l'un des principaux facteurs contrôlant les éruptions volcaniques (Stock *et al.*, 2016). Leur analyse en surface fournit donc d'importantes informations au regard des transferts magmatiques associés et constitue un outil de surveillance fondamental en volcanologie (Iwasaki *et al.*, 1963; Symonds *et al.*, 2001). Ces gaz émis en surface sont présents dans (1) le panache, (2) les zones fumeroliennes, (3) les sources chaudes, (4) les lacs de cratère mais également, (5) dans le sol. Leurs concentrations sont variables en fonction du contexte géologique associé et de leurs propriétés chimiques (solubilité, incorporation dans des phases minérales, interactions avec les systèmes hydrothermaux, …). Par exemple le SO_2 et le HCl sont des espèces très solubles qui se dissolvent facilement dans les systèmes hydrothermaux. Ces interactions entre les gaz et les systèmes hydrothermaux ne sont pas seulement étudiées en volcanologie mais ont également des implications majeures en géothermie et en métallogénie. Parmi les principaux gaz analysés on peut citer principalement par ordre d'abondance, la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2) et les dérivés carbonés (CO, CH_4 …), le sulfure d'hydrogène (H_2S) et le dioxyde de soufre (SO_2). D'autres gaz en quantité plus restreinte viennent compléter ces émissions principales, parmi lesquels sont souvent analysés les élèments halogènes (HCl, HF, HBr), les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), l'azote (N_2) et le dihydrogène (H_2).

Cette étude est principalement focalisée sur le CO_2, l'un des volatils majeurs (≈10 mol% des gaz présents au sein des magmas), après l'eau (Barnes *et al.*, 1988). Il s'agit également de la molécule carbonée la plus abondante devant le CH_4, le CO et le COS. Récemment une étude du dégazage le long du rift Est-Africain (Lee *et al.*, 2016) a révélé que les grandes structures crustales favorisent le dégazage de CO_2 directement depuis le manteau avec des émissions conséquentes (53-97 Mt par an) comparable à la production totale des dorsales océaniques. Le volcanisme passif (hors-éruption) subaérien (panache continu, diffusion par le sol, lacs de cratère, structures tectoniques et systèmes hydrothermaux) contribuent également largement au dégazage global, représentant près de la moitié des

émissions naturelles de CO_2 sur Terre (Mörner and Etiope, 2002) avec environ 540 Mt par an (Burton *et al.*, 2013) mais moins de 2% des émissions anthropologiques (35 000 Mt par an). A titre de comparaison l'activité éruptive ne représente en moyenne qu'1 Mt par an (Burton *et al.*, 2013) sauf lors d'éruptions exceptionnelles comme celle du Pinatubo en 1991 libérant près de 50 Mt de CO_2 dans l'atmosphère. Parmi les plus gros contributeurs mondiaux de CO_2 volcanique (près de 20% des émissions volcaniques), citons Le Nyiragongo (République Démocratique du Congo) avec en moyenne 19 Mt par an, le Popocatépetl (Mexique) avec 11 Mt par an, l'Ambrym (Vanuatu) avec 7 Mt par an, l'Etna (Italie) avec 6 Mt par an, le Miyakejima (Japon) avec 5 Mt par an, l'Odoinyo Lengaï (Tanzanie) avec plus de 2 Mt par an et le Kilauea (USA) avec 2 Mt par an. La solubilité des espèces volatiles dépend principalement de la composition du magma, de sa température, de la pression et de la fugacité d'oxygène (Gerlach *et al.*, 2002; Bucholz *et al.*, 2013). La faible solubilité du CO_2 le rend exsolvable à grandes profondeurs (Papale, 1999; Moretti and Papale, 2004), d'où son utilisation importante pour tracer les processus magmatiques profonds (recharge, migration, mélange, …). Sur l'Etna par exemple (Clocchiatti *et al.*, 1992; Giammanco *et al.*, 1995), le CO_2 s'exsolve déjà majoritairement des magmas basaltiques à partir de 600-800 MPa (20-30 km bsl). Sa réactivité avec les roches encaissantes est peu importante en comparaison aux espèces acides (Sigvaldason, 1989). Le CO_2 est à ce titre l'une des espèces gazeuses la plus importante pour surveiller l'activité volcanique (Symonds *et al.*, 2001).

2.2.3. Mesures des flux de CO_2 à travers le sol

2.2.3.1. Les émissions de gaz par le sol : une technique aux multiples applications

Parmi l'ensemble des mesures propres au dégazage volcanique, les mesures des gaz dans le sol (CO_2, Rn, He, H_2) débouchent sur un large champ d'applications. Ce dégazage est généré par les processus suivants:

(1) la diffusion lorsqu'un gradient de concentration existe dans le sol (Chiodini *et al.*, 1998) suivant la première loi de diffusion de Fick où le flux F est proportionnel au gradient de concentration $dC/d\lambda$:

$\mathbf{F_{CO2} = -\upsilon \times D \times (dC/d\lambda)}$ avec : υ la porosité du sol de D le coefficient de diffusion;

(2) l'advection lorsqu'il est lié à un gradient de pression et de température (Chiodini *et al.*, 1998; Mazot, 2005), régi par la loi de Darcy :

$\mathbf{F_{CO2} = (k/\mu) \times (dP/d\lambda)}$ avec : k la perméabilité du sol et μ la viscosité du fluide.

A noter que dans la plupart des études des systèmes volcaniques, le gaz est jugé incompressible afin de simplifier les équations, ce qui est justifié par le faible gradient de

pression existant (Chiodini *et al.*, 1998). Etiope et Martinelli (2002) ont montré que la migration des gaz à travers le sol était plutôt le résultat d'un phénomène d'advection que de diffusion, corrélé à l'existence d'une fracturation préférentielle (Hernandez *et al.*, 2004). Généralement les flux faibles résultent d'un phénomène de diffusion alors que les flux plus importants sont contrôlés par l'advection (Gurrieri et Valenza, 1988; Lewicki *et al.*, 2003).

Les techniques d'investigation des gaz de sol ont tout d'abord été développées dans le domaine agricole (Kucera et Kirkham, 1971) et minier (Hinkle et Dilbert, 1984). Dans le domaine minier, ils sont d'excellents outils de prospection des gisements présentant peu de métallotectes en surface (McCarthy et Reimer, 1986) et sont émis par des processus primaires (hypogènes) ou secondaires (supergènes) du fait de l'interaction avec l'hydrosphère, l'atmosphère et/ou la biosphère. Ils sont d'excellents traceurs des phénomènes d'oxydo-réduction (des gisements sulfurés principalement) et de radioactivité. Les anomalies positives de CO_2 sont, par exemple, généralement couplées à des anomalies négatives d'O_2 mettant en évidence des processus d'oxydation (Lovell *et al.*, 1983). L'oxydation au sein des gisements sulfurés est également mise en évidence via les espèces soufrées (Hinkle et Dilbert, 1984), notamment le COS et le CS_2 (et dans une moindre mesure l'H_2S et le SO_2). L'H_2 est également un traceur important des processus d'oxydation de corps sulfurés et/ou de minéraux enrichis en fer (Sato *et al.*, 1984). Le CH_4 est en revanche souvent lié à la décomposition de la matière organique, en faisant un outil privilégié pour la prospection des gisements d'hydrocarbures. Le Rn, du fait de leur caractère radioactif, est quant à lui utilisé en prospection des minerais uranifères (McCarthy et Reimer, 1986).

Depuis la fin des années 90, les techniques de prospection associées aux gaz du sol ont également connu un essor important en exploration géothermique. En effet, quand le rapport CO_2/H_2O est connu (via les émissions fumeroliennes), la cartographie d'une zone en CO_2-sol permet d'utiliser les flux comme proxy du flux de chaleur libéré et d'estimer ainsi le potentiel géothermique d'une zone (Chiodini *et al.*, 2001, 2005). Le flux de chaleur est alors calculé en multipliant le flux mesuré par son enthalpie réduite de celle de l'eau à température ambiante. Généralement, le dégazage par le sol ne se fait pas sur l'ensemble de la surface de réservoir géothermique, il est plus généralement marqué le long de structures préférentielles en relation directe avec la source des émissions (Azzaro *et al.*, 1998; Chiodini *et al.*, 2001; Toutain et Baubron, 1999). Aiuppa *et al.* (2004) ont montré au Vésuve (Italie) que la migration du CO_2 à travers le sol était principalement contrôlée par le champ de contraintes régional. En conséquence, les gaz de sol ont également été développés pour surveiller l'activité sismique associée à ces variations de contraintes (Irwin et Barnes, 1980; Salazar *et al.*, 2002; Perez *et al.*, 2006; Padron *et al.*, 2008).

En contexte volcanique, une telle détection des structures préférentielles d'injection permet plus localement, de définir la géométrie des systèmes hydrothermaux et les principales zones de faiblesses associées (Finizola *et al.*, 2002), en complément d'autres méthodes géophysiques telles que la polarisation spontanée, la tomographie de résistivité électrique ou l'imagerie thermique. L'identification de ces zones de dégazage préférentiel a mené la communauté scientifique à s'interroger sur le potentiel développement du suivi temporel du dégazage à travers le sol comme traceur du transfert magmatique, potentiel précurseur éruptif et outils de surveillance à plus ou moins long terme. Le dégazage de CO_2 à travers le sol notamment, représente une part significative du dégazage des édifices volcaniques (15 % à

l'Etna, près de 50 % au Merapi; Allard *et al.*, 1991; Burton *et al.*, 2013) et des fluctuations importantes de ce dégazage à travers le sol ont par exemple été observées avant les éruptions sur les volcans Usu et Iwojima au Japon (Hernandez *et al.*, 2001, Notsu *et al.*, 2005), au Stromboli (Brusca *et al.*, 2004; Carapezza *et al.*, 2004), à l'Etna (Liuzzo *et al.*, 2013) et à El Hierro (Pérez *et al.*, 2012; Padilla *et al.*, 2013). Ce champ d'application reste cependant récent et est encore en développement, l'implantation d'un tel système de surveillance permanent n'étant encore que peu présent à travers le monde.

2.2.3.2. Les mesures directes

Parmi les méthodes permettant de déterminer le flux de CO_2, la technique de l'Eddy covariance (Baldocchi *et al.*, 2003; Aubinet *et al.*, 2012) est largement utilisée en météorologie, en climatologie, en océanographie, et plus récemment pour surveiller le dégazage lié aux techniques de fracturation hydraulique. Basée sur la relation entre la vitesse du vent, la température, la pression et la concentration en CO_2, elle permet de calculer un flux vertical à partir des turbulences au sein des couches atmosphériques superficielles. Sa précision est grande et permet d'étudier des surfaces importantes comme à Yellowstone (Werner *et al.*, 2000; Werner et Brantley, 2003). En contrepartie l'instrumentation déployée est lourde et coûteuse à mettre en place. A ce titre, d'autres méthodes basées sur la spectroscopie infrarouge du CO_2, aboutissent à des résultats similaires en impliquant des ressources plus restreintes (Norman *et al.*, 1997).

C'est le cas de la méthode dite « de la chambre d'accumulation » (Chiodini *et al.*, 1996). Dans notre cas, nous utilisons ici une station portable de la marque West System (Fig. M13a) constituée par une chambre d'accumulation (une cloche) placée sur une surface plane, préalablement nettoyée de la végétation, et rendue hermétique aux entrées d'air (en exerçant si possible une légère surpression pour la faire pénétrer dans le sol). Après un temps de chauffe d'environ 10-15 min, le gaz est alors pompé, filtré des particules solides et déshumidifié via du perchlorate de magnésium (pour ne pas endommager les capteurs) avant d'être injecté dans un spectromètre IR (Dräger Polytron) qui mesure chaque seconde la concentration injectée (0-10%) avec une précision de 0,01%. Le gaz analysé est alors réinjecté dans la chambre d'accumulation et homogénéisé via un système de ventilation intérieur (vitesse de rotation standard de 80 tours par minute). Ceci implique une augmentation progressive de la concentration au cours du temps, permettant de calculer un flux ($ppm.s^{-1}$) à partir de la pente temporelle des concentrations. Ce flux est alors convertible en $g.m^{-2}.d^{-1}$ via la masse molaire du CO_2 et les spécificités surfaciques et volumétriques de la chambre d'accumulation à partir de la relation :

$$F_{CO2} = \Delta_{CO2}/\Delta_t \times (1/M_{air}) \times M_{CO2} \times V \times (1/A) \times \delta_{air}$$

où Δ_{CO2} correspond à la différence de concentration finale et initiale (ppm), Δ_t est l'intervalle de temps de mesure, M_{air} , la masse molaire de l'air ($2{,}8964 \times 10^{-2}$ $kg.mol^{-1}$), M_{CO2}, la masse molaire du dioxyde de carbone ($4{,}4010 \times 10^{-2}$ $kg.mol^{-1}$), V, le volume de la chambre

d'accumulation, A, la surface de la chambre d'accumulation et δ_{air}, la densité de l'air ($kg.m^{-3}$) en fonction de la pression (Pa) et de la température (K) : (P/T) x (3,483677 x 10^{-3}).

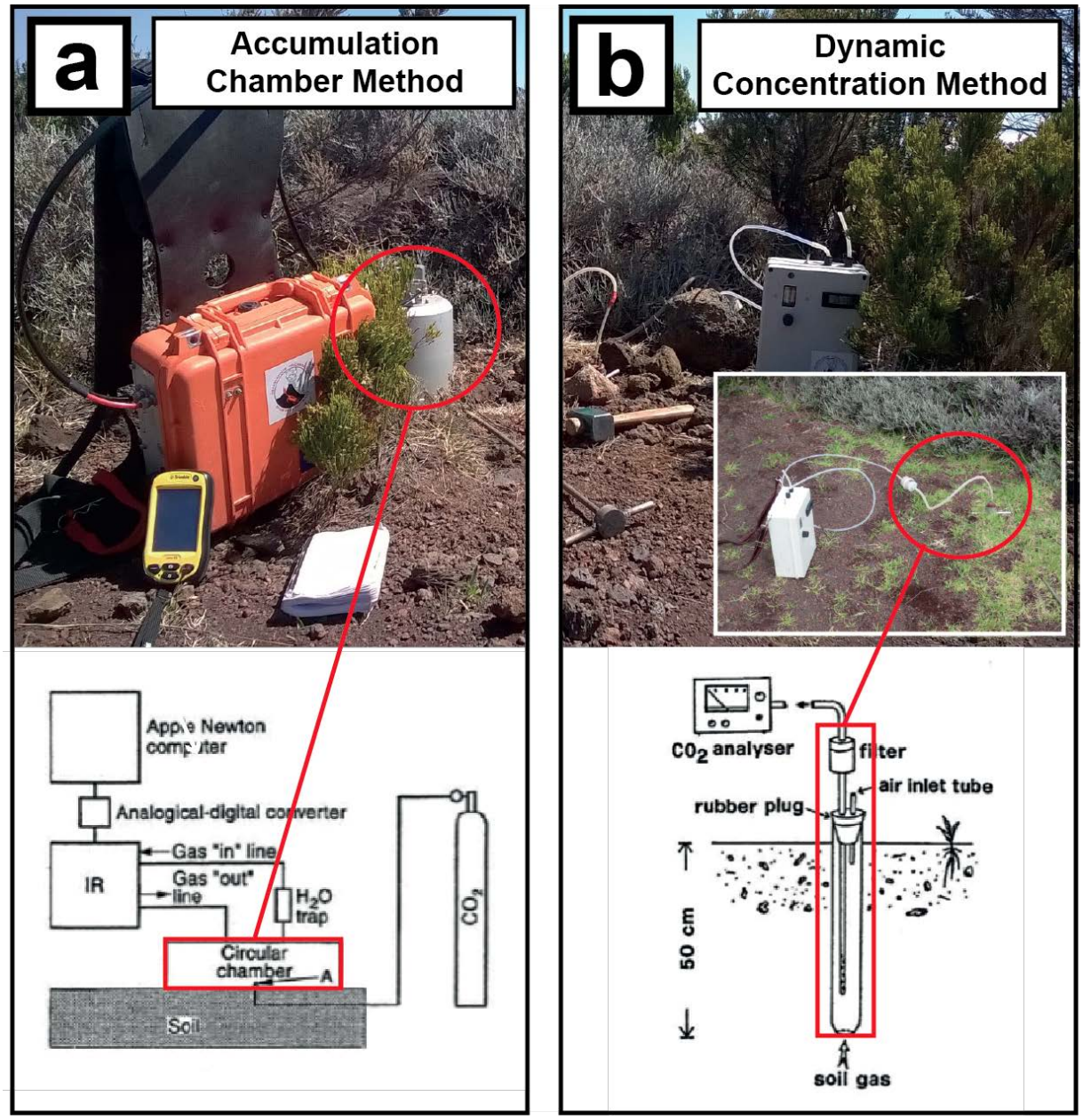


Fig. M13 : Méthodes de mesure des flux de CO_2 à travers le sol. (a) Méthode directe, e.g. méthode de la « chambre d'accumulation ». (b) Méthode indirecte, e.g. méthode de la « concentration dynamique ». L'entrée d'air permet de mesurer une concentration dite dynamique (par opposition à la concentration dite statique) et ainsi d'estimer le flux de CO_2 (Camarda *et al.*, 2006).

Il est recommandé que les mesures en « chambre d'accumulation » soient réalisées par temps sec; la pluie pouvant fortement perturber le dégazage de surface (Harvey et Harvey, 2015). Les données acquises ont ensuite été traitées via le logiciel FluxRevision qui permet d'apporter une première correction systématique en pression et en température au moment de la mesure, deux paramètres influençant le signal et mesurés via une station météorologique portable Kernel (décrite plus loin dans cette étude). La courbe obtenue lors de la mesure se décompose en trois parties (Fig. M14a) : la première partie correspond à la purge du système

et donc à une mesure de l'air dans le système, elle n'est donc pas représentative; la seconde correspond au « vrai » flux de CO_2 mesuré à travers le sol (ou à travers l'eau dans le cas d'un lac de cratère); enfin la dernière partie constitue un palier se formant lorsque la limite instrumentale est atteinte ou plus généralement lorsque la concentration de CO_2 contenue dans le sol est atteinte dans la cloche. Parmi les courbes potentielles obtenues (Fig. M14b), on distingue classiquement (Mazot, 2005; West System manuel) : (1) une courbe parfaite pour les flux élevés avec un facteur de régression proche de 1, (2) une courbe présentant un créneau lors de la mesure du flux, principalement liée à une contamination atmosphérique, nécessitant de vérifier l'étanchéité de la chambre d'accumulation, (3) une pente forte en début de mesure, liée à la stratification atmosphérique du fait d'un enrichissement en CO_2 dans la couche atmosphérique sus-jacente au sol (souvent observé lorsque les flux sont élevés). Dans ce cas, le « vrai » flux apparait dans un second temps une fois la perturbation purgée du système, (4) une courbe légèrement bruitée pour les flux faibles, (5) une courbe fortement bruitée pour les flux très faibles et, (6) une courbe plate en l'absence de flux.

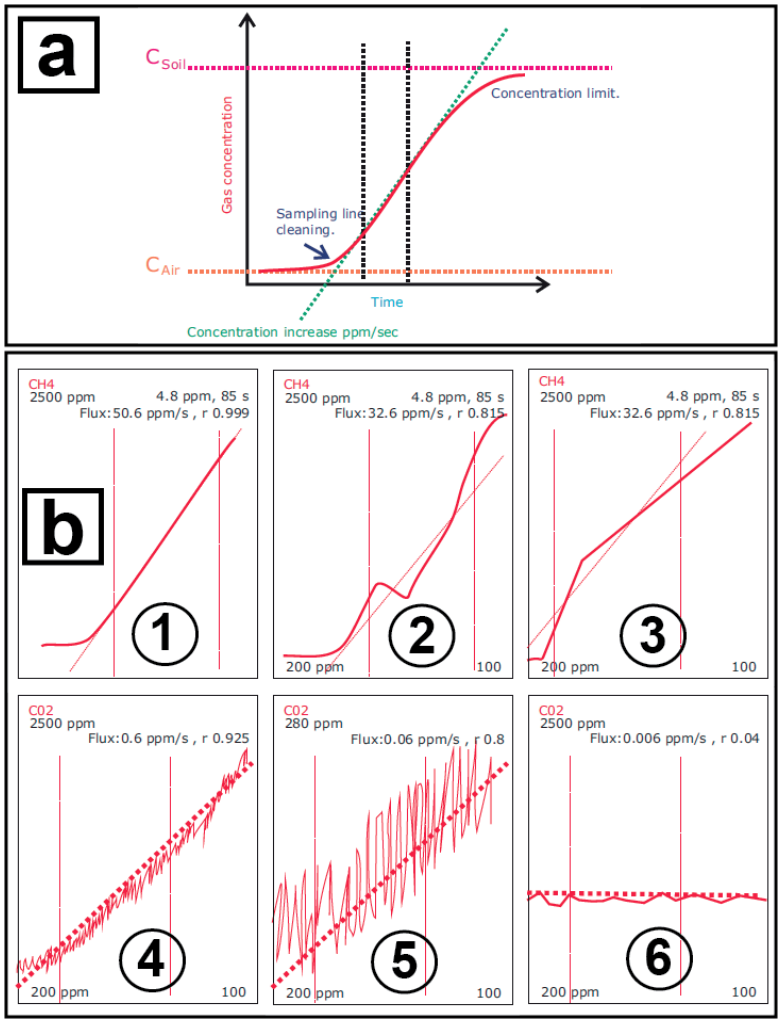


Fig. M14 : Courbes classiques obtenues lors des mesures de flux de CO_2 avec une chambre d'accumulation (d'après le manuel West System). (a) Interprétation des données obtenues. (b) Exemples des principales courbes obtenues : (1) à flux élevé, (2) avec une rentrée d'air dans la chambre d'accumulation pendant la mesure, (3) avec deux pentes, la première représentant l'accumulation de CO_2 au-dessus du sol (stratification atmosphérique) et la seconde représentant le vrai flux, (4) à flux faible, (5)

à flux très faible, et (6) à flux nul. Les cas (5) et (6) sont les plus fréquemment observés lors des mesures faites dans cette étude au Piton de la Fournaise.

2.2.3.3. Les mesures indirectes

Il est également possible de mesurer les flux via une modification de la méthode de « concentration » dite « concentration dynamique » (Gurrieri et Valenza, 1988). La différence avec la méthode dite de « concentration statique » réside dans le fait que le système inséré dans le sol n'est pas totalement hermétique à l'air, via un petit tube qui permet de mélanger le gaz pompé dans le sol à l'air. La technique consiste à enfoncer une tige en acier inoxydable, à environ 50 cm dans le sol, perforée afin de permettre le transfert de gaz depuis le sol (Fig. M13b). Une sonde (nylon ou téflon) est placée dans la tige et reliée à une pompe qui aspire le gaz contenu dans le sol à débit fixé et contrôlé (0,8 $L.min^{-1}$) après une période de chauffe instrumentale (5-10 min). Le gaz est alors déshumidifié dans un filtre avant d'être analysé dans un spectromètre NDIR (Non Dispersive InfraRed) Gascard NG dual wavelenght (conception Edinburgh). La concentration molaire en CO_2 est alors calculée en convertissant la tension de sortie du spectromètre en nombre de molécules absorbées. Le capteur est automatiquement corrigé des effets de température et de pression (à la différence de celui utilisé dans la chambre d'accumulation) dans une gamme de 0-45 °C et 800-1150 mbar respectée dans cette étude. Les spectromètres utilisés dans cette étude couvrent une gamme de 0-10 % de CO_2 avec une résolution de 0,01%.

Après quelques minutes, la valeur de la concentration molaire Cd se stabilise permettant de recalculer le flux via la relation :

$$F_{CO2} = \beta \times Cd$$

Où β est une constante dépendant de la géométrie du système, du débit de la pompe, de la profondeur de la sonde et de la perméabilité du sol (Giammanco *et al.*, 1997). Camarda *et al.* (2006) notent que la perméabilité du sol a une influence forte sur le signal notamment lorsque le flux de pompage est élevé et recommandent un flux de pompage de 0,8 $L.min^{-1}$ déterminé expérimentalement. Cependant, ces auteurs ont montré que négliger la variabilité de la perméabilité du sol (entre 0,36 et 123 μm^2, couvrant une large gamme de sols) a une influence minime (erreur inférieure à 5 %) sur le calcul des flux permettant d'utiliser la relation suivante (pour un débit pompé entre 0,4 et 4,0 L/min) :

$$F_{CO2} = (32 - 5{,}8 \times k^{0,24}) \times 10^{-3} \times Cd + 6{,}3 \times 10^{3} \times k^{0,6} \times (Cd \times 10^{-6})^{3}$$

Où k est en μm^2 représentant la valeur numérique de la perméabilité du gaz (Camarda *et al.*, 2006). Une valeur de k de 35 μm^2 est généralement utilisée pour les sols volcaniques (Liuzzo *et al.*, 2013), n'induisant qu'une incertitude <5 % sur l'estimation des flux.

En plus d'une station portable produite par l'INGV de Palerme et disponible pour les campagnes de terrain et les mesures ponctuelles, trois stations permanentes sont utilisées dans cette étude, fonctionnant sur le même principe, avec la même technologie (Fig. M12, M15a;

PCRN, PNRN, BLEN). A noter cependant que l'alimentation se fait avec une batterie au plomb (Fig. M15b) rechargée par panneaux photovoltaïques pour les stations permanentes, contrairement à la batterie LiPo (12-14 V – 5.5 mAh) embarquée pour les mesures de terrain (une autonomie et un poids adaptés). Dans le cas des stations permanentes, les données sont alors rapatriées par WIFI (Moxa's wireless) via les relais OVPF installés sur le massif (Fig. M15b). Les stations permanentes sont équipées de capteurs météorologiques (Fig. M15a) dont des modules Galtech-Mela pour les mesures d'humidité (0-100%, précision ±2%) et de température (-30 à 70 °C, précision ±0,3 °C), un capteur STS pour la pression (précision 0,5 mbar), un capteur vent pour la vitesse (0-70 m/s, précision ±1 m/s) et la direction, et un pluviomètre (résolution 0,2 mm et précision ±5 % pour des taux inférieurs à 127 mm/h). Les mesures de concentrations dynamiques du CO_2 à travers le sol sont horaires et débutent par une période de chauffe (3 min). Une première série de 9 mesures est acquise dans l'air (0) puis deux séries de 9 mesures sont acquises dans le sol (1 et 2). La médiane de ces premiers comptages permet de vérifier l'état des capteurs et d'identifier d'éventuels problèmes de fuite ou d'obstruction dans le système. Enfin la dernière série de 9 mesures (3) est acquise en fin de cycle et sa valeur médiane correspond à la valeur représentative horaire du cycle d'acquisition. Ce dernier s'achève alors par une purge du système. La comparaison des différentes séries de mesures acquises lors d'un même cycle permet donc de mettre en évidence des problèmes justifiant la suppression de la mesure de la base de données. Les pics de tension sont également un bon indicateur permettant de trier les données erronées (souvent révélateur de problèmes liés à l'humidité; Gurrieri et Giudice, pers. com).

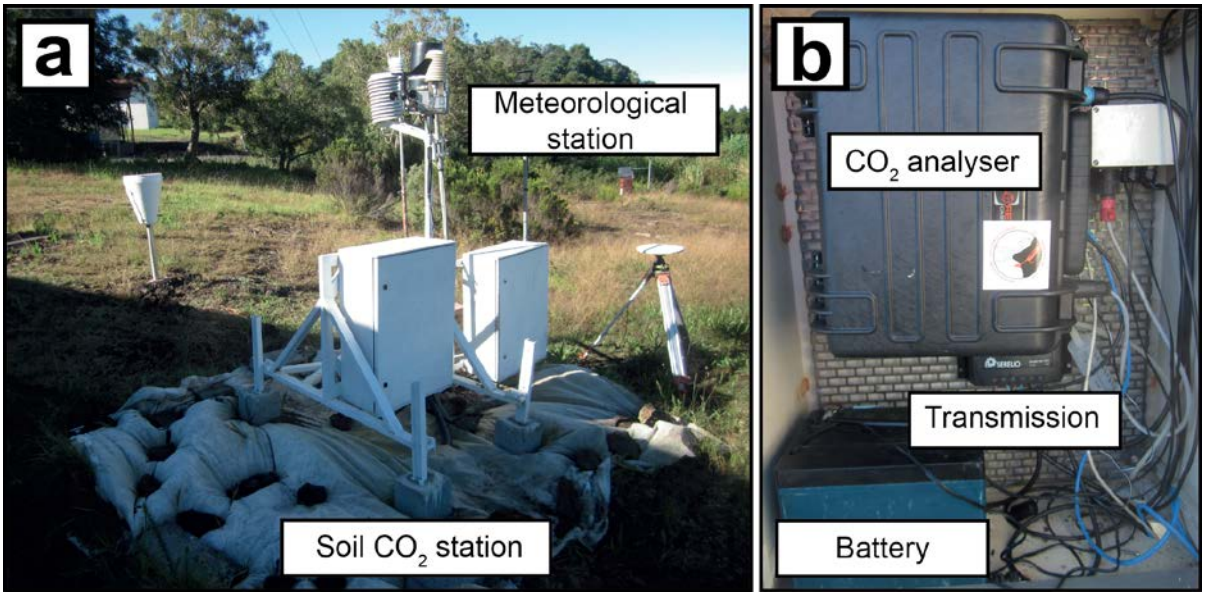


Fig. M15 : (a) Station permanente (OVPF/IPGP/INGV) de mesure des concentrations dynamiques de CO_2 à travers le sol installée à l'observatoire (PCRN; Fig. M12). Deux autres stations similaires sont déployées à La Réunion. (b) Intérieur du coffret avec le système d'alimentation et le matériel nécessaire au rapatriement des données.

2.2.3.4. Calibrations et précautions d'utilisation

La calibration de la chambre d'accumulation peut être réalisée de deux manières différentes : (1) en utilisant des bonbonnes de CO_2 (mélange air-CO_2, CO_2-N_2 ou CH_4-CO_2 à concentration variable) directement en raccord à l'entrée du spectromètre IR pour effectuer une calibration en concentration (comme expliqué dans la partie suivante, ou (2) une calibration en flux avec une bonbonne de CO_2 pur (Fig. M16a) pour laquelle un débimètre est installé permettant d'obtenir une droite de calibration standard en faisant varier le flux injecté. Le débit de la pompe est le principal facteur interne responsable de l'erreur associée aux mesures de flux. L'efficacité de la pompe varie en effet en fonction de l'humidité et de la poussière contenue à l'intérieur, d'où la nécessité de vérifier et de changer régulièrement les filtres associés. En revanche, si la vitesse de rotation de la ventilation interne est fonction de la charge de la batterie auxiliaire, la modification de vitesse de rotation n'entraîne pas de changement significatif sur les mesures de flux (expérience West System).

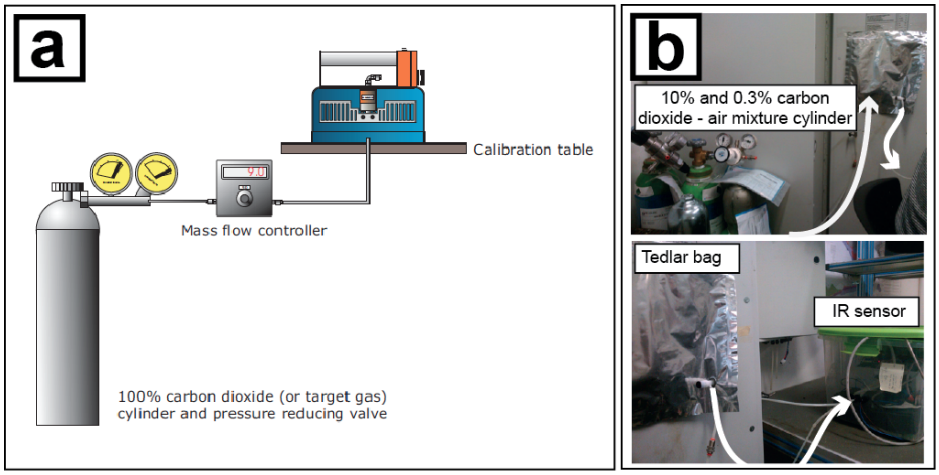


Fig. M16 : (a) Principe de calibration de la chambre d'accumulation (d'après le manuel West System). (b) Principe de calibration du spectromètre NDIR CO_2 de la méthode dite de « concentration dynamique ».

La calibration du spectromètre NDIR Gascard associée aux mesures de concentrations dynamiques est quant à elle réalisée à partir de bonbonnes standards (Air Liquide) d'un mélange air (sec) - CO_2 de concentrations différentes (3000 ppmv et 10 %) injecté successivement dans un sac Tedlar puis pompé par l'instrument (Fig. M16b). L'erreur relative sur les concentrations standards est de 2 %. Ces deux mesures permettent d'obtenir une droite de calibration linéaire (conversion tension en concentration molaire) permettant de recalibrer régulièrement le spectromètre. A noter que le type de spectromètre utilisé ici est très stable avec une déviation très faible voire inexistante entre chaque calibration annuelle (recommandée par le concepteur). L'état des stations permanentes est également vérifié régulièrement in situ (nettoyage de la zone d'emprise, nettoyage du tube d'entrée d'air, vérification de l'absence de fuite ou d'obstruction des tuyaux, bon fonctionnement de la station météorologique, changement des filtres en sortie de saison des pluies). De même les filtres de la station portable sont régulièrement renouvelés.

2.2.3.5. Utilisation et traitement des données

Les flux de CO_2 dans le sol sont affectés à des processus endogènes (apport de la composante organique, interaction avec l'eau, variations de perméabilité du sol) et exogènes (variations des paramètres environnementaux) influençant le signal et pouvant affecter la signature magmatique des flux (Chiodini *et al.*, 1998; Viveiros *et al.*, 2008). Lorsque les mesures sont réalisées à des fins cartographiques, la variabilité spatiale de ces processus est à prendre en considération. A contrario, dans le cadre d'un suivi continu sur un site donné, la variabilité temporelle (i.e. les variations environnementales) est prédominante (Liuzzo *et al.*, 2015). Une fois ces facteurs pris en compte, les variations de CO_2 sont à même de traduire des effets liés à (1) des variations de perméabilité du sol et de la microfracturation pouvant être générées par l'activité sismique, les déformations du sol et/ou la dissolution/cristallisation de phases minérales (White et Mroczek, 1998; Manga *et al.*, 2012), et/ou (2) de dégazage magmatique (Rinaldi *et al.*, 2012). Une revue de l'ensemble des processus à prendre en compte lors de l'utilisation des techniques de CO_2-sol est fournie en Annexe M2.

2.2.4. Mesures des flux de CO_2 dans les émissions visibles (panache et fumerolles)

Au Piton de la Fournaise, les flux de CO_2 à travers le sol dans l'Enclos Fouqué sont très faibles (Liuzzo *et al.*, 2015; et mesures réalisées autour du Cratère Bory dans cette étude) tout comme les émissions gazeuses inter-éruptives (Di Muro *et al.*, 2016). En conséquence, les données de flux de CO_2 à travers le sol dans la partie périphérique de l'édifice ont été complétées par celles des flux de CO_2 syn-éruptifs mesurées dans le panache gazeux des éruptions centrales de 2014-2017.

Que ce soit lors d'un dégazage passif (périodes inter-éruptives) ou lors d'un dégazage actif (périodes éruptives), la quantification des flux de CO_2 associés aux panaches et aux fumerolles constitue un défi technologique important du fait de sa rapide dispersion dans l'atmosphère (Butz *et al.*, 2017). Les mesures directes des flux de CO_2 constituent un champ d'investigation en plein développement et les récentes innovations telles que les mesures par lidar à absorption différentielle (DIAL; Aiuppa *et al.*, 2015) ou l'utilisation de caméra CO_2 (Rutz *et al.*, 2012) ne sont pas encore des techniques déployables en routine sur le terrain. Les estimations actuelles des flux de CO_2 se font par des méthodes indirectes via l'estimation des flux de SO_2 (absent dans la troposphère et possédant une forte bande d'absorption dans l'ultraviolet) et du rapport CO_2/SO_2 (Aiuppa *et al.*, 2006 ; Oppenheimer *et al.*, 2011; Burton *et al.*, 2013). La détermination des flux de SO_2 est basée sur sa bande d'absorption UV (e.g. Oppenheimer *et al.*, 2011) et s'effectue via l'utilisation de scanners UV comme le DOAS (Mori *et al.*, 1993; Bobrowski et Platt, 2007) ou plus récemment de caméras UV (Mori et Burton, 2006). Sont également utilisées des mesures satellitaires dans l'UV (OMI) ou dans l'IR (MODIS, ASTER) pour obtenir des cartes d'abondance, certes moins fréquemment, mais

à plus grande échelle. La détermination des rapports entre espèces gazeuses s'opère généralement par un prélèvement à la source via des bouteilles de Giggenbach (Giggenbach and Goguel, 1989) collectées pour des analyses en laboratoire par chromatographie et spectrométrie, par des mesures directes en OP-FTIR (Allard *et al.*, 2005; Oppenheimer *et al.*, 2011) ou plus récemment par l'approche MultiGaS (Shinohara, 2005; Aiuppa *et al.*, 2007). A noter également le développement de la spectrométrie de masse portable (Diaz *et al.*, 2002).

Au Piton de la Fournaise, les mesures des flux de SO_2 sont assurées via le réseau NOVAC autour de l'Enclos Fouqué (Fig. M12) et l'utilisation d'un DOAS portable en supplément. Les rapports de gaz sont déterminés à partir d'une station permanente MultiGaS autour du Cratère Dolomieu (Fig. M12). Une station portable est également utilisée de manière ponctuelle lors des éruptions pour déterminer les rapports dans le panache à l'évent (Fig. M17a). Contrairement aux techniques d'open-path OP-FTIR jusqu'alors largement utilisées pour leur capacité à analyser simultanément plusieurs gaz, la technologie MultiGaS se développe actuellement de plus en plus du fait de (1) son faible poids et coût, (2) son utilisation ne nécessitant pas de source lumineuse infrarouge, et (3) la possibilité de mettre en place des mesures semi-continues plus facilement du fait de sa faible consommation d'énergie. La technologie MultiGaS est modulable et les capteurs sont choisis en fonction des gaz que l'on souhaite analyser. Communément, le CO_2 et l'H_2O sont analysés par spectrométrie IR (au Piton de la Fournaise seul un capteur d'humidité est disponible pour l'eau). Le SO_2 et l'H_2S sont déterminés par cellules électrochimiques (Fig. M17b). Les données sont transférées via le logiciel PalmAcquisition (INGV), puis corrigées en pression (CO_2 – H_2O) et des interférences entre capteurs (typiquement le SO_2 a une influence importante sur le capteur H_2S de l'ordre de 10-20%) avant d'être traitées via le logiciel RatioCalc (Tamburello, 2015). En plus des interférences entre capteurs, un second élément à prendre en compte lors du traitement des données est le délai de réponse des différents capteurs, souvent placés en série ou n'ayant pas les mêmes durées d'acquisition (Roberts *et al.*, 2012). Dans ce cas le délai doit être pris en compte afin de ne pas affecter le calcul des rapports. La calibration des stations MultiGaS est dépendante de leur fréquence d'utilisation, des concentrations analysées et des capteurs utilisés (Aiuppa *et al.*, 2007; Shinohara *et al.*, 2008; Roberts *et al.*, 2012). Cependant le principe de calibration est le même que celui décrit précédemment pour l'analyse des concentrations dynamiques de CO_2 dans le sol, à savoir la définition d'une droite de calibration en utilisant différentes concentrations du gaz propre à chaque capteur. L'ensemble des calibrations ont été réalisées à l'INGV de Palerme, lieu de conception du réseau « CO_2-sol et MultiGaS » déployé au Piton de la Fournaise.

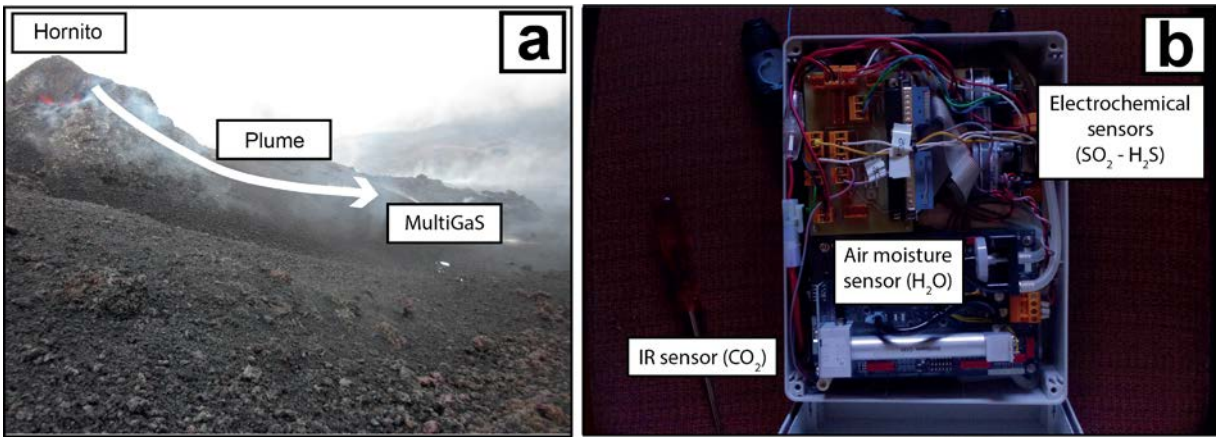


Fig. M17 : (a) Station MultiGaS portable déployée à l'évent lors de l'éruption de février 2015 du Piton de la Fournaise. (b) Intérieur du coffret avec les cellules électrochimiques mesurant les concentrations des espèces soufrées et le spectromètre IR mesurant la concentration de CO_2. Un capteur d'humidité permet la mesure de l'eau dans le panache. Une station permanente similaire est installée au sommet du Piton de la Fournaise, en bordure du Cratère Dolomieu (DSON; Fig. M12) afin d'analyser la composition s'échappant des fumerolles.

2.2.5. Mesures des isotopes du carbone dans le CO_2

L'analyse isotopique du carbone ($\delta^{13}C$) présent dans le CO_2 de la phase gazeuse a été réalisée via un échantillonnage basé sur un système 3 voies (Fig. M18a) utilisé pour prélever les fluides dans le sol à profondeur fixe (e.g. 50 cm de profondeur; Fig. M18b) ou à profondeur variable (e.g. tous les 25 cm; Fig. M18c), et dans les fumerolles syn-éruptives (Fig. M18d). A noter qu'il est également possible de réaliser des prélèvements des gaz de sol via l'utilisation de la chambre d'accumulation en modifiant légèrement le système. En effet, Chiodini *et al.* (2008) proposent une méthode combinant à la fois la mesure du flux de CO_2 par chambre d'accumulation et la détermination du $\delta^{13}C$ via deux prélèvements sur un même site. Ces mesures en surface ont été complétées par des analyses à l'INGV de la fraction gazeuse extraite par « crushing » des inclusions fluides piégées dans les cristaux de produits éruptifs et cumulatifs (Trull *et al.*, 1993).

L'analyse du $\delta^{13}C$ a été réalisée au sein de l'INGV Palerme via un spectromètre de masse Thermo Delta Plus XP CF-IRMS (précision ± 0,15 δ‰) couplé à un Thermo TRACE Gas Chromatograph (GC) et à une interface Thermo GC/C III. A noter cependant le développement de techniques récentes portables basées sur le développement de spectromètres infrarouges (IRIS; Rizzo *et al.*, 2014; ou PICARRO; Lucic *et al.*, 2015) qui pourraient à l'avenir constituer une alternative à la spectrométrie de masse et permettre d'effectuer des mesures in-situ.

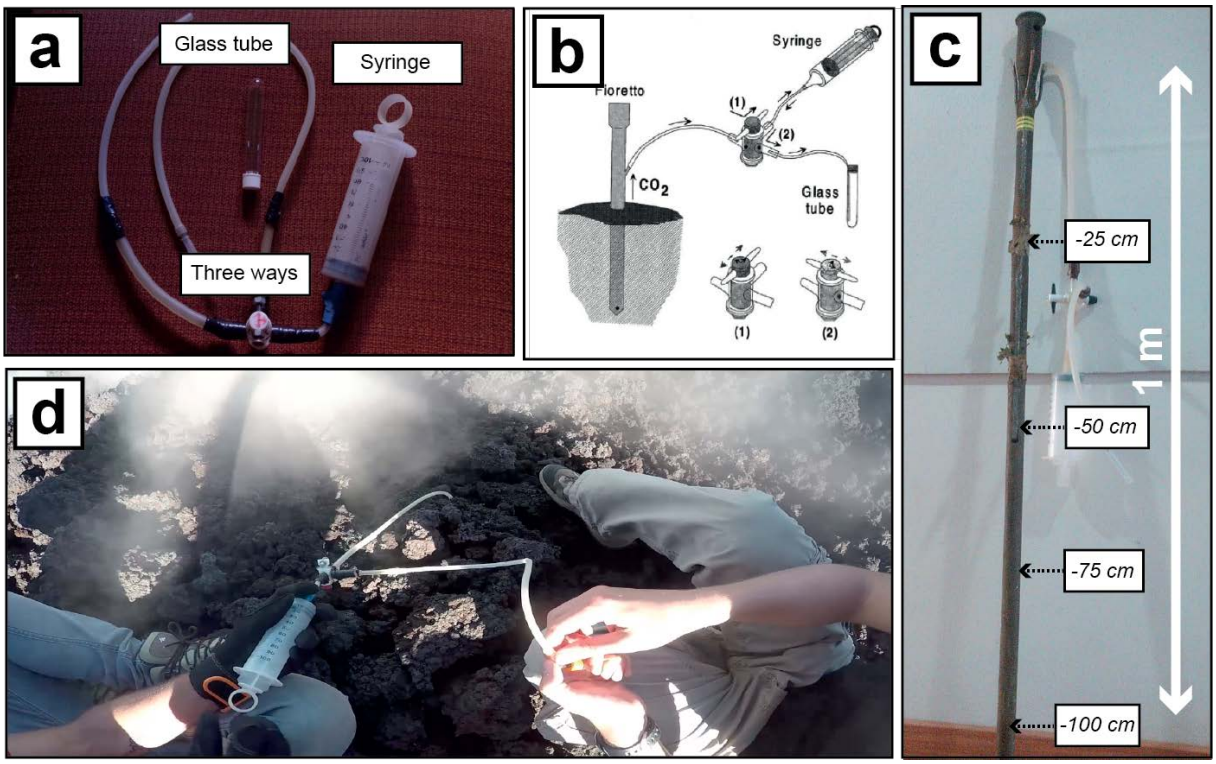
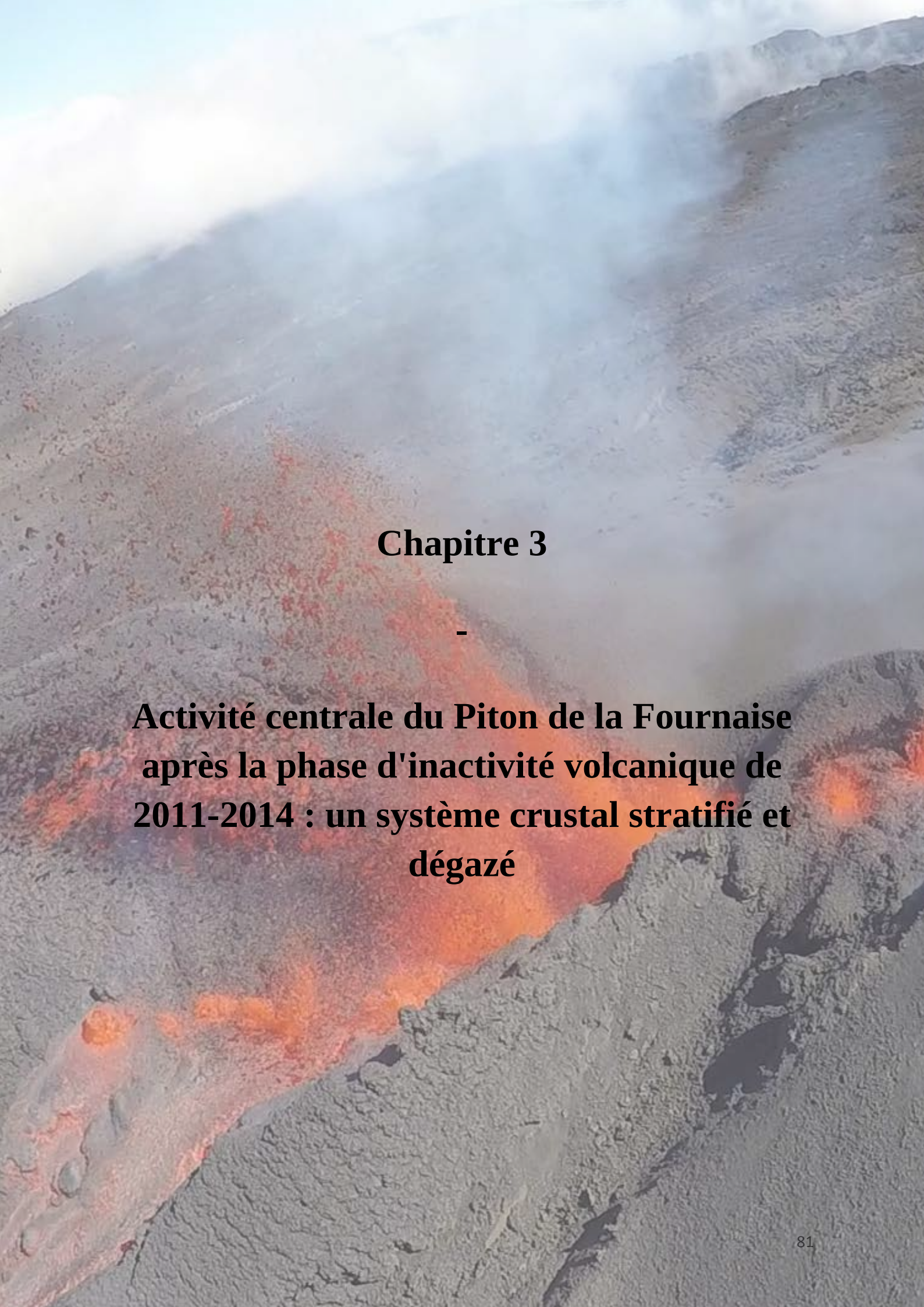


Fig. M18 : (a) Matériel de prélèvement destiné aux analyses isotopiques du carbone dans le CO_2. (b) Schéma du principe d'échantillonnage des gaz de sol à 50 cm de profondeur, via un robinet à trois entrées (Finizola, 2002). La position 1 permet d'aspirer le gaz dans la seringue, et la position 2 permet d'injecter le gaz dans les fioles. (c) Tige d'un mètre permettant un échantillonnage à profondeur variable tous les 25 cm. (d) Mesures sur le terrain pendant l'éruption de mai 2015 du Piton de la Fournaise.



Chapitre 3

-

Activité centrale du Piton de la Fournaise après la phase d'inactivité volcanique de 2011-2014 : un système crustal stratifié et dégazé

L'activité éruptive centrale récente du Piton de la Fournaise se divise (1) en longues phases d'activité (i.e. >10 ans), séparées par des périodes pluriannuelles d'inactivité volcanique (e.g. 1966-1972, 1992-1998, 2010-2014; Peltier *et al.*, 2010; Coppola *et al.*, 2017) et au sein desquelles Peltier *et al.* (2008) dénotent (2) des phases courtes d'activité (i.e. <1,5 ans), débutant par des éruptions le long des rift zones sommitales et aboutissant à des éruptions le long des rift zones externes. Les longues phases d'activité seraient principalement contrôlées par le taux d'alimentation magmatique, alors que les phases d'activités courtes seraient, quant à elles, principalement contrôlées par des permutations du champ de contraintes superficielles (Got *et al.*, 2013; Michon *et al.*, 2015).

Suite à l'éruption majeure d'avril 2007 (240 Mm^3; effondrement caldérique du Cratère Dolomieu), les éruptions de 2008 à 2010 ont essentiellement été associées à l'émission de faibles volumes de laves différenciées (<3 Mm^3) stockées dans la partie subaérienne de l'édifice (Peltier *et al.*, 2010; Di Muro *et al.*, 2015). La période post-2007 fut également marquée par (1) une déflation continue de l'édifice (seulement interrompue par de brèves phases d'inflation précédant les éruptions de 2008-2010), (2) une diminution de l'activité sismique et (3) l'émission de fumerolles de basses températures riches en vapeur d'eau (Peltier *et al.*, 2010, 2016). Après 41 mois d'inactivité volcanique (2010-2014), une nouvelle période d'activité débuta en juin 2014 et marqua le début d'une période d'activité éruptive intense entre les mois de juin 2014 et février 2017 (8 éruptions; Fig. M19), période couverte dans cette étude au moment d'écrire ce manuscrit.

Ce chapitre est un chapitre de transition, dédié à la présentation de cette période d'activité centrale (juin 2014 – février 2017) afin d'identifier :

(1) les caractéristiques pétrologiques, géochimiques et texturales des magmas évolués centraux émis au début de la réactivation du volcan en 2014 via un article soumis à Geochemistry, Geophysics, Geosystems (Gurioli *et al.*, soumis à G^3). Dans cet article, nos travaux se sont principalement focalisés sur l'échantillonnage des produits éruptifs de juin 2014, leur caractérisation minéralogique, l'étude des équilibres de phases et l'estimation de la température et des teneurs en eau des magmas associés. Cet article a permis de caractériser le type principal de produits éruptifs émis par l'activité centrale du Piton de la Fournaise pendant cette thèse;

(2) les caractéristiques du dégazage syn-éruptif central durant l'activité éruptive intense de 2015, via un article publié dans Atmospheric Chemistry and Physics (Tulet *et al.*, 2017). Dans cet article, nous avons réalisé via le système MultiGAS décrit plus haut, les mesures de concentrations en gaz au sein du panache, à la sortie de l'évent, lors des quatre éruptions de 2015.

Ces études permettent de contraindre davantage l'activité classique centrale du Piton de la Fournaise, caractérisée par l'émission de magmas relativement évolués et dégazés depuis la partie crustale de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise, située à l'aplomb du Cône Central. Ceci nous permet d'établir une base de comparaison avec l'activité magmatique

périphérique le long de la NWRZ (Chapitre 4) et les variations temporelles des flux de CO_2 à travers le sol enregistrées durant la même période (Chapitre 5).

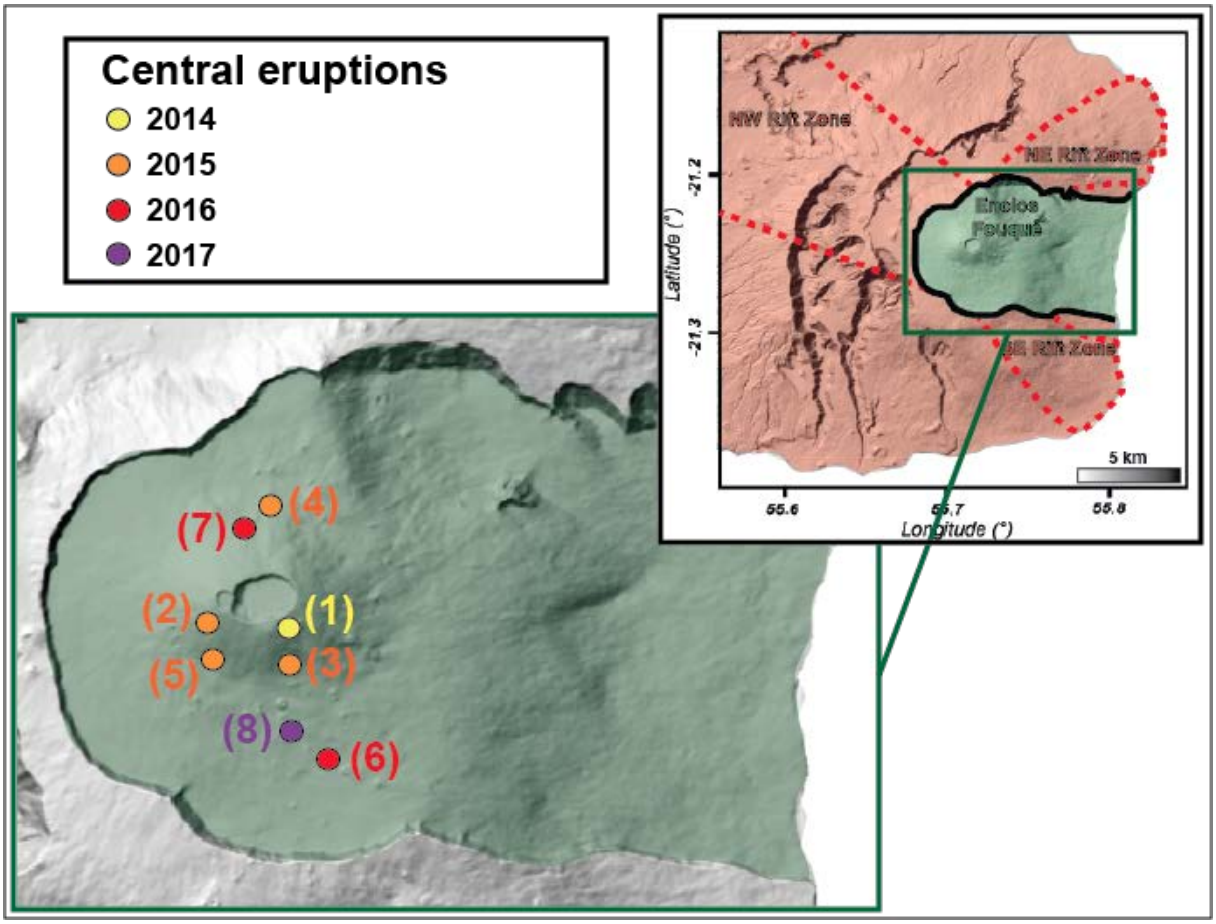


Fig. M19 : Localisation des principaux évents éruptifs actifs lors des éruptions de 2014-2017. (1) 21-22 juin 2014 (30 heures) : 0,4±0,2 Mm^3. (2) 4-16 février 2015 (12 jours) : 1,5±0,2 Mm^3. (3) 17-30 mai 2015 (14 jours) : 4,6±0,6 Mm^3. (4) 31 juillet – 2 août 2015 (3 jours) : 2±0,3 Mm^3. (5) 24 août – 18 octobre 2015 / 22-24 octobre 2015 / 29-31 octobre 2015 (62 jours) : 35,7±3 Mm^3. (6) 26-27 mai 2016 (30 heures) : 0,5±0,2 Mm^3. (7) 11-18 septembre 2016 (7 jours) : 5,9±0,6 Mm^3. (8) 31 janvier – 27 février 2017 (27 jours) : 6,3±1,1 Mm^3. Volumes de lave calculés par photogrammétrie (Coppola *et al.*, 2017; Derrien et Villeneuve, pers. com.).

3.1. Caractéristiques pétrologiques et géochimiques des magmas centraux depuis 2007

Dans cette partie, nous distinguerons deux types de produits centraux, à savoir (1) les laves émises lors de la courte (30 heures) et peu volumineuse (0,4±0,2 Mm^3) éruption de juin 2014, représentatives de magmas centraux différenciés associés à un stockage superficiel dans l'édifice (Di Muro *et al.*, 2014, 2015; Gurioli *et al.*, soumis à G^3), et (2) les laves chimiquement zonées émises lors de la longue (62 jours) et volumineuse (35,7±3 Mm^3) éruption d'août 2015 témoignant d'une recharge magmatique syn-éruptive depuis des niveaux crustaux plus profonds, décrivant un système magmatique central stratifié (Coppola *et al.*, 2017).

3.1.1. L'éruption de juin 2014 : réactivation de la partie superficielle de l'édifice après 41 mois d'inactivité volcanique

L'étude des produits associés à l'éruption de juin 2014, après 41 mois d'inactivité volcanique depuis 2010 permet de souligner les principaux résultats suivants :

(1) la présence d'une source magmatique homogène différenciée (MgO <6,6 pds%; K_2O = 0,9±0,1 pds%, parmi les plus évoluées depuis 1998);

(2) un lien géochimique avec les magmas issus de l'éruption de Novembre 2009 (i.e. avant la période d'inactivité volcanique de 2010-2014) et plus généralement avec les magmas post-2007 (signature isotopique du strontium constante sur la période 2007-2014). Les concentrations en éléments majeurs et traces dans les produits de juin 2014 suggèrent une lignée continue de différenciation par cristallisation fractionnée depuis au moins novembre 2009;

(3) cette lignée de différenciation est marquée par les températures les plus basses estimées dans le magma de juin 2014 (T = 1131±15°C) et par une augmentation continue des concentrations en K_2O. En revanche, les concentrations pré-éruptives en eau dissoute dans le magma demeurent faibles et constantes sur la période 2008-2014 (H_2O = 0,5±0,2 pds%) suggérant la contribution d'une poche magmatique stockée à faible pression dans la partie subaérienne de l'édifice (pressions inférieures à la pression de saturation de l'eau dans le liquide silicaté);

(4) en revanche, malgré la présence de signaux géophysiques et géochimiques suggérant la réactivation de la partie la plus profonde mantellique de la plomberie magmatique

depuis mars 2014, sous le flanc ouest de l'édifice, aucun apport de magma plus primitif n'est observé. Il est proposé que les mécanismes responsables du déclenchement de l'éruption soient associés à une surpression au sein de la poche magmatique par accumulation de gaz dans sa partie supérieure due au dégazage (H_2O) intrinsèque du magma stocké.

Ces résultats sont présentés dans un article soumis à *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* disponible dans l'Annexe M3 :

Gurioli, L., Di Muro, A., Vlastelic, I., Moune, S., Villeneuve, N., Bachèlery, P., Valer, M., Thivet, S., **Boudoire, G.**, Metrich, N., Peltier, A., Ferrazzini, V., Jordan, S., Leibrandt, S., Benbakkar, M., Constantin, C., Devidal., J.L., Fonquernie, C., Hénot, J.M., submitted to G^3. Integrating field, textural and geochemical monitoring to track eruptive triggers and dynamics : the case-study of Piton de la Fournaise 2014 opening eruption.

3.1.2. L'éruption d'août 2015 : drainage et recharge d'un système magmatique stratifié

Faisant suite à l'éruption de juin 2014, deux nouvelles phases éruptives ont eu lieu (février et mai 2015), caractérisées par l'émission de laves de plus en plus différenciées (MgO variant de 6,6 à 6,1 pds% et rapport CaO/Al_2O_3 variant de 0,78 à 0,73). Ces laves, parmi les plus différenciées de la période historique du Piton de la Fournaise (Boivin et Bachèlery, 2009) sont interprétées, sur le modèle de l'éruption de juin 2014, comme reflétant la vidange progressive de poches magmatiques interconnectées à un réservoir magmatique plus profond et volumineux localisé sous le niveau de la mer. L'étude pétro-géochimique des laves associées a montré que ces poches magmatiques contiennent des liquides silicatés évolués et dégazés stockés dans la partie subaérienne de l'édifice. La vidange de ces poches superficielles aboutissant à des éruptions de faible volume et durée ((1) sur la Fig. M20).

Après une période d'inflation et de sismicité modérée après l'éruption de juin 2014 (Peltier *et al.*, 2016), l'activité du Piton de la Fournaise change radicalement à la mi-avril 2015, marquée par l'apparition d'une sismicité profonde inhabituelle migrant depuis 7,5 km sous le niveau de la mer jusqu'au niveau de la mer (Lengliné *et al.*, 2016). De manière synchrone, l'inflation de l'édifice accélère et les fumerolles sommitales s'enrichissent en CO_2 (Peltier *et al.*, 2016). Lors de l'éruption de mai 2015, la lignée de différentiation marquée par la composition des laves s'inverse, menant à un enrichissement progressif en MgO (jusqu'à 11,0 pds% à la fin de l'éruption d'août 2015) et une augmentation du rapport CaO/Al_2O_3 (atteignant 0,89 à la fin de l'éruption d'août 2015, i.e. le ratio le plus élevé jusqu'alors mesuré au Piton de la Fournaise; Albarède *et al.*, 1997; Coppola *et al.*, 2017). Cette évolution a été interprétée comme un mélange progressif entre magmas différenciés stockés dans la partie supérieure de l'édifice (≈6 pds% MgO; (2) sur la Fig. M20) et un magma plus primitif (≈7 pds% MgO, après avoir filtré les effets liés à l'accumulation d'olivine). La composition de ce magma plus primitif reste, somme toute, relativement évoluée (7,4-8,7 pds% MgO en 2007-2008; Di Muro *et al.*, 2014, 2015; Coppola *et al.*, 2017).

L’éruption d’août-octobre 2015 constitue à ce titre, un des meilleurs exemples traçant l’évolution de la partie crustale de la plomberie magmatique centrale superficielle. En effet, cette éruption, longue et volumineuse, se subdivise en trois périodes (Coppola *et al.*, 2017) :

(1) une période « classique » de drainage entre le 24 août et le 5 septembre, pendant laquelle l’édifice subit une déflation, en accord avec le dynamisme habituel observé lors des phases éruptives et lié à la vidange progressive de la poche magmatique impliquée dans l’éruption ((1) sur la Fig. M20);

(2) une phase de remplissage syn-éruptive jusqu’au 25 septembre, marquée par une reprise de l’inflation, une augmentation des débits de lave, des émissions de SO_2 et un enrichissement en CO_2 dans les fumerolles sommitales ((2) sur la Fig. M20);

(3) puis une nouvelle phase de drainage jusqu’à la fin de l’éruption marquée par une déflation continue de l’édifice. En revanche, les débits de lave continuent d’augmenter suggérant que cette phase de l’éruption est essentiellement contrôlée par la dépressurisation de l’édifice, en accord avec l’enrichissement progressif des laves en olivine; suggérant la contribution progressive de liquides silicatés appartenant à la « mushy zone », i.e. en bordure du réservoir magmatique ((3) sur la Fig. M20).

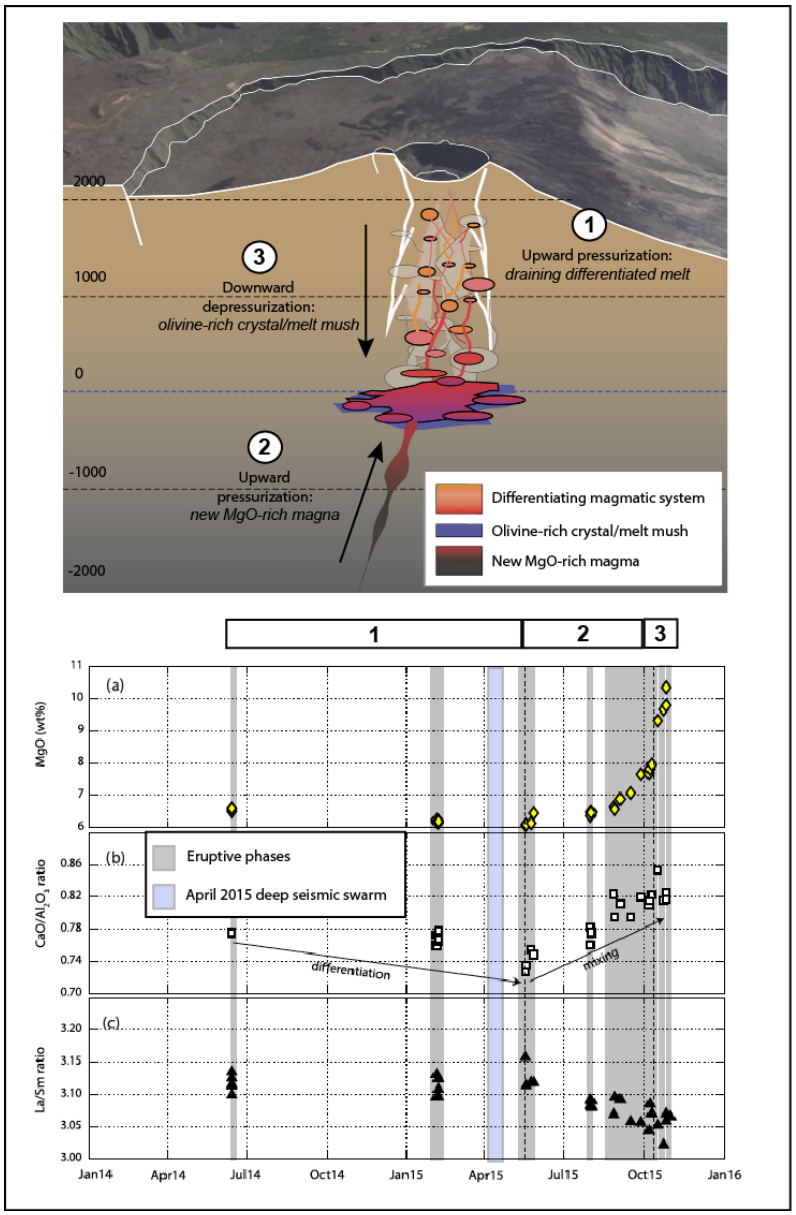
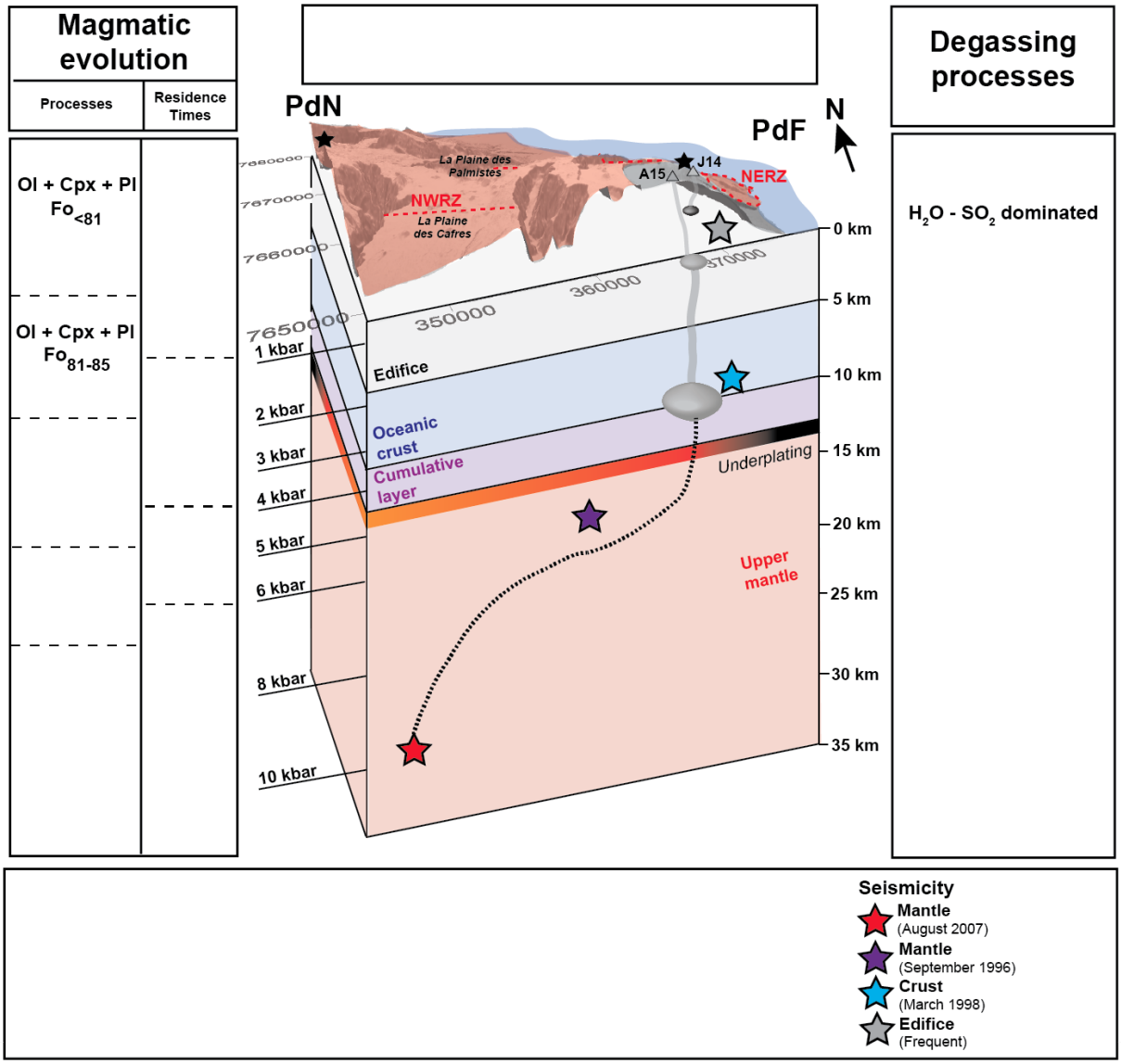


Fig. M20 : Modèle évolutif du fonctionnement de la plomberie magmatique superficielle centrale en 2014-2015 (modifié d'après Coppola *et al.*, 2017). L'évolution géochimique des laves émises sur cette période est représentée par les concentrations en MgO, ainsi que par les rapports CaO/Al_2O_3 et La/Sm.

En résumé, les corrélations entre données pétrologiques, géochimiques et géophysiques sur la période 2014-2015, et notamment les éruptions de juin 2014 et d'août 2015, confirment que la partie centrale crustale de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise est un système verticalement structuré et stratifié dans lequel réside des magmas évolués et relativement dégazés. Des recharges magmatiques plus profondes peuvent mener à l'émission d'importants volumes de magma, comme observé lors de l'éruption d'août 2015. Cependant, ces laves demeurent relativement évoluées par rapport à des magmas primaires. Le mélange et le drainage progressif des magmas stockés dans la plomberie magmatique crustale de l'édifice sont deux processus majeurs dans le dynamisme de la partie superficielle de la plomberie magmatique, empêchant l'émission de magmas plus primitifs traçant des processus plus profonds.


Magmatic evolution
Processes
Residence Times
Ol + Cpx + Pl
Fo<81
Ol + Cpx + Pl
Fo81-85
PdN
PdF
N
La Plaine des Palmistes
NWRZ
La Plaine des Cafres
J14
A15
NERZ
7680000
7670000
7660000
7650000
350000
360000
370000
1 kbar
2 kbar
3 kbar
4 kbar
5 kbar
6 kbar
8 kbar
10 kbar
Edifice
Oceanic crust
Cumulative layer
Underplating
Upper mantle
0 km
5 km
10 km
15 km
20 km
25 km
30 km
35 km
Degassing processes
H2O - SO2 dominated
Seismicity
Mantle
(August 2007)
Mantle
(September 1996)
Crust
(March 1998)
Edifice
(Frequent)

3.2. Dégazage central sur la période 2014-2017 et estimations des flux de CO_2 associés

Les éruptions de 2015 et la crise sismique de mi-avril 2015 ont représenté une opportunité unique de pouvoir décrire la plomberie magmatique centrale superficielle (crustale) du Piton de la Fournaise et étudier la réponse de ce système à des injections magmatiques plus profondes (mi-avril 2015, mi-septembre 2015). Dans cette partie nous nous attachons à décrire le dégazage syn-éruptif central associé à cette phase d'activité intense.

3.2.1. Evaluation du dégazage syn-éruptif central en 2015

Le projet ANR STRAP est un projet transdisciplinaire visant à quantifier les émissions gazeuses volcaniques et à étudier l'évolution spatio-temporelle des panaches volcaniques de faible intensité. Les premiers résultats issus des campagnes menées en 2015 sur le Piton de la Fournaise ont permis de souligner deux principaux résultats, utilisés par la suite dans cette étude :

(1) les émissions de SO_2 mesurées par DOAS lors des phases éruptives sont en moyenne inférieures à 1,5-2 kt/jour. Pendant l'éruption d'août 2015, le flux de SO_2 maximal mesuré atteint 1,9 kt/jour pour une moyenne de 0,6 ±0,5 kt/jour;

(2) les émissions sont majoritairement composées de vapeur d'eau. Le rapport molaire C/S mesuré en champ proche par MultiGAS augmente légèrement entre mai 2015 (0,12±0,07) et août 2015 (0,19±0,23). Durant l'éruption d'août 2015, le rapport molaire atteint au maximum 1,36.

Ces résultats sont présentés dans un article publié dans *Atmospheric Chemistry and Physics* disponible dans l'Annexe M4 :

Tulet, P., Di Muro, A., Colomb, A., Denjean, C., Duflot, V., Arellano, S., Foucart, B., Brioude, J., Sellegri, K., Peltier, A., Aiuppa, A., Barthe, C., Bhugwant, C., Bielli, S., Boissier, P., **Boudoire, G.**, Bourrianne, T., Brunet, C., Burnet, F., Cammas, J.P., Gabarrot, F., Galle, B., Giudice, G., Guadagno, C., Jeamblu, F., Kowalski, P., Leclair de Bellevue, J., Marquestaut, N., Mékies, D., Metzer, J.C., Pianezze, J., Portafaix, T., Sciare, J., Tournigand, A., Villeneuve, N., 2017. First results of the Piton de la Fournaise STRAP 2015 experiment : multidicsiplinary tracking of a volcanic gas and aerosol plume. Atmos. Chem. Phys. Discuss, doi :10.5194/acp-2016-865.

3.2.2. Estimation des flux de CO_2 syn-éruptifs centraux sur la période 2014-2017

A la vue des résultats obtenus sur le dégazage syn-éruptif en 2015, nous proposons ici d'estimer les flux de CO_2 émis dans la partie centrale entre le 21 juin 2014 (début de la première éruption après la phase d'inactivité de 2010-2014) et le 27 février 2017 (fin de la dernière éruption au moment d'écrire ce manuscrit). Ces calculs sont basés sur les prérequis suivants :

(1) la faiblesse des émissions gazeuses inter-éruptives (flux de SO_2 en-dessous de la limite de détection sur le réseau NOVAC, fumerolles de faible température riches en eau dans le Cratère Dolomieu; Di Muro *et al.*, 2016; Peltier *et al.*, 2016) justifie que les flux syn-éruptifs soient représentatifs du dégazage total de la zone centrale;

(2) les rapports molaires C/S et les flux de SO_2, moyens et maximaux, déterminés pour l'éruption d'août 2015 sont représentatifs de ceux des autres phases éruptives de la période 2014-2017 (Spallanzani, 2016; Tulet *et al.*, 2017; Di Muro, pers. com.).

Considérant que la période s'étendant du 21 juin 2014 au 27 février 2017 comptabilise 848 jours d'inactivité pour 134 jours d'éruptions (Fig. M19), nous estimons que les flux de CO_2 émis dans la zone centrale sur cette période sont en moyenne de 4 kt/an et restent inférieurs à 15 kt/an en prenant en compte l'incertitude (Table M2).

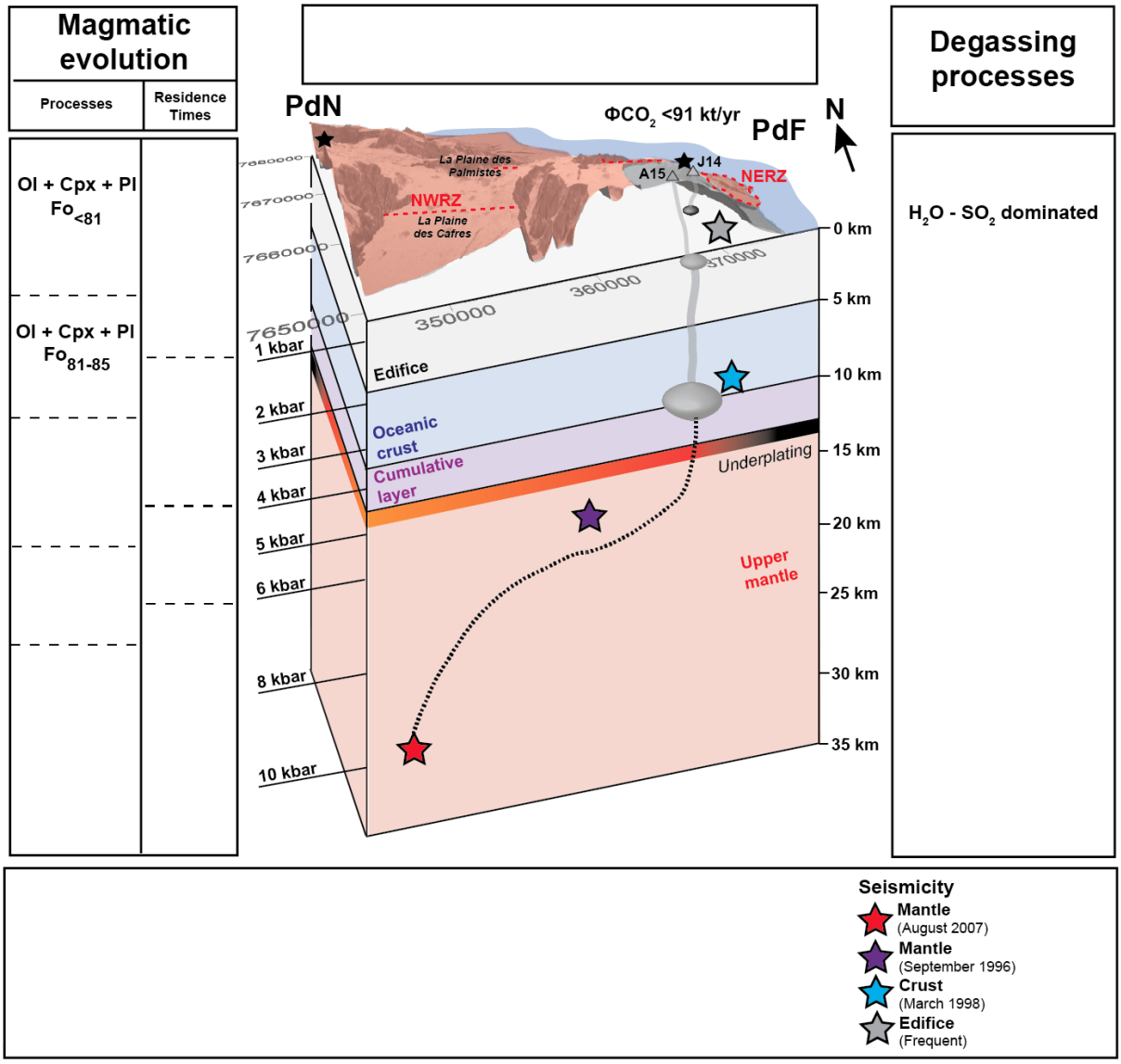
Une estimation maximale plus importante (91 kt/an) est faite en se basant sur un rapport molaire C/S de 1,4 en accord avec (1) le rapport molaire maximale déterminée lors de l'éruption d'août 2015, (2) les mesures moyennes faites en Octobre 2010 par OP-FTIR (variant de 1,2 à 2,9; Coquet, 2011; Di Muro *et al.*, 2016), et (3) les prélèvements réalisés en 1985-1986 (Toutain *et al.*, 1990). Cependant, nous soulignons que dans les deux derniers cas, les mesures font référence à des périodes d'activités éruptives antérieures à celle étudiée dans ce manuscrit et doivent être en conséquence considérées avec précaution.

Sur la même période (2014-2017) un volume de lave de 56,9±6,2 Mm^3 a été émis (34,1±3,7 Mm^3 DRE; Derrien et Villeneuve, pers. com.; Fig. M19). Ces valeurs suggèrent un taux de production magmatique de 0,40±0,09 m^3/s, similaire aux précédentes estimations faites sur l'activité récente du Piton de la Fournaise (0,17-0,41 m^3/s; Michon *et al.*, 2015). En couplant ces données avec la concentration moyenne en soufre dissout dans les inclusions vitreuses (S = 1110±60 ppm) et dans les verres dégazés (S = 110 ppm) des produits éruptifs centraux (Di Muro *et al.*, 2014), nous obtenons des résultats similaires (Table M2). Dans ce cas, nous estimons que les flux de CO_2 émis dans la zone centrale en 2014-2017, sont en moyenne de 5 kt/an et restent inférieurs à 13 kt/an en prenant en compte l'incertitude sur les moyennes. Les flux de CO_2 maximaux n'excèderaient pas 70 kt/an en prenant en compte la concentration initiale en soufre dissout dans les magmas primaires (S = 1627 ppm ; Di Muro *et al.*, 2014).

Number of days (June 21, 2014 - February 27, 2017)	Days of eruptive activity (June 21, 2014 - February 27, 2017)		Days of quiescence (June 21, 2014 - February 27, 2017)		
982	134		848		
	SO_2 fluxes eruption ($kt.d^{-1}$)	SO_2 fluxes quiescence ($kt.d^{-1}$)	C/S ratio eruption (molar)	C/S ratio quiescence (molar)	**CO_2 fluxes ($kt.yr^{-1}$)**
SO_2 budget from the NOVAC network					
Average estimation (MultiGAS & DOAS)	0.56	0	0.19	-	**4**
Upper estimation (MultiGAS & DOAS)	1.04	0	0.42	-	**15**
Maximum estimation (MultiGAS≈OP-FTIR & DOAS)	1.95	0	1.36	-	**91**
SO_2 budget from melt inclusion and lava rate					
Average estimation (MultiGAS & Dissolved S)	0.81	0	0.19	-	**5**
Upper estimation (MultiGAS & Dissolved S)	0.88	0	0.42	-	**13**
Maximum estimation (MultiGAS≈OP-FTIR & Dissolved S)	1.51	0	1.36	-	**70**

Table M2 : Estimation des flux de CO_2 dans la zone centrale en se basant sur le nombre de jours d'éruption entre le 21 juin 2014 et le 27 février 2017. Les flux de SO_2 sont estimés via (1) le réseau NOVAC (Tulet *et al.*, 2017), mais également via (2) les concentrations en soufre dissout dans les inclusions vitreuses et les verres (Di Muro et al., 2014) couplées au taux de production magmatique sur la même période. Le rapport molaire C/S a été mesuré en champ proche avec la station MultiGAS (Tulet *et al.*, 2017). Les données moyennes ainsi que celles prenant en compte l'incertitude sont surlignées en gris. L'estimation maximale est calculée en se basant sur les valeurs maximales du rapport molaire C/S et des flux de SO_2.

Avec des taux maximaux <91 kt/an et en moyenne <15 kt/an, les flux de CO_2 mesurés dans la zone centrale du Piton de la Fournaise représentent moins de 2-3 % de ceux mesurés dans les panaches gazeux du Kilauea (3104 kt/an; Gerlach *et al.*, 2002) ou encore à l'Etna (5970 kt/an; Burton *et al.*, 2013). Les faibles émissions de CO_2 reflètent à la fois le faible taux d'émission magmatique du Piton de la Fournaise et les faibles rapports C/S dans les fluides de hautes températures émis par le système central.


Magmatic evolution
Processes
Residence Times
Ol + Cpx + Pl
Fo<81
Ol + Cpx + Pl
Fo81-85
PdN
ΦCO2 <91 kt/yr
PdF
N
La Plaine des Palmistes
NWRZ
La Plaine des Cafres
A15
J14
NERZ
7680000
7670000
7660000
7650000
350000
360000
370000
1 kbar
2 kbar
3 kbar
4 kbar
5 kbar
6 kbar
8 kbar
10 kbar
Edifice
Oceanic crust
Cumulative layer
Underplating
Upper mantle
0 km
5 km
10 km
15 km
20 km
25 km
30 km
35 km
Degassing processes
H2O - SO2 dominated
Seismicity
Mantle
(August 2007)
Mantle
(September 1996)
Crust
(March 1998)
Edifice
(Frequent)

Chapitre 4

-

Stockage et transferts magmatiques profonds au Piton de la Fournaise

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'activité éruptive centrale du Piton de la Fournaise en 2014-2015 est essentiellement due à la réactivation de la partie superficielle (crustale) de la plomberie magmatique, impliquant la présence de magmas relativement différenciés et dégazés. Malgré l'enregistrement sur le réseau de surveillance de l'OVPF de données géochimiques et géophysiques traçant des processus magmatiques plus profonds sous le flanc ouest de l'édifice, au niveau mantellique ou proche de l'interface croûte-manteau, les données syn-éruptives (nature des laves, dégazage) n'enregistrèrent que rarement la signature de ces processus profonds dans la zone centrale.

Ces résultats (2014-2015) sur la plomberie magmatique centrale du Piton de la Fournaise sont en accord avec les précédents résultats obtenus dans la zone centrale du Piton de la Fournaise traçant des processus essentiellement crustaux, à savoir :

(1) l'émission de produits différenciés et dégazés enregistrant des pressions (inclusions vitreuses et fluides; Bureau *et al.*, 1998; Boivin et Bachèlery, 2009; Famin *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2015, 2016) en moyenne <1 kbar;

(2) une sismicité centrale localisée majoritairement à une profondeur inférieure à 2,5 km sous le niveau de la mer (Lengliné *et al.*, 2016);

(3) la modélisation de sources d'inflation à des profondeurs <2 km sous le niveau de la mer et principalement situées dans la partie subaérienne de l'édifice (Peltier *et al.*, 2016).

Les seuls évènements récents et documentés témoignant d'une activité plus profonde dans l'Enclos Fouqué sont les produits issus de l'éruption de mars 1998 et du 5 avril 2007. Ces deux évènements sont particulièrement atypiques au regard de l'activité classique du Piton de la Fournaise, générant des volumes importants de lave (jusqu'à 240 Mm^3 en avril 2007 contre moins de 7 Mm^3 en moyenne sans l'éruption d'avril 2007), et des durées d'éruption relativement longues (196 jours en mars 1998 contre 25 jours en moyenne). A ce titre, les produits de mars 1998 émis au Cratère Hudson, sont les seuls produits connus situés dans l'Enclos Fouqué enregistrant les marqueurs pétrologiques de processus plus profonds (pressions >4 kbar enregistrées par les inclusions magmatiques) et primitifs (olivines plus magnésiennes jusqu'à Fo_{89}; Bureau *et al.*, 1999; Di Muro *et al.*, 2016). Rappelons que la composition des magmas émis au Cratère Hudson est pour le moment la seule faisant référence à la présence de liquides magmatiques récents du type AbG dans l'Enclos Fouqué (Famin *et al.*, 2009).

A contrario, les produits émis au sein de la NWRZ, sous le flanc ouest de l'édifice, sont classiquement associés à des magmas AbG (Lénat *et al.*, 2012) enregistrant des concentrations en éléments volatils et des pressions plus importantes que dans la zone centrale (Bureau *et al.*, 1998; Di Muro *et al.*, 2016). De plus, rappelons que la NWRZ est actuellement la seule zone de l'édifice associée à une activité sismique profonde, notamment présente avant l'éruption de mars 1998 et après l'effondrement caldérique d'avril 2007 (Battaglia *et al.*, 2005, Massin, 2009; Michon *et al.*, 2015), et à l'émission de flux de CO_2 importants à travers le sol (Liuzzo *et al.*, 2015).

Ce chapitre est consacré à l'étude pétrologique et géochimique (roches totales ; inclusions magmatiques ; équilibre de phases ; baromètrie) de produits éruptifs récents au sein de la NWRZ, couvrant la variabilité géochimique et pétrologique des magmas émis récemment au Piton de la Fournaise (cf. Chapitre 2). Ce travail est valorisé par trois publications en préparation.

La première publication a pour objectifs de contraindre la partie profonde de la plomberie magmatique, son(ses) éventuel(s) lien(s) avec la partie centrale superficielle, et d'identifier les processus impliqués dans la variabilité géochimique et pétrologique des magmas récents émis au Piton de la Fournaise. Cette partie fait l'objet d'un article en préparation, qui sera prochainement soumis à Journal of Petrology :

Boudoire, G., Brugier, Y.A., Di Muro, A., Wörner, G., Arienzo, I., Metrich, N., Zanon, V., Braukmüller, N., Kronz, A., Le Moigne, Y., Michon, L., Pichavant, M., in prep. Deep magma storage and migration at oceanic volcanic islands : insights from Piton de la Fournaise (La Réunion Island, Indian Ocean).

La deuxième publication vise à décrire l'évolution des magmas et leur dégazage durant leur ascension depuis la partie profonde de la plomberie magmatique et, ainsi, évaluer l'influence des processus magmatiques sur la variabilité géochimique des magmas fournaisiens à différents niveaux de la plomberie magmatique. Cette étude s'appuie en partie sur des produits contraints dans le premier article et sélectionnés en fonction de leur positionnement dans la plomberie magmatique et de leur signature géochimique. Elle se focalise notamment sur l'étude des inclusions vitreuses et des zonations au sein des cristaux. Cette partie fait l'objet d'un second article en préparation, qui sera prochainement soumis à Contributions to Mineralogy and Petrology :

Boudoire, G., Di Muro, A., Metrich, N., Sundermeyer, C., Michon, L., Wörner, G., in prep. Multistep magma ascent, evolution and degassing at ocean basaltic volcanoes : new insights from the Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island, Indian Ocean).

En complément aux données presentées dans cet article, nous fournissons dans ce chapitre une estimation des temps de résidence des magmas associés aux produits représentatifs des différentes parties de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise. Cette partie se base sur quelques analyses de profils de diffusion sur les zonations des cristaux. Cependant, il s'agit d'une estimation préliminaire basée sur un nombre restreint de cristaux. Une étude plus fine et complète est fortement suggérée dans les travaux futurs.

Enfin, la troisième publication vise à contraindre le dégazage des magmas fournaisiens à différents niveaux de la plomberie magmatique et propose des hypothèses quant à la faiblesse des émissions gazeuses centrales, en se basant sur l'analyse pétrologique et géochimique (CO_2-He-Ar) de produits représentatifs de l'activité centrale et périphérique. Cette partie fait l'objet d'un troisième article en préparation, qui sera prochainement soumis à Earth and Planetary Science Letters :

Boudoire, G., Rizzo, A.L., Di Muro, A., Grassa, F., Liuzzo, M., in prep. Extensive CO_2 degassing in the upper mantle beneath ocean basaltic volcanoes : first insights from Piton de la Fournaise (La Réunion Island) coupling CO_2-He-Ar gas geochemistry and petrology of fluid inclusions.

4.1. Description de la plomberie magmatique profonde du Piton de la Fournaise

La publication composant cette partie se base sur une étude texturale, minéralogique, barométrique et géochimique (analyse en roche totale) de produits éruptifs récents émis au sein de la NWRZ et représentatifs de la variabilité géochimique et pétrologique des magmas fournaisiens (les annexes de l'article sont disponibles dans l'Annexe M5 de ce manuscrit). A ce égard, cette étude se focalise plus spécifiquement sur un ensemble de basaltes récents à pyroxènes, décrits ici pour la première fois. Ce travail apporte un nouvel éclairage sur la plomberie profonde du Piton de la Fournaise et sur les processus impliqués dans une telle variabilité. Les principaux résultats sont ici résumés :

(1) au Piton de la Fournaise, l'activité magmatique récente est caractérisée par l'émission de basaltes de la sous-série transitionnelle présentant une affinité soit tholéiitique, soit alcaline;

(2) les éruptions qui ont lieu sur le flanc ouest du volcan au sein de la NWRZ n'émettent pas des produits essentiellement à affinité alcaline contrairement à ce que suggèrent les travaux antérieurs (Lénat *et al.*, 2012). A l'inverse, les liquides d'affinités tholéiitique et alcaline coexistent dans des intervalles de temps et d'espace restreints au sein de la NWRZ. Ces magmas sont susceptibles de se mélanger pour former des liquides de composition intermédiaire;

(3) alors que la partie centrale de l'édifice est dominée par l'émission de liquides suivant une lignée de différenciation gabbroïque au sein de la croûte (<3 kbar) et dans la plupart des cas au sein de l'édifice volcanique (<1 kbar), les liquides au sein de la NWRZ enregistrent la signature (en éléments majeurs et traces : appauvrissement en Ca-Sc et enrichissement en éléments alcalins) d'une lignée de différenciation wherlitique au sein du manteau (>3 kbar);

(4) température, pression et teneur en eau sont les paramètres principaux influençant l'apparition du clinopyroxène au liquidus. A cet égard, les textures de croissance rapide observées au sein des basaltes à clinopyroxènes-olivines témoignent de la nécessaire remontée rapide des magmas afin de préserver les cristaux de clinopyroxène;

(5) la variabilité géochimique observée au sein des magmas fournaisiens récents est principalement liée, d'une part, à des processus polybariques de cristallisation-assimilation du clinopyroxène et à l'accumulation d'olivine, et, d'autre part, à de légères hétérogénéités de source (isotopes Sr-Nd). La cristallisation du clinopyroxène explique en partie l'affinité alcaline acquise par certains produits à signature isotopique (Sr-Nd) constante (e.g. Piton Chisny);

(6) les phénomènes de contamination ont essentiellement lieu dans la partie crustale de la plomberie magmatique et ne jouent qu'un rôle secondaire dans la variabilité géochimique observée;

(7) la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise est décrite par la présence de multiples zones de stockages magmatiques au sein du manteau (jusqu'à 10 kbar) et de la croûte. Dans ce contexte, la zone de sous-plaquage magmatique (ca. 3-4 kbar) joue un rôle crucial dans la variabilité géochimique et pétrologique des magmas fournaisiens via des processus d'assimilation et de mélange.

Deep magma storage and migration at oceanic volcanic islands : insights from Piton de la Fournaise (La Réunion Island, Indian Ocean)

G. BOUDOIRE[1,2]*, Y.-A. BRUGIER[3], A. DI MURO[2,4], G. WÖRNER[5], I. ARIENZO[6], N. METRICH[4], V. ZANON[4,7], N. BRAUKMÜLLER[8], A. KRONZ[5], Y. LE MOIGNE[3], L. MICHON[1] , M. PICHAVANT[3]

[1]Laboratoire Géosciences Réunion, Université de La Réunion, Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, F-97715 Saint-Denis, France

[2]Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF), Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, Université Paris Diderot, Bourg Murat, France

[3]Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) : UMR 7327, Université d'Orléans, 45071 Orléans, France and ISTO, UMR 7327, CNRS, 45071 Orléans, France and ISTO, UMR 7327, BRGM, BP 36009 Orléans, France

[4]Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, Université Paris Diderot, F-75005 Paris, France

[5]GZG, Abt. Geochemie, Universität Göttingen, Goldschmidtstr. 1, 37077 Göttingen, Germany

[6]Istituto Nazionale Di Geofisica E Vulcanologia, Osservatorio Vesuviano, Via Diocleziano 328, 80124 Napoli, Italy

[7]Instituto de Investigação em Vulcanologia e Avaliação de Riscos, Universidade dos Açores, Rua Mãe de Deus, 9500-321, Ponta Delgada, Portugal

[8]Institut für Geologie und Mineralogie, Universität zu Köln, Zülpicher Str. 49b, 50674 Köln, Germany

* Corresponding author. Present address : Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF/IPGP), Impasse de l'Observatoire, Bourg Murat, 97418, France. Telephone : +262 (0)2 62275292. Fax : +262 (0)2 62591204. E-mail : guillaume.boudoire@gmail.com

ABSTRACT

Magma transfer and storage beneath volcanic islands are a critical issue to understand processes modulating the activity of volcanoes. At Piton de la Fournaise (La Reunion Island, Indian Ocean) we identify petrological and geochemical heterogeneities in recent magmas (<5 kyrs) emitted from two sectors, the western flank peripheral area and the highly active central area. Here we aimed at comparing the conditions of magma evolution and storage beneath these two areas from the upper mantle and the migration towards the shallower crustal part of the plumbing system. To this purpose we have focused on a set of recent basalts with a clinopyroxene-olivine paragenesis, described for the first time at Piton de la Fournaise, combining chemistry and textures of bulk rock and minerals with fluid inclusions and clinopyroxene barometry.

The central area is dominated by variably evolved melts following a gabbroic differentiation trend at intermediate-shallow depth (<3 kbar and in most cases <1 kbar). Conversely, we show that some melts from peripheral cones of the western flank record the geochemical signature of polybaric olivine-clinopyroxene fractionation at pressures higher that 3 kbar. Our new data on clinopyroxene-bearing basalts reveal unusual growth textures indicative of fast growth rates. Thermodynamic modelling highlights that a fast magma ascent is fundamental for the positive buoyancy of pyroxene in the melt. Our study evidences that clinopyroxene crystallization-assimilation may play a major role in the geochemical variability of oceanic islands melts. At Piton de la Fournaise, it leads to the emission of transitional basalts with a slight tholeiitic or alkaline affinity, closely associated in time and space and mixed together to produce intermediate compositions..

Trace elements and Sr-Nd isotopic ratios variability suggest that mixing between two chemical end-members, likely related to small mantle sources heterogeneities, is widespread and contributes also to the diversity of emitted magmas. Contamination by differentiated melts and crystal recycling at crustal depths plays only a second-order role in controlling magma diversity. We show that processes in magmas ponding at the depth of the underplating layer (ca. 4 kbar) control the geochemical variability of Piton de la Fournaise melts, dominated by the combined effects of crystallisation, assimilation and mixing. This study highlights that deep-seated magmas can by-pass the central magma conduits and rapidly ascend below both the central area and the densely populated flanks of Piton de la Fournaise, with thus major consequences for issues of hazards assessment.

KEYWORDS

Piton de la Fournaise; clinopyroxene crystallisation and assimilation; rift zone; mantle heterogeneities

INTRODUCTION

Constraining the deep magma storage system of active volcanoes, as well as the dynamics of magma migration towards shallow reservoirs and the surface is a major issue for understanding and forecasting volcanic activity. During this path, the physico-chemical evolution of magmas occurs in a highly dynamic environment involving multiple storage zones of different size and depth and complex magmatic pathways (Schipper *et al.*, 2015).

In large volcanic edifices, central and peripheral vents can be active contemporaneously and may be fed from (1) a central magma reservoir drained at variable depths into radial dykes, (Rivalta *et al.*, 2015, for a review), (2) long distance horizontal magma transport and large lateral extension of a dyke during its final ascent (Ishizuka *et al.*, 2008), (3) an offset position of the deep plumbing system with respect to the central area (Gonzales *et al.*, 2013; Aizawa *et al.*, 2014; Michon *et al.*, 2015) or (4) independent magma batches that were stored in different reservoirs (Zanon and Frezzotti, 2013). In any of these scenarios irregular contrasted rheological properties and stress-distribution in both basement and edifice due to topographic effects and edifice load, regional tectonics and adjacent volcanic centers will have strong controls and can make it difficult to decipher the structure and the dynamics of plumbing systems (Roman & Jaupart, 2014).

Rift zones on large volcanic edifices represent a window into their magmatic plumbing system and allow addressing the link between central and peripheral activity (Garcia *et al.*, 1989). In some cases, as at Kilauea (Hawaii), magma transfer in rift zones occurs only at shallow level and results in the storage of small volumes of relatively evolved melts (Ryan, 1988; Poland *et al.*, 2014). In other cases, rift zones provide direct access to the deep plumbing system as in Madeira, Desertas Islands and the Azores archipelago where magmas ascend from multiple storage levels located both in the crust and in the uppermost mantle (Schwarz *et al.*, 2004; Zanon & Pimentel, 2015).

At Piton de la Fournaise (PdF), “central activity” occurs in the direct vicinity of the central cone built inside the Enclos Fouqué caldera (Fig. 1). This dynamics, characterized by short-lived eruptions, prevails since the beginning of the 18th century (Villeneuve & Bachèlery, 2006; Michon *et al.*, 2013). Outside the caldera, peripheral eruptions occur along three radially oriented rift zones (Chevallier and Bachèlery, 1981; Villeneuve & Bachèlery, 2006; Michon *et al.*, 2015) : the NE rift zone (NERZ), the SE rift zone (SERZ) and the NW rift zone (NWRZ). As a consequence of their low rate of activity (less than 5% of the historical eruptions), peripheral eruptions are poorly documented. Relatively few data exist on magma compositions erupted there, on their storage conditions and ascent pathways, and on their possible link with the central activity (Bachèlery, 1981; Bureau *et al.*, 1998, 1999; Sigmarsson *et al.*, 2005). This lack of information is critical for the correct assessment of volcanic risk, due to the thread of a possible eruption from these peripheral systems on the nearby population, totaling more than 250,000 inhabitants. Both the NERZ and the SERZ are almost aseismic and have been related to the seawards displacement of the eastern flank of PdF edifice, facilitating shallow paths of lateral magma transfer from the central area like at Kilauea and Etna (Acocella *et al.*, 2003; Boivin & Bachèlery, 2009; Michon *et al.*, 2015). Conversely, deep seismicity (>11 km b.s.l.; Michon *et al.*, 2015) is very frequent below the NWRZ, and potentially tracks deep magmatic paths. Michon *et al.* (2015) suggest that the NWRZ corresponds to a region of deep magma storage and progressive transfer towards the central area. This model implies a 10-20 km offset (NW to SE) between the deepest conduits in the lithosphere below La Réunion Island and the shallower crustal plumbing system feeding the central activity.

Here, we integrate bulk-rock (major, traces, Sr-Nd isotopes), mineral chemistry and barometric data on recent (<5 kyrs) peripheral (NWRZ) and central products (Enclos Fouqué caldera) of Piton de la Fournaise in order to (1) define the geochemical signatures linked to

the peripheral activity, (2) model magma storage, evolution and transfer from mantle to crustal depths and, (3) address the link between peripheral and central volcanic activity on one of the most active basaltic volcanoes on Earth. We specially focus on a set of recent clinopyroxene-bearing basalts, here described for the fist time and, we compare them with the volumetrically dominant olivine-bearing lavas in order to investigate the role of clinopyroxene in the geochemical variability of Piton de la Fournaise melts. We show that polybaric clinopyroxene crystallization-assimilation may play a major role in controlling the geochemical signature of oceanic islands magmas.

GENERAL SETTINGS

Geological context

La Réunion is the youngest volcanic island in the Indian Ocean (Fig. 1) and is related to the hotspot that produced the Deccan flood basalt province in western India 65 Myrs ago (Courtillot *et al.*, 1988; Duncan *et al.*, 1989; Mahoney *et al.*, 2002). The island is built on an oceanic crustal block bounded by transform faults shaping the Mascarene Basin (Bonneville et al., 1988). The edifice rises 7 km-high on the ocean floor, which consists of Upper Cretaceous-to-Paleocene oceanic crust. The Moho is located between 10.2 and 13 km b.s.l. according to seismic studies (Gallart et al. 1999; Li et al., 2003; Fontaine et al., 2015). Recent geophysical data confirm the occurrence of a laterally extensive, less than 3 km-thick layer of dense material between the crust and the lithospheric mantle, probably related to underplating of ultramafic rocks (Charvis et al., 1999; Fontaine et al., 2015).

La Réunion Island is composed of two large volcanic edifices (Piton des Neiges, PdN : 3070 m a.s.l. and Piton de la Fournaise : 2632 m a.s.l.) emitting geochemically similar magmas belonging to the transitional series (Upton & Wadsworth, 1966). The presently active Piton de la Fournaise volcano began its activity ca. 530 kyrs ago on the southwestern flank of the largest edifice, PdN (Gillot & Nativel, 1989). Intracaldera central activity is frequent (one eruption every nine months, on average, since 1985; Roult et al., 2012) and has an estimated bulk lava output rate of 0.15-0.38 m3s-1. Seismic hypocenters beneath the central area are mostly confined at shallow crustal depth, i.e. between 0.5 km a.s.l. and 11 km b.s.l. (Michon et al., 2015). This seismicity is mostly related to the activity of the central magma plumbing system composed of several reservoirs at variable depth (Nercessian et al., 1996; Albarède et al., 1997; Aki & Ferrazzini, 2000; Battaglia et al., 2005; Famin et al., 2009; Peltier et al., 2009; Lénat et al., 2012; Di Muro et al., 2014, 2015; Vlastelic & Pietruszka, 2016).

Peripheral activity along the SERZ and NERZ starts in the central area and then occasionally propagates outside the Enclos Fouqué caldera (Villeneuve & Bachèlery, 2006; Michon et al., 2015). Eruption rates of the SERZ and NERZ are low (0.07-0.09 $m^3.s^{-1}$; Michon et al., 2015) and the chemical and mineralogical compositions of the lavas match those of magmas erupted inside the central area (Boivin & Bachèlery, 2009). A third and volcanically less-active zone of peripheral activity is the NWRZ (0.03-0.06 m3s-1 of lava over ca. 50 kyrs; Michon et al., 2015), which connects the older PdN edifice to the western flank of PdF (Fig. 1). The NWRZ differs from the other two peripheral rift zones because of (1) the frequent and deep seismicity (>11 km b.s.l. within the lithospheric mantle) and, (2) the large average size of peripheral cones compared to that of the intra-caldera cones (Michon et al., 2015). The N120°

orientation of this rift zone is interpreted to be controlled by a regional NNE-SSW extension, which reactivates lithospheric faults through the effect of underplating and/or thermal erosion of the mantle lithosphere (Michon et al., 2007, 2015).

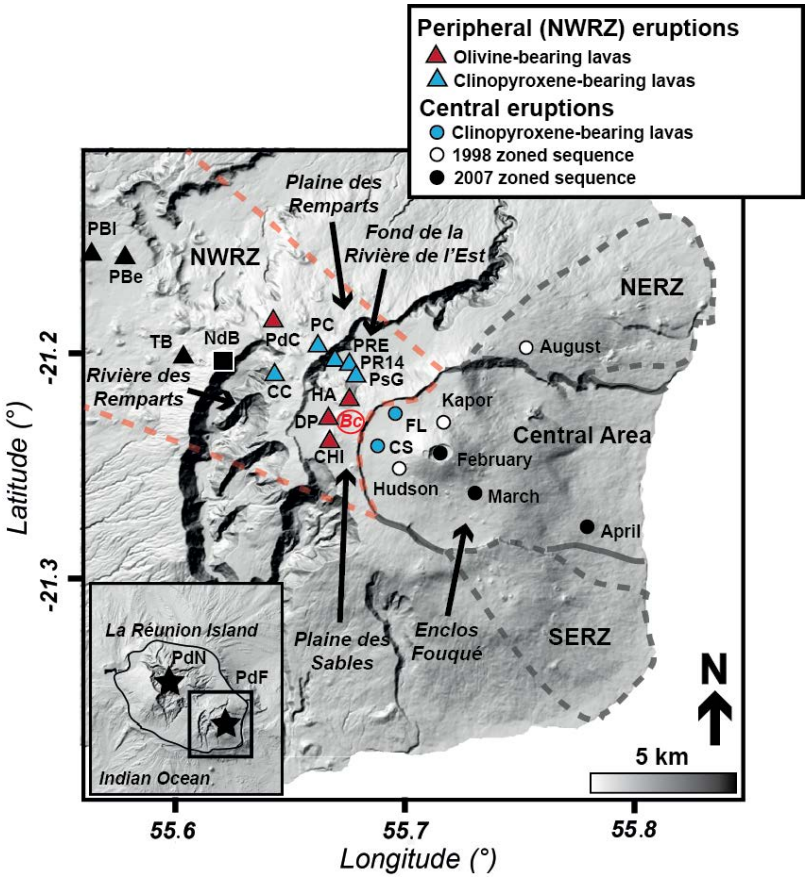


Fig. 1. Digital elevation model of Piton de La Fournaise volcano, showing the main geomorphological features and the general trends of the three rift systems (dashed lines) converging towards the central area, and the sampling locations (Piton de Caille : PdC; Petit Cratère : PC; Cratère Commerson : CC; Piton de la Rivière de l'Est : PRE; Piton Rampe 14 : PR14; Piton sous le Gîte : PsG; Haüy : HA; Demi-Piton : DP; Chisny : CHI; Formica Léo : FL; Cratère Séry : CS). Red dashed lines are the approximate boundaries of the NW rift zone (NWRZ) characterized by deep seismicity located between 11 and 20 km bsl (Michon *et al.*, 2015). The black square (NdB) is the "Nez de Boeuf" outcrop (Albarède *et al.*, 1997). Black triangles (Trous Blancs : TB; Piton Bleu : PBl; Piton Bellevue : PBe) are complementary peripheral products only analysed for Sr-Nd isotopy. Gabbroic clasts from the major Bellecombe explosive event (*Bc*) were sampled in the Plaine des Sables. Enclaves ranging from dunite to wehrlite are widespread in CHI, DP and HA products, but are very rare in central products. Small fine-grained dunite enclaves have been reported in April 2007 oceanite lavas (Welsch *et al.*, 2013). Complete nomenclature and description of studied eruptions are provided in Electronic Appendix 1.

Magma compositions

Magma erupted at La Réunion is inferred to originate from partial melting (F : 13.5%) of the upper mantle at ca. 40 kbar (Fretzdorff & Haase, 2002) from a homogeneous source (Fisk *et al.*, 1988; Graham *et al.*, 1990; Staudacher *et al.*, 1990; Hanyu *et al.*, 2001). Minor isotopic variations have been recently documented at La Réunion Island and attributed to either distinct plume blobs, i.e. to mixing between melts from slightly different mantle sources (Vlastelic *et al.*, 2005; Bosch *et al.*, 2008; Pietruszka *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014) and/or to small degrees of crustal contamination (Luais, 2004; Pietruszka *et al.*, 2009). With the

exception of the old plagioclase-bearing alkali basalts, lavas at PdF are mainly transitional basalts (Upton & Wadsworth, 1966). They have been distinguished in “steady-state basalts” (SSB; Albarède *et al.*, 1997) and in abnormal group basalts (AbG; Famin *et al.*, 2009; Lénat *et al.*, 2012; Salaün *et al.*, 2010).

The SSB basalts range from aphyric to poorly-phyric with olivine (± clinopyroxene ± plagioclase) as main phase. Olivine-rich SSB or “océanite” (Lacroix, 1912) are emitted during intense eruptive phases (Albarède *et al.*, 1997; Famin *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014). Olivines in oceanites are antecrysts (i.e. crystals related to the magmatic system but not directly crystallized from the host magma; Davidson *et al.*, 2007) that accumulate in a SSB interstitial melt. They are either (1) coming from a “mushy zone” in crustal magmatic reservoirs (Clocchiatti *et al.*, 1979, Famin *et al.*, 2009, Welsch *et al.*, 2012, Di Muro *et al.*, 2014) or (2) uprooted from distinct cumulative bodies located at variable depths during dyke propagation (Albarède *et al.*, 1997; Bureau *et al.*, 1998).

AbG lavas have been documented by Albarède *et al.* (1997) in the 100-kyrs-old peripheral Nez de Boeuf Series (Fig. 1). These basalts have a mild alkaline affinity, low CaO and SiO_2 contents and are enriched in both compatible and incompatible trace elements with respect to SSB. AbG basalts are widespread in peripheral eruptive products (Lénat *et al.*, 2012), and much less common in the central area (Boivin & Bachèlery, 2009). However, SSB- and AbG-type magmas have been occasionally simultaneously erupted from distinct central eruptive vents during the 1998 major eruption (SSB-Kapor and AbG-Hudson vents; Fig. 1) and, mixed during long-lasting phases of central activity like the 2000-2007 cycle (Di Muro *et al.*, 2014). Pressures recorded by melt and fluid inclusions in olivines from SSB products are usually <1 kbar (Famin et al., 2009; Di Muro *et al.*, 2016). This strongly contrasts with the AbG-Hudson basalts, whose olivine-hosted melt and fluid inclusions record pressures up to 5 kbar (Bureau *et al.*, 1999).

SAMPLES COLLECTION AND ANALYTICAL METHODS

In order to study peripheral eruptive products from the western flank of the volcano and investigate the role of clinopyroxene in the geochemical variability of PdF melts, we sampled : (1) small monogenetic strombolian cones as far as 7-8 km from the PdF summit that predominantly emitted recent clinopyroxene-bearing basalts, here described for the first time at Piton de la Fournaise (Fig. 1; Electronic Appendix 1), and (2) large polygenetic cones that produced olivine-bearing, aphyric to olivine-phyric basalts (Fig. 1). Our new data are also compared with the published petro-chemical dataset covering the variability of 1972-2010 central magmas (Albarède *et al.*, 1997; Vlastélic *et al.*, 2005, 2007; Peltier, 2007; Boivin & Bachèlery, 2009; Salaün *et al.*, 2010; Di Muro *et al.*, 2014, 2015). We emphasize the comparison with the products of the two large central eruptions of 1998 and 2007, marked by events of deep magma refilling and significant compositional heterogeneity (Bureau *et al.*, 1999; Di Muro *et al.*, 2014). The 1998 products range from aphyric to olivine basalts (Hudson vent) to plagioclase-bearing basalts (Kapor vent; Boivin and Bachèlery, 2009). In 2007, the February-March lavas are aphyric, while the April products span the full range from aphyric to olivine basalt and oceanite (Di Muro *et al.*, 2014). In order to complement our sample set, nodules of dunites and wehrlites from the polygenetic Chisny cone (Bureau *et al.*, 1998; Brugier, 2016) and gabbroic clasts in the Bellecombe Ash Member (Upton *et al.*, 2000) have

also been analysed (Fig. 1). Nodules of dunite and wehrlite are common in peripheral products (e.g. Upton & Wadsworth, 1972; Bachèlery, 1981) but they are almost absent in central products. The age of these intrusive products is not documented.

Thirty-eight whole rock samples were crushed and finely ground for major (ICP-OES) and trace (ICP-MS) elements analysis at SARM (CRPG Nancy, France; Electronic Appendix 2). Radiogenic Sr and Nd isotopic ratios have been measured at INGV-OV (Napoli, Italy). Isotopic compositions have been determined on ca. 0.1 g of whole rocks after dissolution with ultrapure acids (HF-HNO_3-HCl mixtures). Sr and Nd have been separated from the matrix through conventional ion-exchange procedures (see Arienzo *et al.* (2013) for details) and measured statically by thermal ionization mass-spectrometry (TIMS, Thermo Finnigan Triton TI). During collection of isotopic data, replicate analyses of NIST-SRM 987 ($SrCO_3$) and La Jolla international reference standards have been measured to check for external reproducibility. The mean measured value of $^{87}Sr/^{86}Sr$ for the NIST-SRM 987 standard has been 0.710219 ± 0.000018 (2σ, N = 101), that of $^{143}Nd/^{144}Nd$ for the La Jolla standard has been 0.511845 ± 0.000010 (2σ, N = 52). The external reproducibility 2σ is the standard deviation of the measurements, according to Goldstein *et al.* (2003). Measured $^{87}Sr/^{86}Sr$ and $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios have been normalized for within-run isotopic fractionation to $^{86}Sr/^{88}Sr$ = 0.1194 and $^{146}Nd/^{144}Nd$ = 0.7219 and have been normalized to the recommended value of $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.71025 and $^{143}Nd/^{144}Nd$=0.511850 for NIST-SRM 987 and La Jolla standards, respectively.

Electron microprobe analyses of mineral phases from clinopyroxene-bearing basalts and gabbroic clasts from the Bellecombe Ash Member have been performed with two apparatus. We first use (1) a CAMECA SX100 at Camparis (Paris, France) with a 15 kV potential, 20 nA focused beam coupled with a counting time varying from 10 to 50 s depending on the element. Relative errors are 0.5-1.5% (SiO_2, MgO), 2-4% (Al_2O_3, FeO, CaO), 5-15% (TiO_2, K_2O, Na_2O), 20-45% (NiO, MnO, Cr_2O_3). For olivines, relative error on CaO ranges between 6-10. The second method use a JEOL JXA-8900RL electron microprobe with a 15 kV potential, 15 nA defocused beam coupled with a 5-15 s counting time per element in minerals (University of Göttingen, Germany). Relative errors are 0.5-1.5% (SiO_2, MgO, FeO, CaO, Al_2O_3), 1-4% (TiO_2), 5-15% (Na_2O, Cr_2O_3, NiO), 5-35% (K_2O, MnO). For olivines, relative error on CaO ranges between 5-10%. No systematic shift has been found between both electron microprobe datasets.

Fluid inclusions have been analyzed at room temperature at IPGP (Paris, France) using a Horiba T64000 Raman spectrometer manufactured by Jobin-Yvon with a 1800 grooves/mm gratings, offering an excellent resolution (<1 cm^{-1}) for peak identification. Fluid inclusions have been excited using an Ar^+ laser at 488 nm wavelength with an average power of 1.13 W. Pressure estimates have been obtained using the CO_2 density deduced from the Fermi diad split (van den Kerkhof & Olsen, 1990; Frezzotti *et al.*, 2012) between the 1388 cm^{-1} and 1285 cm^{-1} bands (Δ). We have adopted the new instrumental-dependent densimeter of Lamadrid *et al.* (2016) calibrated for Jobin-Yvon Horiba spectrometer at 1800 grooves/mm gratings with a 514 nm wavelenght. Laser wavelenght plays only a minor role on the equations (maximum difference of 0.01 $g.cm^{-3}$ for CO_2 density calculations with 514 and 532 nm wavelengths), whereas gratings and spectral resolution have a larger influence (up to 0.1 $g.cm^{-3}$ between a 600 and a 1800 grooves/mm gratings). At Piton de la Fournaise, previous calculations using

Fermi diad split (Famin *et al.*, 2009) have been based on the densimeter set up by Kawakami *et al.* (2003) calibrated with a Chromex 250is that resulted in systematically higher CO_2 density estimations with respect to other calibrations (>0.1 $g.cm^{-3}$; Lamadrid *et al.* (2016) for a complete review). Even if the new equation provided by Lamadrid *et al.* (2016) is calibrated for low densities (Δ_{max} = 103.23 cm^{-1}), these authors demonstrate a linearity of all the equations up to 105 cm^{-1}. Considering that the Δ_{max} in our study does not exceed 104.5 cm^{-1}, we apply the Lamadrid's equation to our pressure range. The few microthermometry analyses we performed on the same fluid inclusions reveal only a density difference <0.01 $g.cm^{-3}$ with respect to those predicted using Lamadrid's equation. Raman spectra have been acquired on a single windows collection according to the recommendations of Lamadrid *et al.* (2016). The majority of the fluid inclusions have provided less than 500 counts on the 1388 cm^{-1} Fermi diad band. Such weak intensities do not permit to resolve shifts smaller than 0.05 cm^{-1} (1 σ) of the Fermi diad on spectrometers having 1.5 cm^{-1} spectral resolution. The high resolution used in this analysis provides reliable data also at low spectral intensity and no systematic shifts linked to the count number was observed. Previous studies of fluid inclusions at Piton de la Fournaise assumed pure CO_2 fluid composition (Bureau *et al.*, 1998; Famin *et al.*, 2009). However, based on the presence of dypingite (hydrous carbonate) in some of our analyses of PdF fluid inclusions (1122 cm^{-1} main vibration; Frezzotti *et al.*, 2012) entrapped in high-pressure olivines (3-4 kbar), the presence of a CO_2-H_2O mixture needs to be taken into account. Modeling H_2O and CO_2 degassing from an initial pressure of 7 kbar (Di Muro *et al.*, 2016) and 1200°C magma temperature (Pichavant *et al.*, 2016) produces a CO_2-rich fluid in which water vapor does not exceed 16% of the exsolved phase at 2 kbar. Using the VolatileCalc code of Newman & Lowenstern (2002), the water content of the vapor phase does not exceed 10 % for the same pressure range. Similar H_2O/CO_2 ratios close to 1/9 in fluid inclusions were previously suggested by Zanon and Frezzotti (2013) at Azores archipelago. More broadly, 10 % moles of H_2O in the exsolved phase in basaltic magmas from intraplate volcanoes seems reasonable (Dixon & Stolper, 1995) and in our study induces a density increase not exceeding 0.03 $g.cm^{-1}$. Corresponding pressures were estimated with the code provided by Bakker (2003) and the equation of state (EOS) of Sterner & Bodnar (1991) for CO_2-H_2O mixtures. The choice of a given EOS produces an uncertainty on pressure lower than 1 % (Lamadrid *et al.*, 2016). Temperature has been fixed at 1200°C (average for magnesian PdF lavas) and any uncertainty on temperature results only in minor errors on pressure as previously suggested by Famin *et al.* (2009). The total error related to the equations and the instrumentation produce a maximum overestimation of CO_2 density of 0.05 $g.cm^{-3}$ (i.e. less than 0.7 kbar).

Additionally, we have recalculated the saturation pressures of volatiles dissolved in melt inclusions for the Di Muro *et al.* (2016) database, using the H_2O-CO_2 solubility model of Papale *et al.* (2006), which is best suited for high pressures (>5 kbar) but could lead to a slight underestimation of the H_2O-CO_2 saturating pressure (Shishkina *et al.*, 2016).

RESULTS

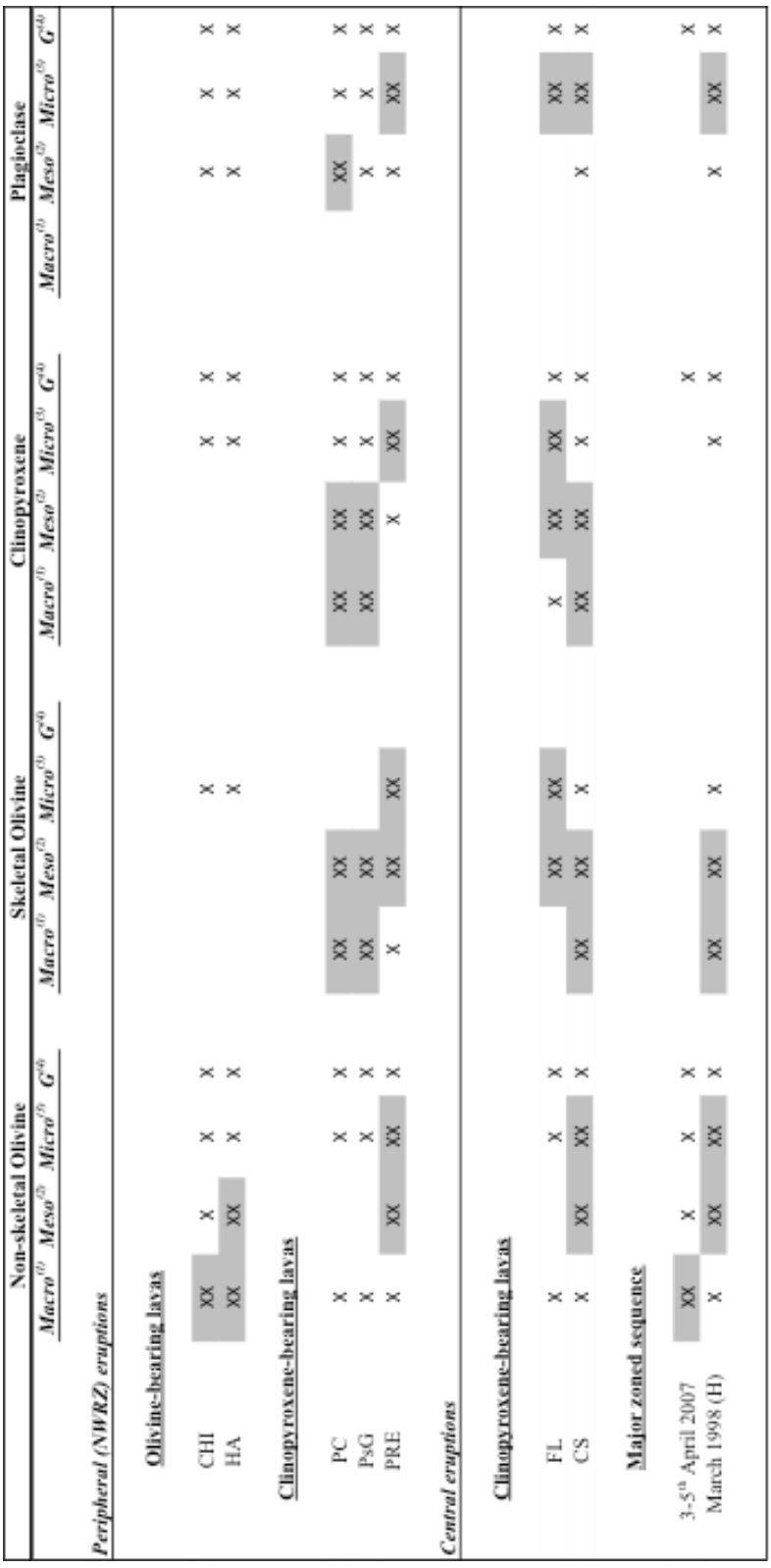
Petrography

Our study reveals that small peripheral cinder cones belonging to the NWRZ of PdF (cinder cone near Cratère Commerson pits, Petit Cratère, Piton sous le Gite, Piton Rampe 14 and Piton de la Rivière de l'Est cones; Fig. 1) produced basalts with an unusual abundance of clinopyroxene macrocrysts (up to 1 mm-long) that was not been studied before. In the following paragraphs, they are defined as the "*peripheral clinopyroxene-bearing*" group. In this group, clinopyroxene is mainly associated with olivine macrocrysts and with variable amounts of plagioclase. In samples from the cinder cone near Cratère Commerson pits, anhedral to subhedral clinopyroxenes coexist in crystal aggregates with rare plagioclases. Petit Cratère and Piton sous le Gîte products are characterized by (1) skeletal olivines up to 1 mm-long (Fig. 2a) with long dendritic overgrowths (up to 500 μm-long), and (2) sector-zoned clinopyroxene macrocrysts and mesocrysts (Fig. 2b, 2c). There, neither clusters of polyhedral olivine mesocrysts, nor rounded olivine macrocrysts are observed as in large peripheral cones. Sector-zoned clinopyroxenes are well-faceted and exhibit complex oscillatory zoning at their rims. Mesocrysts of well-faceted plagioclases have only little zoning and in some samples are well oriented to form a typical trachytic texture. Oxides rarely occur included in skeletal olivine and sector-zoned clinopyroxene, while magnetite microlites are sparse in the groundmass. In all these products, the groundmass is holocrystalline and composed of fine-grained olivine, clinopyroxene, plagioclase and magnetite microcrysts. Slight differences between lavas from these peripheral small cinder cones concern the average mineral size and the abundance of euhedral olivines (Fig. 2c, 2d; Table 1). For instance, in Piton de la Rivière de l'Est (Fig. 2d), a larger than usually observed range of olivine sizes and textures spanning from anhedral to subhedral olivines occurs together with skeletal olivine and sector-zoned clinopyroxene macrocrysts (Fig. 2d). There, plagioclases mostly develop as microcrysts.

Large peripheral polygenetic cones (Chisny, Haüy, Demi-Piton, Piton de Caille) produced basalts in which olivine is the dominant mineral phase, as commonly observed in PdF lavas. Here, we call them "*peripheral olivine-bearing*" group. In these products, olivines range from macrocrysts up to 2 mm in size to mesocrysts (100-500 μm) and microcrysts (<100 μm). Olivine macrocrysts are mostly single crystals, often with rounded shapes and dense fracturing (Fig. 2e), whereas rounded clusters of polyhedral olivines as described by Welsch *et al.* (2013) are seldom observed (e.g. Fig. 2f). Olivine mesocrysts are scattered in the groundmass as angular and conchoidal fragments. Chromite inclusions are common in olivine macrocrysts and mesocrysts, while magnetite microlites occur sparsely in the groundmass. Minor clinopyroxene anhedral microcrysts are confined to the groundmass, with olivine, plagioclase and magnetite (Table 1).

Lava from the central area (1972-2010) range from cotectic (olivine± clinopyroxene ± plagioclase), to porphyritic olivine-rich basalts (Welsch *et al.*, 2013). In central products, rounded clinopyroxenes with dissolution textures have been reported (Welsh *et al.*, 2009). We identified an unusual abundance of clinopyroxene macrocrysts, in a few lavas emitted by small cones scattered in the central area (Formica Léo and Cratère Sery; here named "*central clinopyroxene-bearing*" group; Fig. 1). Their mineral textures resemble those observed in peripheral products (Fig. 2g). At Formica Léo, rare subhedral olivines are included in sector-zoned clinopyroxenes (Fig. 2h), suggesting early olivine crystallization, followed by cotectic olivine-clinopyroxene and late plagioclase crystallization. Among all samples we studied, the AbG-Hudson crater products, previously considered as the archetype of AbG-lavas (Famin *et*

al., 2009), display unique textures with the largest variability in crystal size and shape with coexisting euhedral, anhedral and skeletal olivines, and clinopyroxene and plagioclase mesocrysts (Table 1). There, sector-zoned clinopyroxene microcrysts are rare.



	Non-skeletal Olivine				Skeletal Olivine				Clinopyroxene				Plagioclase			
	Macro(1)	*Meso*(2)	*Micro*(3)	*G*(4)	*Macro*(1)	*Meso*(2)	*Micro*(3)	*G*(4)	*Macro*(1)	*Meso*(2)	*Micro*(3)	*G*(4)	*Macro*(1)	*Meso*(2)	*Micro*(3)	*G*(4)
Peripheral (NWRZ) eruptions																
Olivine-bearing lavas																
CHI	XX	X	X	X			X				X	X		X	X	X
HA	XX	XX	X	X			X				X	X		X	X	X
Clinopyroxene-bearing lavas																
PC	X		X	X	XX	XX			XX	XX	X	X	XX		X	X
PsG	X		X	X	XX	XX			XX	XX	X	X		X	X	X
PRE	X	XX	XX	X	X	XX	XX			X	XX	X		X	XX	X
Central eruptions																
Clinopyroxene-bearing lavas																
FL	X		X	X		XX	XX		X	XX	XX	X			XX	X
CS	X	XX	XX	X	XX	XX	X		XX	XX	X	X		X	XX	X
Major zoned sequence																
3-5th April 2007	XX	X	X	X								X				X
March 1998 (H)	X	XX	XX	X	XX	XX	X				X	X		X	XX	X

Table 1 : Relative abundances of olivine, clinopyroxene and plagioclase occurring as (1) macrocrysts (>500 µm), (2) mesocrysts (500 µm - 100 µm), (3) microcrysts (<100 µm) and (4) in the groundmass (<50

µm) for eruptions fed by deep magmas in the central area (April 2007, March 1998 (H)), NWRZ olivine-bearing products (Chisny : CHI, Haüy : HA), NWRZ clinopyroxene-bearing products (Petit Cratère : PC, Piton sous le Gîte : PsG, Piton Rivière de l'Est : PRE) and central clinopyroxene-bearing products (Formica Léo : FL, Cratère Séry : CS). XX marks the most common textures for each mineral phase.

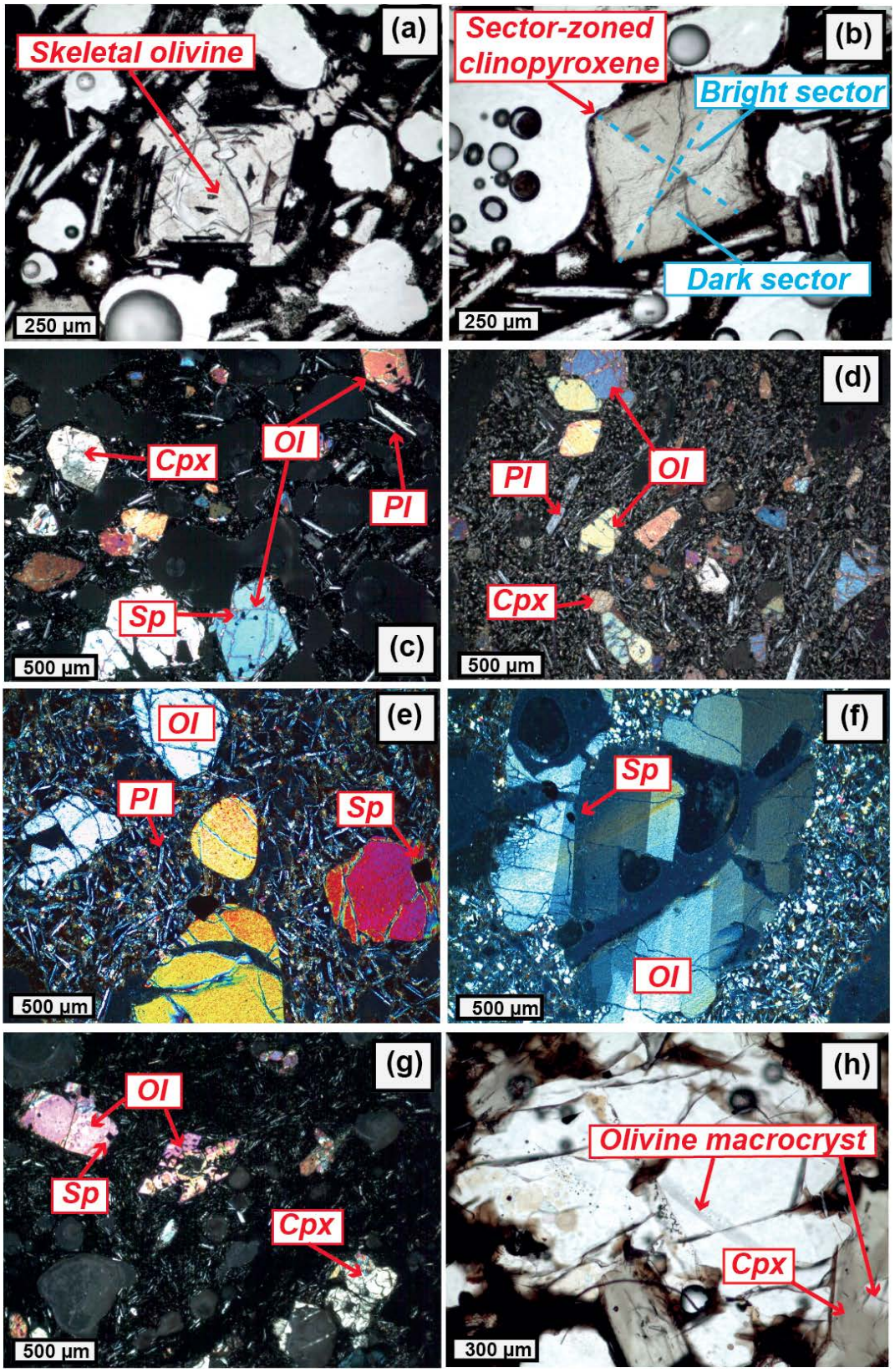


Fig. 2. Transmitted light microphotographs of PdF peripheral (a-f) and central (g-h) eruptive products representative of new features described in this paper. (a) Skeletal olivine macrocryst with dendritic overgrowths and (b) euhedral sector-zoned clinopyroxenes macrocryst in Petit Cratère lava. Dark sector corresponds to Mg-Si enrichment and bright sectors to Fe-Al-Ti enrichment. (c) Skeletal olivine mesocrysts, euhedral sector-zoned clinopyroxenes mesocrysts and euhedral plagioclase mesocrysts in Piton sous le Gite lava. (d) Euhedral and skeletal olivine mesocrysts, sector-zoned clinopyroxenes microcrysts and rare plagioclase mesocrysts in Piton de la Rivière de l'Est lava. (e) Rounded olivines macrocrysts in Chisny lava. (b) Rounded polyhedral aggregate of olivine crystals in Chisny lava. (f) Skeletal and euhedral olivine with dendritic overgrowths, sector-zoned clinopyroxene mesocrysts and rare plagioclase mesocrysts in Formica Léo bomb. (h) Subhedral olivine macrocryst (Formica Léo bomb) with a higher Mg content (Fo_{84}) than skeletal olivines mesocrysts (Fo_{82-83}) in the same sample. Ol : olivine, Cpx : clinopyroxene, Pl : plagioclase and Sp : spinel.

Dunitic and wehrlitic enclaves are present in abundance only in peripheral olivine-bearing lavas and tephras. Conversely, they are not observed in peripheral clinopyroxene-bearing products and are very rare in central lavas. Ultramafic enclaves are made of anhedral to subhedral olivine and clinopyroxene macrocrysts sometimes exhibiting equilibrated 120° grain boundaries (Fig. 3a, 3b). Olivine typically exhibits undulose extinction. Chromite inclusions are common in olivine. Lithic clasts of gabbroic cumulates with variable grainsize and amounts of evolved interstitial glass are widespread in the Bellecombe Ash Member deposits (Upton *et al.*, 2000). Their olivine and pyroxene macrocrysts are generally euhedral to subhedral. Bellecombe pyroxenes exhibit complex patchy, concentric and sector zoning patterns (Fig. 3c). The latter resemble those observed in clinopyroxene-bearing lavas, but differ by the absence of oscillatory zoning and the occurrence of corrosion textures. Plagioclases in the gabbros are smaller than olivines and clinopyroxenes, have tabular shapes and well-developed concentric and/or oscillatory zoning. Small-sized gabbroic fragments also occur in clinopyroxene-bearing basalts (Fig. 3d).

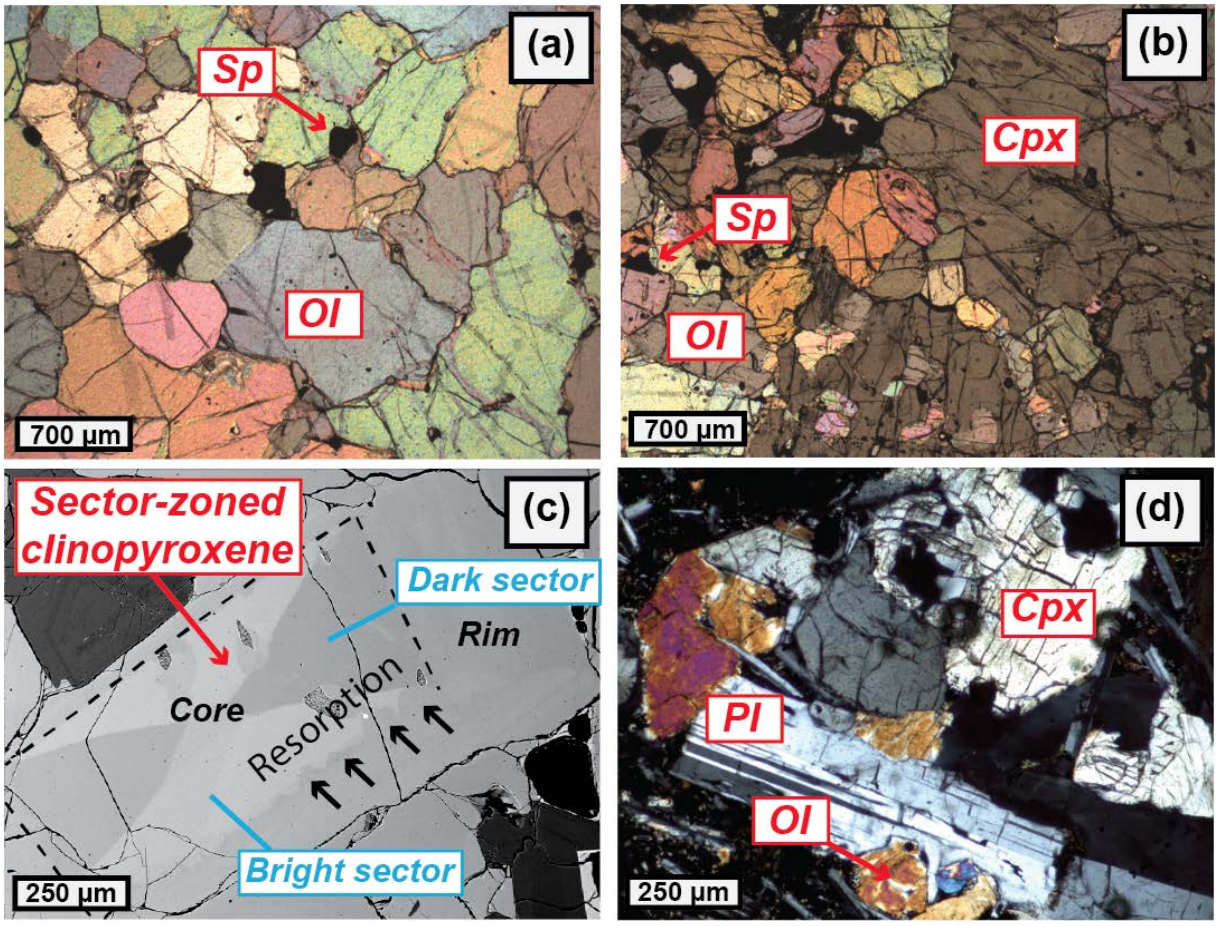


Fig. 3. Transmitted light microphotographs (a, b, d) and BSE imagery (c) of enclaves in peripheral eruptive products of Piton de la Fournaise. (a) Dunite and (b) wehrlite enclaves from Chisny with anhedral to subhedral olivine, spinel and clinopyroxene crystals (Brugier, 2016). (c) Sector-zoned clinopyroxene macrocrysts in gabbroic cumulates from the Bellecombe Ash Member with resorbed cores. (d) Small gabbroic fragment in Petit Cratère lava.

Mineral compositions

Olivine

The composition of olivine in recent lavas (1977-2010) from the PdF central area is bimodal (Fig. 4a). The main and most magnesian mode is centered at $Fo_{84.5\text{-}84.0,}$ as best represented by the crystals in the large volume April 2007 and Kapor 1998 SSB products (Fig. 4b,c). The second and less magnesian mode is centered at $Fo_{81.5}$ as observed in the small-volume March 2007 SSB products (Fig. 4b; Di Muro *et al.*, 2014). Olivines from AbG-Hudson 1998 lavas display an unusually broad distribution (centered at Fo_{86}) and are not in equilibrium with the host rock. Our review confirms the original findings of Bureau *et al.* (1999) that AbG-Hudson olivines are the most magnesian olivines emitted in the central area (up to $Fo_{88.2}$; Fig. 4c). Magnesian olivines $Fo_{>84.5}$ are neither in equilibrium with the evolved host groundmass and bulk rocks, nor with the most magnesian glasses found in central eruptions (MgO : 8.6 wt% in April 2007 and 8.7 wt% in December 2008; Villemant *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2015). In peripheral olivine-bearing eruptions of Chisny and Haüy, olivine displays polymodal distributions with modes at $Fo_{86.5\text{-}86.0}$, $Fo_{85.5}$, $Fo_{84.0}$, and $Fo_{83.5}$ (Fig. 4d; Brugier, 2016). Noteworthily, the Chisny and Haüy olivine-basalts overlap with their most magnesian modes

the main mode (Fo_{87-85}) measured in Piton de Caille peripheral oceanite (Bureau *et al.*, 1998), and with their less magnesian mode (Fo_{84}), the most magnesian mode of central products. Clinopyroxene-bearing basalts from both the peripheral (e.g. Petit Cratère) and central (e.g. Formica Léo) eruptions share similar olivine compositions (Fig. 4e) in equilibrium with the whole rock composition. Their cores fall in the range $Fo_{83.5-81.5}$ that is between the two main modes of central activity. Rims and dendrites are iron-rich (<$Fo_{81.5;}$ Fig. 4e). In lithic enclaves (Brugier, 2016), the average olivine forsterite content decreases from dunites to wehrlites to gabbros (Fig. 4f). The distribution of olivine composition is bimodal in dunites ($Fo_{87.5}$ and Fo_{84}) and unimodal in wehrlites (Fo_{84}). Gabbroic cumulates of Bellecombe contain low-Mg olivines ($Fo_{<82}$) with a main mode at Fo_{78}, consistent with previous studies (Upton *et al.*, 2000).

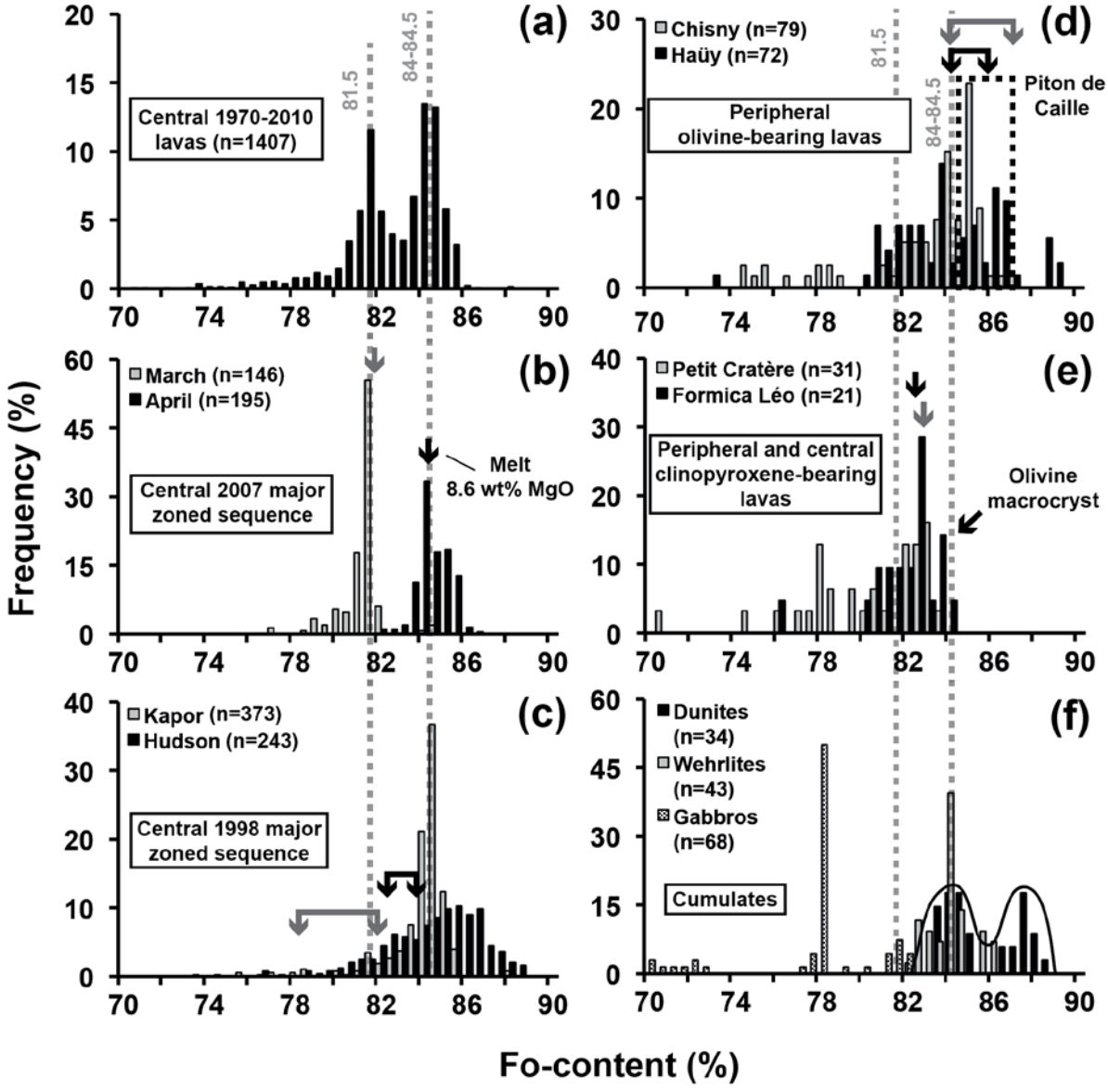


Fig. 4. Forsterite (Fo) content (%) in olivine macrocrysts and mesocrysts from lavas and enclaves of Piton de la Fournaise. (a) Bimodal distribution with modes at $Fo_{84-84.5}$ and $Fo_{81.5}$ in products from 1977-2010 SSB central activity, well represented by (b) March 2007 aphyric products and April 2007 aphyric to oceanitic products, respectively. (c) March 1998 products of the AbG-Hudson Crater and of the SSB-Kapor Crater with distinct distributions and modes. (d) Peripheral olivine-bearing basalts (Chisny, Haüy; Brugier,

2016; this study) display a polymodal distribution, with peaks in the $Fo_{83.5-86.5}$ range with rare high magnesian olivines (up to $Fo_{88.8}$). (e) Peripheral (Petit Cratère) and central (Formica Léo) clinopyroxene-bearing basalts exhibit unimodal distribution (Fo_{83}) in olivine cores whose composition falls between the two modes of the central activity. (f) Bimodal olivine distribution (Fo_{84} and $Fo_{87.5}$) are observed in dunites (Brugier, 2016). Fo content of the main mode decreases from dunites, to wehrlites (Fo_{84}; Brugier, 2016), to gabbros (Fo_{78}; this study). Arrows mark the expected forsterite content for olivines in equilibrium with the bulk rock (or with the most magnesian glasses for April 2007), using the partition coefficient Kd = 0.306 defined by Fisk *et al.* (1988) for La Réunion Island lavas. Data for the central activity are compiled from Boivin & Bachèlery (2009), Di Muro *et al.* (2014, 1015) and Peltier (2007).

Our data also show that distinct olivine populations can be discriminated on the basis of their concentrations in Ca, which is known to be a slow diffusing element with respect to Fe and Mg (Coogan *et al.*, 2005). Two trends are recognized (Fig. 5a) in this study, confirming previous findings in central products by Di Muro *et al.* (2015). Trend 1 shows CaO-enrichment with decreasing Fo. It is found in both central olivine-bearing (Kapor 1998, March 2007, April 2007) and clinopyroxene-bearing (Formica Léo) basalts. Trend 2 is almost flat and found in both Petit Cratère (peripheral) and AbG-Hudson 1998 (central) clinopyroxene-bearing products. Interestingly, rare magnesian olivine macrocrysts (Fo_{84}), observed in Formica Léo clinopyroxene-bearing lavas, have low CaO contents and fall on Trend 2. Olivine from peripheral olivine-bearing products and mafic enclaves show highly scattered Ca-content for a given Fo-content (Fig. 5b). There, CaO-contents progressively increase from core to rim with decreasing Fo, recording continuous reaction between olivine and melt. Significant Ca-enrichment (up to 0.45 wt%) is measured in many magnesian olivine ($\approx Fo_{84}$) of Chisny that fall above Trend 2. Only olivines from clinopyroxene-bearing Bellecombe gabbros fall on Trend 2. Very low CaO contents (<0.1 wt%) are observed in some olivine from dunites and wehrlites and in cores of high magnesian olivines ($Fo_{82.1-88.2}$) of Haüy. These anomalous compositions can result from sub-solidus re-equilibration of magmatic olivines (Brugier, 2016).

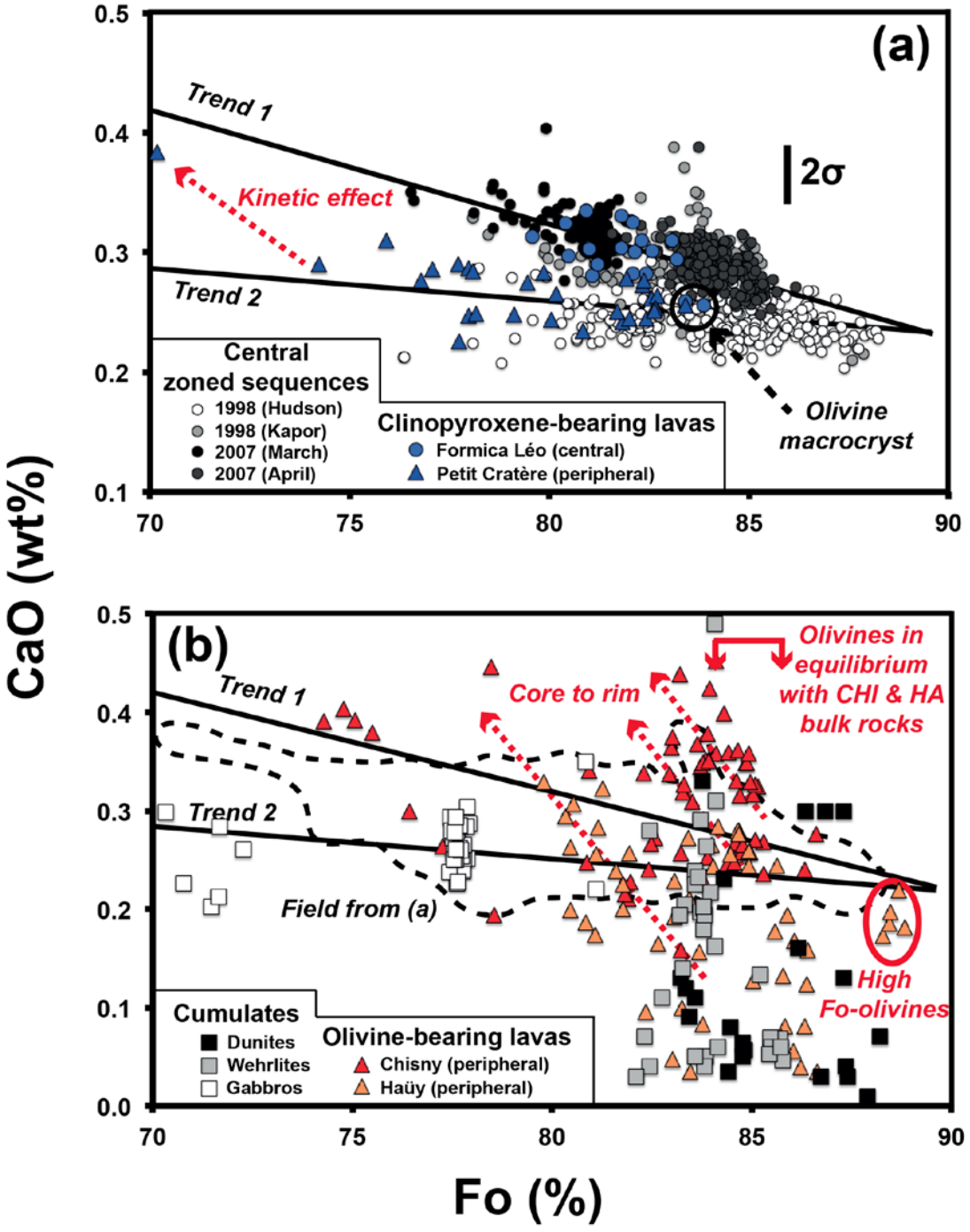


Fig. 5. CaO content (wt%) relative to Fo content (%) in olivine crystals of Piton de la Fournaise. As suggested by Di Muro *et al.* (2015), two trends are observed in central SSB products (a). Trend 1 (Fo decrease and CaO-enrichment) is best represented by products from 1998 SSB-Kapor, March and April 2007 (Boivin & Bachèlery, 2009; Villemant *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014). Formica Léo (central) clinopyroxene-bearing products fall on this trend, with the exception of a subhedral olivine macrocryst hosting high-pressure fluid inclusions. Trend 2 (Fo decrease and almost constant CaO content) is represented by 1998 AbG-Hudson (central) and Petit Cratère (peripheral) products. (b) Scattered CaO content in peripheral Chisny and Haüy olivines (Brugier, 2016; this study). Olivines in dunites and wehrlites span a broad CaO range (Brugier, 2016). Most olivines from Bellecombe olivine-cpx gabbros fall on the low-Ca trend.

Pyroxene

At Piton de la Fournaise, clinopyroxenes from the central activity are mainly magnesian augites or augites (Albarède *et al.*, 1997; Boivin & Bachèlery, 2009; Di Muro *et al.*, 2015; Peltier, 2007). Diopsides are scarcely reported (Clocchiatti *et al.*, 1979; Peltier, 2007). A compilation of clinopyroxene core compositions published for the 1977-2010 central products evidences a large range in Mg-number from 91.5 to 74, with a main mode between 85.5 – 81 (Table 2). In comparison, their rims (Mg-number from 90 to 70) display a main mode ca. 81.5-81, identical to that of microlites in the groundmass. Ti/Al ratio increases in late-formed pyroxenes (microlites or crystal rims) and has been attributed to melt Al-depletion because of late plagioclase crystallization (Di Muro *et al.*, 2015).

We show here that diopside is common in gabbroic cumulates (X_{Wo} = 0.45±0.01) and that the most calcic pyroxenes occur in dunitic and wehrlitic cumulates (X_{Wo} = 0.47±0.01; Table 2). Diopsidic pyroxenes (X_{Wo} = 0.45±0.02; Table 2) with augite rims prevail in central clinopyroxene-bearing basalts (e.g. Formica Léo). Peripheral clinopyroxene-bearing basalts (e.g. Petit Cratère; Table 2) contain only augite as phenocrysts (X_{Wo} = 0.40±0.03; IMA nomenclature, Morimoto, 1988). Iron-rich augite microlites occur in the groudmass of peripheral olivine-bearing lavas (e.g. Chisny, Haüy).

The occurrence of sector-zoning in pyroxene can potentially affect their classification and their use for barometric purposes. In central basalts, two different pyroxene populations (augites and Mg-augites) have been previously reported, which have been interpreted as the record of two different stages of magma ponding and crystallization (Boivin & Bachèlery, 2009). We found two similar clinopyroxene populations in Formica Léo (central), Petit Cratère (peripheral) and in some Bellecombe gabbros, but they correspond to distinct sectors of the crystal (Fig. 6a). Bright zones in sector-zoned pyroxenes are enriched in Fe, Ti, Ca, Na and Al, while dark zones are enriched in Mg and Si (Fig. 2b, 3c; Table 2). Sector-zoning was reported in December 2005 central products (Welsch *et al.*, 2009) and could at least partly explain the different populations identified by Boivin & Bachèlery (2009). However, ratios like Mg/Fe and Ti/Al ratios are not significantly affected by sector-zoning (Fig. 6b).

Using a Kd = 0.27 for Fe-Mg partition between melt and clinopyroxene (Putirka, 2008b; Brugier, 2016), we calculate the average Mg-numbers of pyroxenes macrocrysts and mesocrysts in equilibrium with their bulk basalts, from both central and peripheral area. The calculated (88.1-82.1) and measured (85.7-80.5) values are in good agreement (Electronic Appendix 3). The only exception are the (1) mesocrysts of the central 1998 eruption (SSB-Kapor and AbG-Hudson; Electronic Appendix 3) and, (2) microlites of Chisny and Haüy lavas, which are too iron-rich and potentially in equilibrium with evolved (MgO< 5 wt%) melts but not with the hosting bulk rocks or glass matrix (Electronic Appendix 3). We found the highest Mg-numbers (94-96) and the lowest Ti/Al ratios (down to 0.11) in pyroxene of dunites, compared to wehrlites (Mg-numbers : 87-94; Ti/Al : 0.11-0.22). The absence of Al-enrichment in low Ti/Al ratio clinopyroxenes from dunites and wehrlites rules out an Al-enrichment of the magnesian clinopyroxene at PdF (Fisk *et al.*, 1988; Fretzdorff & Haase, 2002). Pyroxene in gabbroic cumulates from Bellecombe deposit have low Mg-number (78-90) and their Ti/Al (0.18-0.32) overlaps the upper range found in central and peripheral products (for a same Mg-number).

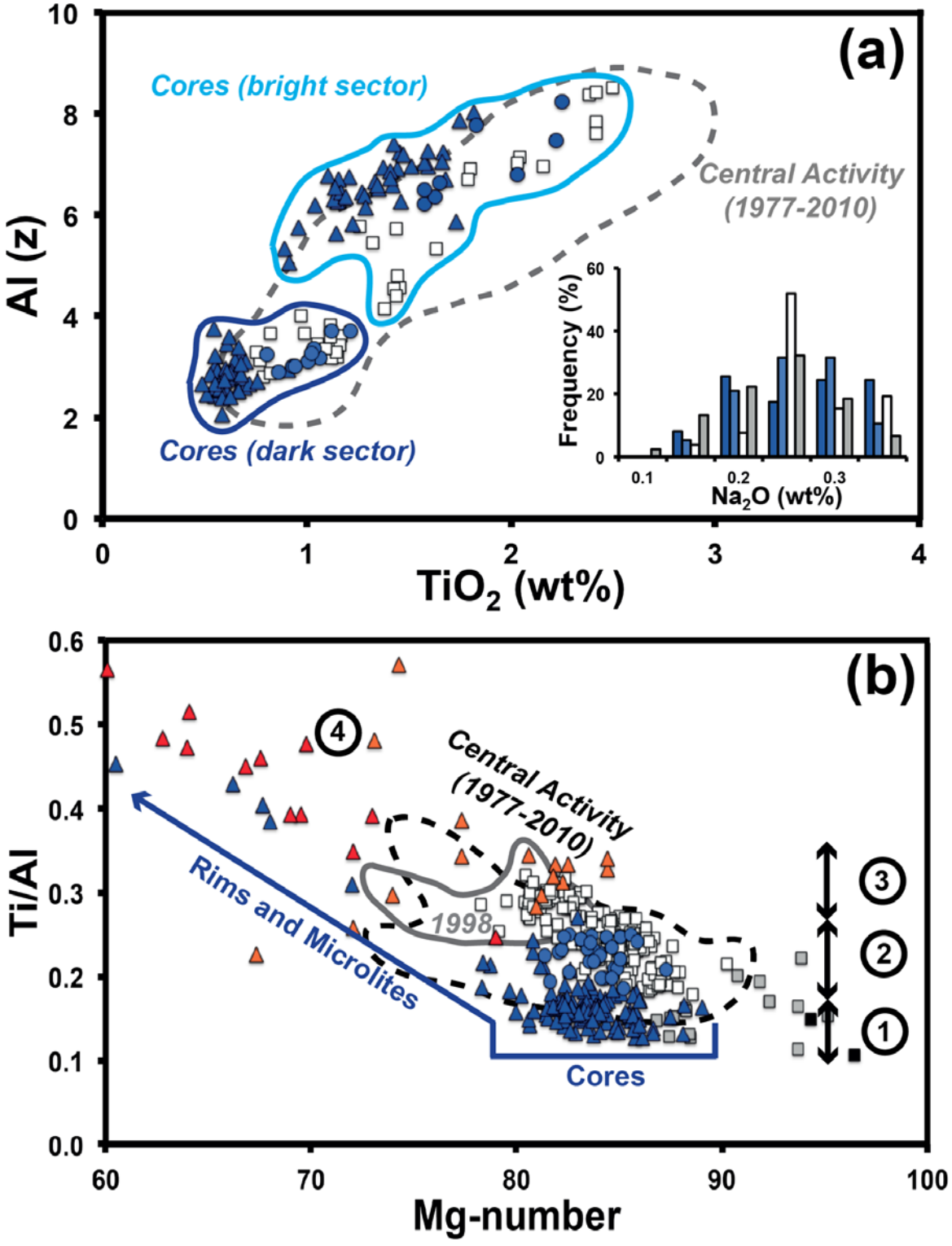


Fig. 6. Composition of clinopyroxenes from PdF lavas and enclaves (symbols as in Fig. 5). (a) Proportion of aluminum cations occupying tetrahedral sites (Al(z)) linearly correlates with TiO_2 content (wt%) in the cores of clinopyroxene phenocrysts. The composition of dark and bright sectors in sector-zoned clinopyroxene cores from Petit Cratère (peripheral), Formica Léo (central) and gabbroic xenoliths (peripheral) show a large scattering, which overlaps the fields of magnesian augites and augites described in central products (1977-2010). Na distribution spans a large range in sector-zoned clinopyroxenes, whereas normal distribution is observed in clinopyroxenes of central products and, to a lesser extent, of Bellecombe gabbros. (b) Ti/Al ratio (pressure proxy) versus Mg-number (temperature proxy) in

pyroxenes of Piton de la Fournaise. Mg-number ($Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$) calculated from Fe^{2+} determination in clinopyroxene based on Droop (1987). Mg-number decrease correlates with Ti/Al increase in rims (normal zoning) and microlites. (1) Clinopyroxenes from dunite and wehrlite xenoliths (Brugier, 2016) have the highest Mg-number and some of the lowest Ti/Al ratios. Similarly low Ti/Al ratios, but lower Mg-number is observed in clinopyroxenes of Petit Cratère (peripheral). (2) Clinopyroxenes of Formica Léo (central) and of Bellecombe gabbros (peripheral) have similar Mg-number but lower Ti/Al ratio than Petit Cratère. Their composition overlaps with that of the most magnesian clinopyroxenes found in central products (1977-2010; Peltier, 2007; Boivin & Bachèlery, 2009; Di Muro *et al.*, 2015). (3) The 1998 central products have high Ti/Al ratio and lower Mg-number consistent with their crystallization in relatively evolved melts (Boivin & Bachèlery, 2009). (4) Microlites from peripheral olivine-bearing basalts (Chisny, Haüy) show the highest Ti/Al ratio and lowest Mg-number consistent with late crystallization from evolved melts.

	Central products																				Peripheral products				
Sample	*June 2000*		*March 1998 (Kapor)*				*March 1998 (Hudson)*				Formica Léo (FL)										Petit Cratère (PC)				
Label			*983-103*	*983-103*	*983-103*	*983-103*	*983-113*	*983-113*	*983-113*	*983-113*	FL4822	FL4822	FL4822	FL4822	FL4822	FL4822	FL4822	FL4822	FL4822	FL4822	PC4814	PC4814	PC4814	PC4814	PC4814
Description	*Pheno Core*	*Pheno Core*	*Pheno Core*	*Pheno Core*	*Pheno Rim*	*Pheno Rim*	*Pheno Core*	*Pheno Core*	*Pheno Rim*	*Pheno Rim*	Pheno Core Dark	Pheno Core Bright	Pheno Core Dark	Pheno Core Bright	Pheno Core Dark	Pheno Core Bright	Pheno Core Dark	Pheno Rim	Pheno Rim	Pheno Rim	Pheno Core Dark	Pheno Core Bright	Pheno Core Dark	Pheno Core Bright	Pheno Core Dark
SiO_2	*51.6*	*50.7*	*48.4*	*50.5*	*51.9*	*47.4*	*46.3*	*47.8*	*49.0*	*48.8*	52.1	49.1	52.0	48.4	51.0	49.3	52.5	48.8	52.3	49.5	52.8	49.4	52.7	48.9	52.8
Al_2O_3	*2.4*	*2.9*	*5.2*	*3.4*	*2.3*	*6.6*	*6.0*	*5.9*	*5.1*	*5.6*	2.7	5.3	2.7	5.8	3.1	4.8	2.4	5.1	2.3	4.9	2.2	5.5	2.4	6.1	2.4
TiO_2	*1.2*	*1.2*	*2.3*	*1.4*	*1.1*	*3.2*	*2.6*	*2.5*	*2.1*	*2.4*	0.9	1.7	1.1	2.0	1.2	1.6	0.9	1.8	0.9	1.5	0.6	1.4	0.5	1.4	0.7
CaO	*19.1*	*19.5*	*17.1*	*14.0*	*14.5*	*18.8*	*20.0*	*20.2*	*20.7*	*19.2*	21.5	21.7	20.5	21.6	20.4	21.5	19.5	22.0	20.8	21.6	17.2	19.6	17.7	19.2	17.7
Na_2O	*0.2*	*0.2*	*0.3*	*0.2*	*0.1*	*0.4*	*0.3*	*0.3*	*0.3*	*0.4*	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.4	0.2
MgO	*16.5*	*16.5*	*16.3*	*18.5*	*18.7*	*13.5*	*14.2*	*14.3*	*15.2*	*14.6*	16.2	14.5	16.6	14.0	16.0	14.9	17.6	14.6	16.9	14.7	18.9	15.6	18.7	15.3	18.4
FeO	*7.7*	*7.6*	*10.4*	*10.7*	*10.2*	*8.8*	*9.3*	*9.3*	*8.6*	*9.7*	5.9	6.7	6.7	7.2	7.2	6.1	6.6	6.4	6.1	6.4	7.1	7.0	6.7	7.3	7.2
Cr_2O_3	*0.3*	*0.2*	*0.1*	*0.1*	*0.1*	*0.0*	*0.2*	*0.1*	*0.1*	*0.1*	0.5	0.6	0.3	0.3	0.2	1.1	0.5	0.7	0.5	0.8	0.4	0.6	0.6	0.4	0.3
Total	***99.2***	***99.0***	***100.4***	***99.0***	***99.3***	***99.0***	***99.2***	***100.6***	***101.3***	***101.0***	**100.1**	**100.1**	**100.4**	**99.7**	**99.6**	**99.7**	**100.5**	**99.8**	**100.3**	**100.1**	**99.7**	**99.6**	**99.8**	**99.1**	**99.9**
#Mg	*79.4*	*82.8*	*79.7*	*77.3*	*76.8*	*73.1*	*83.2*	*80.6*	*84.1*	*77.2*	83.9	84.3	83.6	81.4	82.6	84.7	84.1	85.4	85.0	84.0	83.5	82.7	84.8	81.5	82.4
Al(z)	*2.6*	*3.7*	*6.8*	*4.0*	*2.3*	*6.4*	*8.5*	*7.5*	*6.8*	*6.4*	3.0	6.6	3.2	6.8	3.7	6.2	2.9	6.6	2.9	6.1	2.5	6.5	2.9	6.9	2.5
Ti/Al	*0.30*	*0.26*	*0.29*	*0.26*	*0.32*	*0.31*	*0.28*	*0.27*	*0.26*	*0.28*	0.22	0.20	0.25	0.22	0.25	0.21	0.23	0.23	0.24	0.20	0.17	0.16	0.14	0.15	0.17
X(En)	*0.48*	*0.47*	*0.47*	*0.53*	*0.54*	*0.42*	*0.42*	*0.42*	*0.44*	*0.43*	0.46	0.43	0.47	0.42	0.46	0.44	0.50	0.43	0.48	0.43	0.54	0.46	0.53	0.46	0.52
X(Wo)	*0.40*	*0.40*	*0.36*	*0.29*	*0.30*	*0.42*	*0.43*	*0.43*	*0.43*	*0.41*	0.44	0.46	0.42	0.46	0.42	0.46	0.40	0.46	0.43	0.46	0.35	0.42	0.36	0.42	0.36
X(Fs)	*0.13*	*0.12*	*0.17*	*0.17*	*0.16*	*0.15*	*0.15*	*0.15*	*0.14*	*0.16*	0.09	0.11	0.11	0.12	0.12	0.10	0.10	0.11	0.10	0.11	0.11	0.12	0.11	0.12	0.12

	Peripheral products																								
Sample	Petit Cratère (PC)						Chisny (CHI)		Haüy (HA)		Dunite		Wehrlite				Gabbros								
Label	PC4814	PC4814	PC4814	PC4814	PC4814	PC4814	16C1	16C1	REU49	REU49															
Description	Pheno Core Bright	Pheno Core Dark	Pheno Core Bright	Pheno Rim	Pheno Rim	Pheno Rim	Micro	Micro	Micro	Micro	Pheno Core	Pheno Core	Pheno Core	Pheno Core	Pheno Core	Pheno Rim	Pheno Core Dark	Pheno Core Bright	Pheno Core Dark	Pheno Core Bright	Pheno Core Dark	Pheno Core Bright	Pheno Rim	Pheno Rim	Pheno Rim
SiO_2	48.7	52.9	50.3	49.4	48.6	51.0	45.4	44.7	44.5	44.6	52.0	53.0	49.8	51.5	51.2	53.3	51.3	47.1	51.5	48.2	51.1	48.5	47.7	51.0	50.1
Al_2O_3	5.8	2.3	5.0	4.6	4.7	2.5	4.8	5.8	11.3	9.6	2.4	2.0	3.9	2.8	2.7	1.8	2.8	6.7	2.9	5.8	2.8	5.6	5.8	3.3	3.8
TiO_2	1.7	0.5	1.1	1.4	1.9	1.2	3.8	4.7	4.0	3.9	0.6	0.3	1.2	0.7	0.7	0.5	1.2	2.4	1.1	2.2	1.2	1.8	2.3	1.1	1.4
CaO	20.5	17.5	19.8	20.5	20.5	19.6	19.8	20.7	15.7	14.4	22.4	23.7	21.7	23.1	22.3	22.2	21.0	21.1	20.7	21.7	21.1	21.6	21.8	21.6	21.8
Na_2O	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.5	0.6	1.0	0.8	0.3	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3	0.4	0.3	0.4	0.2	0.4	0.4	0.3	0.3
MgO	14.9	19.0	15.8	14.9	13.5	15.5	9.3	10.2	11.8	13.9	17.2	16.7	15.7	16.7	16.3	17.4	16.2	13.9	16.3	13.9	15.9	14.1	14.0	15.5	14.9
FeO	6.8	6.7	6.3	7.6	9.7	9.0	15.1	12.1	11.3	11.3	4.1	3.5	5.2	4.5	4.4	5.1	6.6	7.5	6.7	7.0	6.3	6.7	6.9	6.5	6.6
Cr_2O_3	0.7	0.5	0.9	0.3	0.1	0.0		0.1			0.9	1.0	0.9	1.0	1.0	0.8	0.2	0.5	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	0.2	0.2
Total	**99.4**	**99.8**	**99.6**	**99.0**	**99.4**	**99.2**	**99.3**	**99.1**	**100.3**	**99.1**	**100.0**	**100.8**	**98.9**	**100.7**	**99.4**	**101.4**	**99.8**	**99.6**	**99.9**	**99.8**	**98.9**	**99.3**	**99.6**	**99.7**	**99.3**
#Mg	83.3	84.5	82.3	81.0	75.1	77.2	56.5	64.1	67.4	72.0	94.3	96.4	90.8	95.2	92.3	89.4	85.3	83.7	84.4	83.2	83.5	83.2	85.1	84.6	83.7
Al(z)	7.1	2.6	5.6	5.5	5.6	2.8	5.8	6.6	10.9	10.0	3.9	3.2	5.4	4.8	4.2	2.8	3.4	8.4	3.5	7.0	3.2	6.7	7.4	3.9	4.6
Ti/Al	0.18	0.15	0.15	0.19	0.26	0.31	0.51	0.52	0.23	0.26	0.15	0.11	0.20	0.15	0.17	0.17	0.27	0.23	0.24	0.24	0.26	0.20	0.25	0.22	0.23
X(En)	0.45	0.54	0.47	0.44	0.40	0.45	0.29	0.32	0.40	0.45	0.48	0.47	0.46	0.47	0.47	0.48	0.46	0.42	0.47	0.42	0.46	0.42	0.42	0.45	0.43
X(Wo)	0.44	0.36	0.42	0.44	0.44	0.41	0.44	0.47	0.38	0.34	0.45	0.48	0.46	0.46	0.46	0.44	0.43	0.46	0.43	0.47	0.44	0.47	0.47	0.45	0.46
X(Fs)	0.11	0.11	0.11	0.13	0.16	0.15	0.26	0.21	0.21	0.21	0.06	0.06	0.08	0.07	0.07	0.08	0.11	0.13	0.11	0.12	0.10	0.11	0.12	0.10	0.11

Table 2 : Representative composition (wt%) of clinopyroxene phenocrysts (Pheno.) from central products (June 2000, March 1998 and Formica Léo) and peripheral products (Petit Cratère, Dunite, Wehrlite, Bellecombe Gabbros). Representative composition (wt%) of clinopyroxene microlites (Micro.) in peripheral products (Chisny, Haüy). Published data in italic for central products (Peltier, 2007; Boivin & Bachèlery, 2009).

Feldspars

Phenocrysts of calcic plagioclase (up to An_{87}) occur in the old alkaline series at the base of Piton de la Fournaise edifice but are rare in recent products (Albarède *et al.*, 1997; Boivin & Bachèlery, 2009). In recent central products, plagioclase composition is sodic and forms mostly as a late phase during degassing and cooling at shallow levels (Di Muro *et al.*, 2015; Welsch *et al.*, 2009). Plagioclases of the central area range from $An_{79.0}Ab_{20.2}Or_{0.8}$ to $An_{60.5}Ab_{38.5}Or_{1.0}$ and complex zoning is observed in both phenocrysts and microlites (Boivin & Bachèlery, 2009; Di Muro *et al.*, 2015). In AbG-Hudson 1998 products, plagioclase is quite sodic, ranging from $An_{67.4}Ab_{31.7}Or_{0.9}$ to $An_{57.7}Ab_{40.8}Or_{1.5}$ and is generally unzoned. Sodic plagioclase ($An_{68.3}Ab_{30.3}Or_{1.4}$ and $An_{45.7}Ab_{51.7}Or_{2.6}$.) is also present in the matrices of peripheral olivine-bearing products (Chisny). However, their K-contents are higher relative to central products and consistent with crystallization from hotter and more alkaline melts. Plagioclase in peripheral clinopyroxene-bearing products at Petit Cratère is mostly sodic and unzoned, ranging from $An_{72.1}Ab_{27.4}Or_{0.5}$ to $An_{53.5}Ab_{44.2}Or_{2.3}$. It displays a lower Or component for a given An content than in plagioclases of central products. No plagioclase analyses were performed on Formica Léo samples. Plagioclase in Bellecombe gabbros records the highest anorthitic component founded in our dataset ($An_{84.8}Ab_{14.8}Or_{0.4}$ to $An_{59.7}Ab_{38.8}Or_{1.5}$). There, rare alkali feldspars up to $An_{3.1}Ab_{62.5}Or_{34.4}$ are also observed.

Barometry

Pyroxene barometry

In order to estimate crystallization pressures, we tested two geothermobarometers. The first one is based on clinopyroxene-melt equilibrium (Putirka *et al.*, 2003) and the second one, on clinopyroxene-only composition (Eq. 32a; Putirka, 2008b). The first geothermobarometer (Putirka *et al.*, 2003) provides systematically higher pressure values (+1.5 kbar) than the second one. On the contrary, the second equation allows taking into consideration a larger dataset (including cumulates; Electronic Appendix 4). Pyroxene barometry is sensitive to the jadeite component ($NaAlSi_2O_6$), which increases with pressure, but is also influenced by temperature, water content and sector-zoning (Fig. 6a). As expected, geothermobarometers return unrealistically large pressure ranges for different sectors of a same crystal. However, following Hammer *et al.* (2016), sectors low in Na and Al (dark sectors; Fig. 2b) provide minimum pressure estimates for sector-zoned pyroxenes.

In central products, the clinopyroxene-only equation provides a main mode at 3.5 ± 1.7 kbar (Electronic Appendix 4). Clinopyroxenes in AbG-Hudson 1998 products are consistent with an average pressure of 4.7 ± 1.1 kbar, in agreement with H_2O-CO_2 saturation pressure estimated from melt and fluid inclusions in high-MgO olivines (Bureau *et al.*, 1999). In clinopyroxene phenocrysts, dark sectors record a pressure of 4.1 ± 0.7 kbar for Petit Cratère and of 2.2 ± 0.4 kbar in Formica Léo. Highest pressures are recorded in

clinopyroxenes from dunite-wehrlite cumulates with a main mode at 4.2 ± 2.4 kbar. A lower average pressure (2.7 ± 1.3 kbar) is recorded by clinopyroxenes from Bellecombe gabbros whose Na contents are close to those found in clinopyroxenes from central lavas.

Interesting differences between central and peripheral products emerge when looking at the correlation between clinopyroxene Mg-number and their Ti/Al ratio (Fig. 6b). For a given Mg-number, Ti/Al is expected to decrease with increasing pressure, while melt evolution (traced by Mg-number) can produce variable Ti/Al ratios depending on the crystallizing phases (Boivin & Bachèlery, 2009; Di Muro *et al.*, 2015). The average Ti/Al ratios increase, at a given Mg-number, from Petit Cratère, to Formica Léo, to Bellecombe and to clinopyroxenes in the central lavas (Fig. 6b).

To sum up, pyroxene barometry suggests that clinopyroxene crystallization occurs over a large pressure range, but always at pressure lower than 9 kbar, and mostly <7 kbar. The pressure of pyroxene crystallization overlaps in central and peripheral products and decreases from 4-7 kbar in peripheral basalts and ultramafic enclaves (dunites and wehrlites) to less than 3.5±1.7 kbar in central lavas and in Bellecombe gabbros.

Fluid inclusions

In clinopyroxene-bearing products, only rare primary fluid inclusions are observed (Fig. 7a, b). Only one subhedral olivine macrocryst in Formica Léo lava shows a trail of secondary fluid inclusions (Fig. 7c). In olivine-bearing Chisny lavas, rare primary fluid inclusions are present in olivines, which also contain trails of secondary fluid inclusions. Conversely, crystals in wehrlitic enclaves contain both abundant primary and secondary fluid inclusions (Fig. 7d). Secondary fluid inclusions are often empty because of decrepitation during fast ascent. In our dataset, primary fluid inclusions in olivines are denser than in clinopyroxenes, with the notable exception of fast grown skeletal crystals in Petit Cratère (Table 3). We suspect that the difference in density reflects more advanced re-equilibration of fluid inclusion in clinopyroxene compared to olivine. This process might be favored by the tendency of clinopyroxene to deform and to crack causing a poorer sealing capability compared to olivines.

Our review of all published data shows that fluid inclusions in central products have very low density, consistent with trapping and/or reequilibration in a pressure range lower than 0.9 kbar, and in most cases <0.7 kbar (recalculated from Famin *et al.* (2009); see Samples collection and analytical methods). This range is consistent with CO_2-H_2O saturation pressures recorded by central melt inclusions (Table 4; Di Muro *et al.*, 2016). AbG-Hudson products represent a rare exception of high-density fluid inclusions in the central area. There, fluid inclusions in magnesian olivines permit to track magma crystallization up to a maximum pressure of 4.4 kbar (Table 4; Bureau *et al.*, 1999).

In contrast with the central area, high-density fluid inclusions are frequent in peripheral products. In our dataset of PdF fluid inclusions, the highest pressures (5.7-3.2 kbar) are recorded in olivines from peripheral Piton de Caille oceanites (Bureau *et al.*, 1998). Our new micro-Raman data on fluid inclusions in olivine phenocrysts of Haüy (4.2-3.9 kbar) and Chisny (3.9-1.7 kbar) lavas are consistent with former thermo-barometric results obtained by Bureau *et al.* (1998) on Chisny dunites (4.8-0.9 kbar; Table 3). Our data of fluid inclusions from dunitic and wehrlitic enclaves record a large range of densities from 0.53 to 0.31 g.cm^{-3}

(2.5 – 1.3 kbar) for olivine and from 0.45 to 0.11 g.cm^{-3} for clinopyroxene (2.0 – 0.4 kbar). In clinopyroxene-bearing products, CO_2 densities in Petit Cratère fluid inclusions range from 0.56 to 0.58 g.cm^{-3} (2.9 – 2.4 kbar) and from 0.55 to 0.20 g.cm^{-3} at Formica Léo (2.7 – 0.7 kbar). We rarely found high-pressure fluid inclusions (up to 4.0 kbar) in Fo_{84} subhedral olivine macrocrysts of Formica Léo central lava (Fig. 4c; CO_2 density 0.68 g.cm^{-3}).

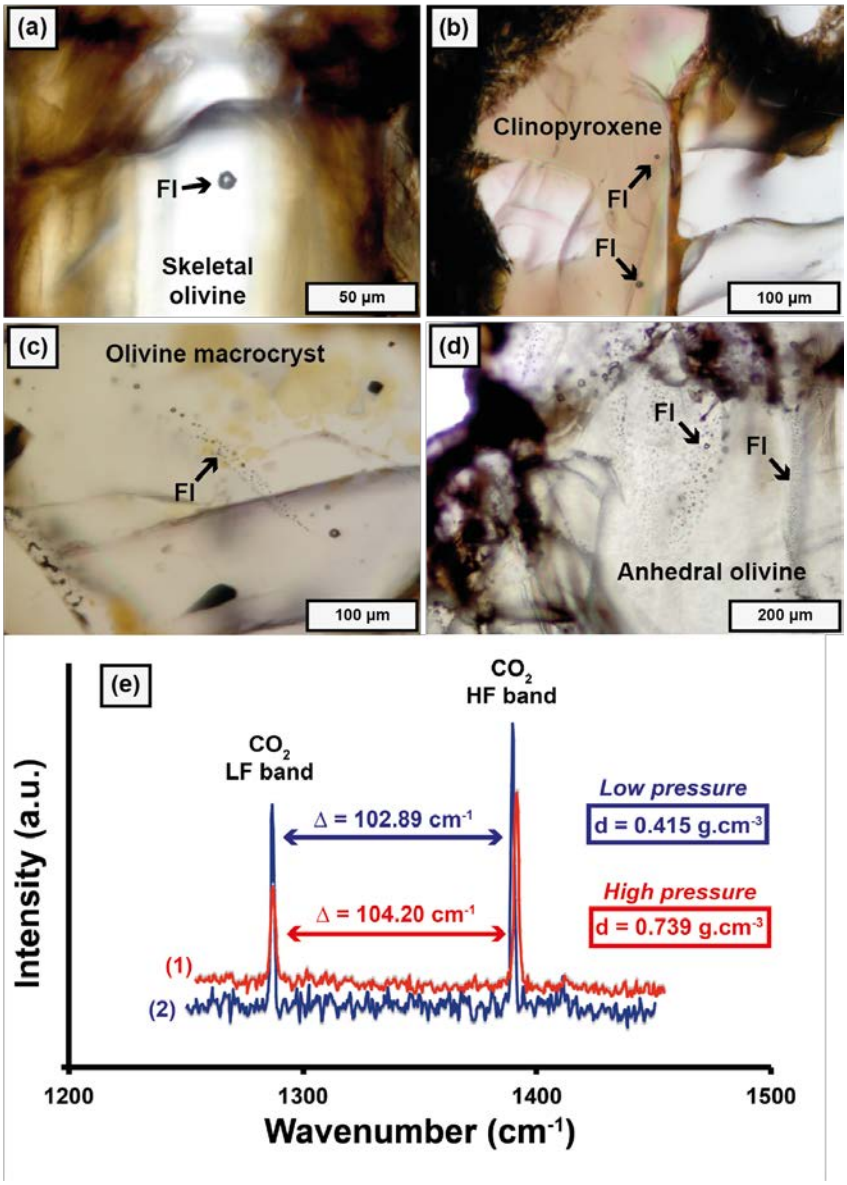


Fig. 7. Transmitted light microphotographs of fluid inclusions in PdF products. (a) Primary fluid inclusion in an olivine dendrite from Petit Cratère (peripheral activity). (b) Primary fluid inclusions in a clinopyroxene rim from Formica Léo (central activity). (c) Trail of secondary fluid inclusions in a Fo_{84} olivine macrocryst from Formica Léo. (d) Abundant primary and secondary fluid inclusions in anhedral olivine within wehrlitic enclaves from Chisny (peripheral). (e) Raman spectra of the Fermi dyad of CO_2 exhibits well measurable shift from low-density (e.g. secondary fluid inclusion in olivine from wehrlite) to high-density (secondary fluid inclusion in subhedral olivine macrocryst from Formica Léo).

Analysis			Barometry from fluid inclusions								Clinopyroxene barometry	
Sample	Host Mineral	Number of Analysis	Δ_{min} (cm^{-1})	Δ_{max} (cm^{-1})	d_{min} ($g.cc^{-3}$)	d_{max} ($g.cc^{-3}$)	d_{min} ($g.cc^{-3}$)	d_{max} ($g.cc^{-3}$)	P (kbar)	Zmax (km bsl)	P (kbar)	Z (km bsl)
					pure CO_2	pure CO_2	+10% H_2O	+10% H_2O				
Central products												
2005	ol		*102.0*	*103.2*	*0.00*	*0.21*	*0.00*	*0.23*	*0.0-**0.9***	***1.5***	3.5±1.7	5.4-15.9
Clinopyroxene-bearing lavas												
Formica Léo	cpx	6	103.1	104.1	0.17	0.53	0.18	0.55	0.7-**2.7**	**8.2**	2.2±0.4	5.4-7.9
Formica Léo	ol (macrocryst)	12	103.8	104.5	0.41	0.65	0.43	0.68	1.8-**4.0**	**12.2**		
Major zoned sequence												
*March 1998 (Hudson)**	*ol*								*3.5-**4.4***	***13.3***	4.7±1.1	11.0-17.8
Peripheral (NWRZ) products												
Olivine-bearing lavas												
Chisny	ol	16	103.3	104.1	0.39	0.62	0.41	0.65	1.7-**3.9**	**11.8**		
Haüy	ol	5	104.4	104.5	0.63	0.64	0.65	0.67	3.9-**4.2**	**12.9**		
*Piton de Caille**	*ol*				*0.57*	*0.77*		*0.81*	*3.1-**5.7***	***17.5***		
Clinopyroxene-bearing lavas												
Petit Cratère	ol	3	104.0	104.2	0.49	0.55	0.51	0.58	**2.9**	**8.8**	4.1±0.7	10.4-14.7
Cumulates												
Wehrlite	ol	10	103.3	105.1	0.29	0.51	0.24	0.53	1.3-2.5	**7.6**		
Wehrlite	cpx	18	102.9	103.8	0.09	0.43	0.10	0.45	0.4-2.0	**5.9**	4.2±2.4	5.4-20.9
*Dunite**	*ol*				*0.27*	*0.71*			*1.3-**4.8***	***14.7***		

Table 3 : Density of fluid inclusions in olivines and clinopyroxenes of PdF (Lamadrid *et al.*, 2016). Depth (Z) below sea level (bsl) was calculated assuming an average density of 2.70 g.cm^{-3} for the edifice (Rousset *et al.*, 1989) until 4 km bsl (Fontaine *et al.*, 2015), of 2.89 g.cm^{-3} for the 6 km-thick oceanic crust (Carlson and Raskin, 1984; Gallard *et al.*, 1999; Fontaine *et al.*, 2015) and of 3.30 g.cm^{-3} for the upper lithospheric mantle (Wang, 1970). Density of fluid inclusions in central 2005 olivines were measured by Raman (Famin *et al.*, 2009) and here recalculated (cf. Analytical Methods). Density of fluid inclusions in dunites, Piton de Caille and 1998-AbG Hudson products (*) were measured by thermometry (Bureau *et al.*, 1998; Bureau *et al.*, 1999).

Bulk Rocks

Major and trace elements

Our new data permit to document and interpret the chemical variability of eruptive products recently emitted along the NWRZ of Piton de la Fournaise. Regarding the whole dataset studied here, neither tholeiitic nor alkaline basalts are present. Both central and peripheral eruptive products are transitional basalts (Alkalinity Index : AI = -0.2±0.3 on average; Fig. 8a). Only small variations towards tholeiitic or alkaline flavors are observed here and refer below to either tholeiitic or alkaline "affinities". In contrast with previous findings of Salaün *et al.* (2010) and Lénat *et al.* (2012) who suggested that all the peripheral products were characterized by an alkaline signature, we show that only part of peripheral eruptions emitted basalts with an alkaline affinity.

Our new data show that clinopyroxene-bearing basalts present variable chemical composition (Fig. 8a). They span the full range from transitional basalts with a tholeiitic affinity (e.g. Petit Cratère : MgO = 7.5 wt%, K_2O = 0.58 wt%) to transitional basalts with an alkaline affinity (e.g. Cratère Commerson : MgO = 9.3 wt%, K_2O = 0.81 wt%; Electronic Appendix 2). In the clinopyroxene-bearing products, the CaO/Al_2O_3 ratio ranges from 0.70 (Cratère Commerson) to 0.83 (Piton de la Rivière de l'Est; Fig. 8b). Note that the highest ratio is similar to that of the primitive melt inclusions in magnesian olivines from Piton de Caille and AbG-Hudson (Fig. 8b; Bureau *et al.*, 1998; 1999). The lowest ratio is very similar to that found in central AbG-Hudson bulk rocks. Intrusive (gabbros, wehrlites) and most of extrusive clinopyroxene-bearing products have a tholeiitic affinity, which is the typical signature of the central activity (AI between -2.1 and 0; Fig. 8a). As an example, some of the clinopyroxene-bearing products (Petit Cratère, Piton Rampe 14, Piton sous le Gite; Fig. 8, 9, 10) have a bulk composition very similar to that of magmas recently erupted during the major April 2007 central eruption (MgO = 8.6 wt% and K_2O = 0.63 wt% in glass; Electronic Appendix 2).

Peripheral olivine-bearing products are also transitional basalts but with single signature corresponding to a marked alkaline affinity (MgO = 8.0-11.0 wt%, K_2O = 0.70->1 wt%; Electronic Appendix 2). They are enriched in SiO_2, and have variable and on average low CaO/Al_2O_3 ratios for a given MgO (Fig. 8b). Their composition overlaps with that of central AbG-Hudson lavas (Fig. 8; Boivin & Bachèlery, 2009; Famin *et al.*, 2009; Villemant *et al.*, 2009; Salaün *et al.*, 2010).

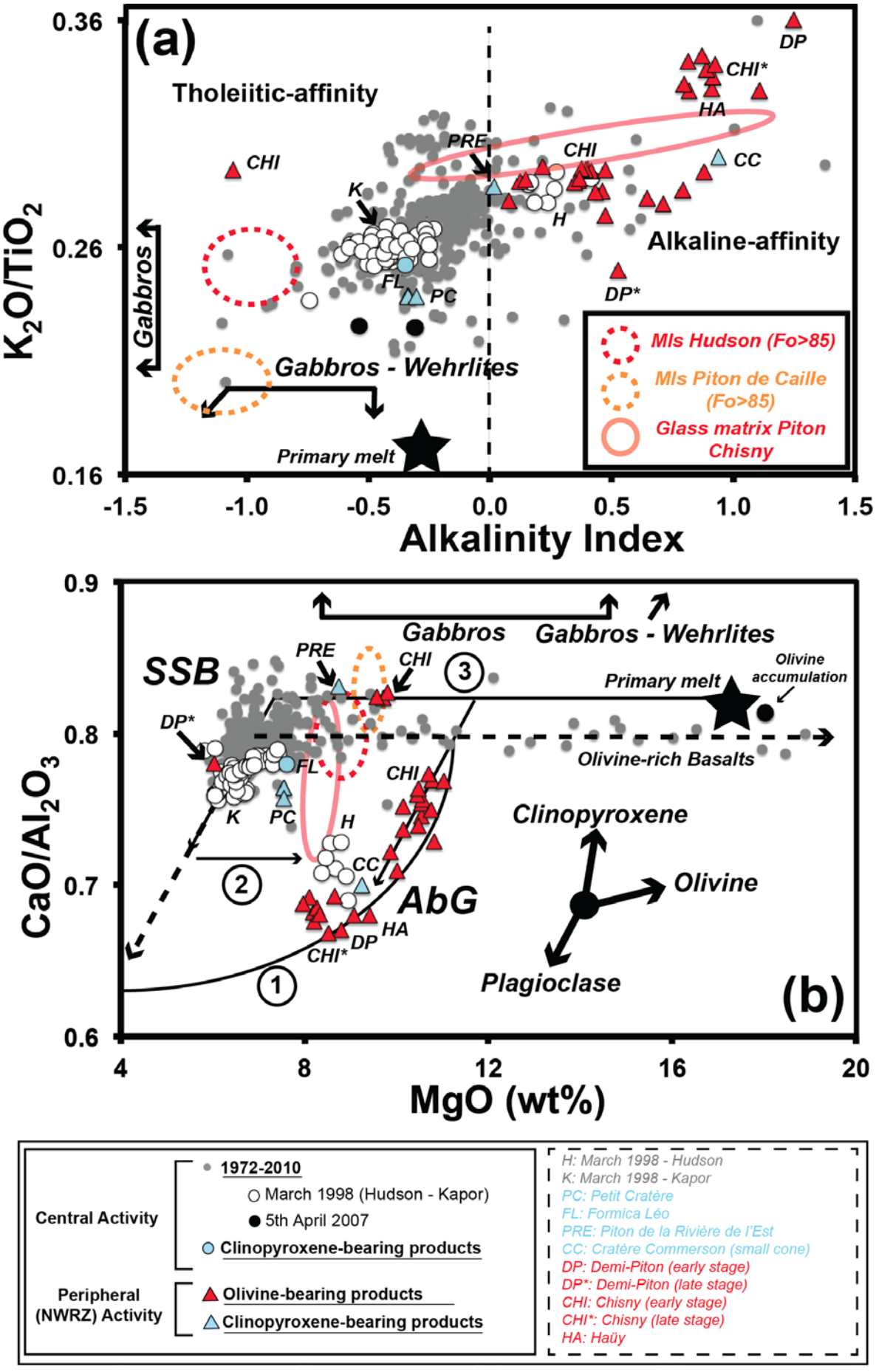
The CaO/Al_2O_3 depletion observed in both clinopyroxene- and olivine-bearing eruptive products with an alkaline affinity (e.g. Cratère Commerson, Chisny late stage; Fig. 8), is broadly coupled with high Th contents and low Sc (Fig. 9a), MREEs and HREES contents (Fig. 10). Conversely, products with high CaO/Al_2O_3 ratio (late stage of Demi-Piton)

have low Th and high Sc contents. Interestingly, this significant chemical variability may be observed for a same eruptive site, as for both Chisny and Demi-Piton for their lower and upper stages. For instance, at Chisny, early stage eruptive products are less alkaline and more calcic (CHI; CaO/Al_2O_3 = 0.76±0.04 and AI = 0.35±0.38) than late stage eruptive products (CHI*; CaO/Al_2O_3 = 0.68±0.01 and AI = 0.89±0.10).

Only few products present either (1) an intermediate alkaline index and composition in REEs and in incompatible trace elements (e.g. Th) in spite of high CaO/Al_2O_3 ratios (Piton de la Rivière de l'Est; Fig. 8b, 9a) or (2) a tholeiitic (late stage of Demi-Piton) and alkaline (Haüy) affinities with different Sc contents but very similar REEs patterns (Fig. 8a, 10a).

No correlation is observed between CaO/Al_2O_3 and Eu/Eu* ratios (Fig. 9b). Only the central AbG-Hudson lavas (Eu/Eu* = 0.98) present a very small negative Eu-anomaly that correlates with a low CaO/Al_2O_3, but remaining in the range of the lavas from the central sector of the volcano. Conversely, most central basalts show no detectable Eu-depletion (Eu/Eu* = 1.00±0.02, down to 0.96; Fig. 9b) while peripheral basalts have a slightly positive anomaly (Eu/Eu* = 1.04±0.01) similar to those of few central products (FL, 5th April 2007).

Fig. 8 (next page). Bulk-rock composition (major elements) of Piton de la Fournaise magmas (1972-2010 products from Vlastélic *et al.*, 2005, 2007; Peltier, 2007; Boivin & Bachèlery, 2009; Salaün *et al.*, 2010; Di Muro *et al.*, 2014, 2015). Black star is the primary melt of Fretzdorff & Haase (2002). (a) Transitional products have either a slight tholeiitic affinity (AI<0) as shown by their alkalinity index (Rhodes, 1996) : AI = $Na_2O + K_2O - 0.37 \times (SiO_2 - 39)$ or a slight alkaline affinity (AI>0). (b) MgO vs. CaO/Al_2O_3 plot showing SSB- and AbG-types products identified at Piton de la Fournaise (Boivin & Bachèlery, 2009; Famin *et al.*, 2009; Lénat *et al.*, 2012) and discussed in the text. Compositions of Bellecombe gabbros and Chisny wehrlites (arrows pointing outside the graphs) are from Upton *et al.* (2000) and have a large scattering. Low-Ca "AbG-type" magmas have has been attributed to (1) contamination or mixing of magnesian melts with evolved melts (Pietruszka *et al.*, 2009) or; (2) olivine cannibalism by evolved magmas (Salaün *et al.*, 2010) or (3) evolution of magnesian parental melt controlled by deep clinopyroxene fractionation (Albarède *et al.*, 1997; Boivin & Bachèlery, 2009; Famin *et al.*, 2009). These hypothesis are discussed further in the text.


(a)
Tholeiitic-affinity
Alkaline-affinity
Gabbros
Gabbros - Wehrlites
Primary melt
DP
CHI*
HA
CHI
PRE
CC
K
H
FL
PC
DP*
Mls Hudson (Fo>85)
Mls Piton de Caille (Fo>85)
Glass matrix Piton Chisny
K_2O/TiO_2
Alkalinity Index
0.36
0.26
0.16
-1.5
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
SSB
Gabbros
Gabbros - Wehrlites
Primary melt
Olivine accumulation
Olivine-rich Basalts
Clinopyroxene
Olivine
Plagioclase
AbG
1
2
3
(b)
CaO/Al_2O_3
MgO (wt%)
0.9
0.8
0.7
0.6
4
8
12
16
20
Central Activity
1972-2010
March 1998 (Hudson - Kapor)
5th April 2007
Clinopyroxene-bearing products
Peripheral (NWRZ) Activity
Olivine-bearing products
Clinopyroxene-bearing products
H: March 1998 - Hudson
K: March 1998 - Kapor
PC: Petit Cratère
FL: Formica Léo
PRE: Piton de la Rivière de l'Est
CC: Cratère Commerson (small cone)
DP: Demi-Piton (early stage)
DP*: Demi-Piton (late stage)
CHI: Chisny (early stage)
CHI*: Chisny (late stage)
HA: Haüy

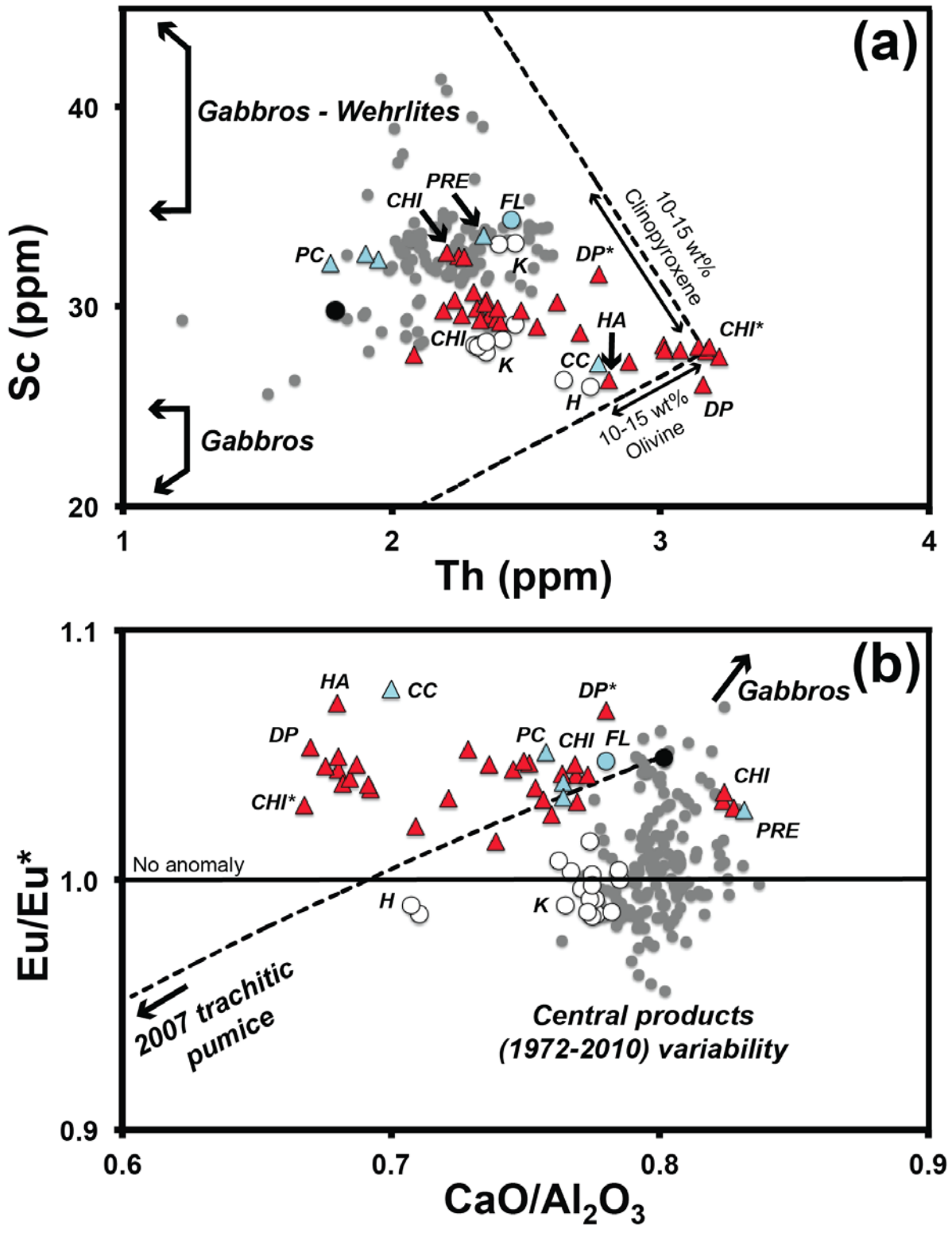


Fig. 9. Bulk-rock composition (trace elements) of Piton de la Fournaise magmas. Symbols as in Fig. 8. (a) Products with an alkaline affinity are depleted in trace elements compatible with clinopyroxene (like Sc) and enriched in incompatible elements like Th, while most products with a tholeiitic affinity do not show Sc-depletion. Trace elements composition in PdF olivine and clinopyroxene crystals from Salaün *et al.* (2010). (b) Eu/Eu* ratio (Eu_N / ($Sm_N^{0.15}$ x $Gd_N^{0.55}$) where Eu_N, Sm_N and Gd_N are normalized to chondrite; Sun and McDonough, 1989) shows that peripheral products have not fractionated significant amounts of plagioclase. Dashed line represents the potential contamination trend with either residual evolved melts

(e.g. April 2007 trachytic pumice; Salaün *et al.*, 2010) or melts from low melting degree of gabbroic cumulates (Pietruszka et al., 2009; Villemant *et al.*, 2009). This process have been invoked to explain the AbG-composition of Hudson melts.

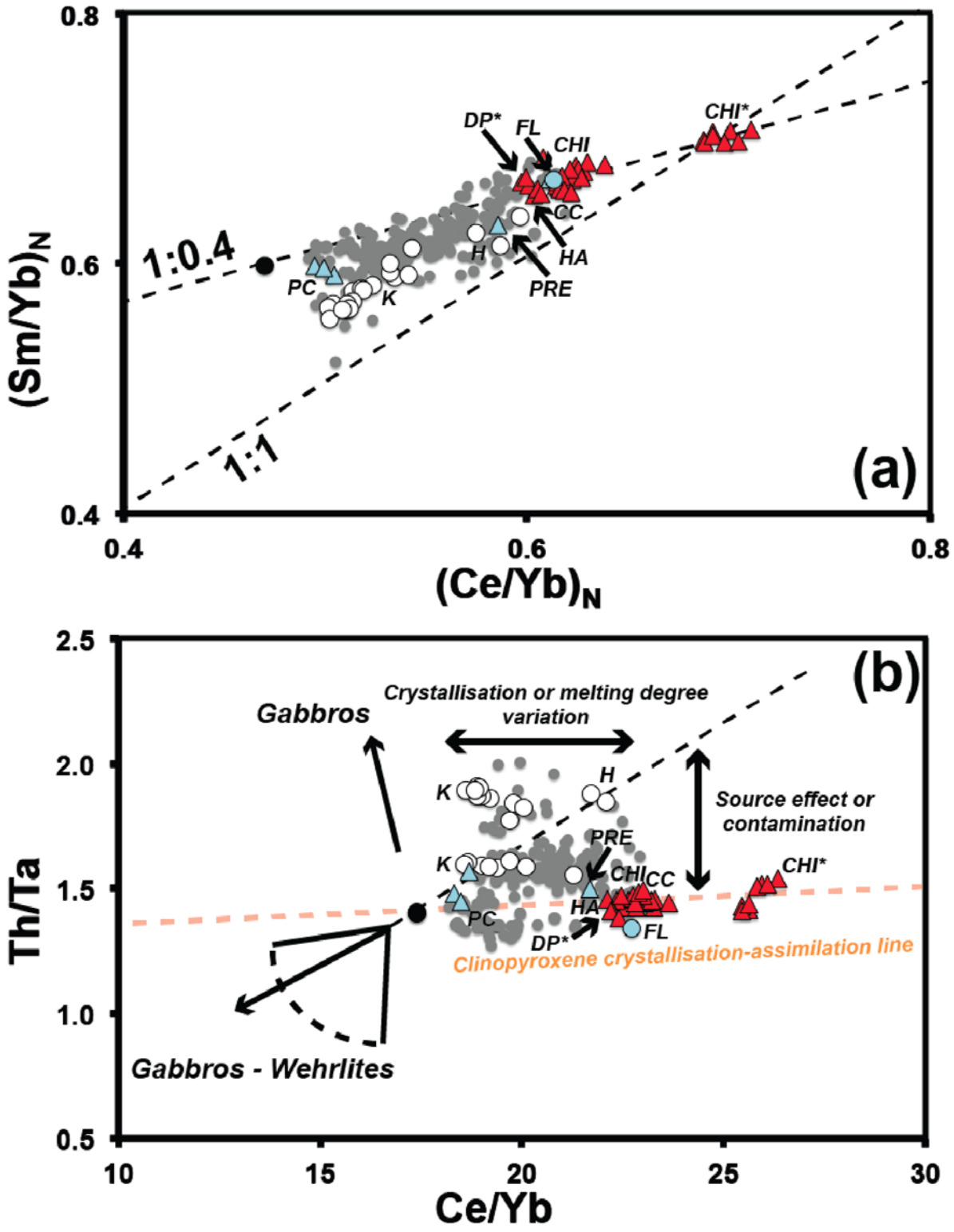


Fig. 10. Bulk rock composition (trace elements) of Piton de la Fournaise magmas. Symbols as in Fig. 8. (a) REEs normalized to typical OIB composition (Sun and McDonough, 1989). Products with an alkaline affinity are depleted in MREEs and HREEs with respect to those with a tholeiitic affinity. Similar REEs pattern between some products with an alkaline affinity (Cratère Commerson : CC) and with a tholeiitic

affinity (Piton de la Rivière de l'Est : PRE) suggests that clinopyroxene crystallisation is not the only process involved in the variability observed in PdF magmas. (b) Highly incompatible element ratios (Th/Ta, Th/U, Ba/Sr) suggest that the mantle source is highly homogeneous whatever the alkaline or tholeiitic affinity of central and peripheral PdF products. AbG-Hudson and in a lesser extent SSB-Kapor products have a distinctly higher Th/Ta ratio which has been attributed either to contamination with gabbroic partial melts (black dashed line) or to slight source heterogeneity (Pietruszka *et al.*, 2009; Pietruszka and Vlastelic, 2016).

Sr and Nd isotopes

Abundant Sr and Nd isotope data do exist for the central sector of PdF activity (references). Here we present isotope data on recent peripheral lavas of Piton de la Fournaise (c.f. Electronic Appendix 2). Their $^{87}Sr/^{86}Sr$ and $^{143}Nd/^{144}Nd$ isotope ratios range from 0.70413-0.70432 and 0.51283-0.51286, respectively. Peripheral lavas cover a large part of the isotopic range displayed by La Réunion lavas (Fisk *et al.*, 1988; Albarède *et al.*, 1997; Vlastélic *et al.*, 2005; Bosch *et al.*, 2008; Pietruszka *et al.*, 2009). The lowest $^{143}Nd/^{144}Nd$, and the highest $^{87}Sr/^{86}Sr$ values are observed in the peripheral olivine-bearing products of Chisny and Haüy (Fig. 11a). Peripheral clinopyroxene-bearing products from Petit Cratère, Piton sous le Gite and Piton Rampe 14 share a similar isotopic signature. They have the lowest $^{87}Sr/^{86}Sr$ and the highest $^{143}Nd/^{144}Nd$ values in our dataset and are similar to the 5th April 2007 central lava. Some clinopyroxene-bearing lavas from both the central (Formica Léo) and the peripheral (Cratère Commerson) areas have intermediate isotopic compositions.

Nd- and Sr- isotopes are roughly correlated but each isotope is not with ratios of LREEs/HREEs, as previously observed by Albarède *et al.* (1997). Yet, we confirm the slight positive correlation is observed between $^{87}Sr/^{86}Sr$ and ratios of variably incompatible elements like Th/Yb (Fig. 11b; Pietruszka *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014). Here, we show that the Sr- and Nd- isotopes variability is not correlated with CaO/Al_2O_3 variations and not systematically to the alkalinity index. For instance early- and late-stages eruptive products of Chisny (CHI and CHI*, respectively) are isotopically similar contrary to their major and traces element variability (Fig. 8, 9, 10, 11b).

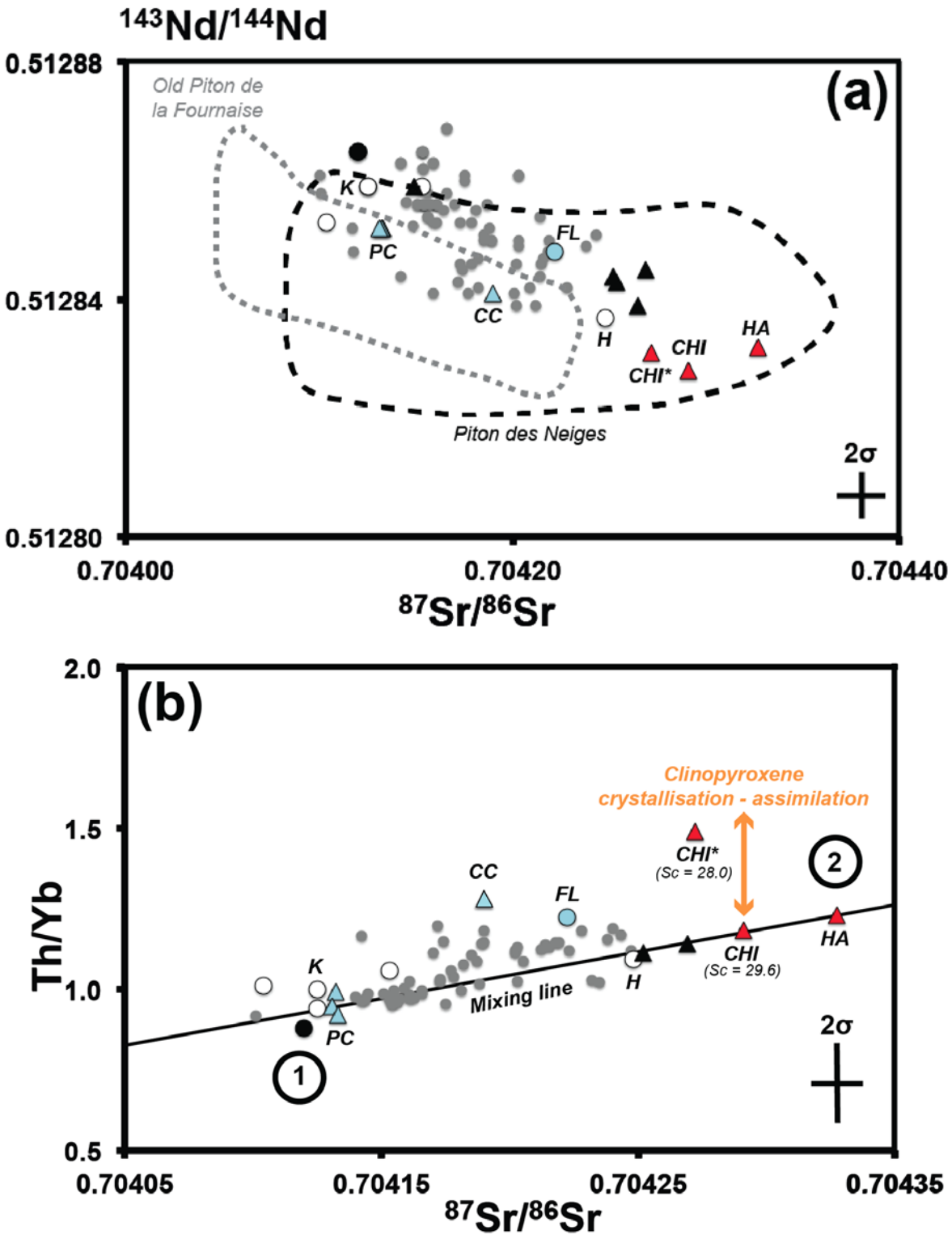


Fig. 11 : (a) Sr-Nd isotopic variability in PdF peripheral lavas spans the narrow range identified in previous studies of La Réunion magmas (Fisk *et al.*, 1988; Bosch *et al.*, 2008; Pietruszka *et al.*, 2009). Symbols as in Fig. 8 and black triangles represent complementary analysis from other peripheral vents (unpublished data from Trous Blancs, Piton Bleu and Piton Bellevue). Lowest $^{87}Sr/^{86}Sr$ values are found in the peripheral clinopyroxene-bearing products having a composition close to that of the 5th April 2007 central magma (1). Most Sr-radiogenic values are measured in Chisny and Haüy peripheral olivine-bearing products (2). In both central and peripheral areas, intermediate products are found, like Cratère Commerson (alkaline affinity) and Formica Léo (tholeiitic affinity). Their composition overlaps with that

already documented in recent central products of the 1972-2010 period. (b) Positive correlation between Sr-isotopy and ratio of incompatible vs. compatible trace elements is consistent with mixing between two poles with slightly distinct isotopic and trace element signature, as already discussed in central products by Di Muro *et al.* (2014). Variable Th/Yb ratios at constant $^{87}Sr/^{86}Sr$ signature can also record the effect of clinopyroxene fractionation and assimilation (e.g. early and late stages of Chisny, CHI and CHI*).

DISCUSSION

Multi-level magma ponding at Piton de la Fournaise

Barometric data allow us to provide a refined model of the magma plumbing system at Piton de la Fournaise volcano (Table 4 for a summary). In central lavas, previous studies found that the majority of melt and fluid inclusions are trapped in relatively evolved olivines (Fo_{80-85}) and record pressures lower than 0.9 kbar (Bureau *et al.*, 1998, 1999; Famin *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014, 2016), and in most cases even below 0.7 kbar (Famin *et al.*, 2009). However, the pressures estimated by fluid and melt inclusions are always much lower than pressures calculated using clinopyroxene geothermobarometry (3.5±1.7 kbar; Table 4). On one side, the re-equilibration of fluid inclusions is faster than diffusive clinopyroxene re-equilibration (Wanamaker *et al.*, 1990) and can produce a shift to lower pressures. On another side, the clinopyroxene-based barometry of Putirka (2008b) can lead to pressure overestimation compared to other barometers due to kinetic effects during crystal growth on Mg-Fe partitioning (Mollo *et al.*, 2010).

Similar differences between fluid inclusion and pyroxene barometry have been reported for other volcanic islands and have been attributed to the resetting of partially decrepitated inclusions during storage at shallow depth (Hansteen *et al.*, 1998; Schwarz *et al.*, 2004). At Piton de la Fournaise, this discrepancy could be due to (1) the incorporation of olivine xenocrysts (Salaün *et al.*, 2010) from shallow cumulative bodies as inferred by the Grand Brulé drillcore below the eastern flank of the volcano (<2 kbar; Rancon *et al.*, 1989), (2) late olivine crystallization during low-pressure magma evolution (Di Muro *et al.*, 2015, 2016) and deeper clinopyroxene crystallisation with respect to olivine and/or, (3) late stage re-equilibration of inclusions during magma storage in the shallow part of the central plumbing system (Famin *et al.*, 2009). Mafic enclaves are rarely found in central products with respect to peripheral ones. Moreover, our data show that the majority of olivine crystals in central products are phenocrysts (Fig. 4) Late olivine crystallization at shallow level is consistent with the low MgO mode ($Fo_{81.5}$) described in olivines from many evolved central products. Low average Fo content of PdF olivines suggests the occurrence of important steps of early and deep magma differentiation and crystal fractionation. Consequently pressures estimated by clinopyroxene-barometry likely track an early and deep stage of evolution of central magmas that is not recorded and/or preserved in olivines forming and/or reequilibrating at shallower levels.

Interestingly, better consistency between fluid inclusion and pyroxene barometry is found in lavas from central vents scattered on the western side of the Enclos Fouqué caldera (e.g. Formica Léo, Hudson; Fig. 1). Independently of their bulk rock composition, phenocrysts in these lavas are skeletal and indicate fast-growth. In Hudson magnesian olivines, fluid inclusions record a maximum pressure range of ca. 4.4 kbar in fluid inclusions (Bureau *et al.*, 1999) and ca. 5.1 kbar in melt inclusions (Bureau *et al.*, 1999; Di Muro *et al.*,

2015). This range is fully consistent with the average pressure we estimate from clinopyroxene barometry (4.7±1.1 kbar; Table 4). We obtain similar converging results for pressure estimates for Formica Léo lavas, where the majority of primary fluid inclusions in olivine phenocrysts indicate pressure of ca. 2.7 kbar, consistent with the average pressure estimated by pyroxene barometry (2.2±0.4 kbar; Table 4). In Formica Léo lavas, higher pressures (up to 4 kbar) are only recorded by secondary fluid inclusions in magnesian olivine xenocrysts (Table 4). Actually, both AbG-Hudson and Formica Léo are relatively evolved melts (MgO <6 wt% in glasses) and show clear evidence of recycling of magnesian olivines.

Thus, it seems realistic that fluid inclusions in many central products are re-equilibrated and/or trapped during shallow magmatic storage. The discrepancy between fluid inclusions and clinopyroxene barometry is reduced in melts that by-pass the central magmatic storage system (e.g. Formica Léo, Hudson) and whose products show fast-growth crystal textures.

If high pressures are rarely recorded in fluid inclusions of products erupted inside the Enclos Fouqué caldera, they are ubiquitous in peripheral NWRZ products. Bureau *et al.* (1998) measured the highest pressures in melt inclusions (up to 2.9 kbar) and fluid inclusions (up to 5.7 kbar) in magnesian (Fo_{87-85}) olivines from Piton de Caille oceanites. These authors also documented high pressures (up to 4.8 kbar) in fluid inclusions in olivines from dunite enclaves carried by Chisny products. In our study, peripheral olivine-bearing lavas and dunite/wehrlite cumulates record similar high pressures, up to 4.2 kbar (e.g. Haüy, Chisny; Table 4). Contrary to the peripheral olivine-bearing lavas, peripheral clinopyroxene-bearing lavas record intermediate pressures up to 2.9 kbar (e.g. Petit Cratère), very close to those recorded in central clinopyroxene-bearing lavas (e.g. Formica Léo; 2.7 kbar). Finally, our data on clinopyroxenes of Bellecombe gabbros constrain plagioclase crystallization to an intermediate/shallow depth range (<2.7±1.3 kbar).

Table 4 :

Samples	Barometry								Clinopyroxene composition	
	Ti/Al ratio of clinopyroxenes	Average pressure and 1σ (kbar) from clinopyroxene-barometry		Maximum pressure (kbar) from fluid and melt inclusions					CaO/Al_2O_3 ratio of clinopyroxenes	Alkalinity Index of clinopyroxenes
		Cpx-bulk rock	Cpx-only		FI		MI			
Central products										
1977-2010	0.24 ± 0.05	5.0 ± 1.4	3.5 ± 1.7	ol	0.9	ol	0.5		5.5 ± 2.1	-3.9 ± 0.7
Major zoned sequence										
March 1998 (H)	0.28 ± 0.02	-	4.7 ± 1.1	ol	4.4	ol	5.1		4.0 ± 0.4	-3.1 ± 0.3
Clinopyroxene-bearing lavas										
Formica Léo	0.22 ± 0.02	6.4 ± 0.5	2.2 ± 0.4	px	2.7	-	-		5.5 ± 1.9	-3.9 ± 0.7
Formica Léo (subhedral olivine macrocryst)	-	-	-	ol	4.0	-	-			
Peripheral (NWRZ) products										
		Cpx-bulk rock	Cpx-only		FI		MI			
Olivine-bearing lavas										
Chisny	0.47 ± 0.07	-	-	ol	3.9	-	-		-	-
Hauy	0.34 ± 0.08	-	-	ol	4.2	-	-		-	-
Piton de Caille	-	-	-	ol	5.7	ol	2.9		-	-
Clinopyroxene-bearing lavas										
Petit Cratère	0.17 ± 0.05	5.7 ± 0.7	4.1 ± 0.7	ol	2.9	-	-		5.1 ± 1.7	-4.0 ± 0.8
Cumulates										
Gabbros	0.25 ± 0.03	-	2.7 ± 1.3	-	-	-	-		6.0 ± 1.6	-3.6 ± 0.5
Wehrlites	0.16 ± 0.03	-	4.2 ± 2.4	ol	2.5	-	-		8.8 ± 2.0	-4.6 ± 0.4
				cpx	2.0	-	-			
Dunites	0.13 ± 0.03	-	-	ol	4.8	-	-		10.7 ± 0.5	-4.6 ± 0.1

Compilation of barometric information available for Piton de la Fournaise products. CO_2 densities in fluid

inclusions recalculated from the equation of Lamadrid *et al.* (2016). Volatile saturation pressure in melt inclusion recalculated using the H_2O-CO_2 solubility model of Papale *et al.* (2006). Pyroxene barometry using clinopyroxene-only equation (Putirka, 2008b) and clinopyroxene-bulk rock equation (Putirka *et al.*, 2003). CaO/Al_2O_3 ratio in clinopyroxenes is lower in eruptive products (3.6-5.5) than in cumulates (6.0-10.7), whose pyroxenes have the lowest Ti/Al ratio. Conversely, no significative AI variations is observed between clinopyroxenes. We underlined the lavas with an alkaline affinity. Other lavas (in black) have a tholeiitic affinity.

Magma heterogeneity at Piton de la Fournaise

Our data document for the first time the broad range of pressures of peripheral PdF products (2.7-5.7 kbar) but also their geochemical heterogeneity (Table 4 for a summary). In contrast with the original suggestion of Lénat *et al.* (2012), we show that the composition of magmas emitted on the volcano flanks of PdF is heterogeneous and overlaps with that of products emitted in the central Enclos Fouqué caldera. Previous studies have proposed several processes to explain the small compositional variability of PdF magmas. The variability in CaO/Al_2O_3, K_2O/TiO_2, AI, LREE/HREE, Sc and Sr-Nd isotopes has been related to (1) mixing of PdF basalts with low melting-degree partial melts derived from hydrothermally altered cumulates and/or bulk assimilation of intrusives with selective olivine-"cannibalism" (Pietruszka *et al.*, 2009; Villemant *et al.*, 2009; Salaün *et al.*, 2010) and/or, (2) minor mantle heterogeneity (Pietruszka *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014; Vlastélic & Pietruszka, 2016) and/or, (3) clinopyroxene and plagioclase fractionation (Kornprobst *et al.*, 1979; Albarède *et al.*, 1997; Boivin & Bachèlery, 2009; Famin *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2015). We will now discuss these alternative explanations on the basis of our new observations :

(1) We estimate that assimilation of evolved melts into a primitive liquid would require up to 50 wt% of such melt to produce the observed range of Ca/Al ratios (Trend 1 in Fig. 8a). This process may be efficient to explain the peculiar signature of the central AbG-Hudson products (Fig. 9b, 10b; Pietruszka *et al.*, 2009; Salaün *et al.*, 2010). For instance, the assimilation of 6 wt% of a trachytic melt (Salaün *et al.*, 2010) in a 5th April 2007-type melt, like those identified during the April 2007 eruption may be an efficient process to explain the AbG-Hudson signature (Fig. 9b). However, massive assimilation of evolved melt is unlikely to explain the chemical composition of peripheral products considering the magnesian composition of glasses, the high average Fo of olivines and the absence of Eu-anomaly in these products (Fig. 8b, 9b). Moreover, $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. 1/Sr of the analyzed samples plot along a straight line, thus limiting to a small mass fraction the effect of assimilation of evolved melt and reducing also the potential role of the assimilation of hydrothermally altered cumulates (Di Muro *et al.*, 2014). Olivine "cannibalism" by evolved melts has been invoked to explain the peculiar composition of the AbG-Hudson products (Salaün et *al.*, 2010). This process requires only a modest amount of crystal recycling (5-10 wt%) of olivine xenocrysts (Trend 2 in Fig. 8b). Such process would require an almost constant amount of olivine recycling whatever the erupted magma and that seems unrealistic. Moreover, if crystal recycling could at least partially explain the Chisny bulk rock variability between the early and late stages, it cannot explain the interstitial melts signature of these peripheral olivine-bearing products, SiO_2-poor and MgO-rich (e.g. 8-9 wt% MgO on average with respect to <6 wt% MgO for AbG-Hudson).

(2) We saw that Sr-Nd isotopes have a small but detectable variability in PdF magmas hardly reconcilable with assimilation and/or cannibalism processes. Moreover, $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. 1/Sr of the analyzed samples plot along a straight line, limiting the effect of plagioclase assimilation (Sr-compatible). Similarly, pyroxene assimilation and/or crystallisation does not control the variability of Sr-isotopic signatures as suggested by relatively constant V and Sc contents for variable Sr isotope ratios from ca. 0.70400 to 0.70432. Thus, regarding previous considerations, the slight variability in Sr-Nd isotopes correlated with incompatible element ratios is consistent with the occurrence of small source heterogeneities. They can be related either to compositionally distinct component intrinsic to the plume itself or to incorporation of the ambient Indian mantle asthenosphere into the upwelling plume, in agreement with some previous studies (Pietruzska *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014; Vlastelic and Pietruzska, 2016). We show that these slight mantle source heterogeneities can only add second order scatter to the geochemical variability of PdF melts. In fact, we demonstrated that at Piton de la Fournaise, transitional magmas presenting a large variability in major (Ca/Al, AI) and trace elements may be emitted both synchronously and within a same eruptive site without Sr-Nd isotopes variations (e.g. early and late stage of Chisny; Fig. 8).

(3) Given that assimilation, cannibalism processes and minor source heterogeneities cannot fully explain the observations, we emphasize the role of fractional crystallization to explain the geochemical variability at PdF magmas (Trend 3 in Fig. 8b; Fig. 10b). In spite of significant CaO/Al_2O_3 variations, the average Eu/Eu* ratio near unity of central and peripheral products (Eu/Eu* = 1.04±0.01) rules out a major role of plagioclase fractionation in the petrogenesis of transitional PdF magmas with an alkaline affinity (Famin *et al.*, 2009). It is consistent with the relatively rare occurrence of plagioclase in PdF recent melts (Boivin & Bachèlery, 2009). Only central magmas may record a step of gabbroic fractionation from an initial starting composition close to that of the 5th April 2007 (Fig. 9b). Conversely, clinopyroxene fractionating can explain the CaO/Al_2O_3, Sc, MREEs, LREEs depletion and AI (Alkalinity Index) increase, observed in some products. It is supported by the set of recent clinopyroxene-bearing basalts that we have documented for the first time at PdF in this study. For instance, 12 wt% of clinopyroxene crystallization (using both the natural composition of clinopyroxenes described in this study and the composition modeled below) could explain the AI increase (+0.5) and CaO/Al_2O_3 decrease (-0.2) observed between the early and late stages of Chisny at constant Sr-Nd isotopes signature. Such variability is reminiscent of a role of clinopyroxene in the fractionating assemblage (Severs et al., 2009). Clinopyroxene fractionation has also been reported in other OIB (Madeira rift zones; El Hierro; Schwarz *et al.* 2004) and is widely invoked to explain the decrease in CaO, SiO_2, Sc, LREE and the increase in FeO and K_2O in ocean island basalt magmas (Naumann & Geist, 1999, Mattsson & Oskarsson, 2005). Similarly, transitional melts at Cerro Azul (Galapagos Islands) have been interpreted as the result of clinopyroxene fractionation from a parental tholeiitic melt (Naumann & Geist, 1999). However we saw that (i) the composition in trace (REEs) and the alkaline index of some peripheral lavas (Piton de la Rivière de l'Est) are intermediate in spite of high CaO/Al_2O_3 ratios (Fig. 8b), and (ii) products may have different Sc contents but very similar REEs patterns (early stage of Chisny, Haüy). This suggests that clinopyroxene crystallisation is not the only process involved in the variability observed in PdF magmas (Fig. 10b).

To conclude, at least part of the geochemical variability of peripheral PdF transitional basalts is produced by (1) crystal recycling and, (2) frequent mixing between two end-members with slightly distinct Sr-Nd signature. A similar model has been proposed for the central area to explain the variability observed during the major 2007 eruption episode and during the entire 1998-2006 eruptive period (Di Muro *et al.*, 2014). Our dataset shows that the alkalinity index and the markers of pyroxene crystallisation (CaO/Al_2O_3 and Sc) do not systematically correlate with the isotopic variability we document (Fig. 11b). This bimodal magma composition of transitional basalts with tholeiitic and alkaline affinities is rather reminiscent of e.g. the shield and post-shield stages in Hawaii (Clague, 1987). There, Hualalai volcano shows a temporal evolution from an early tholeiitic shield stage to a post-shield alkaline stage, whose magmas carry abundant dunite, wehrlite and gabbro xenoliths (Peterson & Moore, 1987). This temporal geochemical evolution has been explained by a decrease in the magma production rate, consequent solidification of the shallow magma body and, migration of the storage zone to deeper levels where clinopyroxene fractionation could occur (Clague, 1987; Chen *et al.*, 1991). At PdF, transitional melts with alkaline and tholeiitic affinities are produced synchronously ruling out a temporal evolution as in Hawaii. They could thus partially track variable depths of magma differentiation following dunitic-wehrlitic trends. This hypothesis will be now investigated by modeling magma evolution for different pressures and different magmatic conditions (water content, oxygen fugacity).

Modeling of magma evolution : role of clinopyroxene crystallization

To constrain pyroxene stability in PdF magmas and its role in the evolution of PdF melts, we used the AlphaMELTS code (e.g. Ghiorso & Sack, 1995; Ghiorso *et al.*, 2001; Asimow *et al.*, 2003). This thermodynamic model takes into account the role of temperature, pressure, water and redox in the evolution of basaltic melts. We used the composition of primary melt (Electronic Appendix 5) in equilibrium with the most magnesian olivines ($Fo_{90.4}$) of Piton de la Fournaise calculated by Fretzdorff & Haase (2002). Among several possible compositions of primary melts estimated for La Réunion magmas (Ludden, 1978; Sobolev & Nikogosian, 1994; Villemant *et al.*, 2009), this is the most primitive melt (MgO = 17.2 wt%) and thus the most prone to model deep magmatic crystallisation processes (0.9 GPa, Fretzdorff & Haase, 2002). We fix the initial temperature (1350°C) using the MgO-thermometer of Helz and Thornber (1987), which has been shown to be appropriate for Piton de la Fournaise magmas (Di Muro *et al.*, 2016). This value is close to the 1330°C estimation of Fretzdorff & Haase (2002).

Conditions of clinopyroxene appareance in PdF melts

In a first set of runs modeling the primary melt evolution (Simulation 1; Electronic Appendix 5), we simulated isobaric crystallization at four different pressures (9, 6, 4 and 3 kbar) spanning the range constrained by clinopyroxene and fluid inclusion barometry (Fig. 12a). Model 1 (9 kbar) corresponds to the deepest potential storage zone suggested by Albarède *et al.* (1997) and Fretzdorff & Haase (2002) and to the highest range estimated by pyroxene barometry (Electronic Appendix 5); Model 2 (6 kbar) corresponds to the highest pressure recorded by fluid inclusions in peripheral products (Table 4); Model 3 (4 kbar) is close to the

pressure recorded by many fluid inclusions and is consistent with the depth range of the underplating layer identified by geophysical methods (Charvis *et al.*, 1999; Fontaine *et al.*, 2015); and Model 4 (3 kbar) accounts for lower pressures recorded in both peripheral and central clinopyroxene-bearing lavas (e.g. Formica Léo and Petit Cratère). Initial oxygen fugacity of NNO-0.5 was selected in accordance with recent review of Piton de la Fournaise melts (Pichavant *et al.*, 2016). Simulations were run changing the initial water content from (1) dry conditions to (2) intermediate water content (0.8 wt%) according to the average dissolved water content measured in most PdF melt inclusions (Di Muro *et al.*, 2016) and; (3) high water content (1.3 wt%) as estimated by Di Muro *et al.* (2014) for the April 5th 2007 deep magma input. The range of water concentration is slightly higher than that estimated by Putirka (2008a) for primary magmas of La Réunion (H_2O : 0.52 wt%). However, Putirka's calculations are made for hotter (1573°C) astenospheric melts produced by 13.5% mantle partial melting and does not take into account potential water enrichment of melts by crystallisation in the pressure range between 40 and 10 kbar. Five runs were performed at 9 kbar in order to assess the influence of water content and oxidation state on phase equilibria (Fig. 12a; Electronic Appendix 5; Simulation 1).

In all our runs, the first liquidus phase to form is olivine, followed by clinopyroxene crystallization. At 9 kbar, in dry basalts, Fo_{89} olivine appears at 1350°C and clinopyroxene at 1330°C. Decreasing pressure down to 3 kbar delays pyroxene appearance and expands significantly the field of stability of olivine. At 3 kbar, cotectic Fo_{84} olivine and clinopyroxene occur at 1140°C. Our modeling predicts that Ti/Al molar ratio in clinopyroxenes increases from 0.14 to 0.25 with decreasing pressure. These ratios match the range measured in clinopyroxenes of Petit Cratère (0.17 ± 0.05) and of central lavas (0.24 ± 0.05) (Table 4). An increasing amount of dissolved water (up to 1.3 wt%) further delays clinopyroxene appearance by about 90°C and thus plays an important role. Changes in oxidation state play only a minor role and change slightly the olivine composition (Electronic Appendix 5). Interestingly, whatever the starting conditions and the pressure of PdF melt evolution, our modeling does not reproduce the crystallisation of diopsidic pyroxene observed in ultramafic enclaves and in gabbros. This observation could be either reflect (1) any limitation of the AlphaMELTS code or (2) a real petrological characteristics of PdF melt evolution. As a matter of fact, some authors have proposed that low calcic olivines (CaO <0.15 wt%) may result from redistribution of Ca between olivine and pyroxene (Rohrbach *et al.*, 2005). Similar low calcic olivines are described in this study, mostly belonging to mafic enclaves (Fig. 5b) that could argue for a redistribution of Ca in clinopyroxenes. Irrespective of the simulated pressure, early olivine is very magnesian (Fo_{91-89}). Such forsteritic olivines, however, are rarely found in Piton de la Fournaise products. Small-sized magnesian olivine in AbG-Hudson 1998 central lavas (Bureau *et al.*, 1999) and in Haüy peripheral lavas (Fig. 5b) have a maximum forsterite content of Fo_{88} and are not in equilibrium with their host (bulk rocks and matrix glasses).

Modeling the deep evolution of PdF melts

In order to explore the potential effect of deep magma storage and olivine fractionation, we performed a second set of runs (Simulation 2; Electronic Appendix 5). In these runs, we fixed the starting melt composition (MgO = 10.3 wt%; H_2O = 1.0 wt%; Fig. 12b) to that of a

primitive melt having already fractionated 19 wt% of forsteritic olivines at 9 kbar. This starting composition is consistent with the most primitive PdF melt inclusions (Bureau *et al.*, 1998; Di Muro *et al.*, 2016). At 6 kbar (Fig. 12b), cooling and crystallization of primary magma produces olivine compositions (Fo_{87-85}) similar to the most magnesian olivines found in Piton de Caille oceanite, Chisny, Haüy and dunites. We find that the "early" CaO/Al_2O_3 decrease at high MgO recorded by Chisny magmas (Fig. 12b) can only be reproduced by predominant crystallization of pyroxene at 6 kbar and temperatures lower than 1270°C. This process drives the initial melt composition, after fractionation of 4 wt% of olivines and 12 wt% of clinopyroxenes, close to that of the mafic glass inclusions (ca. 8 wt% MgO) found in Chisny (Fig. 12b). At 4 kbar, the model reproduces cotectic pyroxene crystallization with Fo_{84} olivine consistently with our findings in most Piton de la Fournaise magmas, from both central and peripheral products. Modeling confirms that iron-rich olivine compositions ($<Fo_{84}$) typically form at pressures lower than 3 kbar in evolved melts (MgO down from 6.3 wt%). Peripheral Bellecombe cumulate gabbros best represent this shallow differenciation step. Our results confirm also that plagioclase does not play a major role at high pressure and mainly occurs in evolved cooler (and/or degassed melts) at shallow pressures (< 3 kbar). In fact, in the pressure range of 3-9 kbar, plagioclase is never stable in modeled PdF melts (MgO >5 wt%) at temperature between 1140 and 1350°C and water content between 0.8 and 1.3 wt%. In theory, calcic plagioclases (An_{84}) like that of the Bellecombe gabbros (see above) can be in equilibrium with an evolved melt at 6 wt% MgO, over a range from 1 to 9 kbar and a total dissolved water from 0.8 to 1.5 wt% (Lange *et al.*, 2009). However, experiments carried out by Scoates *et al.* (2006) using Kerguelen lavas (5 wt% MgO and 1.2 wt% H_2O max) having a composition close to that of Bellecombe demonstrate that in hydrous evolved basaltic melts, plagioclase tends to disappear at P > 5 kbar, confining gabbroic evolution at intermediate-shallow depth, consistently with pyroxene barometric estimation and this study.

To conclude, we provide extensive evidence that olivine-clinopyroxene polybaric fractionation is in fact widespread in both peripheral and central basalts of Piton de la Fournaise. Our data suggest that (1) the scarcity of high magnesian olivines ($Fo_{>88}$) in PdF magmas can be explained by early deep (P > 9 kbar) fractionation of primary melts, (2) a deep cotectic crystallization of olivine (Fo <88) and low Ti/Al pyroxene defining a "wehrlitic evolution trend" controls the composition of many peripheral NWRZ lavas, and (3) the conduit system centred below the Enclos Fouqué caldera and feeding the NE and SE rift zones generally transfers relatively evolved magmas (MgO <7 wt%) produced by shallow "gabbroic differentiation" (<3 kbar and in most cases <1 kbar), involving low magnesian olivine (Fo <84) and high Ti/Al clinopyroxene. Our results confirm the absence of primitive magmas and/or highly magnesian olivines in subaerial PdF products. Stroncik *et al.* (2009) made similar observation of the absence of primary magmas on El Hierro (Canary Islands) and proposed that a plexus of interconnected magma pockets and sills/dykes in the uppermost mantle and the lower crust would favor magma differentiation. Magma differentiation in the uppermost mantle could be a common process below volcanic islands (Hildner *et al.*, 2012) and could play a major role on the magma geochemical variability. Interestingly, modeling and petrological data show that at all pressures (up to 9 kbar in this study), the first phase that crystallizes in PdF magmas is olivine, followed by clinopyroxene. This assumption might be supported by the fact that the widespread "alkaline" signature we document in bulk rocks and

in matrix glasses is not observed in the most magnesian melt inclusions found in olivines (Fig. 12b). Our results contrast with recent experimental results obtained on SSB basalt that produce clinopyroxene before olivine for pressures higher than 3-4 kbar (Brugier, 2016). Further work is needed to reconcile petrological and experimental results (Brugier, 2016).

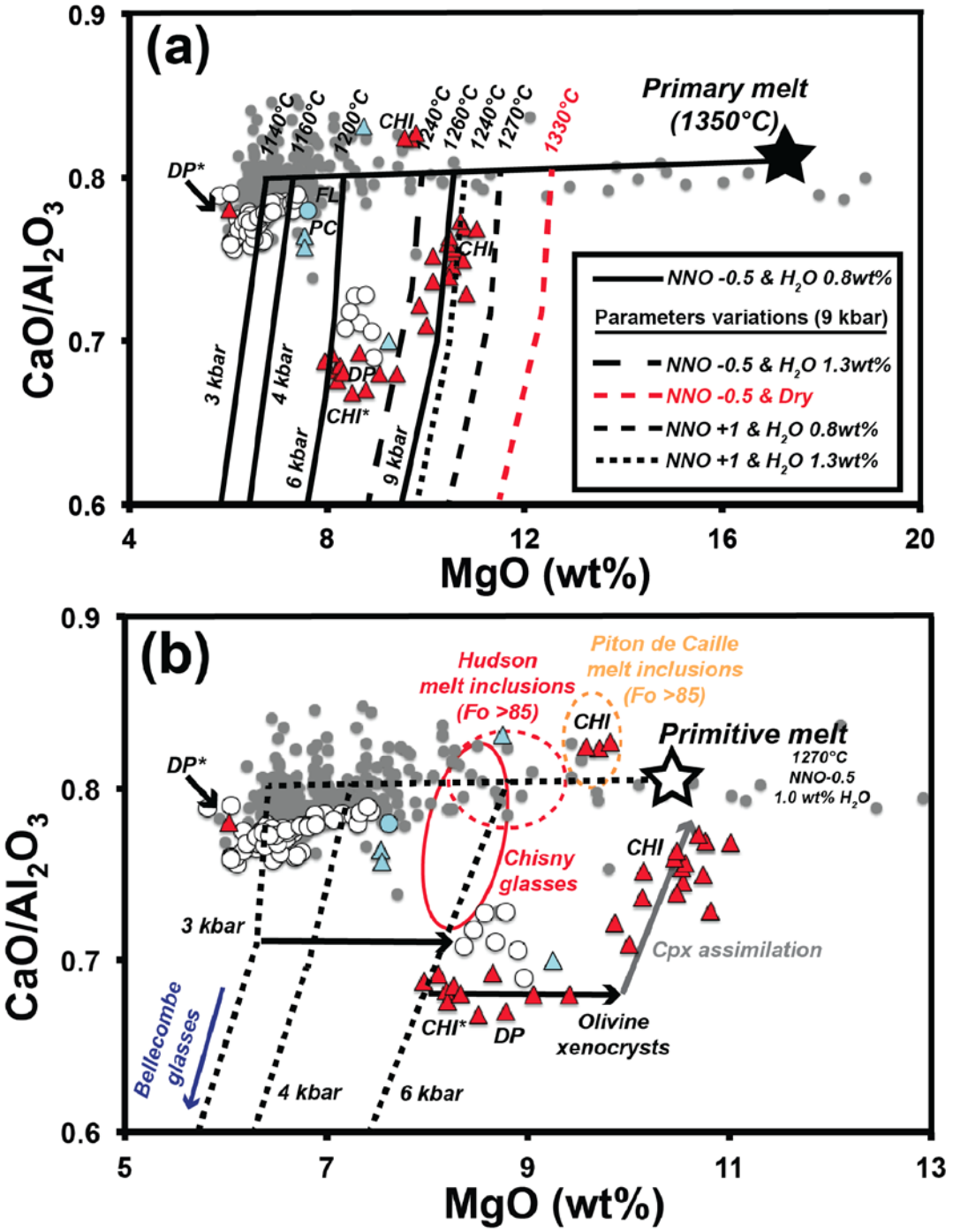


Fig. 12 : AlphaMELTS modeling of Piton de la Fournaise magma evolution as a function of (a) oxygen fugacity, water content and pressure. Primary melt (black star) determined by Fretzdorff & Haase (2002) for La Réunion Island based on equilibrium with highest forsteritic olivine found in submarine products ($Fo_{90.4}$). Temperature of clinopyroxene first appearance is indicated in italic for each simulation. (b) Melt evolution paths fitting the composition of Chisny (6 kbar) and Petit Cratère (3-4 kbar) magmas are reproduced starting from a primitive melt (white star) produced after 19 wt% of olivine fractionation

from the primary melt of Fretzdorff & Haase (2002). The composition of this primitive melt (10.3wt% MgO; 1.0wt% H_2O) is consistent with those of the most magnesian PdF melt inclusions (Bureau *et al.*, 1998; Di Muro *et al.*, 2016). MgO enrichment and departure from the 6 kbar line in bulk rocks together with CaO/Al_2O_3 variability can be explained either by addition of 5-10% of olivines xenocrysts to variably evolved melts as suggested by textures and polymodal olivines composition or by assimilation of 4-7% of calcic clinopyroxene (see discussion in the text). Olivine-clinopyroxene crystallisation at 4 kbar best fits with the composition of Petit Cratère magma whose modeled Fo_{83} equilibrium olivines fit with the main population found in these products. Advanced differentiation at 3 kbar fits with evolved Bellecombe glass composition (Upton *et al.*, 2000). This pressure is close to the maximum pressure measured in clinopyroxenes and fluid inclusions of Petit Cratère (Table 4). The addition of olivine xenocrysts permits to fit the composition of related bulk rocks. Olivine xenocrysts (Fo_{84} as modeled at 4 kbar consistently with the pressure recorded by fluid inclusions) are observed in Formica Léo products.

Role of clinopyroxene assimilation

At PdF, clinopyroxene was rarely documented in PdF products, except in one old ankaramite sample (Albarède *et al.*, 1997) and in Bellecombe gabbros and cumulates from the Grand Brulé drillcore (Rancon *et al.*, 1989; Upton *et al.*, 2000). These products were interpreted as the result of shallow magma fractionation. We document here, for the first time, a set of PdF basalts containing abundant pyroxene as phenocrysts and wehrlitic enclaves that provide strong evidence for the influence of clinopyroxene on PdF melt evolution. A striking result is that olivine-bearing basalts show the strongest geochemical evidence of clinopyroxene fractionation (alkaline affinity and depletion in CaO, SiO_2, Sc) even though they lack pyroxene phenocrysts (Table 4 for a summary). This is reminiscent of the "pyroxene paradox" (Francis, 1986). Several models have been proposed to reconcile similar chemical, and petrological observations on other magmatic systems as (1) mixing between alkali-rich and N-MORB-like melt batches to produce transitional melts (Schipper *et al.*, 2015), (2) variation in degree and depth of mantle melting to explain the variability in magma alkalinity (le Roex *et al.*, 1996) or (3) clinopyroxene fractionation-resorption process (Frey et al., 1990).

At Piton de la Fournaise, we document a large major and trace elements spectrum without Sr-Nd isotopes variability in olivine-bearing lavas emitted by a same polygenetic cone (e.g. early and late stages of Chisny). Such major and trace variability over only centuries or less can hardly be attributed to source effects (Mattsson & Oskarsson, 2005) and, does not support the first two hypotheses. Our preferred explanation is that either potential residual fractionated clinopyroxene or clinopyroxene xenocrysts are dissolved in melts during magma ascent (Frey *et al.*, 1990). This model has been proposed to account for clinopyroxene-free lavas at Mauna Loa in Hawaii (Wanless *et al.*, 2006). Similarly, in the Vestmannaeyjar basalts (Iceland), high-pressure fractionation and pyroxene density segregation has been invoked, followed by pyroxene dissolution in storage zones located at intermediate depth (Furman *et al.*, 1991; Mattsson & Oskarsson, 2005). At PdF, petrological arguments in favor of deep clinopyroxene resorption were previously reported by Fretzdorff & Haase (2002) in old submarine PdF products carrying high magnesian olivines (Fo_{90}). In recent PdF eruptions, central 2005 lavas also contain resorbed sector-zoned clinopyroxenes (Welsch *et al.*, 2009). In our study, we also document partially resorbed clinopyroxenes in gabbroic cumulates from the Bellecombe Ash Member (Fig. 3d). In order to test clinopyroxene stability during magma ascent at PdF, we modeled the reaction between (1) a solid assemblage of clinopyroxene-olivine formed at 6 kbar and 1190 °C (predicted by the

modeling of Chisny and Haüy paths from an initial melt at 10 wt% MgO and 1 wt% H_2O; Fig. 12b), and (2) the residual melt (8 wt% MgO; 1.18 wt% H_2O) at 1190°C ponding at 4 kbar, i.e. the depth of the underplating layer (recorded by Chisny and Haüy fluid inclusions; Electronic Appendix 5; Simulation 3). Our modeling suggests that, under these conditions, clinopyroxene is not in equilibrium and should dissolve rapidly. Similarly, experimental studies, performed on basaltic melts in pressure and temperature ranges relevant for PdF have recently shown that the dissolution rate of clinopyroxene is more sensitive to temperature (i.e. degree of superheating) and change in melt composition (volatile content increase, silica-alkali enrichment and calcium depletion) than that of olivine (Shaw & Dingwell, 2008; Chen & Zhang, 2009; and references therein). These studies are consistent with our results and modelling, where melts with an alkaline affinity have (1) magma temperature higher than SSB-type melts, and (2) early deep olivine and clinopyroxene fractionation can increase the water content together with the alkalinity index. Interestingly, experiment at 1250°C and 5 kbar (Chen & Zhang, 2009; close to the conditions discussed in this study) on a basaltic melt shows that clinopyroxene dissolution is at least two times faster than olivine dissolution and could therefore occurs in a short time span (a few days). This model could explain why Chisny and Haüy lavas do not contain pyroxene in spite of the large amounts of wherlite enclaves and of the widespread evidence of olivine recycling (Fig. 5b). To conclude, regarding our modeling results (Electronic Appendix 5), clinopyroxene resorption could be favored (1) by magma storage in intermediate depth zones where more evolved and possibly slightly water-enriched magmas pond, and/or (2) by mixing with a more primitive and hotter melt delaying the clinopyroxene liquidus. On the contrary, fast magma ascent without intermediate storage may preserve clinopyroxene phenocrysts as testified in PdF clinopyroxene-bearing lavas with fast-growth crystal textures (e.g. Petit Cratère, Formica Léo).

It is worth noting that we found some peripheral lavas with an alkaline affinity but without a strong noticeable depletion of the CaO/Al_2O_3 ratio (early stage of Chisny, Piton de la Rivière de l'Est, late stage of Demi-Piton; Fig. 8). These lavas may both record some minor source heterogeneities as suggested by the slight Sr-Nd isotopes variability (Fig. 11), and the effect of the dissolution of diopsidic crystals. We show that pyroxene (diopside) from dunite, wherlite and gabbro (Table 4) carried by olivine-bearing lavas is significantly more calcic (CaO/Al_2O_3 up to 10.7±0.5) than that found in clinopyroxene-bearing lavas or predicted by thermodynamic modeling (CaO/Al_2O_3 up to 5.5±2.1). An interesting result is that the Alkalinity Index does not differ between the two types of clinopyroxenes (Table 4). In Chisny, where abundant wehrlitic enclaves are found in lavas, the assimilation of 4-7 wt% of diopside crystals together with the accumulation of 5-10 wt% of olivine by a melt undergoing previous deep removal of at least 12 wt% of sub-calcic clinopyroxene is able to produce the observed MgO and CaO/Al_2O_3 range between the early and late stages of Chisny, without turning the Alkaline Index towards a tholeiitic pole (Fig. 12b; Table 4). Our findings on interstitial glasses and bulk rocks support the occurrence of important crystal recycling in PdF magmas as also suggested by the trace elements variability (Fig. 9a). These observations are fully consistent with those of Costa and Dungan (2005) who evidence that assimilation in basaltic melts may be extremely fast and can account for a significative part of the geochemical variability of magmas erupted on oceanic islands.

Linking petrological and geophysical observations

Previous models of magmatic and volcanic activity of Piton de la Fournaise have suggested that (1) peripheral activity involve distinct magma compositions with respect to the central region feeding the intracaldera activity and that (2) these two sectors of the volcano are fed by independent supply systems (Lénat *et al.*, 2012).

Our study combined with recent geophysical (Michon *et al.*, 2015) and geochemical (Liuzzo *et al.*, 2015; Boudoire *et al.*, 2017) studies provides new insights on the deep plumbing system of Piton de la Fournaise (Fig. 13). At La Réunion, the occurrence of a deep zone of magma ponding within the mantle lithosphere at 30 km bsl (ca. 8-10 kbar) has been proposed on the basis of seismic tomography (Fig. 13a; Charvis et *al.*, 1999; Fontaine *et al.*, 2015). This depth range overlaps with that of the deepest seismic swarms (ca. 30 km b.s.l.) recorded just after the major 2007 eruption (Massin, 2009). Such a deep level might correspond to a level of neutral buoyancy allowing deep magma stagnation and the first stage of high-pressure olivine-clinopyroxene crystallization as proposed by Albarède *et al.* (1997). Rare high-magnesian olivines and high-pressure clinopyroxene documented in submarine products by Fretzdorff & Haase (2002) and in Haüy lavas (Fig. 4d) may relate to this early, deep stage of crystallization. The occurrence of a deep level of melt differentiation has also been reported for other OIB (> 8 kbar, Madeira rift zones; 10 kbar, El Hierro; Schwarz *et al.* 2004) and could facilitate the evolution of melt composition from tholeiitic to transitional (Naumann & Geist, 1999).

Intermediate pressures (ca. 4.8 to 5.7 kbar) are preserved in some olivine-hosted fluid and melt inclusions (Piton de Caille oceanite and Chisny dunite; AbG-Hudson). They record deep stages of crystallization within the upper mantle (Fig. 13b). In 1996 and 2014, clusters of deep seismic events were identified at this depth (15-16 km bsl; 5 kbar) close to the NW border of Enclos Fouqué and that marked the onset of unrest leading to central volcanic activity in 1998 and 2014 (Battaglia *et al.*, 2005; Boudoire *et al.*, 2017).

Based on seismic studies, a <3 km-thick layer of dense crustal underplating was identified in the 10-13 km bsl-depth range (3.3 and 4.2 kbar; Charvis *et al.*, 1999; Gallard *et al.*, 1999; Fontaine *et al.*, 2015; Fig. 13c). At least part of the dunitic and wehrlitic cumulate lithics from Chisny may derive from this layer. Barometric data from Chisny and Haüy (3.9-4.2 kbar) and the majority of fluid inclusions in Piton de Caille olivines (ca. 4.0 kbar; Bureau *et al.*, 1998) are consistent with the occurrence of an important stage of magma ponding and fractionation at this depth. A similar pressure range (4 kbar) is recorded in relatively evolved olivine macrocryst (Fo_{84}) from Formica Léo indicating that deep magmas injected in the central system of PdF can experience significant differentiation already at considerable depth. The absence of clinopyroxene macrocrysts in peripheral lavas carrying and recycling abundant wherlites and dunites (Chisny; Haüy) suggests that the underplating layer might also be the zone where assimilation of calcic clinopyroxene occurs (Piton Rivière de l'Est, Demi-Piton, Chisny). Fast ascent from the underplating depth or deeper is testified by large peripheral cones carrying large and dense xenoliths. Fast ascent rates were also proposed by Sigmarsson *et al.* (2005) based on radionuclides disequilibria for the NWRZ vents. The high density of recent volcanic cones along the narrow NWRZ (<50 kyrs; one eruption every 200 yrs; Michon *et al.*, 2015) suggests that ascent is facilitated along zones of weakness that,

according to Bachèlery (1981) and Michon *et al.* (2007) may even be related to the structural inheritance of the underlying oceanic lithosphere. These observations imply that pathways of fast magma ascent from depths greater than 10 km can open with high probability below the western volcano flank, which is densely inhabited.

Geophysical data show that the underplating layer has a limited thickness with respect to other ocean islands (<3 km; Fontaine *et al.*, 2015) contrasting with the large volume of differentiated lavas forming La Réunion Island. This discrepancy can originate either by (1) deep fractionation between the mantle source region and the Moho and/or; (2) by specific physico-chemical conditions (high temperature), which might mask the seismic signature of this important differentiation level, and/or (3) the horizontal flowage of the underplating layer (Fontaine *et al.*, 2015). We speculate that magmatic migration below the NW rift zone (Michon *et al.*, 2015; Fig. 13) could be favored by the interface represented by this cumulative zone.

Clinopyroxene-bearing basalts (2.4-2.9 kbar, Petit Cratère; 0.7-2.7 kbar, Formica Leo) documented here for the first time at PdF, as well as Bellecombe gabbros record intermediate pressures at deep crustal level, close to the Moho. Hence direct and rapid magma ascent from these crustal levels can occur not only in the peripheral but also in the central summit area (Fig. 13d). The 0.7-to-2.9-kbar-depth range below the central area is consistent with a high concentration of abundant micro-earthquakes at a depth <7.5 km, which track a sub-vertical seismic pipe below the volcano summit (Battaglia et al., 2005; Michon *et al.*, 2015 and references therein). The development of crustal magmatic reservoirs was already proposed for other volcanic islands and thought to be typical of volcanic systems with an important magmatic supply rate (see Gonzales et al. (2013) for a complete review). It is worth noting that in clinopyroxene-bearing basalts, the two clinopyroxenes populations simply record the cooling history of the magma and the kinetics of fast crystal growth leading to sector-zoning and do not trace several storage levels. Our study suggests that only the eruptions that are fed by rapid magma ascent from the Moho depth (3 kbar) or shallower allow the preservation of pyroxene macrocrysts in PdF products.

Most of the geophysical studies focused on the shallow part of the crustal plumbing system below the central crater area of PdF. They identify several potential zones of magma ponding near sea level (Aki & Ferrazzini, 2000; Battaglia *et al.*, 2005; Fukushima *et al.*, 2005). The shallow part of the central plumbing system of PdF (<1 kbar) was extensively investigated by many geophysical and geochemical studies, which converge in the identification of small volume magma reservoirs, close and shallower than the sea level (Nercessian *et al.*, 1996; Battaglia *et al.*, 2005; Sigmarsson *et al.*, 2005; Peltier *et al.*, 2009; Famin *et al.*, 2009; Welsch *et al.*, 2009; Vlastelic and Pietruszka, 2016). This shallow plumbing system is conceived as a network of magma pockets and dykes (Albarede *et al.*, 1997; Di Muro *et al.*, 2014) hosting differentiated magmas and feeding both the summit cone activity and the lateral eruptions on the NE and SE rift zones (Fig. 13e). Low-pressures in most olivine-hosted melt and fluid inclusions in lavas from the central area and the rare occurrence of low Ti/Al pyroxene in these products support these interpretations. Moreover, our study confirms that most magmas erupted by the central system follow a gabbroic differentiation trend confined to this shallow part of the magma plumbing system (e.g. Bellecombe gabbros; <2.7 kbar).

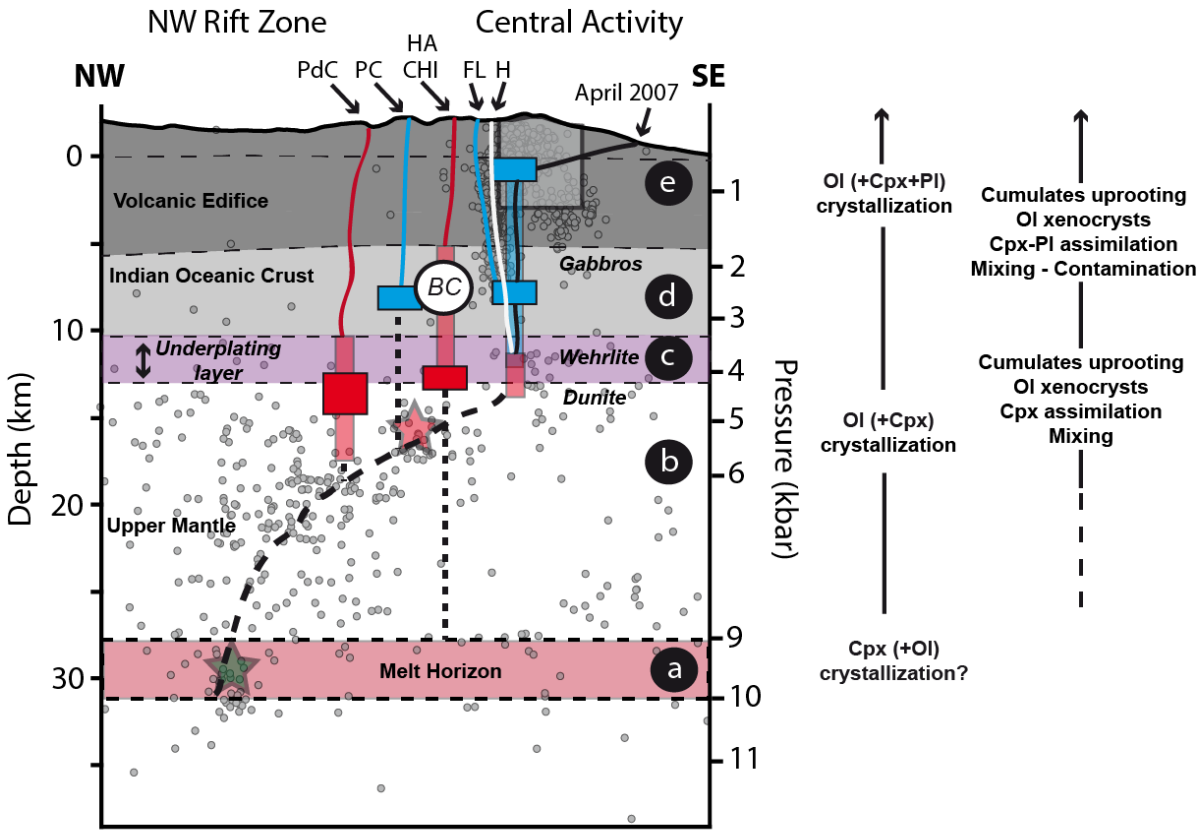


Fig. 13 : Proposed conceptual model for the deep plumbing system of Piton de La Fournaise below the NW rift zone (see text for explanation). Grey filled circles for 1996-2010 seismicity (Michon *et al.*, 2015). Green and red stars for the location of deep seismicity in April 2007 (Massin, 2009) and in 1996 respectively (before the March 1998 unrest activity; Battaglia *et al.*, 2005). Large filled rectangles represent the main pressure mode for each product, obtained from fluid inclusions (red for mantellic pressures and blue for crustal pressures). Thin shaded rectangles represent the whole pressure range described by fluid inclusions for each product. Dashed lines represent potential paths of magma transfer. Lateral magma migration in the upper mantle based on a review of recent seismic hypocenters (Michon *et al.*,2015). Fast and direct ascent of deep magmas below the NWRZ permits the preservation of a deeper signature and represents a major source of potential volcanic hazard on the densely populated volcano flanks.

CONCLUSION

Peripheral extrusive and intrusive products recently (<5 kyrs) emitted on the western flank of Piton de la Fournaise (La Réunion Island) reveal petrological and geochemical heterogeneities providing new insights on the deep plumbing system of this very active volcano. This study highlights the polybaric role of clinopyroxene to produce magma heterogeneity at Piton de la Fournaise, through combined crystallization and dissolution events.

Magma crystallization and differentiation below La Réunion Island occurs over a large pressure range from the upper mantle lithosphere to the mantle/crust interface and shallower crustal levels. Low-Ca and -Sc transitional olivine-bearing basalts with an alkaline affinity from both peripheral and central areas lack pyroxene phenocrysts, but bear the geochemical signature of high-pressure olivine-clinopyroxene fractionation at lithospheric mantle depth (4-10 kbar). Dunite and wehrlite enclaves, widespread in peripheral olivine-bearing lavas, testify

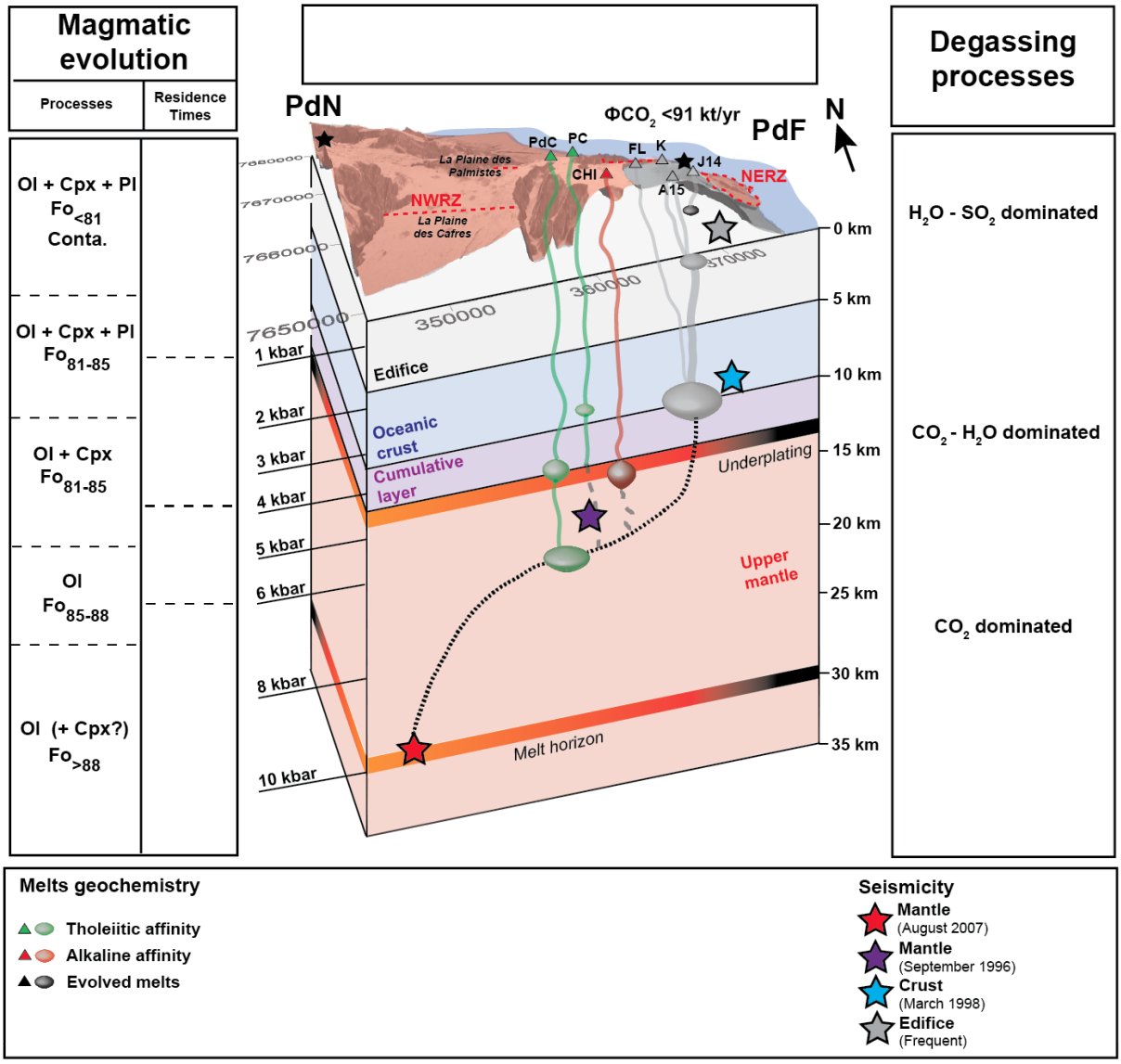
to magma differentiation at the depth of the mantle-crust underplating layer. The paragenesis, mineral textures and geochemistry of basalts with an alkaline affinity, together with thermodynamic modeling, suggest that assimilation of calcic clinopyroxene recycled from wehrlites and dunites can take place at the depth of the underplating layer. This process accounts for the observed Ca-enrichment observed in a few basalts. Clinopyroxene-bearing lavas with widespread fast growth texture are here described for the first time at Piton de la Fournaise in both central and peripheral areas, and they record intermediate olivine-clinopyroxene crystallization at crustal depth (3 kbar).

We document chemical and Sr-Nd isotopic heterogeneities in erupted melts, closely associated in time and space, over both the volcano flanks and the central area. The NWRZ eruptions exhibit a clear Sr-Nd isotopic heterogeneity, which overlaps that of the central area. Sr-Nd isotopic variations could record melting of a small-scale heterogeneous source region as previously evoked (e.g. Bosch *et al.*, 2008; Pietruszka *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014). Peripheral clinopyroxene-bearing products with low radiogenic Sr and unradiogenic Nd are very similar to the deep magma injection that provoked the paroxysm of the 5th April 2007 caldera-forming eruption.

We argue for multiple magma ponding zones within the uppermost mantle beneath Piton de la Fournaise and within the crust, with potential mixing between isotopically distinct melts. We demonstrate that fast ascent of deep magmas can occur over both the central area and the densely populated volcano flanks, with major implications in terms of volcano hazards. These new findings should be carefully taken into account in volcano monitoring and for volcanic risk mitigation.

AKNOWLEDGMENTS

F. Albarède is gratefully acknowledged for stimulating discussions on Piton de la Fournaise magmatism. His previous work has inspired this study, contributing to improve the understanding of Piton de la Fournaise activity and raising important forecasting issues. We acknowledge helpful L. Grousset, M. Fialin, G. Labeau, and D. Neuville for their assistance during microanalysis. The Université de La Réunion and the ANR “STRAP” (ANR-14-CE03-0004) have funded this work. This is IPGP contribution number xxxxxxx.


Magmatic evolution
Processes
Residence Times
Ol + Cpx + Pl
Fo<81
Conta.
Ol + Cpx + Pl
Fo81-85
Ol + Cpx
Fo81-85
Ol
Fo85-88
Ol (+ Cpx?)
Fo>88
PdN
ΦCO2 <91 kt/yr
PdF
N
PdC
PC
FL
K
J14
A15
CHI
NERZ
NWRZ
La Plaine des Palmistes
La Plaine des Cafres
7680000
7670000
7660000
7650000
350000
360000
370000
1 kbar
2 kbar
3 kbar
4 kbar
5 kbar
6 kbar
8 kbar
10 kbar
Edifice
Oceanic crust
Cumulative layer
Underplating
Upper mantle
Melt horizon
0 km
5 km
10 km
15 km
20 km
25 km
30 km
35 km
Degassing processes
H2O - SO2 dominated
CO2 - H2O dominated
CO2 dominated
Melts geochemistry
Tholeiitic affinity
Alkaline affinity
Evolved melts
Seismicity
Mantle
(August 2007)
Mantle
(September 1996)
Crust
(March 1998)
Edifice
(Frequent)

4.2. Evolution et dégazage des magmas lors de leur remontée depuis la partie profonde de la plomberie magmatique

La partie précédente a permis de souligner le rôle des processus de cristallisation, d'assimilation, d'accumulation, de mélange et d'hétérogénéités de source dans la variabilité géochimique et pétrologique des magmas fournaisiens. Cependant, cette étude, basée sur des analyses en roches totales, permet difficilement d'évaluer l'influence de chacun de ces processus sur l'évolution des magmas lors de leur remontée. De plus, les récentes données (inclusions magmatiques) obtenues sur les produits périphériques de la NWRZ, sont basées essentiellement sur des basaltes à olivines de la NWRZ marqués par d'importants processus de recyclage des cristaux hôtes (Valer, 2016).

Afin de contraindre l'évolution des magmas depuis la partie profonde de la plomberie magmatique, nous avons choisi, dans notre étude, de porter notre attention sur (1) des depôts de téphras (trempe rapide) non altérés et quasiment aphyriques, contenant essentiellement des phénocristaux d'olivine de taille et de forme similaire et, sur (2) des produits soigneusement sélectionnés, sur la base de l'étude précédente, en fonction de leur positionnement dans la plomberie magmatique (barométrie) et de leur composition (primitive/évoluée et d'affinité alcaline/tholéiitique). Nous avons donc plus spécifiquement ciblé les inclusions vitreuses des produits d'affinité alcaline, étudiées ici pour la première fois. L'article composant cette partie se base, en conséquence, sur l'étude des zonations de ces phénocristaux et des inclusions vitreuses associées (éléments majeurs, traces, volatils). Les annexes de l'article sont disponibles dans l'Annexe M6 de ce manuscrit. La méthodologie développée pour corriger les inclusions vitreuses des effets post-piégages et valider la base de données des inclusions vitreuses au Piton de la Fournaise est discutée et décrite dans l'Annexe M7.

En résumé, les principaux résultats de cette étude sont les suivants :

(1) les inclusions vitreuses les plus primitves (MgO > 10 pds%) dans les olivines magnésiennes Fo>86 des produits périphériques de la NWRZ tendent soit vers une affinité alcaline, soit tholéiitique. Dans ces inclusions vitreuses, une telle variabilité s'exprime à CaO/Al_2O_3 constant, i.e. indépendamment de l'effet de la cristallisation du clinopyroxène. Les inclusions vitreuses primitives d'affinité alcaline sont enrichies en élèments traces compatibles et incompatibles, en Cl, et appauvris en silice et en terres rares lourdes (HREEs). Ces produits enregistrent également de légères variations en ratios d'éléments variablement incompatibles et en ratios d'éléments canoniques, i.e. fortement incompatibles. Nous notons que ces variations sont corrélées à celles enregistrées sur les isotopes du strontium et du néodyme, suggérant une variabilité géochimique primaire liée à de légères hétérogénéités de source. A ce titre, le pôle d'affinité tholéiitique documenté sur la NWRZ se rapproche de la

composition du liquide du 5 avril 2007 (en traces et en Sr-Nd isotope) émis dans l'Enclos Fouqué. A contrario, le pôle d'affinité alcaline présente des caractéristiques proches des liquides émis lors des dernières phases d'activité du Piton des Neiges (en traces et Sr-Nd isotopes);

(2) durant la remontée du magma, des phénomènes de mélange ont lieu dans la zone de sous-plaquage magmatique croûte-manteau entre magmas enregistrant (i) la signature d'une légère variabilité à la source et/ou (ii) des étapes de différenciation différentes. Ces processus de mélanges se traduisent par (2a) le piégeage d'inclusions vitreuses de compositions hybrides au sein d'olivines plus évoluées (Fo<86) et par (2b) la présence de zonations inverses au sein des cristaux d'olivines et de clinopyroxènes. Ces phénomènes de mélange affectent davantage les magmas atteignant et se stockant dans la partie centrale superficielle de la plomberie magmatique, expliquant l'apparente homogénéité géochimique des laves émises dans l'Enclos Fouqué et le long des rift zones NE et SE durant les longues phases d'activité éruptive (e.g. 1998-2010);

(3) la plupart des analyses antérieures du CO_2 dissous dans les inclusions vitreuses au Piton de la Fournaise présentent les caractéristiques d'une perte en CO_2 liée (3a) à la non-prise en compte du CO_2 exsolvé dans la bulle de retrait et/ou (3b) à des phénomènes de fuite à travers le cristal lors de la remontée du magma;

(4) a contrario, les ratios CO_2/H_2O élevés, enregistrés dans certaines inclusions vitreuses des olivines des produits périphériques, traduisent un apport extérieur de CO_2, i.e. « flushing », menant (4a) à la déshydratation précoce des magmas, et, potentiellement, (4b) à une possible phase précoce d'exsolution du soufre. Une telle perte en eau peut favoriser l'apparition du clinopyroxène au liquidus telle que suggérée par (1) l'appauvrissement en CaO/Al_2O_3 dans certains inclusions vitreuses et surtout dans les verres, (2) la modélisation AlphaMELTS de l'évolution des magmas et (3) la présence de texture de croissance rapide olivine-clinopyroxène au sein de certains produits (e.g. Petit Cratère);

(5) la zone de sous-plaquage magmatique à l'interface croûte-manteau représente une étape importante dans l'évolution des magmas fournaisiens via (5a) leur dégazage précoce, (5b) leur différenciation et (5c) d'importants phénomènes de mélange, d'assimilation (pyroxène) et de recyclage (olivine). Ces processus magmatiques tendent à gommer, lors de la remontée des magmas, les marqueurs géochimiques de processus plus profonds (au sein du manteau supérieur).

Multistep magma ascent, evolution and degassing at ocean basaltic volcanoes: new insights from the Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island, Indian Ocean)

G. BOUDOIRE[1,2]*, A. DI MURO[2,3], N. METRICH[3], L. MICHON[1,3], C. SUNDERMEYER[4], G. WÖRNER[4], D. NEUVILLE[3]

[1]Laboratoire Géosciences Réunion, Université de La Réunion, Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, F-97715 Saint-Denis, France

[2]Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF), Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, Université Paris Diderot, Bourg Murat, France

[3]Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, Université Paris Diderot, F-75005 Paris, France

[4]GZG, Abt. Geochemie, Universität Göttingen, Goldschmidtstr. 1, 37077 Göttingen, Germany

* Corresponding author. Present address: Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF/IPGP), Impasse de l'Observatoire, Bourg Murat, 97418, France. Telephone: +262 (0)2 62275292. Fax: +262 (0)2 62591204. E-mail: guillaume.boudoire@gmail.com

ABSTRACT

Deciphering magma evolution below ocean basaltic volcanoes is all the more challenging because magma mixing and contamination are common processes tending to modify the geochemical variability during magma ascent. This is the case of transitional degassed and evolved melts emitted during long-lasting phases of eruptive activity from the central crustal part of the plumbing system of Piton de la Fournaise (PdF), which is characterized by a well-marked geochemical homogeneity.

Conversely on the western flank of the volcano, transitional basalts testify of a deeper origin down to the upper mantle and display a more widespread geochemical variability ranging from a tholeiitic affinity to an alkaline one. In this study, we focus for the first time on a set of peripheral products characterized by such an alkaline affinity, by coupling mineral composition and zoning, fluid inclusions barometry and melt inclusion composition (major, trace, volatiles). We describe here the most primitive melt inclusions ever found at Piton de la Fournaise (MgO up to 11.2 wt%). We show that these primitive melt inclusions already track a slight (1) enrichment in alkali elements, in both compatible and incompatible trace elements, in volatiles (Cl) and (2) depletion in HREEs. Our data highlight the occurrence of some slight source heterogeneities, which mirror the compositions of recent melts from the two closely located Piton de la Fournaise (PdF) and Piton des Neiges (PdN) volcanoes.

Then during magma ascent and evolution, magma mixing tends to homogeneise the geochemical footprint of the melts as testified by reverse crystal zoning and intermediate melt composition. We highligh that magma ponding at the depth of the mantle-crust underplating layer and even shallower plays a major role in PdF melt evolution through (1) mixing between

melts recording either both source heterogeneities and variable steps of differentiation and, (2) extensive early degassing leading to deep water exsolution, which in turns favor early clinopyroxene crystallisation.

This study points out the major role of the mantle-crust underplating layer in deep melt evolution and degassing beneath the Piton de la Fournaise volcano. It raises also important issues, at larger scale, regarding the potential current magmatic contribution of the quiescent neighboring PdN volcano.

INTRODUCTION

Volcanic ocean basaltic islands are among the largest volcanoes on Earth. Their magmas present a large geochemical variability (Dasgupta *et al.*, 2009 ; Humphreys & Niu, 2009 ; Klügel *et al.*, 2015 ; Zanon *et al.*, submitted). There, most of geochemical and geophysical data refer to the late-stage magma evolution and ascent from the pre-eruptive shallow (crustal) reservoir towards the surface (Fukushima *et al.*, 2010 ; Rivalta *et al.*, 2015). Conversely, only rare geophysical and geochemical data allow to constrain the deeper roots of volcano plumbing systems and to fully trace magma evolution from mantle depth to the surface (Cannatelli *et al.*, 2015). In some cases, magma ascent from the deep part of the plumbing system towards the shallowest one may be fast (few days/weeks), as at Kilauea (Hawaii), leading to the emission of gas-rich primitive melts (Helz *et al.*, 2014 ; Poland *et al.*, 2014 ; Rae *et al.*, 2016). On other volcanoes, like Fogo (Cape Verde) or El Hierro (Canaries Islands), magma ascent may be slower (few months/years) and proceeds by progressive transfers between multiple magma ponding zones (Hildner *et al.*, 2011 ; Klügel *et al.*, 2015). In the latter cases, degassing, differentiation and magma mixing are common and lead to the emission of degassed and variably evolved melts (Jennings *et al.*, 2017).

At Piton de la Fournaise (PdF), historical eruptive activity mainly takes place inside the Enclos Fouqué caldera (central area). This activity was extensively studied and is characterized by weak intereruptive gas emissions and by the eruption of homogenous evolved and degassed transitional basalts from crustal reservoirs (Albarède *et al.*, 1997 ; Boivin & Bachèlery, 2009 ; Di Muro *et al.*, 2014, 2015, 2016 ; Gurioli *et al.*, in prep). Conversely, outside the Enclos Fouqué caldera (peripheral area), on the western flank of the volcano, important soil CO_2 gas emissions and barometry data from magmatic inclusions testify of deeper processes down to the upper mantle (Bureau *et al.*, 1998a,b ; Liuzzo *et al.*, 2015). These products are still poorly documented in spite of a more primitive signature and a well-marked geochemical variability of transitional basalts with either a tholeiitic affinity or alkaline affinity (Bureau *et al.*, 1998a ; Lénat *et al.*, 2012 ; Valer, 2016 ; Boudoire *et al.*, in prep).

In this study, we focus on a set of peripheral transitional basalts having an alkaline affinity. We couple mineral composition and zoning, fluid inclusions barometry and major, trace and volatile chemistry of melt inclusions in order to track melt evolution and degassing from the deep part of the plumbing system towards shallow central crustal reservoirs. We show that primitive melt inclusions are already marked by either an alkaline or tholeiitic affinity thus mirroring some slight source heterogeneities. Magma mixing during the ascent favors melt homogeneisation, smoothing these pristine geochemical signatures. We highlight that magma ponding at the depth of the mantle-crust underplating layer plays a key role in

melt evolution, degassing and mixing, leading to hybrid evolved and degassed melts finally ascending towards central crustal magma reservoirs.

GEOLOGICAL SETTINGS

La Réunion Island (Indian Ocean) is the youngest ocean basaltic island related to the hotspot that formed the Deccan flood province in India, 65 Myrs ago (Mahoney *et al.*, 2002). The edifice (7 km-high) is built on a 5-8 km-thick Indian oceanic crust. Seismic surveys place the Moho at 10.2-13 km below sea level (Gallard *et al.*, 1999 ; Fontaine *et al.*, 2015). Two volcanic edifices form the Island (Fig. 1). Piton des Neiges (PdN : 3.1 km a.s.l.), in the north-west of the Island, is the oldest and more voluminous edifice. Its activity started at least 2.2 Myrs ago and is dormant for 29 kyrs (Quidelleur *et al.*, 2010 ; Salvany *et al.*, 2012). Piton de la Fournaise (PdF : 2.6 km a.s.l.) is building on the south-western flank of PdN for 530 kyrs. It is one of the most active basaltic shield volcano on Earth (Roult *et al.*, 2012). Both volcanoes emit transitional melts (Upton and Wasworth, 1966) produced by partial melting of a common mantellic source (Fisk *et al.*, 1988 ; Hanyu *et al.*, 2001 ; Valer *et al.*, 2017). However, some authors have reported slight variations of incompatible trace and alkali elements (Fisk *et al.*, 1988) and of Pb-Hf-Nd-Sr isotopes (Bosch *et al.*, 2008) between both volcanoes. This slight variability was attributed to the impingement of two small-scale blobs of plume material at the base of the lithosphere of La Réunion, one leading to the PdN activity and the other to the PdF activity (Bosch *et al.*, 2008).

At PdF, historical eruptive activity mainly takes place inside the Enclos Fouqué caldera (>95 % of the eruptions) whose formation (about 5-3 kyrs BP) has been related to the major Bellecombe explosive events (Fig. 1; Upton *et al.*, 2000 ; Villeneuve & Bachèlery, 2006 ; Ort *et al.*, 2016). Central eruptions inside the Enclos Fouqué caldera are related to a crustal magma storage system composed by several reservoirs or magma pockets (Nercessian *et al.*, 1996 ; Aki & Ferrazzini, 2000 ; Peltier *et al.*, 2009 ; Di Muro *et al.*, 2014 ; Coppola *et al.*, 2017). Transitional basalts emmitted in the central area are evolved (6 wt% MgO on average in glasses ; Villemant *et al.*, 2009) and strongly degassed (Di Muro *et al.*, 2015, 2016). Only minor isotopic and trace element variations have been documented in bulk rock compositions and attributed to small degrees of late-stage contamination (Luais, 2004 ; Vlastelic *et al.*, 2005), to the incorporation of the Indian mantle astenosphere into the upwelling plume (Pietruszka *et al.*, 2009), and/or to distinct components intrinsic to the plume (Pietruszka *et al.*, 2009). These slight geochemical differences become more obvious in lavas emitted during voluminous central eruptions like those of March 1998, April 2007 and August 2015 (Boivin et Bachèlery, 2009 ; Villemant *et al.*, 2009 ; Di Muro *et al.*, 2014 ; Coppola *et al.*, 2017). Meanwhile, central basalts emitted during long-lasting phases of activity have very homogeneous compositions, possibly because of extended mixing between slightly different end-members (Di Muro *et al.*, 2014).

Peripheral eruptive activity is less frequent (<5 % of the historical eruptions) and is confined to three radial rift zones, cross-cuting the Enclos Fouqué caldera (Fig. 1) : (1) the NE and SE rift zones (NERZ, SERZ) closely linked to the central shallow plumbing system and to the seaward displacement of the steep eastern flank of PdF (Michon *et al.*, 2015 ; Peltier *et al.*, 2015), and (2) the NW rift zone (NWRZ) that connects the western flank of PdF with the older PdN edifice. The NWRZ activity differs from the central and NERZ-SERZ activities

because of the occurrence of deep mantle lithospheric seismicity (Michon *et al.*, 2015), high soil CO_2 fluxes (Liuzzo *et al.*, 2015 ; Boudoire *et al.*, 2017), high-pressure fluid inclusions in olivines (Bureau *et al.*, 1998b), and a large average volume of the eruptions (Michon *et al.*, 2015). Most of the transitional basalts emitted within the NWRZ are more primitive than central ones (8 wt% MgO on average in glasses ; Boudoire *et al.*, in prep). They show a more scattered geochemical variability ranging from transitional melts with a tholeiitic affinity to magmas with an alkaline one (Boudoire *et al.*, in prep). This alkali enrichment in PdF products was either attributed to (1) deep fractionation of pyroxene (Kornprobst *et al.*, 1979 ; Albarède *et al.*, 1997 ; Boudoire *et al.*, in prep), (2) shallow contamination by gabbroic partial melts (Pietruszka *et al.*, 2009 ; Salaün *et al.*, 2010), and/or (3) minor source heteterogeneities (Pietruszka *et al.*, 2009 ; Vlastelic & Pietruszka, 2016 ; Boudoire *et al.*, in prep).

Some authors have recently proposed that magma transfers at mantellic level below the NWRZ may feed PdF central crustal reservoirs (Michon *et al.*, 2015 ; Liuzzo *et al.*, 2015 ; Boudoire *et al.*, 2017 ; in prep). These studies suggest that the deepest part of the PdF plumbing system is offset beneath the western flank of the volcano.

METHODS

Sampling strategy

At PdF, peripheral melt evolution is poorly documented with respect to the central one. Actually, the few studies dealing with PdF peripheral products were based on (1) transitional lavas with a tholeiitic affinity (Bureau *et al.*, 1998a,b), (2) transitional lavas carrying an abundant amount of large olivine macrocrysts having a polymodal distribution (e.g. océanites ; Lacroix, 1940) and testifying of crystal recycling and accumulation (Bureau *et al.*, 1998a,b ; Welsch *et al.*, 2013 ; Valer, 2016 ; Boudoire *et al.*, in prep), and (3) mafic enclaves (Bureau *et al.*, 1998b ; Boudoire *et al.*, in prep).

In this study, we target fast-quenched (lapilli, scoriae, bombs) unaltered eruptive products ranging from olivine basalts to cotectic basalts to almost aphyric basalts. These products are characterised by a small quantity of homogeneously-sized olivine and clinopyroxene phenocrysts at the equilibrium with the hosting melt (see below). Our sampling strategy allows to limit (1) the presence of recycled xenocrysts and (2) post-trapping processes affecting melt inclusions.

We prioritize our study on the following transitional basalts with an alkaline affinity, for which no melt inclusions data are available in the current litterature (Fig. 1 ; Table 1):

(1) Trous Blancs (TB) glassy lapilli layer (>9 kyrs) whose bulk rock has a primitive composition (Mg# = 0.65) and an alkaline affinity (Alkalinity Index : AI = +0.4±0.1). Trous Blancs lavas were also described as recording an enrichment in radiogenic Sr (Boudoire *et al.*, in prep)

(2) Below Petit Cratère (BPC) glassy and almost aphyric lapilli layer (<5 kyr) with a more evolved (Mg# = 0.60) and less alkaline (AI = +0.1±0.2) composition (glass) with respect to TB sample.

(3 Additionally, a few melt inclusions analyses were obtained in small olivines phenocrysts from similarly evolved (Mg# = 0.61-0.62) aphyric glassy lapilli layers of Piton Chisny (CHI ; ≈ 381 yrs BP) and Piton Haüy (HA ; <5 kyrs). These products are characterised by the highest alkaline index known in NWRZ peripheral products (AI = +0.9±0.1) and also

by the highest enrichment in radiogenic Sr (Boudoire *et al.*, in prep). However, as extensive crystal recycling was previously reported in Piton Chisny and Piton Haüy lavas, we decide to not focus in details on these two eruptions (Boudoire *et al.*, in prep)

Results obtained from these peripheral transitional basalts with an alkaline affinity were compared with :

(1) Peripheral transitional basalts with a tholeiitic affinity (AI = -0.3) having either a primitive (Mg# = 0.72) composition, as Piton de Caille oceanite (PdC ; <5 kyrs ; Bureau *et al.*, 1998a,b), or a more evolved one (Mg# = 0.60), as Petit Cratère (PC ; 470 yrs BP ; this study). Both products are characterized by a low radiogenic Sr signature (Valer, 2016 ; Boudoire *et al.*, in prep). This isotopic signature is similar to that recorded in lavas emitted during the paroxymal April 2007 caldera-collapse eruption (5th April 2007 melt ; Di Muro *et al.*, 2014)

(2) Central basalts from the 1998-2010 period (98-10) emitted between two periods of rest (1992-1998 and 2010-2014). These products are generally marked by a tholeiitic affinity (AI = -0.4±0.2) and an intermediatie Sr-isotopic signature (Vlastelic *et al.*, 2005, 2007; Vigouroux *et al.*, 2009 ; Villemant *et al.*, 2009 ; Di Muro *et al.*, 2014). A peculiar attention was brought to central basalts from the paroxymal 1998 eruption at the Hudson vent (H), the only one during this period characterized by a positive alkaline index (+0.2±0.1) and an enrichment in radiogenic Sr (Vlastelic *et al.*, 2005, 2007 ; Boivin & Bachèlery, 2009 ; Pietruzska *et al.*, 2009). Moreover, these basalts are also the only recent central basalts containing high magnesian olivine xenocrysts recording high pressures crystallization down to the mantle (Bureau *et al.*, 1999 ; Di Muro *et al.*, 2016 ; Boudoire *et al.*, in prep).

This dataset was completed with analysis of nodules of dunites (D) and wehrlites (W) from Piton Chisny (Upton *et al.*, 2000 ; Peters *et al.*, 2016) and gabbroic clasts (G) from the Bellecombe event (BC on Fig. 1 ; Upton *et al.*, 2000), whose main characteristics are reported in Table 1.

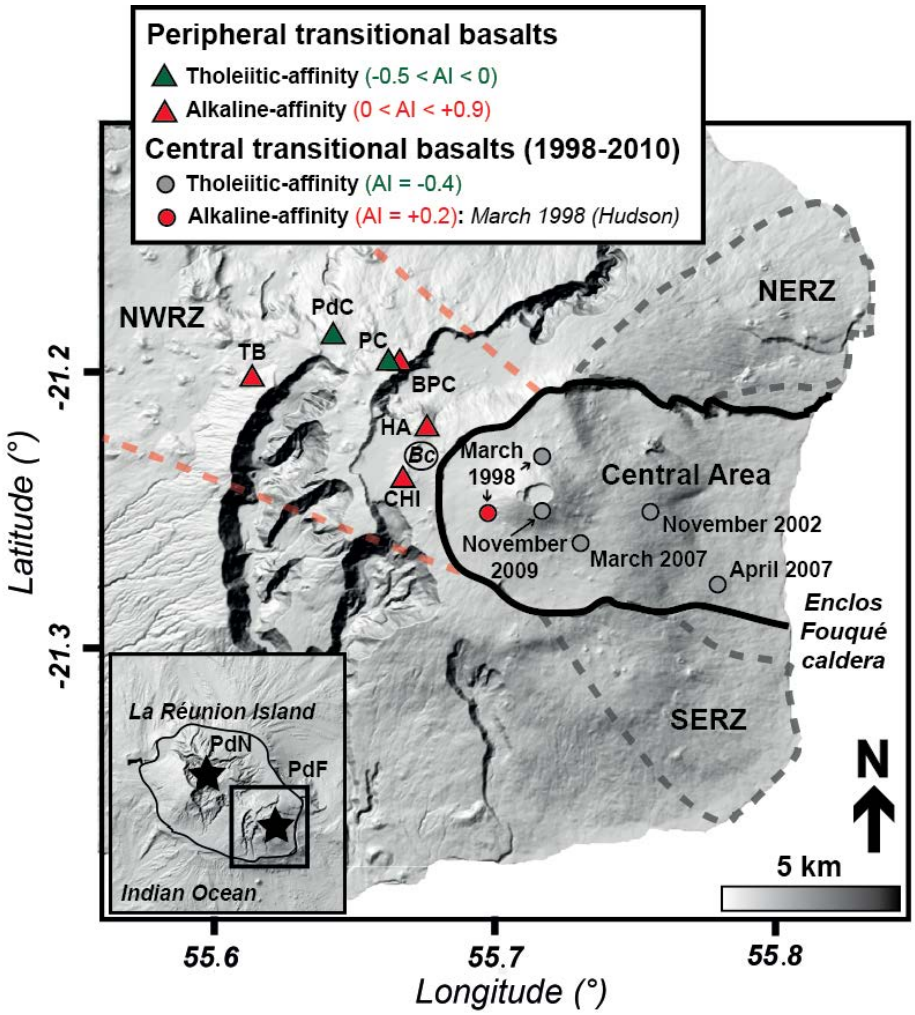


Fig. 1 : Digital Elevation Model of the Piton de La Fournaise volcano, showing the main geomorphological features and the general trends of the three rift systems (dashed lines) converging towards the central area: the North-West (NWRZ), South-East (SERZ) and North-East rift zone (NERZ). Central (Enclos Fouqué caldera) and peripheral (NWRZ) activities are separated by the scarps of the Enclos Fouqué caldera (continuous black line). The location of eruptive products described in this study is reported (TB : Trous Blancs ; PdC : Piton de Caille ; PC : Petit Cratère ; BPC : Below Petit Cratère ; CHI : Piton Chisny ; HA : Piton Haüy ; Bc : Bellecombe clasts). AI for the Alkalinity Index (= K_2O + Na_2O – 0.37 x (SiO_2 – 39)) defined by Rhodes (1996).

Table 1 (next page) : Main characteristics (eruption age, sample type, geochemical markers) of products studied in this research. Geochemical markers (Alkalinity Index = K_2O + Na_2O – 0.37 x (SiO_2 - 39), Mg#, CaO/Al_2O_3) were determined for bulk rocks (Valer, 2016; Valer *et al.*, 2017; Boudoire *et al.*, in prep), except for BPC (*) for which only glassy groundmass has been analysed. The description of analyses performed in this study and sources of complementary published data are reported.

Sites	Age (BP)	Sample type	Alkalinity Index (AI)	CaO/Al_2O_3	Mg#	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Analysis (This study)	Analysis (Litterature)
Peripheral transitional basalts								
Trous Blancs: TB	> 9430	Lapilli	+0.4 ± 0.1 (n = 2)	0.74	0.65	0.704260±0.000012	Melt inclusions - Fluid inclusions - Petrology - Zoning	-
Below Petit Cratère: BPC *	< *4175*	Lapilli	+0.1 ± 0.2 (n = 11)	0.77 ± 0.02	0.60 ± 0.02	-	Melt inclusions - Fluid inclusions - Petrology - Zoning	-
Piton Chisny: CHI	≈ 381 (Last stage)	Lapilli	+0.9 ± 0.1 (n = 8)	0.68 ± 0.01	0.61 ± 0.01	0.704272	Melt inclusions - Petrology	Fluid inclusions - Petrology (Boudoire *et al.*, in prep)
Piton Haüy: HA	< 4175 (Early stage)	Lapilli	+0.9 (n = 1)	0.68	0.62	0.704291	Melt inclusions - Petrology	Fluid inclusions - Petrology (Boudoire *et al.*, in prep)
Piton de Caille: PdC	*< 4175*	*Free minerals in fallout bed*	*-0.3 (n = 1)*	*0.79*	*0.72*	*0.704151*	*Zoning*	*Fluid inclusions - Petrology - Melt Inclusions (Bureau et al., 1998)*
Petit Cratère: PC	*470*	*Bomb*	*-0.3 (n = 1)*	*0.76*	*0.60*	*0.704133*	*Melt inclusions - Petrology - Zoning*	*Fluid inclusions - Petrology (Boudoire et al., in prep)*
Central transitional basalts								
March 1998 (Hudson): H	1998 AD	Lava - Lapilli	+0.2 ± 0.1 (n = 7)	0.71 ± 0.01	0.61 ± 0.01	0.704248	-	Melt inclusions (Bureau *et al.*, 1999; Valer *et al.*, 2017)
1998-2010 "classical" eruptions: 98-10	*1998-2010 AD*	*Lava - Lapilli*	*-0.4 ± 0.2 (n =146)*	*0.79 ± 0.02*	*0.62 ± 0.10*	*0.704162±0.000022*	-	*Melt inclusions (Bureau et al., 1999; Vigouroux et al., 2009; Villemant et al., 2009; Di Muro et al., 2014)*
Enclaves								
Dunite (Piton Chisny): D	-	Granular enclaves	+0.4 ± 0.2 (n = 30)	1.08 ± 0.62	0.86 ± 0.04	-	-	Bulk rocks (Upton *et al.*, 2000; Peters *et al.*, 2016) - Fluid inclusions - Petrology (Boudoire *et al.*, in prep)
Wehrlite (Piton Chisny): W	-	*Granular enclaves*	*-1.2 ± 0.9 (n = 3)*	*4.09 ± 0.26*	*0.86 ± 0.02*	-	-	*Bulk rocks (Upton et al., 2000; Peters et al., 2016) - Fluid inclusions - Petrology (Boudoire et al., in prep)*
Gabbros (Bellecombe: Bc): G	-	*Granular enclaves*	*-0.7 ± 0.4 (n = 10)*	*1.15 ± 0.33*	*0.84 ± 0.03*	-	-	*Bulk rocks (Upton et al., 2000)*

Analytical Methods

Zoning profiles in clinopyroxenes were acquired with a JEOL JXA-8900RL electron microprobe using 15 kV potential, 15 nA defocused beam coupled with a 5-15 s counting time per element (University of Göttingen, Germany). Relative errors are 0.5-1.5 % (SiO_2, MgO, FeO, CaO, Al_2O_3), 1-4 % (TiO_2), 5-15 % (Na_2O, Cr_2O_3, NiO), 5-35 % (K_2O, MnO). Electron microprobe analyses on olivine were performed using a CAMECA SX5 at Camparis (Paris, France) with 15 kV potential, 20 nA focused beam and a counting time varying from 10 to 50 s depending on the element (Appendix 1). Relative analytical error measured is 0.8-4 % for concentrations >15 wt%, 6-18 % for concentrations in the 1-15 wt% range, and 15-100% for concentrations in the 1-0.2 wt% range. Absolute error on forsterite content (Fo) in olivine is <0.8 %.

Major elements in melt inclusions were measured with the CAMECA SX5 at Camparis (Paris, France) using 15 kV potential, 10 nA defocused beam coupled with a counting time varying from 10 to 30 s depending on the element (Appendix 2). Analytical error measured is <1.7 % for concentrations higher than 15 wt%, 3-10 % for concentrations in the 2-15 wt% range, and up than 13 % for concentrations <2 wt%. Measurements were reiterated when possible (between 2 and 7 measurements) in order to minimize the uncertainty (Appendix 2). Concentrations of volatiles in glasses (S, Cl and P) were determined with a 30 nA defocused beam and a longer counting time (200 s) on peak (Appendix 2). Their accuracy was checked using international reference glasses (VG2: S=1458 ppm and Cl=310 ppm and ALV98R23: S=1110 ppm). Our measurments are 1423±11 ppm of S and 281±12 ppm of Cl for VG2 and 1076±47 ppm of S for ALV98R23. Underestimations are <8% for S and <13% for Cl. Detection limits are 46 ppm for S and 47 ppm for Cl.

Dissolved H_2O was measured by Raman spectroscopy with a 514.5 nm wavelenght argon ion laser using a Labram HR800 spectrometer (ENS Lyon, France) equipped with a Peltier-cooled CCD detector (Appendix 2). Analyses were performed by focusing a 1 µm-wide laser beam (average power of 7.4 mW) through an Olympus microscope in confocal setting with the highest magnification (x100). Spectra were collected in the 200-1500 cm^{-1} (counting time of 2x30 s) and 2800-4000 cm^{-1} (counting time of 2x50 s) domains corresponding to the aluminosilicate network and the $OH+H_2O$ domain, respectively. Calibration was performed on a set of basaltic reference glasses (H_2O_T Etna range: 0.4-3.04 wt%; Mercier *et al.*, 2009, 2010; Di Muro *et al.*, 2014). Those glasses were regularly analyzed during a same session in order to check and correct any potential instrumental drift. Water estimation was obtained by external calibration on peak intensities (H_2O_T band at 3580 cm^{-1} and silicate network band at 980 cm^{-1}), cross-checked with estimations from the internal calibration in order to correct potential errors related to defocusing. Relative uncertainty is <10 % (Mercier *et al.*, 2009). In this study, reiteration of the measurements in a same melt inclusion has allowed to limit the variability to <0.05 wt% of H_2O. Selected analytical conditions minimize scatter from the embedding medium and prevent sample heating and oxidation.

Due to its low solubility in melts, quantifying the initial CO_2 in melt inclusions is challenging (MacLennan, 2017). Recent studies have highlighted the role of the shrinkage bubble in the underestimation of the CO_2 initially dissolved in the melt (Wallace *et al.*, 2015 ; Aster *et al.*, 2016 ; Tuohy *et al.*, 2016) and promoting the combination of many analytical

methods to recalculate it (Moore *et al.*, 2015). We propose here an estimation of the initially dissolved CO_2 only based on the Raman spectroscopy using (1) the CO_2 density in the shrinkage bubble to estimate the amount of exsolved CO_2 (Riker, 2005 ; Hartley *et al.*, 2014) and the pressure of exsolution (same procedure than for fluid inclusions described below; Lamadrid *et al.*, 2016), and (2) the H_2O-CO_2 saturation model of Duan (2014) to estimate the dissolved CO_2 in the glass combining water contents obtained from Raman specroscopy and pressure estimation from the shrinkage bubble. The estimation of the initially dissolved CO_2 content is obtained adding dissolved CO_2 content in the glass and exsolved CO_2 content in the shrinkage bubble. Results and details are provided in Table 4, together with some FTIR measurements performed in glassy melt inclusions.

Fluid inclusions were analyzed at room temperature at IPGP (Paris, France) using a Horiba T64000 Raman spectrometer manufactured by Jobin-Yvon, offering an excellent resolution (<1 cm^{-1}) for peak identification. Fluid inclusions were excited using an argon ion laser at 488 nm wavelength with an average power of 1.13W. Pressure estimates were obtained using the CO_2 density deduced from the Fermi diad split (van den Kerkhof & Olsen, 1990; Frezzotti *et al.*, 2012) between the 1388 cm^{-1} and 1285 cm^{-1} bands, using the equation of Lamadrid *et al.* (2016) (Appendix 3). Detailed procedure for pressure estimates from CO_2 densities in fluid inclusions at PdF is described in Boudoire (in prep).

Trace elements in melt inclusions, glassy matrices and minerals were determined by laser ablation (e.g. (LA)-ICP-MS) using a 193 ArF excimer laser system (Resonetics M50) with a 7500 cs Agilent ICP-MS (LMV Clermont-Ferrand, France) with helium as carrier gas for analyses (Appendix 2). Laser repetition of 2-3 Hz and a 26-44 µm-diameter spot were used. The background was measured for 30s before ablation and acquisition. Calibration was made on a NIST 612 glass standard using CaO as the internal reference element. Reproducibility and accuracy are better than 10% for most elements with respects to the BCR2-G standard (Jenner & O'Neill, 2012).

Sites		Below Petit Cratère (BPC)					Trous Blancs (TB)						Piton Chisny (CHI)
Label		PCR1 ec 51a	BPC-1	BPC-2	BPC-3	BPC-4	TB047-4-MI1	TB047-5-MI1	TB047-5-MI2	TB047-7-MI1	TB047-7-MI2	TB047-9-MI2	PDS2-126
Shrinkage Bubble Volume	$T_{melt\ inclusion}$ (°C)	1250					1207	1319	1319	1291	1280	1281	1237
	T_{glass} (°C)	1217					1204	1204	1204	1204	1204	1204	1213
	Calculated Volume Shrinkage Bubble (%)	0.5					0.0	1.9	1.9	1.4	1.2	1.2	0.4
	Estimated Volume Shrinkage Bubble (%)									1.57			
CO_2 exsolved in Shrinkage Bubble	CO_2 density in Shrinkage Bubble ($g.cm^{-3}$)	0.19					0.10	0.25	0.31	0.19	0.20	0.34	0.14
	CO_2 in Shrinkage Bubble (ppm)	372					17	1736	2182	987	908	1584	198
Estimated CO_2 dissolved in Glass	Pressure of Exsolution (bar)	830					380	1120	1510	830	880	1590	540
	H_2O in glass (wt%)	1.2	*1.1*	*1.3*	*1.2*	*0.7*	1.1	1.0	0.4	1.1	1.2	1.2	1.1
	CO_2 in glass (ppm)	218	*1456*	*1518*	*1416*	*884*	2	379	910	255	280	785	81
Initial CO_2 in Melt Inclusion (ppm) - Uncertainty <10%		**590**	***1456***	***1518***	***1416***	***884***	**19**	**2115**	**3092**	**1242**	**1188**	**2369**	**279**
Saturation Pressure (kbar)		**1.5**	**2.8**	**3.0**	**2.8**	**1.7**	**0.5**	**3.8**	**4.4**	**2.4**	**2.4**	**3.8**	**0.9**

Table 2 : Reconstruction of the initially dissolved CO_2 content in melt inclusion taking into account single gas bubbles. The gas bubble volume was calculated from the differential between melt inclusion and glassy groudmass temperatures (Riker, 2005 ; Putirka, 2008). If the content of dissolved water in melts may modified the estimate of melt temperature, it has a limited influence on the temperature differential (falling in the uncertainty range of the equation). The calculated volume is consistent with the estimated volume from petrological analysis. CO_2 density in the shrinkage bubble estimated from Raman spectroscopy (same protocol than for fluid inclusion). CO_2 content in the gas bubble calculated from Hartley *et al.* (2014). Estimation of CO_2 dissolved in the glassy part of the melt inclusions is based on the CO_2-H_2O saturation pressure model of Duan (2014) by taking into account the H_2O content dissolved in the glass (Raman spectroscopy) and the pressure estimation from the gas bubble (Lamadrid *et al.*, 2016). The uncertainty on the reconstructed CO_2 is lower than 10%. In italic, measurements performed by FTIR.

RESULTS

Mineralogy

Olivine composition

The composition of olivines phenocrysts in the primitive peripheral basalts with an alkaline affinity, at TB, ranges from $Fo_{80.1}$ to $Fo_{87.7}$ with a main mode at $Fo_{86.5\text{-}87}$, close to the equilibrium with the bulk rock (Fig. 2a). In evolved peripheral basalts with an alkaline affinity, BPC, olivine composition ranges from $Fo_{81.8}$ to $Fo_{85.9}$, with a main mode at $Fo_{84.5\text{-}85}$ at the equilibrium with matrix glasses (Fig. 2b). No systematic MgO enrichment in either crystals cores or rims is observed.

Our new data obtained from peripheral basalts with an alkaline affinity overlap those previously documented in PdF subaerial products: (1) the main mode in TB is similar to that reported in primitive peripheral products with a tholeiitic affinity ($Fo_{85\text{-}87}$ in PdC; Bureau *et al.*, 1998b; Fig. 2a) and represents the most magnesian olivine mode reported in PdF subaerial products (Boudoire *et al.*, in prep); (2) the main mode in BPC is similar to those at the equilibrium with the bulk rock in other evolved peripheral basalts with an alkaline affinity ($Fo_{83\text{-}85}$ in CHI and HA; Boudoire *et al.*, in prep; Fig. 2b).

Composition of olivines phenocrysts in TB and BPC are more magnesian than reported for (1) skeletal olivines in evolved peripheral basalts with a tholeiitic affinity (PC: $Fo_{<83.5}$; Fig. 2b; Boudoire *et al.*, in prep), and (2) olivines crystals in 1998-2010 central products (Boivin & Bachèlery, 2009; Di Muro *et al.*, 2016; Fig. 2c). Olivines in the Hudson basalt (H) display a more scattered distribution with the presence of magnesian olivines not at the equilibrium with the bulk rock (up to $Fo_{88.2}$; Bureau *et al.*, 1999; Fig. 2c).

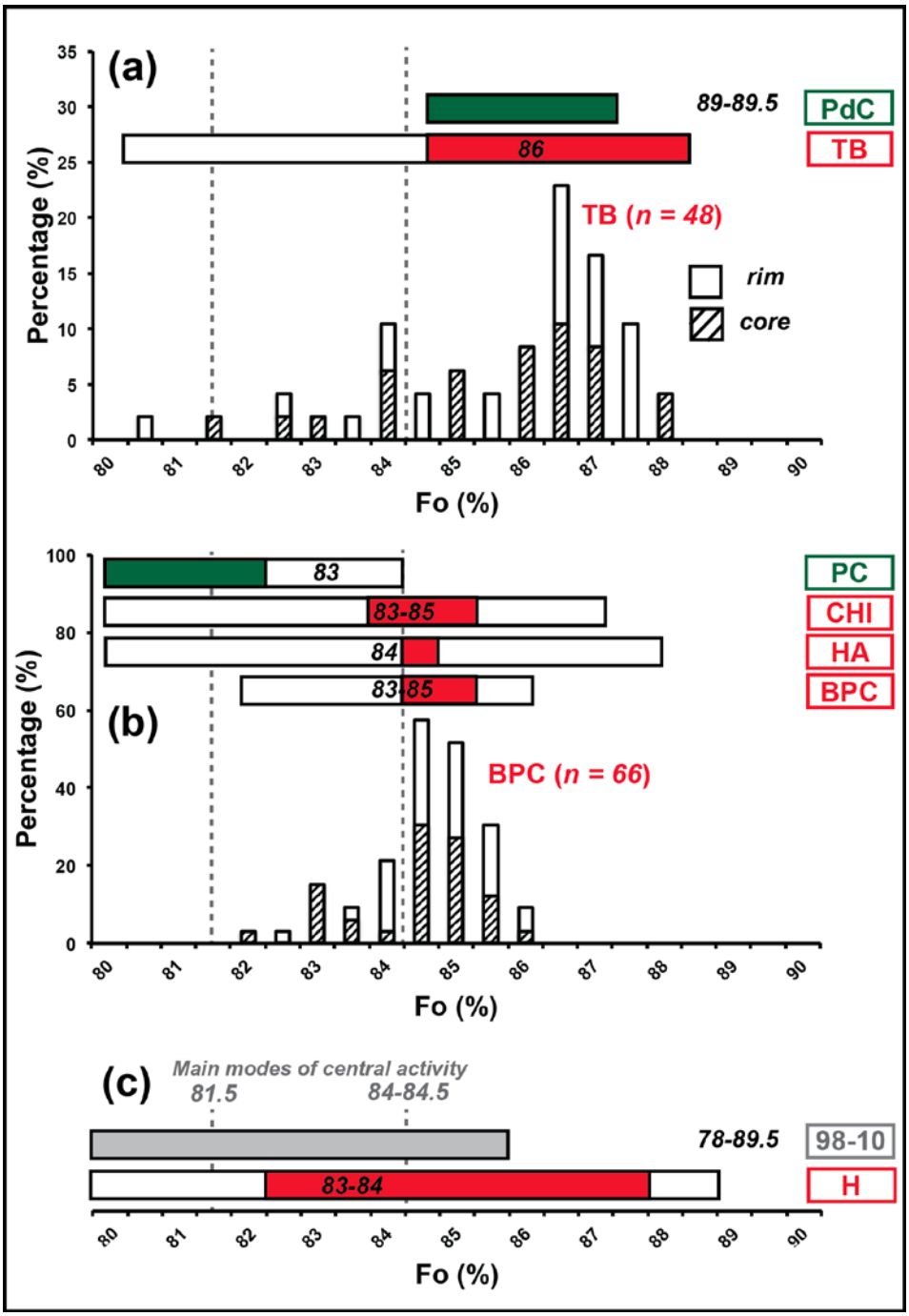


Fig. 2 : Forsterite content of olivines from peripheral transitional basalts (a,b) with either an alkaline affinity (in red) or a tholeiitic affinity (in green). Olivine composition at the equilibrium with the hosting bulk rock are reported. (a) Forsterite content distribution in olivines from peripheral primitive basalts with an alkaline affinity (TB ; this study) compared with the composition range from primitive basalts with a tholeiitic affinity (PdC ; Bureau *et al.*, 1998b). (b) Forsterite content distribution in olivines from peripheral more evolved basalts with an alkaline affinity (BPC). Our new data are compared with published data from either peripheral similar evolved basalts with an alkaline (HA, CHI) or more evolved basalts with a tholeiitic affinity (PC ; Boudoire *et al.*, in prep). (c) Range of forsterite content in olivines central basalts. Main modes ($Fo_{81.5}$ and $Fo_{84\text{-}84.5}$) of olivines in lavas emitted in the central area are represented by the dashed lines (Di Muro *et al.*, 2016 ; Boudoire *et al.*, in prep). Filled colored ranges account for the composition of olivines hosting melt inclusions described in this study.

Olivine zoning

Here we describe high resolution (5 µm-spacing) zoning profiles in olivines from peripheral basalts with either an alkaline (TB, BPC) or a tholeiitic affinity (PdC).

In both primitive (TB) and evolved (BPC) peripheral basalts with an alkaline affinity, olivines whose core composition is either at the equilibrium with the hosting melt or more magnesian (Fo_{86} in TB; $Fo_{83\text{-}85}$ in BPC) are unzoned (9 profiles; Fig. 3a). Conversely, olivines with low magnesian cores ($Fo_{81\text{-}83}$) are reversely zoned (6 profiles; Fig. 3b). There, forsterite content is constant on the first 100-200 µm from the center and then progressively increases on the next 100-200 µm towards the rim ($Fo_{84\text{-}85}$).

In primitive peripheral basalts with a tholeiitic affinity (PdC), the same pattern is observed: olivines with low magnesian cores ($Fo_{<84}$) show a progressive reverse zoning towards $Fo_{85\text{-}85.5}$ the rim (2 profiles; Fig. 3c), whereas olivines with high magnesian core composition ($Fo_{>85}$) are generally unzoned (4 profiles). Only one profile evidences a steep normal zoning (50 µm) between Fo_{85} core and Fo_{80} rim (Fig. 3d).

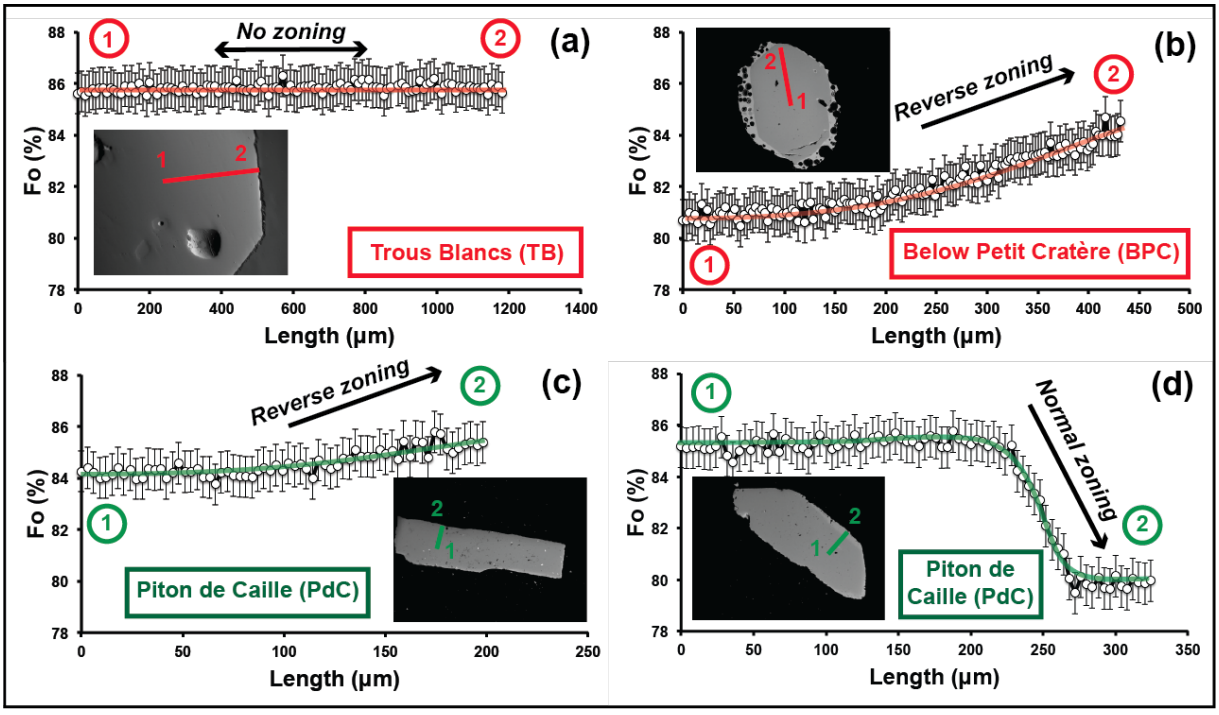


Fig. 3 : Representative zoning profiles (Fo-content) in olivines from (a) Trous Blancs (TB), (b) Below Petit Cratère (BPC), and (c,d) Piton de Caille transitional basalts. The analytical uncertainty is reported for each point of the profiles.

Clinopyroxene composition

We document here, the presence of clinopyroxene macrocrysts in primitive peripheral basalts with an alkaline affinity (TB; Table 3). Average composition ($En_{49}Wo_{39}Fs_{12}$; Table 2) falls in the range of augitic composition previously reported in peripheral clinopyroxene-bearing lavas (Boudoire *et al.*, in prep). Using a Kd = 0.27 for Fe-Mg partition between melt and clinopyroxene (Putirka, 2008; Brugier, 2016), we found that these clinopyroxenes are slightly more evolved (Mg# = 84) than expected from the composition of their hosting melt (Mg# =

87). Ti/Al ratios (0.17±0.01) are similar to those from wherlitic enclaves and gabbroic clasts (0.16±0.02; Boudoire *et al.*, in prep). Compositions of cores and rims are indistinguishable.

Our new data of augite macrocrysts in evolved peripheral basalts with a tholeiitic affinity (PC; Table 2; Mg# = 0.85±0.02) show that they are in equilibrium with the hosting bulk rock (Mg# = 0.85) and are similar to those (1) extensively described by Boudoire *et al.* (in prep) in the same product and (2) analysed in primitive peripheral basalts with an alkaline affinity (TB; this study).

An interesting result is the constancy of the Alkalinity Index (AI; Table 3) in all clinopyroxene crystals, independently of the large CaO/Al_2O_3 variations between clinopyroxene in lavas (4.0-5.2) and enclaves (8.8-10.7). Only clinopyroxenes in central lavas and gabbroic clasts display a slight alkali enrichment (-3.1 to -3.7) with respect to those in peripheral lavas and mafic enclaves (-4.0 to -4.8).

Clinopyroxene zoning

Clinopyroxene crystals in primitive peripheral basalts with an alkaline affinity (TB) are unzoned.

Conversely, in evolved peripheral basalts with a tholeiitic affinity (PC), clinopyroxenes macrocrysts present a complex zoning with both (1) sector-zoning in cores, and (2) oscillatory zoning in rims (Fig. 4) :

(1) Sector-zoning is characterized by a « dark » sector enriched in Mg-Si and depleted in Ti-Al-Cr, and a « bright » sector presenting the opposite behavior (Fig. 5a,b)

(2) Oscillatory-zoning is characterized by an alternance of Mg-Cr-poor and Ti-rich bands and, Mg-Cr-rich and Ti-poor bands (Fig. 5c)

Thus, high resolution (2-5 μm) elemental profiles from crystal core to rim (section cut across the c-axis ; Fig. 5d) reveal (1) a progressive Mg-depletion anticorrelated with Cr-Ti-enrichment in cores, followed by (2) various steps of Mg-Cr-enrichment and Ti-depletion towards the rims. Note that Mg-Cr-rich bands are often preceded by resorption evidences in crystals (dark arrows on Fig. 5). Fe contents and Ti/Al ratios are almost flat in most parts of the profiles (core and mantles) and increase close to the rim, independently of the oscillatory zoning (Fig. 5a).

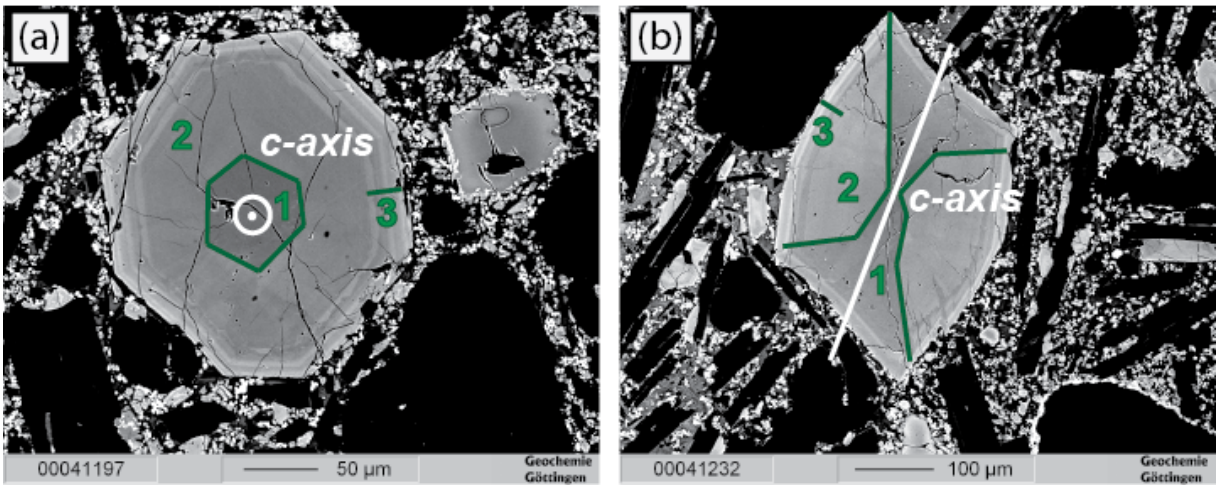


Fig. 4 : BSE imagery of sector-zoned clinopyroxene in Petit Cratère bombs. (a) Section cut across the c-axis. (b) Section cut along the c-axis. 1 : Mg-rich core dark sectors. 2 : Cr-Ti-rich core bright sectors. 3 : oscillatory zoning at the rims.

Sites	Number	Alkalinity Index (AI)	CaO/Al_2O_3	Ti/Al	Wo (%)	En (%)	Fs (%)
Peripheral transitional basalts							
Trous Blancs: TB	13	-4.8 ± 0.2	5.2 ± 0.5	0.17 ± 0.01	40 ± 1	50 ± 1	9 ± 1
Petit Cratère: PC	*137*	*-4.0 ± 0.7*	*5.2 ± 1.8*	*0.17 ± 0.01*	*39 ± 4*	*49 ± 4*	*12 ± 2*
Central transitional basalts (1998-2010)							
March 1998 (Hudson): H	20	-3.1 ± 0.4	4.0 ± 0.4	0.28 ± 0.02	43 ± 2	42 ± 2	14 ± 1
1998-2010 "classical" eruptions	*89*	*-3.5 ± 0.8*	*5.1 ± 2.3*	*0.27 ± 0.04*	*41 ± 3*	*45 ± 3*	*13 ± 2*
Enclaves							
Dunite (Piton Chisny): D	2	-4.6 ± 0.1	10.7 ± 1.7	0.13 ± 0.03	46 ± 2	48 ± 3	6 ± 1
Wehrlite (Piton Chisny): W	*15*	*-4.6 ± 0.5*	*8.8 ± 1.7*	*0.16 ± 0.02*	*47 ± 1*	*46 ± 1*	*7 ± 1*
Gabbros (Bellecombe: BC): G	*201*	*-3.7 ± 0.5*	*6.0 ± 1.6*	*0.16 ± 0.02*	*45 ± 1*	*44 ± 2*	*11 ± 1*

Table 3 : Average composition of clinopyroxenes in peripheral transitional basalts, central transitional basalts, enclaves from Piton Chisny (CHI) and gabbroic clasts from the Bellecombe explosive event (BC). Alkalinity Index defined in Table 1. CaO/Al_2O_3 is a weight percent oxides ratio whereas Ti/Al is an atomic ratio.

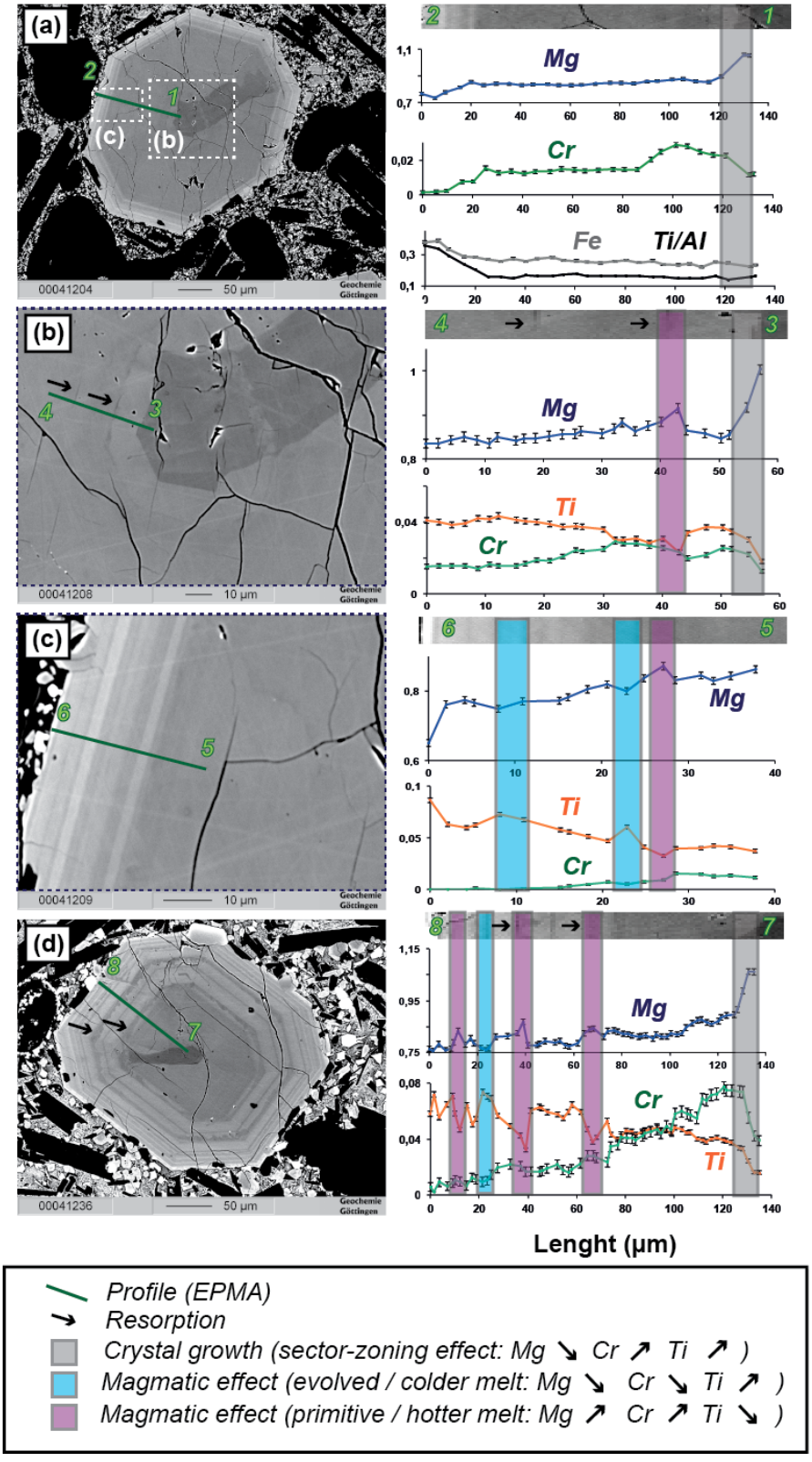


Fig. 5 : BSE imagery of sector-zoned clinopyroxene in Petit Cratère bombs. Elemental profiles are reported with an analytical spacing varying between 5 µm (a) and 2 µm (b,c,d). The analytical uncertainty is reported for each point of the profiles. Only the most significative compositional changes are higlighted (filled colored squares).

Fluid Inclusions

Our new pressure calculations from fluid inclusions in olivines (Fig. 6; Appendix 3) range between 3.0 and 3.9 kbar for primitive peripheral basalt with an alkaline affinity (TB) and, between 0.4 and 4.2 kbar for evolved peripheral basalts with an alkaline affinity (BPC).

For comparison, pressure estimations from fluid inclusions in olivines from peripheral basalts with a tholeiitic affinity range from 2.9 kbar in evolved basalts (PC; Boudoire *et al.*, in prep) to 3.1-5.7 kbar in primitive basalts (PdC; Bureau *et al.*, 1998b). Those from evolved peripheral basalts with an alkaline affinity range between 3.5-4.4 kbar (CHI, HA; Boudoire *et al.*, in prep).

Whatever the alkalinity of peripheral melts and their stage of evolution, the majority of fluid inclusions preserved a pressure of 3-4 kbar, consistent with the depth of the underplating layer at the crust-mantle transition. Fluid inclusions rarely record greater pressures down to the upper mantle (5.7 kbar; PdC). Conversely, fluid inclusions in central 1998-2010 basalts only record shallow crustal pressures (<1.5 kbar; Di Muro *et al.*, 2016; Boudoire *et al.*, in prep). Only fluid inclusions in high magnesian olivines from the central Hudson basalts testify of deeper levels (3.5-4.4 kbar; Bureau *et al.*, 1999) similar to those recorded by the majority of the fluid inclusions hosted in olivines of peripheral lavas.

Note that pressure estimates from exsolved gas bubbles in melt inclusions hosted in TB and BPC olivines range from 0.4 to 1.6 kbar, significantly lower than inferred by fluid inclusions (Table 2; Fig. 6).

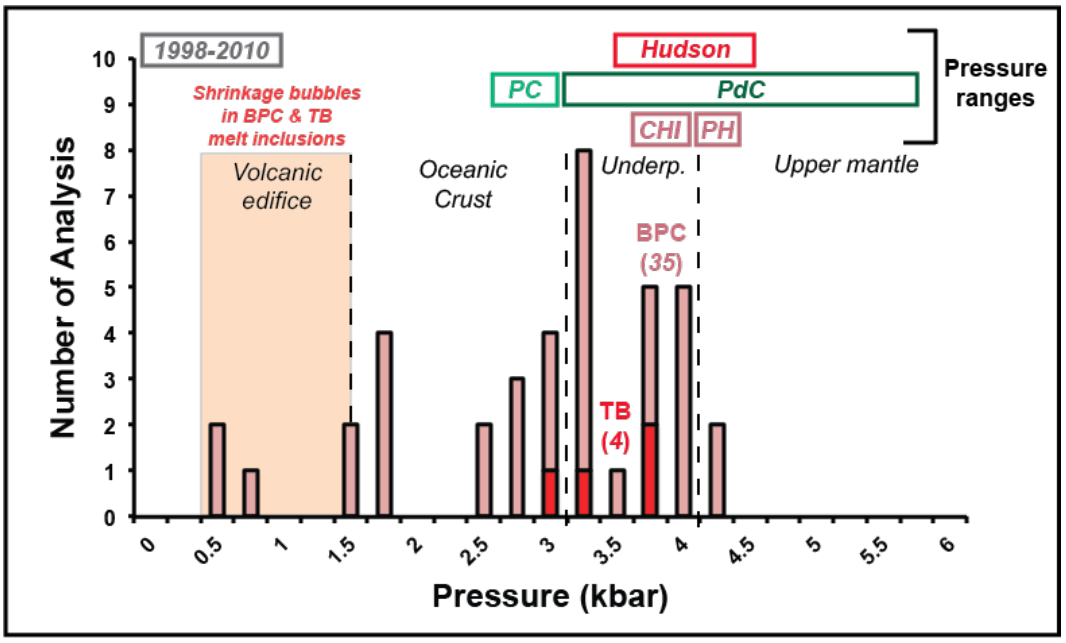


Fig. 6 : Pressure distribution from fluid inclusions barometry in olivines from peripheral and central transitional basalts. PdF interfaces depth from Boudoire *et al.* (in prep). Calculated pressures from single gas bubbles hosted in melt inclusions come from Table 2.

Melt Inclusions

Textures and correction of their compositions

A textural study of melt inclusions was performed in order to discriminate primary and potential secondary melt inclusions (see Canatelli *et al.* (2015) for a review). With the exception of primary melt inclusions trapped in clinopyroxenes from Petit Cratère (Fig. 7a) and Trous Blancs (Fig. 7b), primary melt inclusions mainly show a well-rounded shape (Fig. 7c). The size of primary melt inclusions varies for olivines from a same product. For instance, in Trous Blancs (TB), both large (>200 μm; Fig. 7c,d) and small (<50 μm; Fig. 7e) melt inclusions are present, independently of the hosting olivine composition. Primary melt inclusions are composed of a glass with sometimes the presence of a single gas bubble (Fig. 7b,c) and of an oxide mineral (Fig. 7c). Single gas bubbles in melt inclusions commonly refer to post-entrapment shrinkage bubbles formation induced by temperature and/or pressure variations during magma ascent (Roedder, 1984). The constancy of the single gas bubbles volume analysed in our study (Table 2) also argues for a late-stage exsolution effect and allows the recalculations performed here (Anderson & Brown, 1993; Frezzotti, 2001; Esposito *et al.*, 2011). Some melt inclusions hosted in olivines from Piton Chisny (CHI; Fig. 7f) are the only ones where multiple gas bubbles are observed in a single melt inclusion. They possibly reflect trapping of an exsolved phase during the melt inclusion forming and prohibit their use for the recalculation of the initial CO_2 dissolved in melts (Wallace & Gerlach, 1994; Moore *et al.*, 2015; Aster *et al.*, 2016). Trail of fluid inclusions tracking volatile leakage from melt inclusions are sometimes present but rarely optically-resolvable (Fig. 7f).

Assuming an olivine-melt equilibrium K_D of 0.306 (Fisk *et al.*, 1988; Brugier, 2016), hosting olivines are mainly in the equilibrium with their bulk rocks (Fig. 2). Assuming a clinopyroxene-melt equilibrium K_D of 0.27 (Putirka, 2008; Brugier, 2016), hosting clinopyroxenes are also mainly at the equilibrium with their bulk rock. More evolved hosting olivines and clinopyroxenes (with respect to the bulk rock composition) are only reported for peripheral Petit Cratère basalts (PC; Fo_{79-82}) and Trous Blancs lapilli (TB), respectively. More magnesian hosting olivines are $Fo_{>86}$ olivines in Trous Blancs peripheral basalts (TB) and $Fo_{>84}$ in central Hudson basalts (H).

Melt inclusions were corrected for post-entrapment crystallisation (PEC) on the basis of olivine-melt equilibrium (K_D=0.306 ; Fisk *et al.*, 1988) and of clinopyroxene-melt equilibrium (K_D=0.27 ; Putirka, 2008). These equilibrium values are in accordance with recent experimental results obtained on Piton de la Fournaise melts (Brugier, 2016). Here, Fe^{2+}/Fe^{3+}ratio in spinel range from 1.31 to 2.19 (1.83 in average) and was used to estimate the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio in basaltic melts (Maurel & Maurel, 1982). PEC values (see Appendix 2 for a full description) range from 0.1 to 5.8 % in melt inclusions from evolved peripheral basalts with an alkaline affinity (BPC, CHI, HA) to 6.3-12.4 % in those from primitive peripheral basalts with an alkaline affinity (TB). Interestingly, primary melt inclusions trapped in clinopyroxenes from Trous Blancs are the only ones to display a negative PEC percentage (down to -21%). Melt inclusions from evolved peripheral basalts with a tholeiitic affinity (PC) undergo weak PEC in olivines (2.6-7.2 %) but record large PEC in clinopyroxenes (16.0-22.1 %). In order to select PEC threshold able to limit the influence of PEC on melt inclusions

composition, we filtered melt inclusions based on the Mahalanobis distance method. This method allows recognizing outliers in multivariate datasets (De Maesschalk *et al.*, 2000). We found a greater dispersion in major elements contents for PEC >7.5 %. Consequently, in the following parts, we will only deal with melt inclusions corrected from a PEC ranging from 0 to 7.5 % (Boudoire, 2017). The resulting filtered dataset does not present evidence of other post-trapping processes such the Fe-loss, often related to MgO-enrichment that is not observed here (Danyushevski *et al.*, 2000; Gaetani & Watson, 2000; Davis *et al.*, 2003). Actually no MgO-enrichment was observed in lower-FeO_T melt inclusions. Moreover, if some weak Fe-loss effects are still present, they have a limited influence on elements other than MgO and FeO_T (Tuohy *et al.*, 2016).

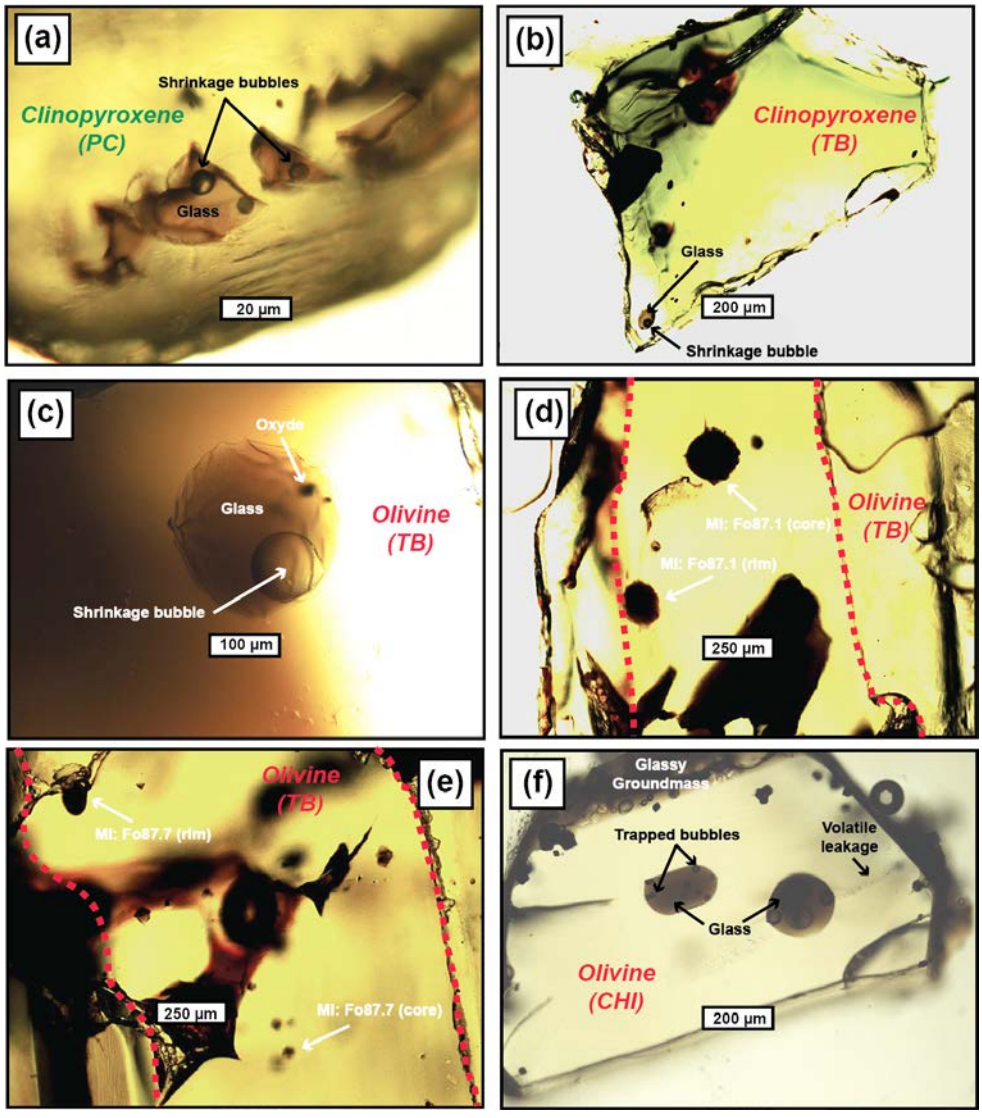


Fig. 7 : Transmitted light microphotographs of melt inclusions in clinopyroxenes (a,b) and olivines (c,d,e,f) from peripheral basalts (in green, with a tholeiitic affinity and in red, with an alkaline one). (a) Squared-shaped primary melt inclusions trapped in the rims of clinopyroxenes from Petit Cratère (PC). Single gas bubble is present. (b) Rounded primary melt inclusion in a clinopyroxene from Trous Blancs (TB). (c) Well-rounded primary melt inclusions in olivine from Trous Blancs (TB) evidencing post-trapping crystallisation on the borders. Single gas bubble and oxyde are present. (d) Large primary melt inclusions in TB magnesian olivines (>200 µm; $Fo_{87.1}$). (e) Small melt inclusions in TB magnesian olivines (<50 µm;

$Fo_{87.7}$). (f) Well-rounded and negatively-shaped primary melt inclusions in olivine from Piton Chisny (CHI). Many gas bubbles are present in melt inclusions. Note the presence of a trail of micro fluid inclusions that could indicate a potential volatile leakage from melt inclusions.

Major elements

Our new corrected data from melt inclusions in olivines from peripheral basalts with an alkaline affinity (TB, BPC, CHI, HA) range among the most primitve melt inclusions described at Piton de la Fournaise (Fig. 8a ; Table 4). Most magnesian melt inclusions (MgO = 10.8-11.2 wt% ; CaO/Al_2O_3 = 0.82-0.83) are found in $Fo_{>86}$ from Trous Blancs primitive peripheral basalts (TB ; Fig. 8a). Composition of melt inclusions in $Fo_{<86}$ overlaps those from evolved peripheral basalts with an alkaline affinity (MgO = 8.9-10.4 wt% ; CaO/Al_2O_3 = 0.71-0.87 ; BPC, CHI, HA). Low-MgO melts are found in (1) melt inclusions in olivines ($Fo_{<82}$) and clinopyroxenes from evolved peripheral basalts with a tholeiitic affinity (MgO = 5.7-6.5 wt% ; CaO/Al_2O_3 = 0.66-0.96 ; PC) and, (2) most of matrix glasses (MgO = 4.4-7.7 wt% ; CaO/Al_2O_3 = 0.60-0.79).

Magnesian melt inclusions in high Fo olivines from TB primitive sample show two distinct behaviors : (1) most of them (e.g. Fo « 87.1 core and rim » on Fig. 8b) have a positive alkalinity index (alkaline affinity) that is correlated with a high content in alkali elements ($K_2O + Na_2O$ = 3.4-3.7 wt%), in P_2O_5-TiO_2 (Table 4) and a low content in SiO_2 (<48 wt% ; Fig. 8c) ; (2) a few melt inclusions (e.g. Fo « 87.7* core and rim » on Fig. 8b) have a highly negative alkalinity index (tholeiitic affinity) characterized by both lower content in alkali enrichment ($K_2O + Na_2O$ = 3.1 wt%), in P_2O_5-TiO_2 (Table 4), and higher content in SiO_2 (49.2-51.0 wt% ; Fig. 8c). The composition of these last melt inclusions overlaps those found in melt inclusions from primitive peripheral basalts with a tholeiitic affinity (e.g. PdC ; Bureau *et al.,* 1998b) and in high magnesian olivines from Hudson basalts (e.g. H ; Bureau *et al.*, 1999). Interestingly, the geochemical heterogeneity we found in high magnesian melt inclusions, with either an alkaline or a tholeiitic affinity, occurs at constant CaO/Al_2O_3 ratio (Fig. 8b). CaO/Al_2O_3 ratio increases only in more evolved melt inclusions and secondary melt inclusions and then decreases in matrix glasses. For instance, matrix glasses show both an enrichment in alkali and SiO_2 and a strong CaO/Al_2O_3 depletion (Fig. 8b).

Melt inclusions from olivines in more evolved peripheral basalts with either an alkaline (BPC, CHI, HA) or a tholeiitic affinity (PC) have intermediate compositions between the two poles described above by more magnesian melt inclusions. A similar behavior is observed for central products and secondary melt inclusions.

Table 4 (next page): Recalculated melt inclusions composition, CO_2-H_2O saturation pressure (Duan, 2014) and elemental ratios. 87.1 (core), 87.7* (core), 84.9* and 84.3* mark geochemical poles described in this study (see text for explanation). In bold, CO_2-H_2O saturation pressure calculations in melt inclusions that take into account the CO_2 content trapped only in single gas bubbles hosted in melt inclusions (see Table 2). nd : not documented.

	Peripheral Activity												Central Activity			
	Alkaline affinity								Tholeiitic affinity				Alkaline affinity		Tholeiitic affinity	
	Primitive (TB)				Evolved (BPC-CHI-HA)				Primitive (PdC)		Evolved (PC)		March 1998 (H)		1998-2010 (98-10)	
	Average (n = 5)	σ	87.1 (core)	87.7* (core)	Average (n = 19)	σ	84.9* (BPC)	84.3* (HA)	Average (n = 12)	σ	Average (n = 4)	σ	Average (n = 9)	σ	Average (n = 116)	σ
Major element (wt%)																
SiO_2	48.1	0.6	47.7	49.2	48.3	0.5	48.7	49.1	50.1	0.9	49.7	1.0	50.0	0.4	49.5	1.1
K_2O	0.8	0.1	0.9	0.7	0.7	0.1	0.5	0.5	0.6	0.2	0.8	0.2	0.7	0.1	0.8	0.2
Na_2O	2.5	0.2	2.8	2.5	2.6	0.2	2.6	2.6	2.4	0.1	2.9	0.3	2.5	0.2	2.6	0.2
TiO_2	2.6	0.1	2.6	2.4	2.6	0.2	2.5	2.4	2.7	0.2	2.9	0.3	2.7	0.2	2.7	0.2
MgO	10.7	0.6	10.9	11.3	9.5	0.7	9.7	9.7	9.4	0.5	6.2	0.3	8.5	0.7	7.9	1.0
FeO_T	11.1	0.8	10.6	10.2	11.7	0.8	11.5	11.6	10.2	0.8	10.6	1.1	9.6	0.7	10.6	1.1
CaO	10.9	0.3	10.8	10.5	10.8	0.3	11.0	10.9	10.8	0.2	11.1	0.8	11.2	0.5	11.0	0.7
Al_2O_3	12.9	0.3	13.3	12.8	13.5	0.8	13.0	12.7	13.3	0.6	15.4	0.7	14.3	0.4	14.3	0.7
P_2O_5	0.3	0.0	0.3	0.3	0.3	0.0	0.3	0.3	0.2	0.1	0.3	0.0	0.3	0.1	0.8	0.2
Volatiles																
Cl (ppm)	299	46	407	244	283	86	252	184	249	42	354	84	331	43	269	50
S (ppm)	1842	1142	2057	1525	1596	383	1864	1889	1333	318	1477	139	1347	506	1032	237
H_2O (wt%)	0.9	0.4	1.4	1.2	1.1	0.1	1.2	1.0	1.0	0.2	0.9	0.1	1.2	0.5	0.8	0.2
CO_2 (ppm)	1671	1081	nd	nd	1024	519	590	nd	1188	337	nd	nd	2207	1119	95	39
Ratios																
CaO/Al_2O_3	0.84	0.02	0.82	0.82	0.80	0.05	0.84	0.86	0.81	0.04	0.72	0.08	0.79	0.04	0.77	0.04
Alkalinity Index	0.15	0.39	0.47	-0.65	-0.16	0.31	-0.49	-0.59	-1.10	0.22	-0.25	0.51	-0.83	0.40	-0.56	0.36
K_2O/TiO_2	0.33	0.03	0.35	0.27	0.27	0.04	0.21	0.21	0.24	0.11	0.29	0.04	0.26	0.04	0.28	0.06
K_2O/P_2O_5	2.73	0.11	2.69	2.34	2.07	0.35	2.00	1.74	2.17	0.21	3.07	0.20	2.46	0.87	2.01	0.33
Cl/K_2O	0.039	0.005	0.044	0.021	0.041	0.006	0.048	0.037	0.038	0.004	0.042	0.002	0.048	0.002	0.037	0.007
Pressure																
Melt Inclusions	**2.9**	**1.4**	nd	nd	**2.0**	**0.9**	nd	nd	3.0	0.5	nd	nd	4.0	1.6	0.4	0.1
Fluid Inclusions	3.5	0.4	nd	nd	2.9	1.1	nd	nd	4.5	nd	2.7	0.3	<4.4	nd	<1.5	nd

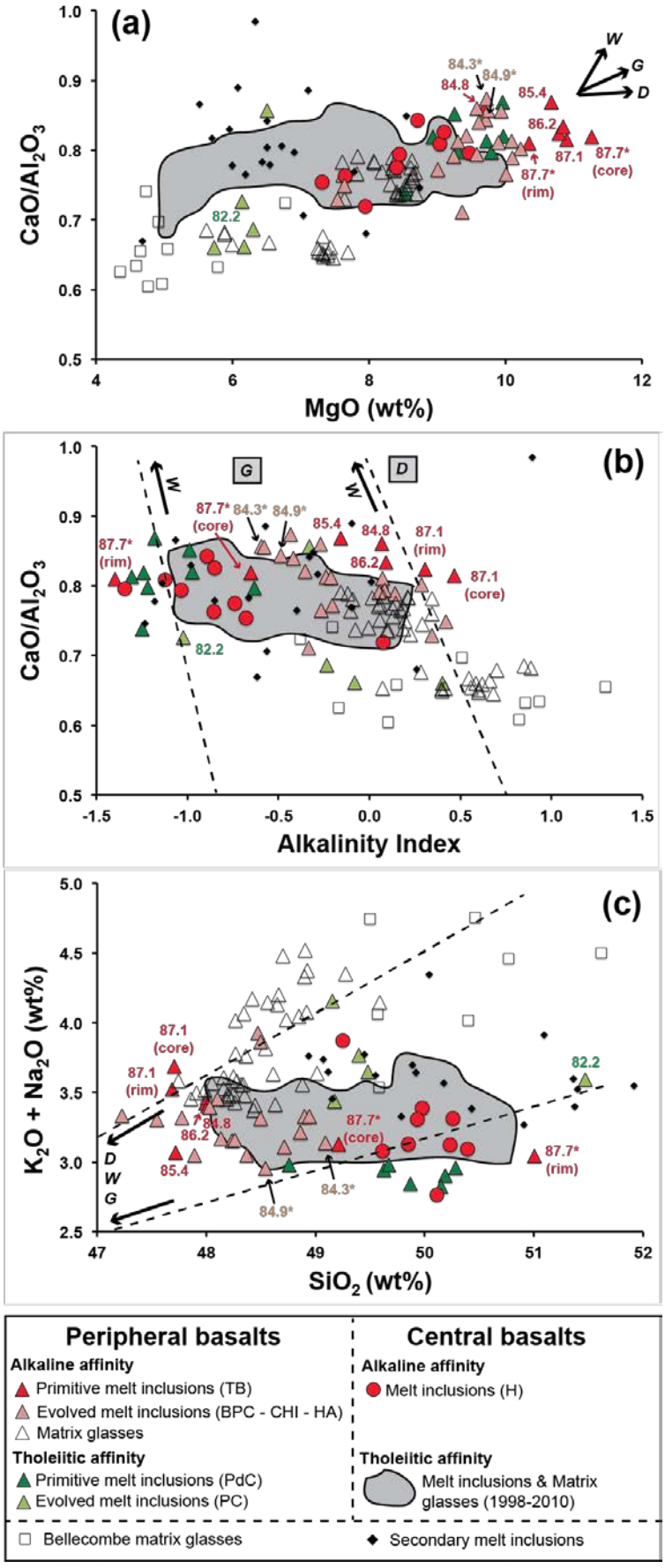

(a)
CaO/Al2O3
MgO (wt%)
W
G
D
84.3*
84.9*
84.8
85.4
86.2
87.1
87.7*
(core)
87.7*
(rim)
82.2
(b)
CaO/Al2O3
Alkalinity Index
G
D
W
87.7*
(core)
84.3*
84.9*
85.4
84.8
87.1
(rim)
87.7*
(rim)
86.2
87.1
(core)
82.2
(c)
K2O + Na2O (wt%)
SiO2 (wt%)
87.1
(core)
87.1
(rim)
82.2
84.8
86.2
85.4
87.7*
(core)
87.7*
(rim)
84.3*
84.9*
D
W
G
Peripheral basalts
Alkaline affinity
Primitive melt inclusions (TB)
Evolved melt inclusions (BPC - CHI - HA)
Matrix glasses
Tholeiitic affinity
Primitive melt inclusions (PdC)
Evolved melt inclusions (PC)
Central basalts
Alkaline affinity
Melt inclusions (H)
Tholeiitic affinity
Melt inclusions & Matrix glasses (1998-2010)
Bellecombe matrix glasses
Secondary melt inclusions

Fig. 8 : Composition in major elements of melt inclusions (recalculated) and matrix glasses. (a) MgO vs. CaO/Al_2O_3. (b) AI vs. CaO/Al_2O_3. (c) SiO_2 vs. Na_2O+K_2O. Grey area is the composition range of melt inclusions and matrix glasses from the 1998-2010 central products. The composition range of enclaves is highlighted by the black arrows (D : Dunite ; W : Wehrlite ; G : Gabbros). Dashed lines are predicted melt evolution following a wehrlitic differenciation trends. Numbers represent the forsterite contents of the hosting olivine crystals.

Traces elements

Our data from high magnesian melt inclusions in olivines from primitive peripheral basalts with an alkaline affinity (TB) cover a relatively large range of Ni contents (118-180 ppm) at constant MgO (10.7-10.9 wt% ; red circle on Fig. 9a). There, melt inclusions with a well-marked alkaline affinity (e.g. Fo « 87.1 core ») are characterized by both the highest contents in compatible (Ni, Cr, Sc) and incompatible (Th, U, Pb, Nb) trace elements (Fig. 9b,c). These melt inclusions are also characterized by high contents in alkali trace elements (Ba, Rb) and a low contents in HREEs, Zr, Y (Fig. 10a,b).

Unfortunately, due to their small size (Fig. 7e), we did not succeed to obtain measurements in high magnesian melt inclusions with a tholeiitic affinity (e.g. Fo « 87.7* core »). However, we found that one melt inclusion from Piton Haüy (e.g. Fo « 84.3* » ; HA) and one from Below Petit Cratère (e.g. Fo « 84.9* » ; BPC) have a composition in major elements close to this pole (Fig. 8 ; Table 4) and can be used here as a proxy. These melt inclusions, together with some others for which only trace elements are available (CM12-4 from the April 2007 eruption and Fo « 86.2* » from TB) present a distinct behavior with respect to alkaline ones, characterized by low contents in compatible (Ni, Cr, Sc), incompatible (Th, U, Pb, Nb) and alkali trace elements (Ba, Rb), together with high contents in LREEs, Zr, Y.

This difference in trace elements between melt inclusions with either an alkaline or a tholeiitic affinity consequently affect (1) ratios of incompatible elements on variably compatible elements as Th/Yb, Nb/Y, Rb/Sr (Fig. 10c) as well as (2) some canonical ratios of highly incompatible elements as Ce/Pb (Fo « 87.1 core » : 21.3 ; Fo « 84.9* » : 23.9), Nb/U (Fo « 87.1 core » : 38.9 ; Fo « 84.9* » : 32.9) and Ba/Rb (Fo « 87.1 core » : 7.8 ; Fo « 84.9* » : 6.7).

Melt inclusions from more evolved peripheral basalts (BPC, CHI, HA) and matrix glasses have an intermediate composition between the two poles described above (Figs. 9, 10) and overlap previous published data obtained for central (e.g. April 2007 ; Di Muro *et al.*, 2014) and peripheral products (Valer, 2016 ; Valer *et al.*, 2017). Only melt inclusions in magnesian olivines from central Hudson basalts (Valer, 2016 ; Valer *et al.*, 2017) present a slightly different signature with enrichment in both incompatible, alkali trace elements and REEs in spite of a well-marked tholeiitic affinity (Fig. 8b). Note that secondary melt inclusions show high contents in both imcompatible, alkali trace (and major) elements and REEs together with low contents in compatible trace (and major) elements like Ni (and MgO) (Figs. 9, 10).

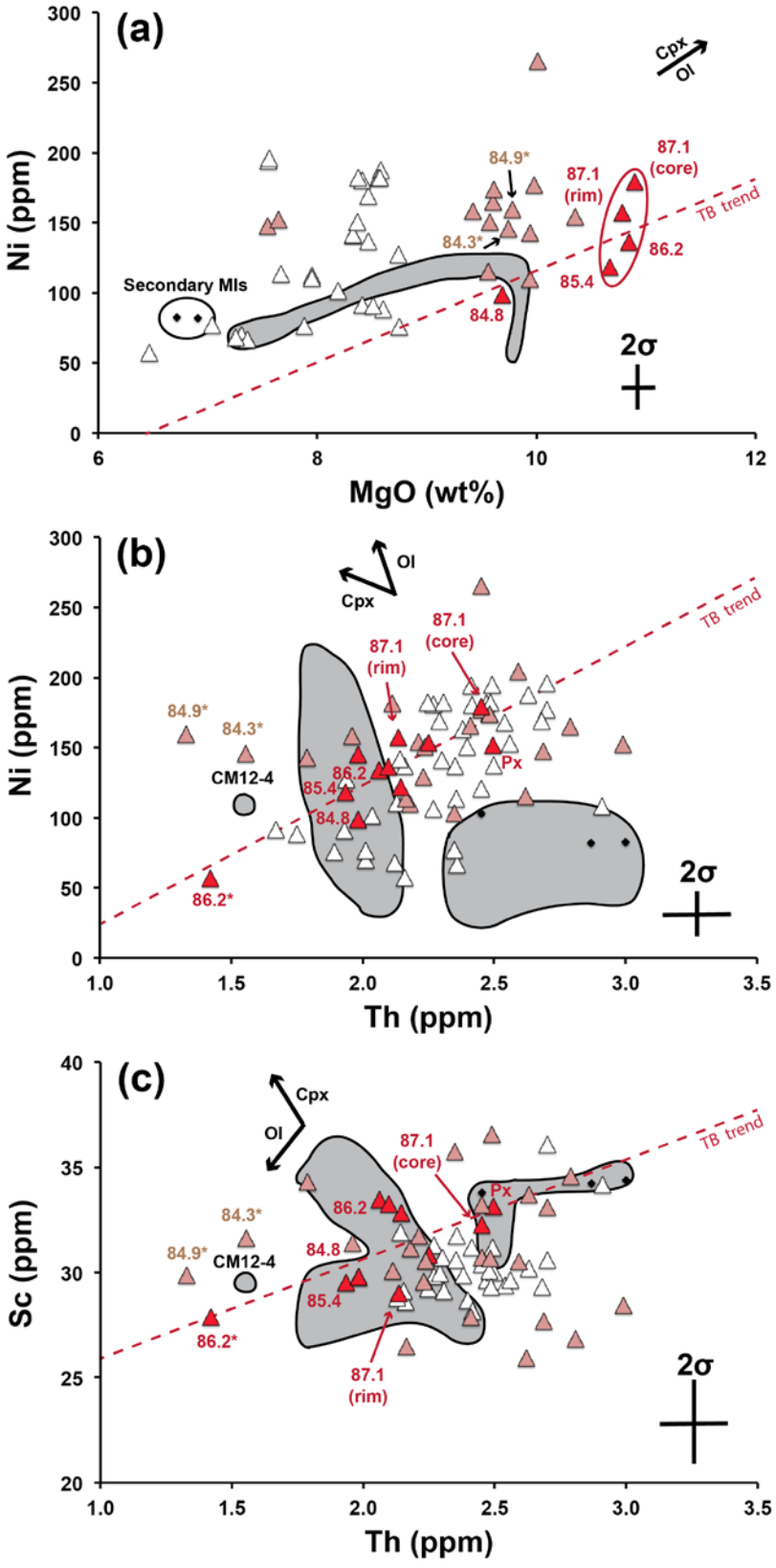


Fig. 9 : Composition in compatible and incompatible trace elements from melt inclusions and matric glasses. (a) MgO vs. Ni. (b) Th vs. Ni. (c) Th vs. Sc. Clinopyroxene and olivine composition from the Appendix 2. The red dashed line fits melt inclusion compositions from Trous Blancs (primitive alkaline affinity). Grey areas are melt inclusions compositions from central products from the April 2007 eruption (Di Muro *et al.*, 2014).

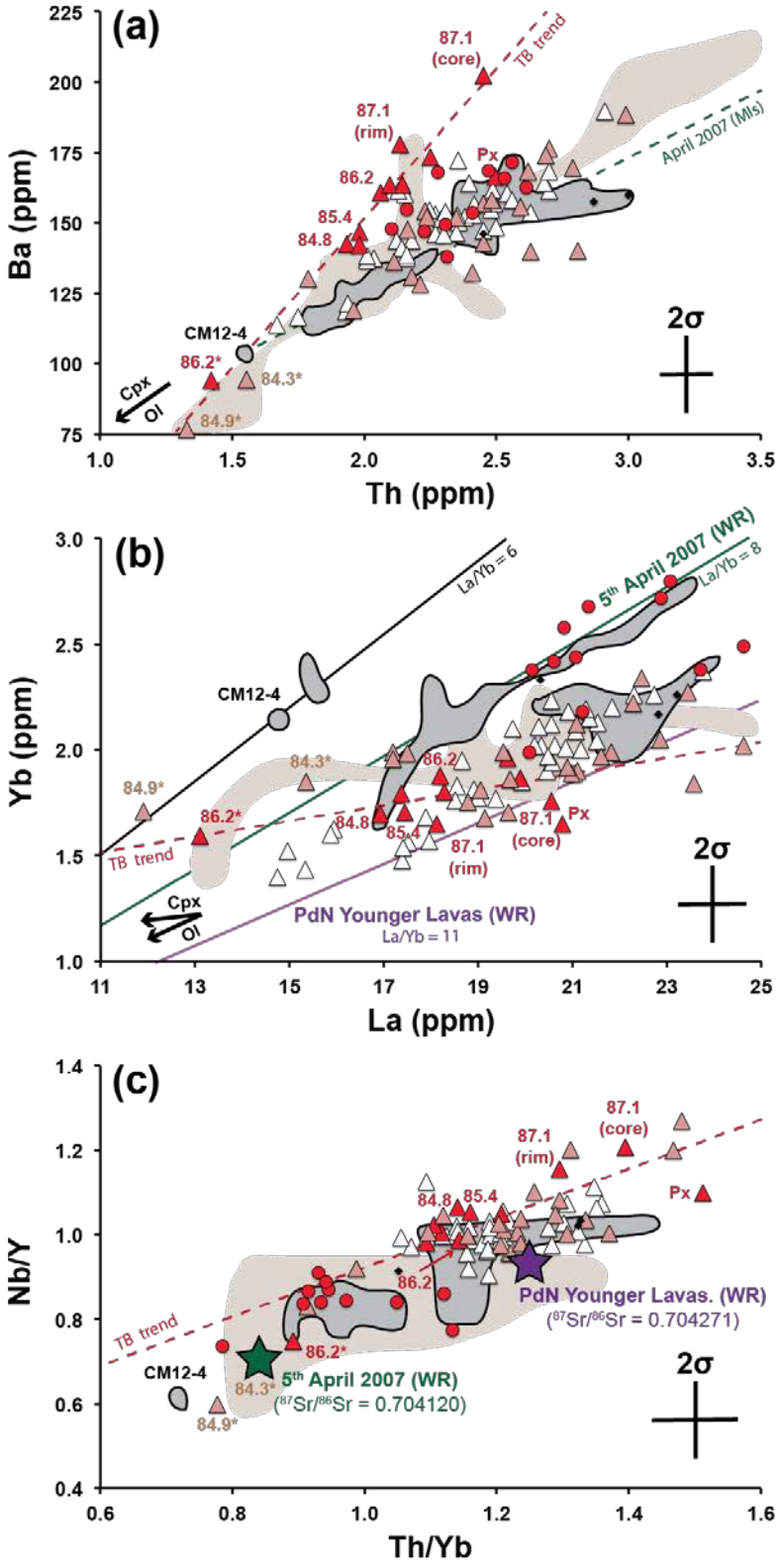


Fig. 10 : Composition and ratios in variably incompatible trace elements in melt inclusions and matrix glasses. (a) Th vs. Ba. The green dashed line fits the composition of melt inclusions from the central April 2007 eruption (tholeiitic affinity ; Di Muro *et al.*, 2014). The red dashed line fits melt inclusion composition from Trous Blancs (alkaline affinity). (b) La vs. Yb. Continous lines show that La/Yb ratio ranges from 6 to 11 in PdF melts. (c) Th/Yb vs. Nb/Y. Stars are bulk rock composition of the low radiogenic Sr basalt of the 5th April 2007 (WR ; Di Muro *et al.*, 2014) and average composition of the late-stage lavas of the currently dormant PdN volcano (e.g. Younger Lavas <350 kyrs ; Smietana, 2011). Clinopyroxene and

olivine composition are indicated by the black arrows (Appendix 2). Melt inclusions from central products are from the April 2007 eruption (grey filled areas ; Di Muro *et al.*, 2014). Other data from peripheral basalts (brown filled area) from Valer (2016) and Valer *et al.* (2017).

Volatiles

We have seen that alkali elements span a large range of contents in the melt inclusions studied in this study, independently of the MgO or Fo contents (Fig. 8a). But we have also noted a progressive alkali enrichment together with a SiO_2 increase and a CaO/Al_2O_3 decrease from more evolved melt inclusions to matrix glasses (Fig. 8b,c). Thus, it seems that the K_2O content of melt inclusions may be at least used as a differentiation index for more evolved melts. On the one hand, the increase of K_2O content together with the decrease of Cl, H_2O and S contents from more evolved melt inclusions to matrix glasses mirrors a crystallisation-degassing effect (Fig. 11). On the another hand, the positive correlation between K_2O and Cl contents in secondary melt inclusions best mirrors a crystallisation effect without degassing (Fig. 11a).

Conversely, high magnesian melt inclusions with an alkaline affinity (TB) show an enrichment in Cl (Cl = 407 ppm in Fo « 87.1 core » ; Fig. 11a), whereas those with a tholeiitic affinity are Cl-poorer (Fo « 84.9* » : 252 ppm Cl) similar to previous reported data for melt inclusions in primitive peripheral basalts with a tholeiitic affinity (PdC ; Bureau *et al.*, 1998b). Melt inclusions from more evolved peripheral lavas (BPC, CHI, HA, PC) and from central basalts have intermediate contents between these two end-members (Fig. 11a). The increase in Cl content is thus correlated with K_2O enrichment but not systematically with a decrease of MgO and Fo contents.

No noticeable difference is observed regarding other volatiles such as H_2O and S (Fig. 11b,c). High magnesian melt inclusions with an alkaline affinity (H_2O = 1.4 wt% and S = 2057 ppm in Fo « 87.1 core ») are only slightly enriched in these elements respectively with a tholeiitic one (Fo « 84.9* » : 1.2 wt% H_2O and 1864 ppm S). H_2O and S depletion is mainly present in matrix glasses and melt inclusions from central products (Table 4), excepting those from central Hudson olivines (Bureau *et al.*, 1999).

Dissolved CO_2 content in melt inclusions is highly variable for a same product (Table 2). For melt inclusions from primitive peripheral basalts with an alkaline affinity (TB), CO_2 contents range from 19 to 3092 ppm. For melt inclusions in evolved peripheral basalts with an alkaline affinity (BPC, CHI), CO_2 contents range from 279 to 1518 ppm similar to previous estimations made in primitive peripheral basalts with a tholeiitic affinity (PdC ; 775-1765 ppm ; Bureau *et al.*, 1998b). Only rare melt inclusions from central Hudson basalts record higher CO_2 contents (up to 4317 ppm ; Bureau *et al.*, 1999).

Corresponding recalculated CO_2-H_2O saturation pressures (Duan, 2014) in primitive peripheral basalts with an alkaline affinity range between 0.5 et 4.4 kbar (TB) and between 1.7 and 3.5 kbar for those with a tholeiitic one (PdC). With the exception of central Hudson basalts, the average saturation pressure from melt inclusion is lower than estimated from fluid inclusions (Table 4). However, we note that the discrepancy is lower in melt inclusions from central products and in those recalculated in this study, taking into account the effect of the shrinkage bubble (Table 4).

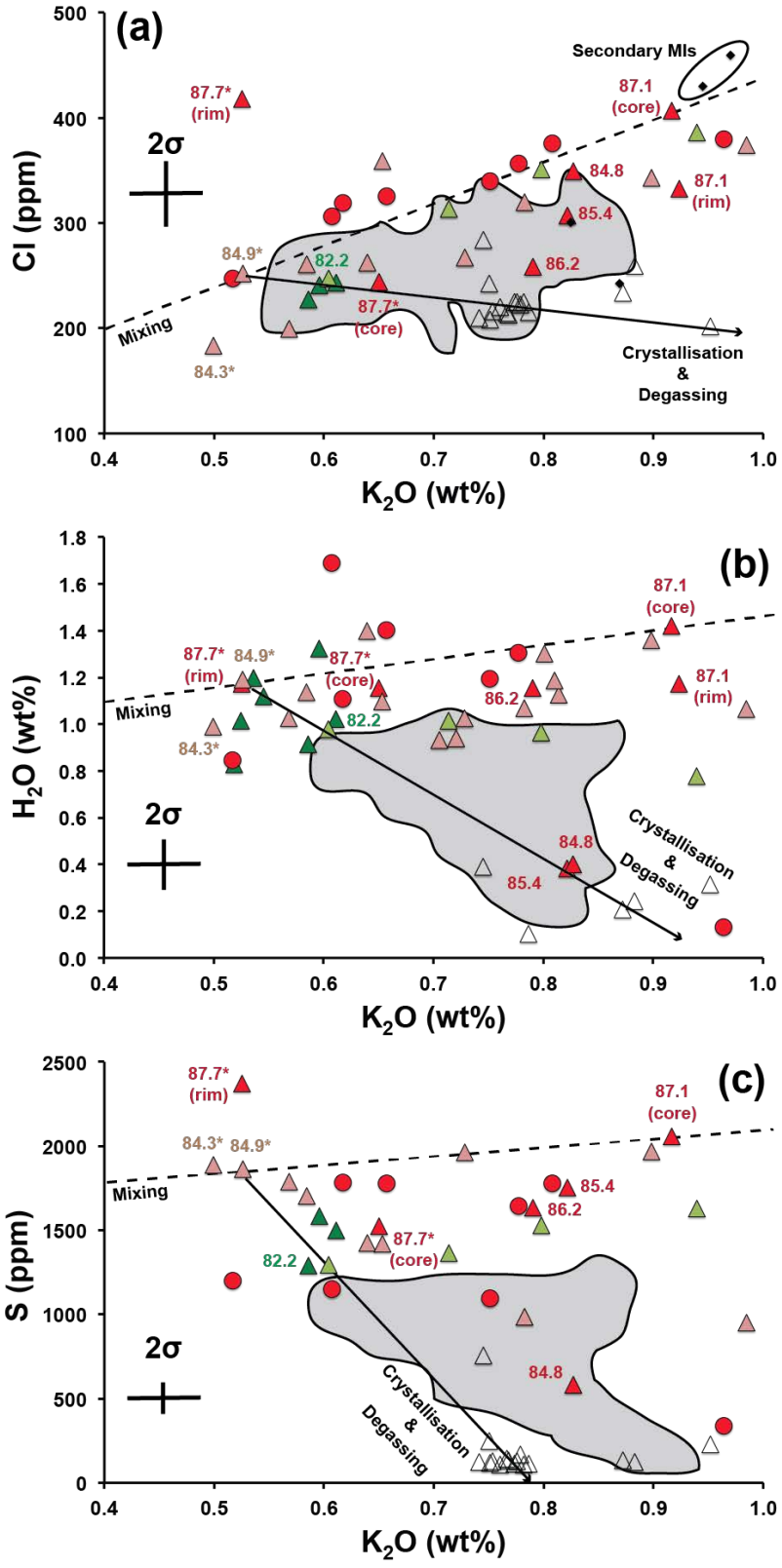


Fig. 11 : Dissolved volatiles contents in melt inclusions (recalculated) and matrix glasses. (a) K_2O vs. Cl. (b) K_2O vs. H_2O. (c) K_2O vs. S. Grey area is the composition range of melt inclusions and matrix glasses from the 1998-2010 central products. Same symbols as in Fig. 8. The « crystallisation & degassing » trend fits magnesian olivines (Fo84.9*), more evolved olivines (Fo82.2) from products with a tholeiitic affinity and matrix glasses.

DISCUSSION

Early-stage alkali enrichment in PdF melts : the influence of source heterogeneities

The slight geochemical variability we have documented in PdF transitional melt inclusions with either an alkaline affinity or a tholeiitic affinity was previously found in bulk rocks and attributed to (1) polybaric clinopyroxene crystallisation (Kornprobst *et al.*, 1979; Albarède *et al.*, 1997; Famin *et al.*, 2009; Boudoire *et al.*, in prep), (2) contamination by residual evolved melts (Bureau *et al.*, 1998a, Pietruszka *et al.*, 2009; Salaün *et al.*, 2010) and/or, (3) minor source heterogeneities (Bureau *et al.*, 1998b; Vlastelic & Pietruszka, 2016; Boudoire *et al.*, in prep). Our new data from high magnesian melt inclusions in primitive peripheral products with an alkaline affinity (TB) highlight that such a geochemical variability is already present within primitive melts (Fig. 8b):

(1) The trend of CaO/Al_2O_3 decrease correlated with an alkali enrichment, observed between evolved melt inclusions and groundmass glasses, and for few melt inclusions, is fully consistent with a late clinopyroxene crystallisation and with a wehrlitic differentiation trend (Fig. 8b,c). This can also explain part of the Sc and LREEs depletion (more compatible elements in clinopyroxene than in olivine) (Fig. 10b). Similar process was proposed by Boudoire *et al.* (in prep) to explain part of the geochemical variability in PdF basalts at constant Sr-Nd isotopic signature (e.g. Piton Chisny temporal evolution). Conversely, one of the most interesting findings in our dataset is the presence of primitive melt inclusions with either an alkaline (TB) or a tholeiitic affinity (PdC) at constant CaO/Al_2O_3 and MgO contents not reconciliable with a single effect of clinopyroxene cristallisation (Fig. 8b),

(2) The presence of transitional melts with an alkaline affinity was also attributed to contamination with differentiated residual melts (Bureau *et al.*, 1998a; Pietruszka *et al.*, 2009; Salaün *et al.*, 2010). Based on a large review of the PdF geochemical bulk rocks database, Boudoire *et al.* (in prep) have highlighted that this process only plays a secondary role in the PdF melt variability, mostly occuring at shallower levels during magma ascent. Actually, Bureau *et al.* (1998b) proposed that alkali enrichment at constant SiO_2 content observed in secondary melt inclusions (Fig. 8c) may track contamination. Our new data from primitive melt inclusions permit to strongly reinforce the limited role of such process. In our case, alkali enrichement observed in primitive melt inclusions (TB) is systematically correlated with a SiO_2 depletion and an enrichment in compatible elements like Ni, hardly reconciliable with a contamination by highly differentiated melts as inferred by secondary melt inclusions (enriched in SiO_2 and depleted in compatible elements; Figs. 8, 9, 10, 11),

(3) Even if the mantellic source below La Réunion is extremely homogeneous with respect to other OIBs (Peters *et al.*, 2016; Valer *et al.*, 2017), some minor heterogeneities were reported (Pietruszka *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014; Boudoire *et al.*, in prep). Bureau *et al.* (1998a) stressed that some variations of the partial melting degree or minor intrinsic source heterogeneities may account for the PdF melt variabilityin alkali elements at constant F/K_2O ratio. On one side, enrichment in alkali elements (Fig. 8b, 10a) correlated with enrichment in incompatible trace elements and Cl (Figs. 10, 11), depletion in SiO_2, and higher La/Yb ratio (La/Yb = 10-12; Fig. 10b) could be attributed a lower melting degree (Reines & Nelson, 1998; Bourdon *et al.*, 2005). However, this process cannot explain the enrichment in

compatible trace elements like Ni (Fig. 9; Workman & Hart, 2005). Moreover, we documented here that melt inclusions with an alkaline affinity record also slightly different canonical ratios of highly incompatible elements (Ce/Pb, Nb/U, Ba/Rb), K_2O/TiO_2 and K_2O/P_2O_5 ratios (Table 4; Appendix 4) and are hosted in more Sr-radiogenic basalts than those with a tholeiitic affinity (Table 1). These obervations better sustain the hypothesis of some source heterogeneities (Huang *et al.*, 2005; Workman & Hart, 2005; Jackson & Dasgupta, 2008).

Actually, at PdF, a slight correlation between ratios of variably incompatible elements (e.g. Th/Yb; Fig. 10c) and $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio was previously documented and related to such minor source heteregoneities (Escuder-Viruete *et al.*, 2007; Pietruzska *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014; Boudoire *et al.*, in prep). These authors have suggested that such heterogeneities may be related either to (1) the entrainment of part of the ambient depleted Indian upper mantle (MORB source) in the plume during the ascent or, (2) small-scale compositional primitive heterogeneities within the plume. On one side, (1) MORB extraction does not affect the Nb/U ratio of the residual depleted mantle (Campbell, 2002) and seems thus to have a limited effect in the variability described here (Nb/U = 36-39; Appendix 4). On another side, (2) small-scale distinct components within the plume seem a more reasonable explanation. Bosch *et al*. (2008) have proposed the presence of two compositionally blobs to explain to explain the Nd-Hf-Pb variability observed between the old dormant PdN volcano and the currently active PdF volcano. Recent compilation of bulk rocks data from basalts and mugearites of the PdN late-stage activity (Younger Lavas; Smietana, 2011), shows that, on average, both Sr-Nd isotopic signature and ratios of incompatibles elements display values close to those reported here in primitive melt inclusions with an alkaline affinity (Fig. 10b,c ; Appendix 4). Meanwhile, melt inclusions with a tholeiitic affinity have a trace element composition closer to the 5th April 2007 melt, defined by the lowest Sr-radiogenic PdF product in last decades (Di Muro *et al.*, 2014 ; Boudoire *et al.*, in prep ; Fig. 10b,c ; Appendix 4). Even if further works are required to confirm this trend, we stress that primitve melts with an alkaline affinity may result from slight source heterogeneities related to the mantellic blob of the dormant PdN volcano (Bosch *et al.*, 2008).

Interestingly, whereas central Hudson bulk rock have an alkaline affinity, its melt inclusions in high magnesian olivines have a tholeiitic affinity. They display an unusual enrichment in incompatible and alkali trace elements and REEs (Fig. 10 ; Valer *et al.*, 2017) together with an anomalous H_2O-enrichment (Fig. 11 ; Bureau *et al.*, 1999). This may be consistent with the contribution of a seawater component (Pietruzska *et al.*, 2009 ; Valer *et al.*, 2017), as previously reported on other ocean basaltic volcanoes as in Hawaii (Michael & Schilling, 1989 ; Hauri, 2002 ; Pietruszka *et al.*, 2011 ; Kendrick *et al.*, 2014).

Consequently, we here pointed out that the alkaline enrichment and the geochemical variability observed in PdF melts is a combination of (1) minor source heterogeneities (e.g. TB ; Fig. 8,9,10,11), (2) clinopyroxene crystallisation (matrix glasses ; Fig. 8,9) and (3) contamination (secondary melt inclusions ; Fig. 8,10) making difficult establishing a formal nomenclature of PdF melt only based on the alkali enrichment (Famin *et al.*, 2009 ; Salaün *et al.*, 2010).

Insights on deep clinopyroxene fractionation

In this study, we have documented that the trend of CaO/Al_2O_3 decrease together with alkali enrichment, recorded in some evolved melt inclusions and mostly in matrix glasses, is in agreement with late clinopyroxene fractionation (Fig. 8, 9). This sustain the role of clinopyroxene crystallisation in PdF melt evolution during the ascent (Kornprobst *et al.*, 1979; Albarède *et al.*, 1997; Boudoire *et al.*, in prep).

In order to investigate the role and conditions of clinopyroxene fractionation at Piton de la Fournaise, we modeled melt evolution (AlphaMELTS code; Asimow *et al.*, 2003; Ghiorso *et al.*, 2001; Ghiorso & Sack, 1995) at 6 kbar (i.e. maximum pressure from melt and fluid inclusions barometry in PdC primitive peripheral melts; Fig. 12a) and at 3 kbar (i.e. intermediate pressure from fluid inclusions and clinopyroxene barometry in PC evolved peripheral melts; Fig. 12b). The initial melt composition used as starting composition is the most magnesian melt found in our dataset (e.g. Fo « 87.7 core» in TB; Table 4). Water content was fixed at 1.4 wt% in accordance with (1) the maximum amount of dissolved water in TB primitive melt inclusion (Fo « 87.1 core»; Table 4) and, (2) the estimation made in primitive PdF melts (1.3 wt% ; Di Muro *et al.*, 2014). Oxygen fugacity was fixed at NNO-0.5 based on the review of PdF melts made by Pichavant *et al.* (2016). Oxygen fugacity variability is not expected to play a major role in the PdF fractionation sequence (Boudoire *et al.*, in prep). Initial temperature (1280 °C) was estimated from the MgO-thermometer of Helz & Thornber (1987) modify by Putirka (2008).

At 6 kbar (Fig. 12a), following a simple fractionating model, olivine is the first phase to crystallise, clinopyroxene appears at 1190 °C in H_2O-rich melts (1.6 wt%). This trend does not fit melt inclusions and matrix glasses composition from deep (i.e >3 kbar) peripheral products (TB, PdC, BPC, CHI, HA). Conversely, within more deshydrated melts, i.e. H_2O = 0.4 wt%, in accordance with the lowest content of dissolved water in TB melt inclusions (e.g. Fo « 85.4 and 84.8 » on Fig. 11b), clinopyroxene starts fractionating at 1230°C (Fig. 12a). This differenciation trend fits with most of matrix glasses and overlaps uncorrected composition of melt inclusions in TB clinopyroxenes (Appendix 2).

At 3 kbar (Fig. 12b), a simple fractionating process leads to olivine crystallisation between 1340 and 1140 °C. Cotectic clinopyroxene appears at 1140°C for a dissolved water content of 1.6 wt%. This trend only fits matrix glasses in Bellecombe gabbroic clasts. Conversely, melt deshydratation (H_2O = 0.5 wt%) increases the temperature of the clinopyroxene liquidus up to 1180 °C. There, the differentiation trend fits with the composition of water-poor melt inclusions in olivine and clinopyroxene from Petit Cratère (Fig. 12b; Appendix 2).

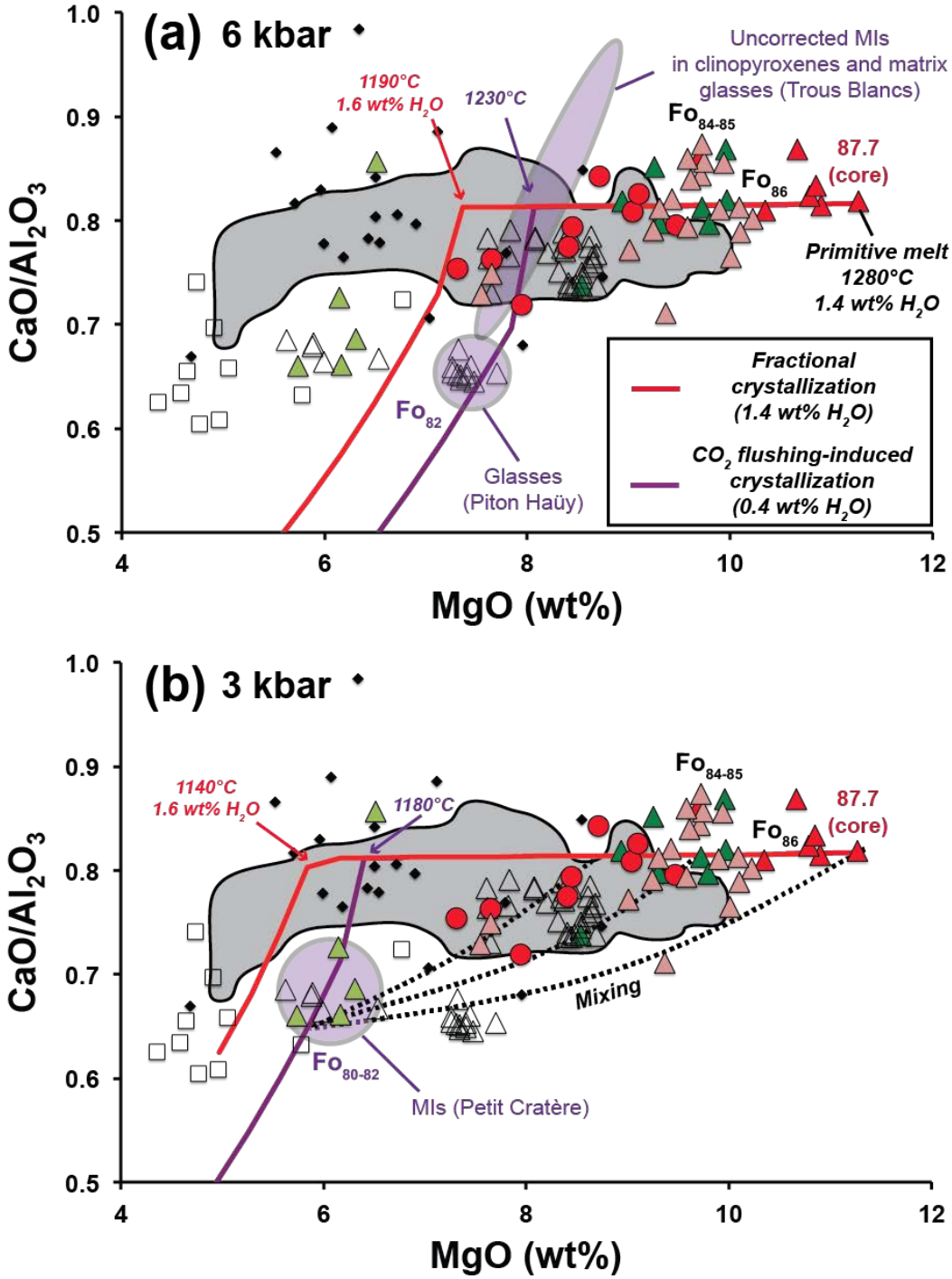


Fig. 12: AlphaMELTS simulations of crystallisation paths taking into account the potential effect of water-loss induced by CO_2-flushing. Starting melt corresponds to the most primitive composition found in the melt inclusions described in this study (e.g. $Fo_{87.7}$ core ; TB). Oxygen fugacity is fixes at NNO-0.5 in accordance with recent review of Piton de la Fournaise melts (Pichavant *et al.*, 2016). Starting temperature was computed from the equation of Putirka (2008). (a) Model at 6 kbar. (b) Model at 3 kbar. Grey area is the composition range of melt inclusions and matrix glasses from the 1998-2010 central products.

Multistep magma mixing, olivine recycling and clinopyroxene assimilation

We saw that minor source heterogeneities and olivine-clinopyroxene crystallisation are thus able to explain the variability of magma compositions in the deepest roots of the PdF plumbing system. During magma ascent, our new data on crystal zoning and from evolved melt inclusions in peripheral and central products evidence that (1) magma mixing between melts coming from slightly different sources, (2) magma mixing between primitive and more evolved melts and, (3) crystal recycling/assimilation, play an additional role in the PdF melt geochemical variability :

(1) Evolved melt inclusions in peripheral products (BPC, CHI, HA, PC) mainly show intermediate compositions between melts with distinct initial signature coming from slightly different mantle sources (Fig. 8, 9, 10, 11). This process is easely trackable by melt inclusions in variably magnesian olivines hosted from Trous Blancs (TB trend ; Fig. 8, 9, 10). This intermediate range of composition is best represented in central melts stored in the crustal part of the plumbing system (Fig. 8, 9, 10, 11), as observed during the 1998-2010 long-lasting phases of activity at PdF (Di Muro *et al.*, 2014). Mixing between melts coming from distinct mantle sources was also proposed below other ocean basaltic volcanoes as Etna (Schiavi *et al.*, 2015) or Surtsey (Schipper *et al.*, 2015, 2016).

(2) We saw that clinopyroxene crystallization triggers the trend of CaO/Al_2O_3 decrease recorded in matrix glasses and in some melt inclusions. However, this process can not account for the slight CaO/Al_2O_3 decrease observed in some high magnesian melt inclusions (>9 wt%) from peripheral products (Fig. 12). Our modeling never predicts such clinopyroxene appareance in melts at pressures lower than 6 kbar (Fig. 13). These melt inclusions may track a deeper step of clinopyroxene crystallisation within the upper mantle (8-10 kbar ; Albarède *et al.*, 1997 ; Fretzdorff & Haase, 2002 ; Boudoire *et al.*, in prep), but hosting olivines are low magnesian ($Fo_{<86}$; Appendix 5) and can not refer to a deeper early stage of olivine-clinopyroxene differentiation ($Fo_{>89}$; Boudoire *et al.*, in prep). Conversely, magma mixing between deep primitive melts and more evolved melts may be a reliable alternative. Actually a slight contribution (<20 wt%) of evolved melts whose composition is similar to those predicted by our modeling, i.e. overlapping the composition of melt inclusions from Petit Cratère and of most of matrix glasses in deep peripheral products, can lead to such geochemical variability (Fig. 12b). Our petrological investigation of olivines and clinopyroxenes composition and zoning supports this hypothesis :

(i) Corresponding evolved melts should be in equilibrium with Fo_{80-82} olivines (Fig. 12) that is the composition of the evolved olivines found in Petit Cratère products and correspond to the more evolved olivines found in peripheral products (Fig. 2). In this study, we documented for the first time at PdF, the presence of reverse zoning in these low MgO olivines ($Fo_{<84}$; Fig. 3)

(ii) Similarly, in clinopyroxenes from Petit Cratère, we reported evidences of resorption and the presence of Mg-Cr-rich zones (Fig. 5). Actually, this Mg-Cr enrichment is hardly attributable to a crystal growth effect (Mg and Cr are anticorrelated in sector zoned clinopyroxenes ; Fig. 5 ; Kouchi *et al.*, 1983 ; Mollo *et al.*, 2010 ; Hammer *et al.*, 2016). A thermal effect induced by the convection inside a single magmatic reservoir may generate

Mg-Cr-rich zones and resorptions textures in hotter conditions (Welsch *et al.*, 2009). However, this should also involve an alternance with Ti-rich zones in colder conditions that are only observed in the oscillatory zoning affecting clinopyroxenes rims (Fig. 5). There, the continuous Ti/Al ratio increase (barometric proxy ; Boivin & Bachèlery, 2009) observed across crystal rims (Fig. 5a) better favor a convective effect occuring during the final ascent of the dyke towards the surface rather than in a single magmatic reservoir. Conversely, in clinopyroxene cores and mantles, punctual Mg-Cr-rich zones at constant Ti/Al ratio and without alternance with Ti-rich zones is more prone to record a mixing effect related to the arrival of more primitive (Mg-Cr-rich) melt (Fig. 5a).

(3) Olivine recycling is a common process in PdF melts (Albarède *et al.*, 1997 ; Salaün *et al.*, 2009 ; Boudoire *et al.*, in prep). In our study, the presence of melt inclusions with a tholeiitic affinity in few olivines from peripheral basalts with an alkaline affinity (TB, BPC, CHI, HA ; Fig. 8,9,10) reflects the presence of such olivine xenocrysts/antecrysts uprooted during magma ascent. Conversely, clinopyroxene xenocrysts/antecrysts are more prone to be assimilated during the ascent depending on pressure, water content and temperature changes in the magmatic system (Boudoire *et al.*, in prep). As a matter of fact, we have documented in our study both resorption textures (Fig. 5) and negative PEC in melt inclusions from TB clinopyroxenes (Appendix 2) that support the idea of re-heating and mineral dissolution during rehomogenisation process (Danyushevski *et al.*, 2000; Johnson *et al.*, 2010; Head *et al.*, 2011). This process may explain the observed CaO/Al_2O_3 enrichment together with the slight H_2O-depletion in few melt inclusions (Appendix 5). Interestingly, this CaO/Al_2O_3 variability in melt inclusions is more important in $Fo_{83\text{-}86}$ olivines (BPC, CHI, HA; Fig. 2, 6) than in $Fo_{>86}$ olivines from peripheral basalts or than in $Fo_{<83}$ olivines from central basalts (Appendix 5).

Mixing appears to be a common process below ocean islands tending to homogeneise melt composition during magma transfer and storage (Jennings *et al.*, 2017). Similarly, we stress that at PdF, the mantle-crust underplating layer (3-4 kbar ; Fig. 6) play an important early step in melt differentiation, mixing, crystal recycling and assimilation, accounting for the broad geochemical homogeneity of PdF melts. This homogeneisation by melt mixing is even more advanced for melts that progressively reach crustal reservoirs (Di Muro *et al.*, 2014 ; Coppola *et al.*, 2017 ; Fig. 6).

Deep degassing at PdF : the effect of CO_2-flushing

In spite of minor source heterogeneities affecting dissolved Cl contents, we show that dissolved CO_2, H_2O and S contents in magnesian melt inclusions with either an alkaline or a tholeiitic affinity do not record any noticable variability. Thus, our new data from melt inclusions with an alkaline affinity from the deepest roots of the magmatic plumbing system provide a new opportunity to reconstruct magma degassing from mantle depth (>3 kbar ; peripheral products) up to crustal depth (<3 kbar ; central products).

At PdF, volatiles solubility in melt increases from CO_2 to H_2O to S and Cl (Di Muro *et al.*, 2016). Among them, CO_2 is the only species to exsolve at mantellic depth (Davis *et al.*, 2003). Starting from the composition of the most primitive melt inclusion described in this study (Fo « 87.7 core » in TB ; Table 4) and assuming (1) an initial content of dissolved CO_2 of 1.13 wt% in PdF melts ponding at 10 kbar (Boudoire *et al.*, submitted to EPSL) and, (2) an

initial dissolved water content of 1.4 wt% in accordance with the AlphaMELTS modeling above, we modeled the evolution of dissolved CO_2-H_2O in melts following both open- and closed-system degassing (Fig. 13a). As previously suggested by Di Muro *et al.* (2016), CO_2-H_2O contents in melt inclusions from central products are best fit by either an open-system degassing or a closed-system degassing with a low amount of exsolved vapor phase (<1 wt%). Our new data from melt inclusions from peripheral basalts with an alkaline affinity (TB, BPC, CHI ; Appendix 3) deviate from these degassing trends, some of them falling on the same linear trend (dashed red line) than previously identified from PdC and Hudson melt inclusions (Bureau *et al.*, 1998b ; Di Muro *et al.*, 2016). A similar trend defined by unexpected high CO_2/H_2O ratios in melt inclusions, with respect to predicted models, was also reported for many other volcanic systems, and has been attributed to : (1) magma mixing between primitive gas-rich melts and shallower more evolved degassed melts (Witham, 2011 ; Myers *et al.*, 2014), (2) H_2O-loss by diffusion accross olivine crystals (Danyushevski *et al.*, 2000), (3) disequilibrium degassing (Baker *et al.*, 2005 ; Gonnermann & Manga, 2005 ; Pichavant *et al.*, 2013 ; Yoshimura, 2015) and/or, (4) CO_2-flushing (Spillaert *et al.*, 2006 ; Metrich & Wallace, 2008 ; Collins *et al.*, 2009 ; Metrich *et al.*, 2010). Our new data allow an evaluation of these processes for PdF melts :

(1) In the previous parts, we showed that magma mixing between melts with distinct source signatures and/or recording various stages of differentiation is common at PdF, leading to intermediate melt composition. However the H_2O-loss mostly affecting melt inclusions from PdC olivines (Fig. 13a) occurs at constant compositions (Fig. 8, 11). For instance the H_2O-loss is not correlated with a K_2O-increase as expected by mixing between primitive melts with a tholeiitic affinity (PdC) and melts with an alkaline affinity or more evolved-degassed central melts (Fig. 11).

(2) We stated that Fe-loss was limited in our dataset, restricting the role of H_2O-loss by diffusion across olivine crystals (Danyushevski *et al.*, 2000; Gaetani & Watson, 2000; Bucholz *et al.*, 2013). Actually, H_2O-loss is not correlated with Fe-loss (Fig. 13b). For instance, the lowest content of dissolved H_2O (e.g. 0.4 wt% H_2O) is recorded in melt inclusions set in the upper range of FeO_T contents (e.g. 12 wt% FeO_T ; Fig. 13b).

(3) In basaltic melts, diffusivity of dissolved species decrease from H_2O to CO_2 to S (Pichavant *et al.*, 2013). If disequilibrium degassing mainly affects the content of dissolved water in melts, it is not expected to have a strong control on the S variability (Fig. 13b). Conversely, S variability in melts may be related to (see Oppenheimer *et al.* (2011) for a review): (i) a source effect, (ii) sulphide formation, and/or, (iii) a sulfur-rich vapor phase present at depth. (i) We saw that source heterogeneities do not affect the S and H_2O contents in our melt inclusions (Fig. 11c). (ii) S and FeO_T decrease related to sulphide precipitation is only observed in few melt inclusions (Fig. 13b ; Metrich & Clocchiatti, 1996 ; Hart & Gaetani, 2006 ; Vlastelic *et al.*, 2016). (iii) Finally, the slight correlation between H_2O and S better suggests a preferential S partioning in the vapor phase during equilibrium degassing (Fig. 13b ; Bertagnini *et al.*, 2003 ; Metrich *et al.*, 2010).

(4) With respect to our previous findings, our preferred explanation to explain high CO_2/H_2O ratios in peripheral melt inclusions is the early-stage exsolution of a H_2O-S vapor phase in depth induced by CO_2-flushing (Bertagnini *et al.*, 2003). Actually, Boudoire *et al.* (in

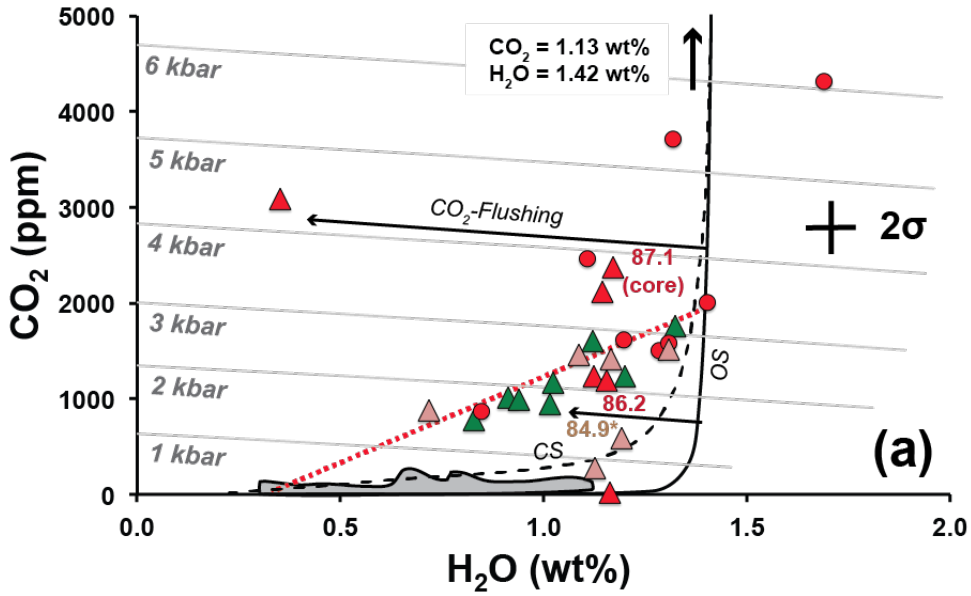
prep) recently highlighted that about 68 wt% of the initial CO_2 in PdF melts was already exsolved in the upper mantle and may percolate within the upper part of the plumbing system.

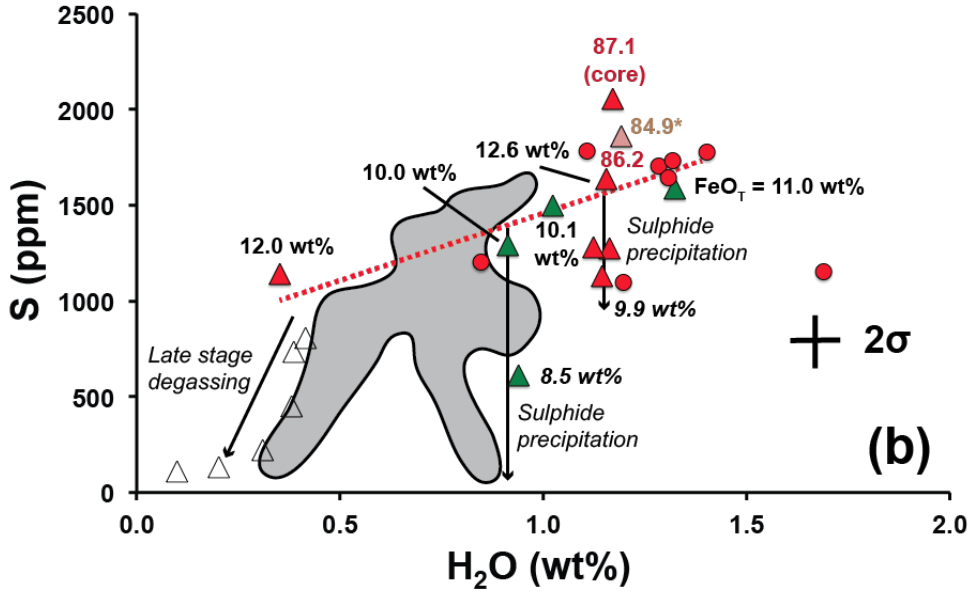
One tricky result regarding our degassing modelling is that such CO_2-flushing effect is expected to mainly occur in a shallow pressure range (1-3 kbar), i.e. in the crustal part of the plumbing system, as suggested by the CO_2-H_2O saturation isobars (Fig. 13a). Actually, we report in this study, a discrepancy between pressure estimations from fluid and melt inclusions (Table 4 ; Fig. 13c). Interestingly, we note that CO_2-H_2O saturation pressures are consistent with fluid inclusions barometry only in rare melt inclusions (1) in magnesian olivines from Hudson and, (2) recalculated taking into consideration the effect of the shrinkage bubble (Fig. 13c). Conversely, the discrepancy mainly affects melt inclusions where CO_2 was directly measured in in the glass (FTIR, SIMS ; Fig. 13c).

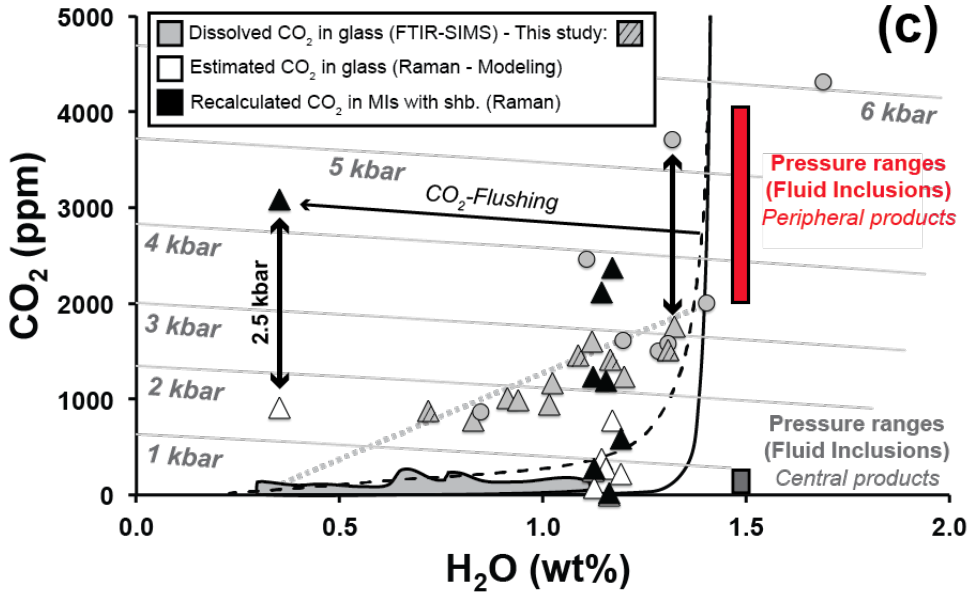
The effect of the shrinkage bubble forming (Wallace *et al.*, 2015 ; Aster *et al.*, 2016 ; Tuohy *et al.*, 2016) together with decrepitation during magma ascent (MacLennan, 2017) may explain this discrepancy (Fig. 13c). Interestingly, we found that the effect of the shrinkage bubble induce a <2.5 kbar-pressure shift in our reconstructed melt inclusions as observed for some melt inclusions from Hudson olivines (black arrow on Fig. 13c). This is consistent with previous findings of MacLennan (2017) who suggested that the underestimation of the CO_2-H_2O saturation pressure in melt inclusions is generally <2.5 kbar and that less than 5% of melt inclusions are unaffected by this discrepancy.

This means that the pressure range (1-3 kbar) where CO_2-flushing occurs is probably underestimated and should more likely corresponds to a pressure range closer to that of the mantle-crust underplating layer (3-6 kbar) in accordance with (1) CO_2-H_2O saturation pressures estimated from some recalculated melt inclusions (>3 kbar ; TB on Fig. 13a), (2) the pressure range from fluid inclusions in olivines from peripheral products (Fig. 13c) and, (3) the presence of an exsolved S-bearing vapor phase in depth suggested by S-bearing solid phases in some CO_2-rich fluid inclusions (sulfates ; Boudoire *et al.*, submitted to EPSL). Such water-loss induced by CO_2-flushing in the deepest part of the plumbing system, may trigger cotectic olivine-clinopyroxene crystallisation as suggested by our modeling (Fig. 12) and by the peculiar olivine-clinopyroxene fast growth textures described in Petit Cratère basalts (Fig. 4 ; Metrich *et al.*, 2010 ; Boudoire *et al.*, in prep).

Fig. 13 (next page) : Degassing paths at Piton de la Fournaise. (a) H_2O vs. CO_2. Isobars and open- (OS) / closed-system (CS ; exsolved vapor phase = 1 wt%) degassing paths calculated from Duan (2014). Initial dissolved H_2O content from the most primitive melt composition found in the melt inclusions described in this study (e.g. $Fo_{87.7}$ core ; TB). Initial dissolved CO_2 content from Boudoire *et al.* (in prep). The red dashed line fits melt inclusions deviating from the degassing paths at the equilibrium. Same symbols as in Fig. 8. (b) H_2O vs. S. Correponding recalculated FeO_T content in melt inclusions is reported (in red, potential melt inclusions affected by sulphide precipitation). The red dashed line fits the melt inclusions affected by H_2O-loss highlighted in (a). Late stage degassing at shallower levels is evidenced by matrix glasses and some melt inclusions from 1998-2010 central products (grey area). (c) Comparison between melt inclusions composition (H_2O and CO_2) analysed and recalculated with different methods (FTIR-SIMS, Raman ; see text for explanation and Table 2). Grey area is the composition range of melt inclusions and matrix glasses from the 1998-2010 central products.


CO2 = 1.13 wt%
H2O = 1.42 wt%
6 kbar
5 kbar
4 kbar
3 kbar
2 kbar
1 kbar
CO2-Flushing
87.1
(core)
86.2
84.9*
OS
CS
2σ
(a)
CO2 (ppm)
H2O (wt%)


87.1
(core)
84.9*
12.6 wt%
86.2
10.0 wt%
FeOT = 11.0 wt%
10.1
wt%
Sulphide
precipitation
12.0 wt%
9.9 wt%
Late stage
degassing
8.5 wt%
Sulphide
precipitation
2σ
(b)
S (ppm)
H2O (wt%)


Dissolved CO2 in glass (FTIR-SIMS) - This study:
Estimated CO2 in glass (Raman - Modeling)
Recalculated CO2 in MIs with shb. (Raman)
(c)
6 kbar
5 kbar
4 kbar
3 kbar
2 kbar
1 kbar
CO2-Flushing
2.5 kbar
Pressure ranges
(Fluid Inclusions)
Peripheral products
Pressure ranges
(Fluid Inclusions)
Central products
CO2 (ppm)
H2O (wt%)

CONCLUSION

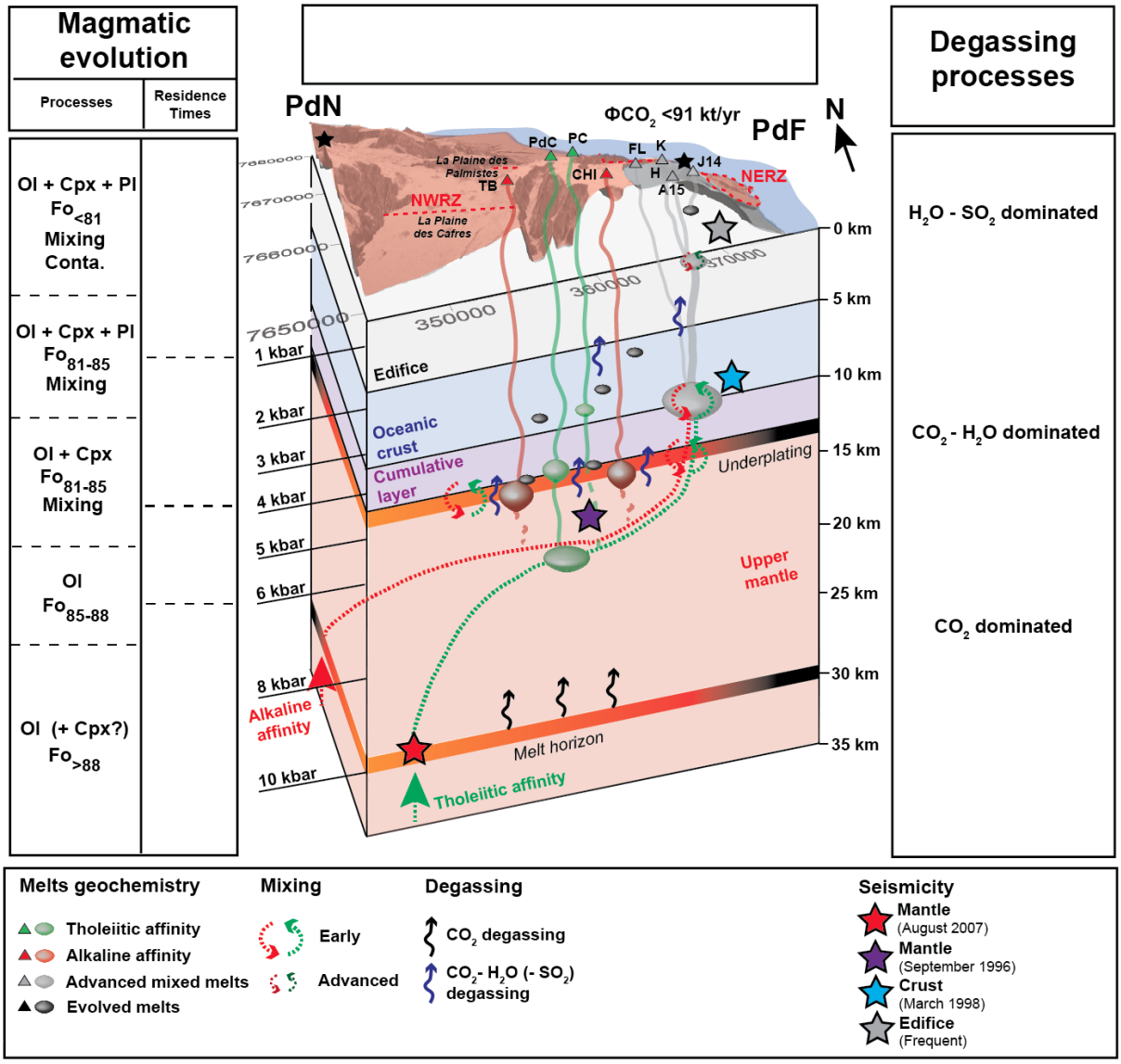
At Piton de la Fournaise, melts emitted in the frequently active central area are evolved and degassed transitional basalts (1) characterized by a homogeneous geochemical composition and (2) coming from the crustal shallower part of the magma plumbing system. Conversely, paroxymal central eruptions (e.g. March 1998, April 2007) and rare peripheral eruptions on the western flank of the volcano mainly produce more primitive transitional basalts (1) better recording slight geochemical heterogeneties and (2) testifying of a deeper origin down to the lithospheric mantle.

In this study, we characterized for the first time mineralogy, crystal zoning, fluid and melt inclusions in peripheral lavas having an alkaline affinity. We documented here the most primitive melt inclusions at Piton de la Fournaise volcano, and we showed that they have an alkaline affinity. These melt inclusions are also characterized by an enrichment in both compatible (like Ni) and incompatibles traces elements (like Th), volatile (e.g. Cl) together with a depletion in HREEs with respect to primitive melt inclusions with a tholeiitic affinity previously documented. We showed that such geochemical variability mirror the effect of minor source heterogeneities potentially related to the current contribution of distinct mantle blobs whose one related to the old-dormant neighbooring Piton des Neiges volcano. Then, during magma transfer and storage, magma mixing, at the depth of the mantle-crust underplating layer, between melts recording either (1) distinct source signature and/or (2) different steps of diffrentiation, generate melts with intermediate compositions and crystal zoning. This homogeneisation process is even more advanced for melts ponding in the crustal part of the volcano plumbing system, leading to the apparent geochemical homogeneity of central evolved and degassed melts emitted by the common activity of PdF.

Finally, we documented that most of the PdF melt inclusions provide underestimated dissolved CO_2 contents resulting from the presence of shrinkage bubbles together and, from the effect of decrepitation during magma ascent. We showed that high CO_2/H_2O ratios in peripheral melt inclusions are possibly related to a deep CO_2-flushing effect leading to melt deshydratation and favoring early clinopyroxene crystallisation. We stressed the role of the mantle-crust underplating layer in PdF melts mixing, degassing and differentiation.

AKNOWNLEDGMENTS

We acknowledge helpful technical support from N. Braukmüller, A. Kronz, G. Labeau, and D. Neuville during microanalysis. V. Zanon is gratefully acknowledged for stimulating discussions on ocean island magmatism. The Université de La Réunion and the ANR “STRAP” (ANR-14-CE03-0004) have funded this work. This is IPGP contribution number XXXX.


Magmatic evolution
Processes
Residence Times
Ol + Cpx + Pl
Fo<81
Mixing
Conta.
Ol + Cpx + Pl
Fo81-85
Mixing
Ol + Cpx
Fo81-85
Mixing
Ol
Fo85-88
Ol (+ Cpx?)
Fo>88
PdN
ΦCO2 <91 kt/yr
PdF
N
La Plaine des Palmistes
TB
NWRZ
La Plaine des Cafres
PdC
PC
CHI
FL
K
H
J14
A15
NERZ
7680000
7670000
7660000
7650000
350000
360000
370000
1 kbar
2 kbar
3 kbar
4 kbar
5 kbar
6 kbar
8 kbar
10 kbar
Edifice
Oceanic crust
Cumulative layer
Underplating
Upper mantle
Alkaline affinity
Melt horizon
Tholeiitic affinity
0 km
5 km
10 km
15 km
20 km
25 km
30 km
35 km
Degassing processes
H2O - SO2 dominated
CO2 - H2O dominated
CO2 dominated
Melts geochemistry
Tholeiitic affinity
Alkaline affinity
Advanced mixed melts
Evolved melts
Mixing
Early
Advanced
Degassing
CO2 degassing
CO2 - H2O (- SO2) degassing
Seismicity
Mantle (August 2007)
Mantle (September 1996)
Crust (March 1998)
Edifice (Frequent)

4.3. Estimation des temps de résidence des magmas au sein de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise

Les zonations normales et inverses des phases minérales (olivine et clinopyroxène), décrites dans la partie précédente, permettent d'apporter quelques contraintes supplémentaires sur les temps de résidence des magmas en utilisant la modélisation des profils de diffusion au sein des cristaux d'olivine et de clinopyroxène.

Notre étude des profils de zonations des clinopyroxènes a permis d'identifier deux types de « kinks », qui pourraient être liés à des processus magmatiques distincts (t1 et t2 sur la Fig. M21). Nous avons émis l'hypothèse que les kinks de type t1 puissent contraindre le temps écoulé entre l'arrivée d'une nouvelle recharge magmatique et l'arrivée du magma en surface (et son refroidissement,affectant les cœurs des clinopyroxènes). Les kinks de type t2 pourraient contraindre la durée de remontée du magma, comme en témoigne l'augmentation continue du rapport Ti/Al dans les zonations oscillatoires en bordures des cristaux (Fig. M21). En se basant sur la récente revue des coefficients de diffusion Fe-Mg au sein des clinopyroxènes valables pour une grande diversité de températures (Muller *et al.*, 2013), le coefficient isotrope suivant a été utilisé :

$$D_c = 2{,}77*10^{-7}*\exp(-320{,}7/RT)$$

$$D_c \approx D_b \approx D_a$$

La température moyenne (T) a été estimée à partir du MgO-thermomètre anhydre de Helz et Thornber (1987) modifié par Putirka (2008) et appliqué aux inclusions vitreuses. Au regard de (1) la petitesse des profils de diffusion malgré une haute résolution d'analyse (2 μm) et (2) la difficulté pour contraindre les conditions initiales au centre des « kinks », les calculs ont été basés sur un modèle de diffusion semi-infini en demi-espace, mieux adapté à ce type de profils (Crank, 1975; Hildner *et al.*, 2011) :

$$(C-C_{rim})/(C_{core}-C_{rim})=erf(x/(2*\sqrt{(Dt)})) \text{ avec } L= 4*\sqrt{(Dt)}$$

où C représente la concentration en Mg, x la position dans le profil, t le temps de diffusion, D le coefficient de diffusion et L la longueur finale d'expansion du « kink » après diffusion.

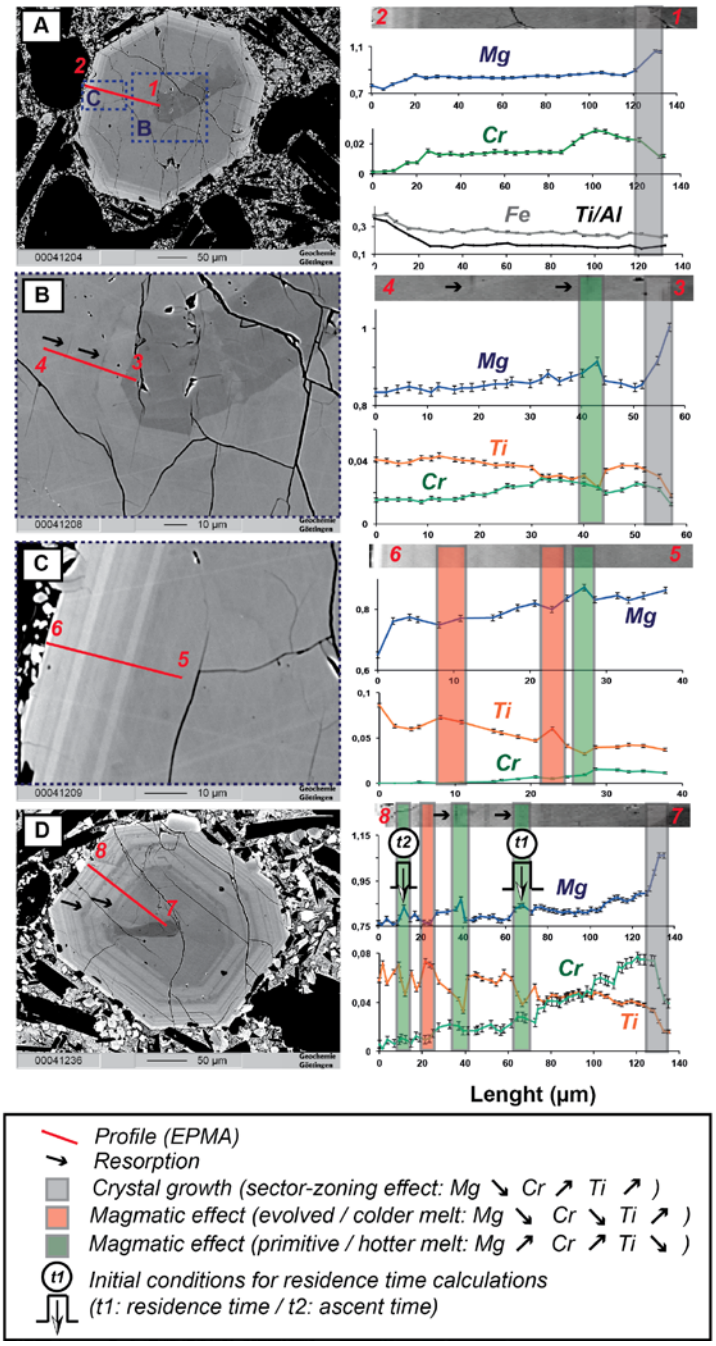


Fig. M21 : Imagerie BSE des clinopyroxènes dans les produits de Petit Cratère. Les profils élémentaires ont été réalisés avec un pas de 5 µm (a) ou de 2 µm (b-c-d). Les barres d'erreurs associées à l'incertitude analytique sont reportées.

Au sein des cristaux d'olivine, le coefficient de diffusion (Fe-Mg) de Dohmen et Chakraborty (2007) a été utilisé (D_c le long de l'axe c du cristal) :

$$D_c = 10^{-9,21} * (fO_2/10^{-7})^{1/6} * 10^{3(0,9-X_{Fo})} * \exp(-(E_{Fo}+7*10^{-6}*(p-10^5))/RT)$$

$$D_a \approx D_b \approx D_c/6$$

où la fugacité de l'oxygène (fO_2) a été estimée via la composition des inclusions vitreuses Kress et Carmichael (1991). Les fugacités de l'oxygène varient entre NNO-1,38 et NNO-0,45 en accord avec l'intervalle estimé (NNO-1,8 à NNO+1) dans les magmas du Piton de la Fournaise (Pichavant *et al.*, 2016). X_{Fo} représente la fraction molaire de forstérite, E_{Fo} correspond à l'énergie d'activation (J/mol), T à la température du magma (K) et *p* à la pression estimée via l'étude barométrique des inclusions fluides décrite dans les parties précédentes (en Pa). Le logiciel DIPRA (Girona et Costa, 2013) a été utilisé pour estimer les temps de résidence associés (Table M3). Ce logiciel présente l'avantage de prendre en compte dans les calculs, les incertitudes liées à la température, à l'erreur analytique et à l'anisotropie de diffusion au sein du cristal; paramètres principaux influençant la variabilité des temps de résidence. Les conditions initiales dans les produits le long de la NWRZ (Fig. M22) et dans les produits dans l'Enclos Fouqué (Fig. M23) ont été déterminées à partir des profils élémentaires réalisés à la microsonde électronique.

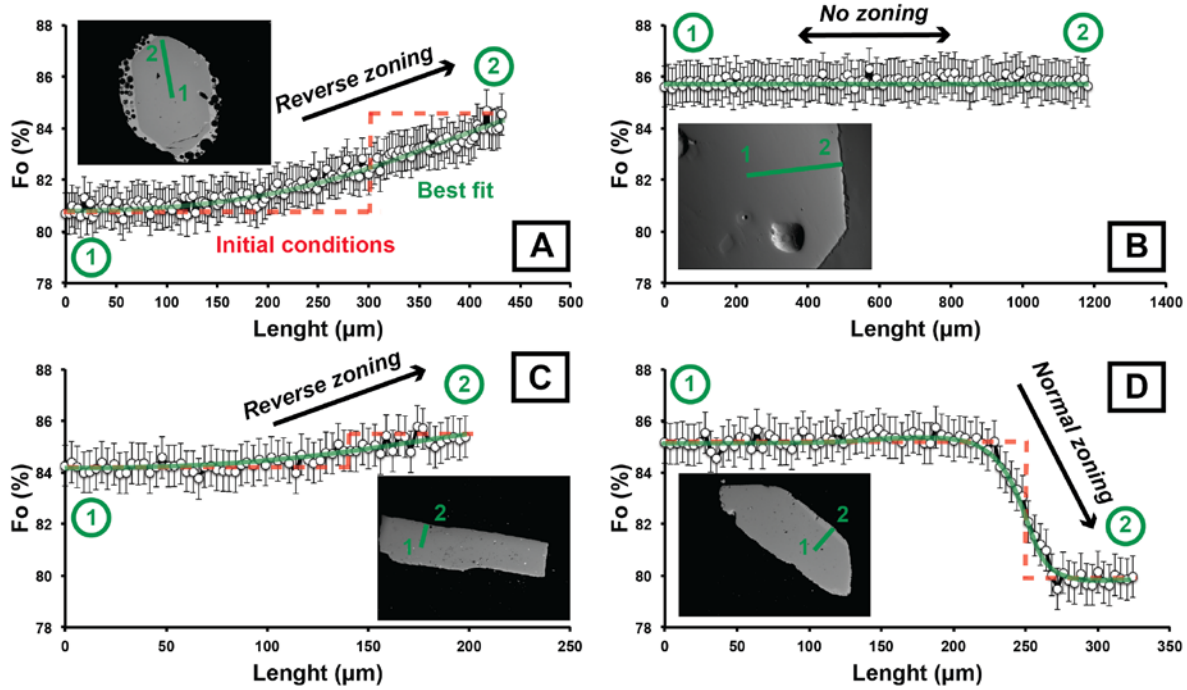


Fig. M22 : Profils de diffusion (Fo) dans les olivines des produits primitifs émis au sein de la NWRZ : (a) Below Petit Cratère, (b) Trous Blancs, (c-d) Piton de Caille.

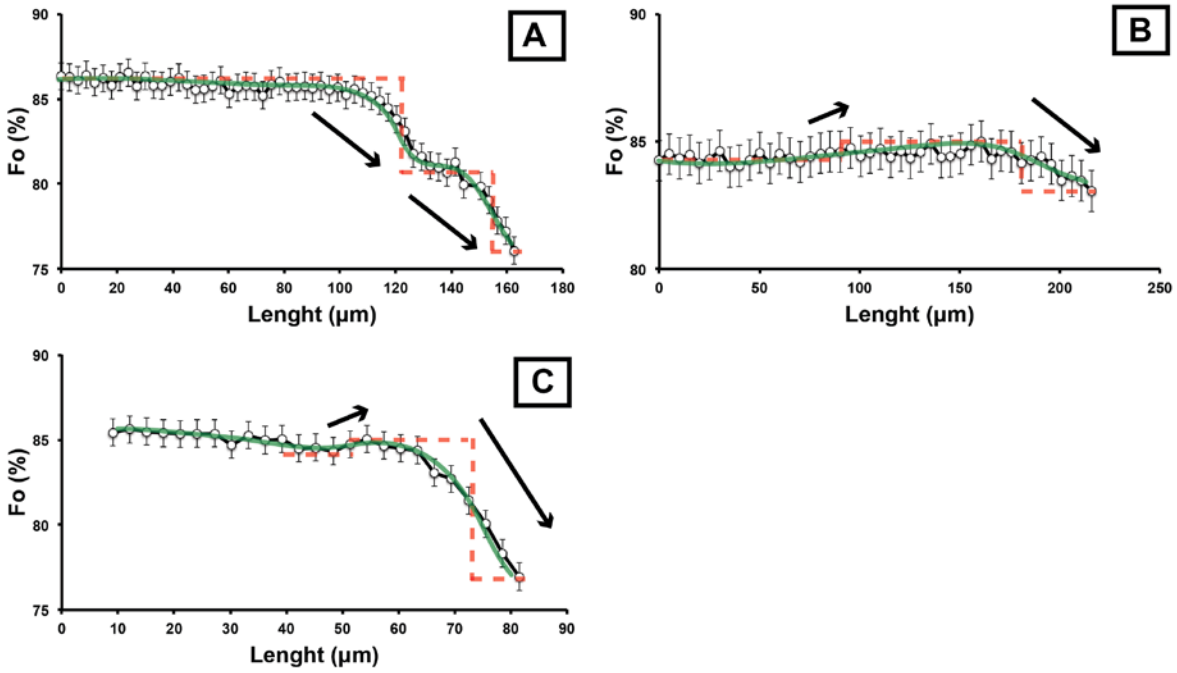


Fig. M23 : Profils de diffusion (Fo) dans les olivines des produits dans l'Enclos Fouqué (niveau crustal) : (a) mars 1998 (Hudson), (b) août 2015. (c) Profils au sein des olivines des produits évolués émis au sein de la NWRZ à Piton de la Rivière de l'Est (niveau crustal). En absence de contraintes sur ces basaltes, des conditions similaires à celles calculées pour Petit Cratère ont été supputées (en se basant sur la similitude des produits d'un point de vue textural et géochimique; Table M3).

La particularité des produits émis dans l'Enclos Fouqué (et du Piton de la Rivière de l'Est) décrits dans la Fig. M23 est la présence de zonations en plusieurs étapes. Ceci est particulièrement visible dans les olivines du Cratère Hudson où la composition en forstérite varie de Fo_{86} à Fo_{76} avec un palier marqué à Fo_{81}. En ce sens, la première partie du profil est très similaire aux profils observés dans les olivines des produits plus primitifs émis le long de la NWRZ (Fig. M22a, d). La seconde partie du profil, en revanche, suggère un phénomène de mélange avec des liquides plus différentiés (Fo_{70-76}), confirmant les précédentes observations faites par Salaün *et al.* (2010) sur la nature atypique des laves du Cratère Hudson. Ceci souligne également que les phénomènes de mélange entre liquides primitifs et liquides plus différentiés semblent davantage fréquents au sein de la partie crustale de la plomberie magmatique. Ce résultat est un argument supplémentaire en faveur d'une homogénéisation plus avancée des magmas centraux dans la partie superficielle de la plomberie magmatique.

Quant aux estimations des temps de résidence, notons que pour un même produit (e.g. Petit Cratère), les temps de résidence estimés via les zonations des cristaux de clinopyroxène (t1 = 54±21 jours) sont similaires à ceux estimés via les zonations des cristaux d'olivine (t1 = 30±18 jours). Cette observation nous permet notamment de valider la méthodologie développée ici avec un certain degré de confiance. Les temps de résidence des magmas que nous avons pu estimer sont synthétisés dans la Table M3 :

(1) au sein des produits éruptifs primitifs émis le long de la NWRZ et issus de la partie la plus profonde de la plomberie magmatique (ca. >4 kbar; e.g. Piton de Caille, Below

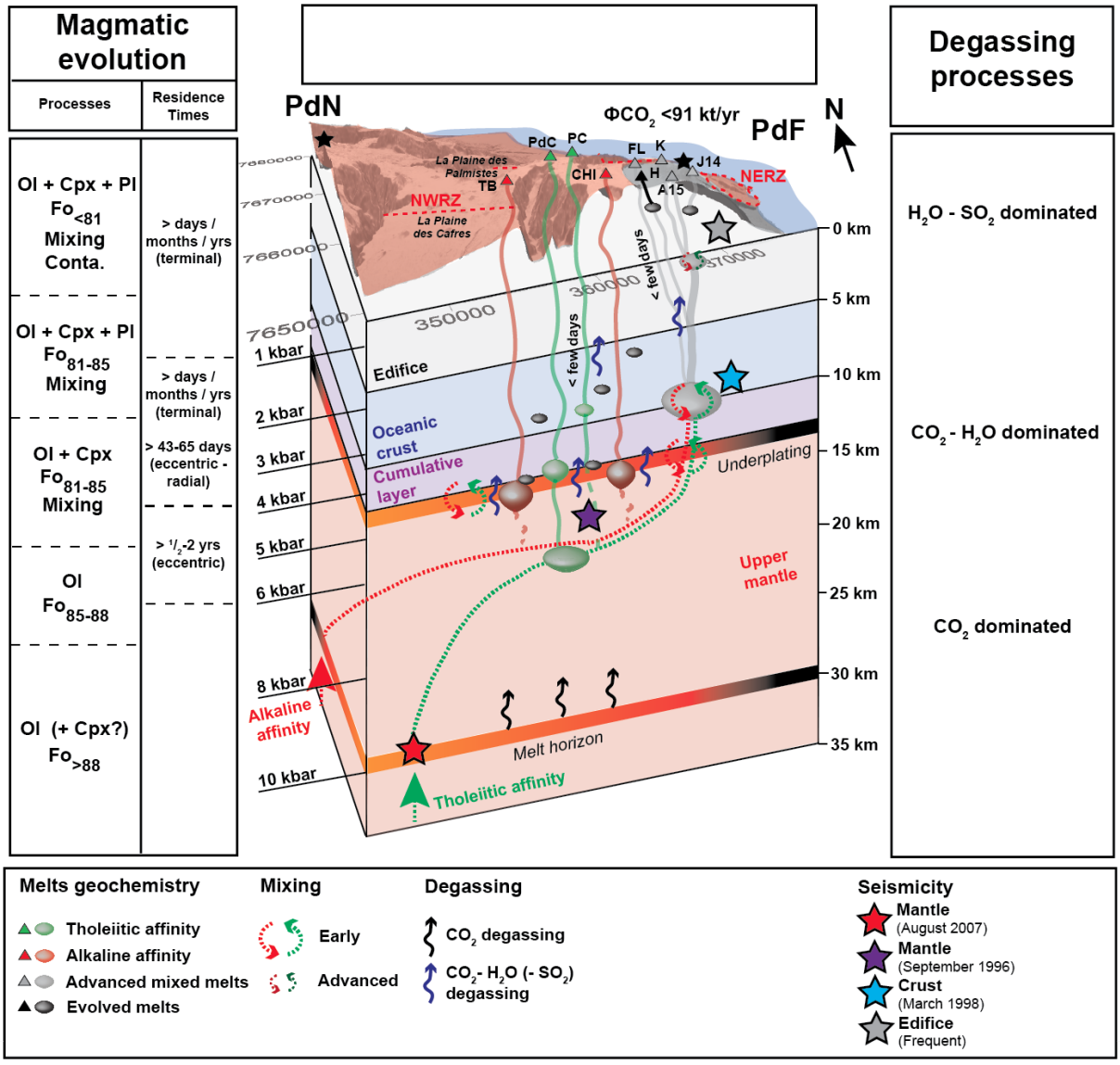
Petit Cratère), on peut estimer à partir des zonations des cristaux d'olivine, un temps de résidence (entre le moment du mélange et l'émission des produits en surface) compris au minimum entre (1a) **30 et 134 jours,** et (1b) **342 et 610 jours**. Aucune distinction notable n'est visible entre les produits d'affinité alcaline et tholéiitique;

(2) au sein des produits éruptifs plus évolués à clinopyroxène, émis dans l'Enclos Fouqué (Formica Léo) ou le long de la NWRZ (Petit Cratère), et issus de la partie crustale de la plomberie magmatique (ca. 2-3 kbar), on distingue plusieurs temps de résidence compris au minimum entre : (2a) **160 et 961 jours** pour les xénocristaux enregistrant les pressions les plus importantes (e.g. Fo_{84} xénocristaux de Formica Léo : 4 kbar), (2b) entre **27 et 71 jours** pour les cristaux qui pourraient enregistrer du stockage crustal (cf. t1 sur Fig. M21), et (2c) entre **3 et 14 jours** correspondant à la durée de remontée finale du magma depuis les réservoirs crustaux vers la surface (cf. *t2* sur Fig. M21 : zonation oscillatoire, augmentation continue du rapport Ti/Al);

(3) au sein des produits récents émis dans l'Enclos Fouqué, nous distinguons deux cas différents : celui de l'éruption de mars 1998 (Cratère Hudson) et celui d'août 2015.
→ Le cas de l'éruption au Cratère Hudson témoigne de phénomènes relativement rapides depuis les parties profondes de la plomberie magmatique (ca. >4 kbar; Bureau *et al.*, 1999) similaires à ceux décrits dans les produits de Petit Cratère et de Formica Léo. On note cependant deux étapes : l'une comprise entre **4 et 84 jours** (mélange Fo_{86} et Fo_{81}) et la seconde n'excédant pas **2 jours** (mélange Fo_{81} et Fo_{76}). A noter que 2 jours séparent également les sorties de magma au niveau du Cratère Kapor (9 mars 1998) et du Cratère Hudson (11 mars 1998).
→ Le cas de l'éruption d'août 2015, témoigne de phénomènes plus lents, mais se décompose également en deux étapes : l'une entre **152 et 278 jours** et la seconde comprise entre **9 et 27 jours**. Notons que la première étape englobe la période de migration sismique depuis 9 km sous le niveau de la mer vers le réservoir au niveau de la mer observée en avril 2015 (Lengliné *et al.*, 2016). La seconde étape est, quant à elle, concomitante avec la recharge magmatique syn-eruptive observée pendant l'éruption d'août 2015; Coppola *et al.*, 2017; Tulet *et al.*, 2017).
Dans les deux cas, les temps de résidence estimés pour ces magmas sont largement inférieurs aux 25 ans estimés par Sigmarsson *et al*. (2005) pour les magmas stockés au sein du réservoir magmatique superficiel situé au niveau de la mer. Les temps de résidence plus courts estimés dans notre étude pourraient être liés à une dynamique magmatique atypique pour les éruptions de mars 1998 et d'août 2015, comme suggérée par la composition des laves émises, la durée et le volume des laves émis lors de ces éruptions.

Table M3 (page suivante) : Estimations des temps de résidence minimaux entre le moment du mélange magmatique et celui où le magma atteint la surface et se refroidit. Le refroidissement des magmas en surface n'affecte que les 3 derniers micromètres des cristaux et n'induit donc pas de surestimation des temps de résidence (Hartley *et al.*, 2016).

Site	Event	Mineral	Number of Analysis	Temperature (°C) Average	Temperature (°C) Uncertainty	Oxygen Fugacity (ΔNNO) Average	Pressure (kbar)	Residence Time (days)		
								Step 1	Step 2	Ascent
Central area	August 31, 2015	*Ol*	4	1209	8	-1.05	1.7	215 ± 63	18 ± 9	
	March 11, 1998 (Hudson)	*Ol* *Ol*	1 3	1217	19	-1.35	4	65 ± 19 4 ± $^{1}/_{2}$	 1 ± $^{1}/_{2}$	
	Formica Léo	*Cpx-Ol* *Ol**	3 1	1157	7	-0.45	3	43 ± 16 160-961		14
Peripheral area (NWRZ)	Petit Cratère	*Cpx-Ol*	8	1157	7	-0.45	3	48 ± 23		6 ± 3
	Piton de la Rivière de l'Est	*Ol*	2	1157	7	-0.45	3	6 ± 1		
	Below Petit Cratère	*Ol* *Ol*	2 3	1253	9	-1.05	4	369 ± 27 125 ± 9		
	Piton de Caille	*Ol* *Ol*	1 1	1243	14	-1.36	4	493 ± 117 40 ± 10		
	Trous Blancs	*Ol*	6	1274	13	-1.38	4	No Zoning		


Magmatic evolution
Processes
Residence Times
Ol + Cpx + Pl
Fo<81
Mixing
Conta.
> days / months / yrs (terminal)
Ol + Cpx + Pl
Fo81-85
Mixing
> days / months / yrs (terminal)
Ol + Cpx
Fo81-85
Mixing
> 43-65 days (eccentric - radial)
Ol
Fo85-88
> 1/2-2 yrs (eccentric)
Ol (+ Cpx?)
Fo>88
PdN
ΦCO2 <91 kt/yr
PdF
N
La Plaine des Palmistes
TB
NWRZ
La Plaine des Cafres
PdC
PC
CHI
FL
K
H
J14
A15
NERZ
7680000
7670000
7660000
7650000
350000
360000
370000
1 kbar
2 kbar
3 kbar
4 kbar
5 kbar
6 kbar
8 kbar
10 kbar
Edifice
Oceanic crust
Cumulative layer
Underplating
Upper mantle
Alkaline affinity
Melt horizon
Tholeiitic affinity
< few days
0 km
5 km
10 km
15 km
20 km
25 km
30 km
35 km
Degassing processes
H2O - SO2 dominated
CO2 - H2O dominated
CO2 dominated
Melts geochemistry
Tholeiitic affinity
Alkaline affinity
Advanced mixed melts
Evolved melts
Mixing
Early
Advanced
Degassing
CO2 degassing
CO2- H2O (- SO2) degassing
Seismicity
Mantle (August 2007)
Mantle (September 1996)
Crust (March 1998)
Edifice (Frequent)

4.4. Nouvelles contraintes sur les processus de dégazage

L'étude des inclusions vitreuses a permis de contraindre davantage les processus de dégazage depuis la zone de sous plaquage magmatique croûte-manteau et de mettre en avant son rôle potentiel dans la séquence de cristallisation des magmas fournaisiens. En se basant sur une étude fine des inclusions fluides (barométrie, géochimie du système CO_2-He-Ar) au sein de produits décrivant différents niveaux de la plomberie magmatique, l'article composant cette partie vise à décrire l'évolution du dégazage au Piton de la Fournaise, depuis le manteau lithosphérique jusqu'à la partie centrale superficielle de l'édifice. Les annexes de l'article sont disponibles dans l'Annexe M8 de ce mémoire. En résumé, les principaux résultats soulignés par cette étude sont :

(1) le dégazage de CO_2 à l'équilibre est prédominant au sein de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise. Le magma primaire pourrait contenir jusqu'à 3,1 pds% de CO_2 avec une signature isotopique initiale $\delta^{13}C$ = -0,5±0,5 ‰ et un rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ = 0,3±0,1 dans la phase exsolvée. Notre nouvelle estimation du CO_2 initial dissout dans les basaltes primaires du Piton de la Fournaise est de 3 à 5 fois supérieure à celle précédemment proposée (Bureau *et al.*, 1998a). A 10 kbar (horizon potentiellement riche en liquide, caractérisé par de faibles vitesses sismiques), le magma pourrait contenir 1,13±0,19 pds% de CO_2 et avoir une signature $\delta^{13}C$ = -3,2±0,1 ‰ et un rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ = 0,7±0,2 dans la phase exsolvée. Ces valeurs sont similaires à celles calculées au Kilauea, pour le même domaine de pression;

(2) au niveau de la zone de sous-plaquage magmatique (interface croûte-manteau), le magma ne contiendrait que entre 0,25 et 0,35 pds% de CO_2 avec une signature en $\delta^{13}C$ = -6,4±0,5 ‰ et un rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ = 2,1±0,4 dans la phase exsolvée. La composition isotopique du carbone que nous calculons pour la phase fluide est similaire à celle que nous avons mesurée pendant cette thèse (2016-2017) dans les émissions de CO_2 des sources thermales du cirque de Cilaos, au Piton des Neiges;

(3) dans la partie crustale de la plomberie magmatique située à l'aplomb de l'Enclos Fouqué, les concentrations en CO_2 dissout dans le magma seraient très faibles, <0,2 pds%, avec une signature en $\delta^{13}C$ = -7,9±0,6 ‰ et un rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ = 3,5±0,8 dans la phase exsolvée. La composition isotopique du carbone que nous estimons dans la phase fluide est similaire à celle maximale mesurée pendant cette thèse dans les fumerolles syn-éruptives des éruptions de 2014-2017 et dans les gaz de sol;

(4) le dégazage avancé des magmas au niveau de la zone de sous-plaquage magmatique croûte-manteau pourrait être un dénominateur commun à de nombreux volcans basaltiques en domaine océanique, pour lesquels de multiples zones de stockage sont décrites lors de l'ascension du magma. Ce modèle contraste avec celui proposé pour le Kilauea, dans lequel l'ascension rapide du magma permettrait d'aboutir à des liquides peu différenciés (riches en MgO et contenant des olivines plus

magnésiennes) et peu dégazés dans la partie superficielle de l'édifice ($\delta^{13}C$ = -3,7±0,3 ‰; flux élévé de CO_2 dans les émissions centrales du Kilauea).

Extensive CO_2 degassing in the upper mantle beneath ocean basaltic volcanoes: first insights from Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island) coupling CO_2-He-Ar systematic and petrology of fluid inclusions

G. BOUDOIRE[1,2]*, A. L. RIZZO[3], A. DI MURO[2,4], F. GRASSA[3], M. LIUZZO[3]

[1]Laboratoire Géosciences Réunion, Université de La Réunion, Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, F-97715 Saint-Denis, France

[2]Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF), Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, Université Paris Diderot, Bourg Murat, France

[3]Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo, Via Ugo La Malfa 153, 90146 Palermo, Italy

[4]Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, Université Paris Diderot, F-75005 Paris, France

* Corresponding author. Present address: Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF/IPGP), Impasse de l'Observatoire, Bourg Murat, 97418, France. Telephone: +262 (0)2 62275292. Fax: +262 (0)2 62591204. E-mail: guillaume.boudoire@gmail.com

ABSTRACT

In spite of its major role on the atmospheric volatile budget, on climate and also to track magmatic transfers, deep (CO_2) degassing below volcanoes is still poorly understood. Most of the studies on this issue lack constrains on the depth levels where degassing occurs and on its extent. In this study, we couple geochemistry of low solubility gases (He, Ar, CO_2) in fluid inclusions (FIs) and petrology of magmatic inclusions on a set of olivine and pyroxene crystals from the Piton de la Fournaise (PdF) OIB basalts.

After filtering for secondary effects affecting the composition of FIs, we constrain basaltic magma degassing on a large pressure range. Our new data on the composition of primary melts permit to reconciliate natural and experimental data on noble gases. At PdF, we show that extensive degassing occurs already in the upper mantle, up to the mantle-crust underplating depth and is favored by multiple steps of magma ponding. We calculate that melts reaching PdF shallow crustal reservoirs have already exsolved about 93±1 wt% of their early CO_2 content in accordance with (1) the evolved and degassed characteristics of eruptive products and, (2) the weakness of gas emissions in the active area. Our data raise also important issues regarding the interpretation of $\delta^{13}C$ ratio in volcanic gas emissions, whose initial $\delta^{13}C$ magmatic signature could be as low as -8‰, much lower than commonly assumed in most studies.

The results we obtain on Piton de la Fournaise strongly contrast with previous findings on ocean island volcanoes having a higher magma production rate and faster magma ascent, like Kilauea (Hawaii), whose basalts experience only limited early degassing. We propose

that extensive early degassing in the upper mantle can be a common process for many volcanoes of the Earth and is favored by multistep magma ascent. This study opens exciting prospects regarding the budget of volcanic volatile emissions, with enormous implications on the actual CO_2 degassing of the Earth in comparison to the anthropogenic contribution, and for volcanic gas monitoring.

Keywords: fluid inclusions, mantle, $\delta^{13}C$, CO_2, noble gases, degassing, underplating layer

INTRODUCTION

Volcanic degassing is a major field of investigation able to provide reliable tools for forecasting volcanic activity (Tazieff and Tonani, 1963; Le Guern *et al.*, 1982; Scarpa, 2001; Aiuppa *et al.*, 2004; Liuzzo *et al.*, 2013; Rizzo *et al.*, 2006, 2009, 2015). Moreover, it strongly contributes to the total gas budget in the Earth atmosphere and may lead to important climatic changes with disastrous consequences for the ecosystem (Le Guern *et al.*, 1975; Allard *et al.*, 1991; Oppenheimer *et al.*, 2011; Burton *et al.*, 2013; Carn *et al.*, 2017). Many studies focus on shallow degassing below volcanoes and pre-eruptive conditions changes related to the high solubility of some gaseous species in melts that are more prone to be released close to the surface (e.g. H_2O, SO_2, H_2S, HCl, HF; e.g., Aiuppa *et al.*, 2007). Conversely, due to its low solubility in melts, CO_2 is released at greater depth and strongly contributes to the deep carbon cycle (Marty and Jambon, 1987; Dasgupta and Hirschmann, 2010; Marty *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2016). CO_2 is also the major non-aqueous constituent of magmatic gases and the principal carrier for other volatiles as noble gases (Barry *et al.*, 2014; Gilfillan *et al.*, 2014). Consequently, it is extensively used to constrain deep degassing when coupled to noble gases (e.g., $^4He/CO_2$, CO_2/Ar, $^4He/^{40}Ar^*$) due to the low but distinct solubility between these species (Jambon *et al.*, 1986; Burnard *et al.*, 2003, 2004, 2014; Aubaud *et al.*, 2004; Paonita and Martelli, 2007; Paonita *et al.*, 2012). The isotope composition of carbon ($\delta^{13}C$) of CO_2 is also an important tracer of magmatic degassing, because it fractionates along this process moving towards lower values (Javoy *et al.*, 1978; Mattey, 1991; Trull *et al.*, 1992; Shaw *et al.*, 2004). However, these geochemical tracers may be also affected by secondary effects that require to be evaluated. On one side, CO_2 content and $\delta^{13}C$ may be modified by carbonates precipitation or dissolution (Barry *et al.*, 2014), gas-water interaction (Marty *et al.*, 1992; Caracausi *et al.*, 2003; Gilfillan *et al.*, 2009; Dubacq *et al.*, 2012), and CO_2 addition from the decarbonation of the sediments carried by the subducting slab (Aiuppa *et al.*, 2014, 2017; Gennaro *et al.*, 2017; Mason *et al.*, 2017). On another side, noble gases contents can be affected by radioactive decay (Kurz, 1986; Graham *et al.*, 1987; Füri *et al.*, 2011; Correale *et al.*, 2016), mantle metasomatism, diffusive fractionation (Yamamoto *et al.*, 2009), crustal and atmospheric contamination (Rizzo *et al.*, 2015).

Another issue for constraining deep degassing below volcanoes and evaluating initial volatile budget is that most of the studies: (1) focus on late-stage products (as residual glasses or free gases), which are more prone to be affected by secondary effects (Marty *et al.*, 1992; Caracausi *et al.*, 2003; Capasso *et al.*, 2005; Aubaud *et al.*, 2004, 2006), (2) deal with Mid Ocean Ridge Basalts (MORB) systems and only few data refer to Ocean Island Basalts (OIB) systems [see Barry *et al.* (2014) for a complete review] and, (3) lack of exsolution pressures

constrains, most of them being estimated from noble gases experimental studies (Sarda and Guillot, 2005; Iacono Marziano et al., 2010; Paonita *et al.*, 2012).

In this study, we focused on a set of crystals from various products (lava and enclaves) and eruptive sites (central and peripheral areas) of the PdF volcano (Reunion island), which formed in an OIB geodynamic setting. These products are able to describe different levels of the volcano plumbing system and thus to constrain degassing for different pressures. We adopt an approach that couples gas geochemistry (He, Ar, CO_2) of fluids inclusions and petrology of lavas and enclaves (crystal composition, FI barometry, melt inclusions composition) in order to (1) constrain the extent of magmatic evolution and degassing below the volcano as a function of depth and, (2) constrain the volatile content of primary melts. The PdF volcano was targeted due to (1) its intense eruptive activity (one eruption each nine months since 1985; Roult *et al.*, 2012) contrasting with limited gas emission during inter-eruptive periods (see Di Muro *et al.* (2016) for a review), (2) the homogeneity of the mantle source limiting the initial variability in composition (noble gases, CO_2 and $\delta^{13}C$, Graham *et al.*, 1990; Füri *et al.*, 2011, Vlastelic and Pietruzska, 2016), and (3) similarities between its plumbing system and those inferred for many other ocean basaltic volcanoes (Michon *et al.*, 2015). That makes this volcano an interesting natural laboratory to study deep magma transfer and degassing from mantle to crustal level (Liuzzo *et al.*, 2015; Boudoire *et al.*, 2017a,b).

GEOLOGICAL SETTING

Located in the Indian Ocean, La Reunion Island (latitude : -21°; longitude : 56°) is the youngest volcanic island produced by the hot spot related to the Deccan flood basalt province in India 65 Myrs ago (Mahoney *et al.*, 2002). The volcanic complex rises 7 km-high on the ocean floor which consists of a Upper Cretaceous-to Paleocene oceanic crust. The Moho is located at 10.2-13 km below sea level (b.s.l.) according to seismic investigations (Gallard *et al.*, 1999; Fontaine *et al.*, 2015). A <3 km-thick layer of dense material related to the underplating of ultramafic rocks was inferred by geophysical data between the crust and the mantle lithosphere (Charvis *et al.*, 1999; Fontaine *et al.*, 2015). The island is composed by two volcanic edifices (Piton des Neiges: 3070 m a.s.l and PdF: 2632 m a.s.l.) characterized by geochemically similar transitional magmas (Upton and Wadsworth, 1966).

The currently active volcano is the PdF, whose activity began ca. 530 kyrs ago on the southwest flank of the Piton des Neiges volcano (Gillot and Nativel, 1989). PdF melts are inferred to originate from partial melting of the upper mantle (4 GPa; Fretzdorff and Haase, 2002). The mantle source was described as homogeneous with constant noble gases and Sr-Nd-Hf-Os isotope signature (Graham *et al.*, 1990; Staudacher *et al.*, 1990; Albarède *et al.*, 1997; Hanyu *et al.*, 2001; Peters *et al.*, 2016). Based on incompatible element ratios, close to those in chondrites, and Os isotope signature, some authors have recently proposed that the mantle source below La Réunion Island reflects the most primitive source described on Earth (Schiano *et al.*, 2012; Peters *et al.*, 2016). Only minor isotope variations are documented and have been attributed to either (1) distinct component intrinsic to the plume itself or the incorporation of the ambient Indian asthenosphere into the upwelling plume (Pietruzska *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014; Vlastelic and Pietruzska, 2016), and/or (2) small degrees of late-stage contamination (Luais, 2004; Pietruszka *et al.*, 2009). With the exception of old evolved

alkaline basalts bearing abundant plagioclase (Valer *et al.*, 2017), lavas at PdF are transitional basalts (Upton & Wadsworth, 1966; Albarède *et al.*, 1997; Boivin and Bachèlery, 2009).

Since 1640 (i.e. the beginning of permanent colonization of the island), most of the PdF eruptions (>95 %) occurs inside the Enclos Fouqué caldera (Fig.1; Villeneuve and Bachèlery, 2006), formed between ~5.5 and ~3.0 kyrs BP during the Bellecombe explosive events (Ort *et al.*, 2016). There, seismic hypocenters are mostly defined at shallow crustal depth (i.e. from 0.5 km a.s.l. to 11 km b.s.l.) consistent with the presence of several crustal reservoirs (Nercessian *et al.*, 1996; Di Muro *et al.*, 2014; Coppola *et al.*, 2017). The border of the Enclos Fouqué caldera marks a geomorphological limit between the central activity inside and the peripheral activity outside (Fig. 1; Villeneuve and Bachèlery, 2006). The peripheral activity (<5 % of historical eruptions) is mainly concentrated within three converging rift zones: the SE rift zone (SERZ), the NE rift zone (NERZ) and the NW rift zone (NWRZ). SERZ and NERZ are almost aseismic and mostly related to magma transfers from the shallow part of the central plumbing system (Michon *et al.*, 2015). Conversely the NWRZ, which connects the old PdN volcanic edifice with the western flank of PdF volcano is characterized by deep seismicity within the lithospheric mantle (>11 km b.s.l.). This contrasts with the depth of seismic hypocenters below the central area (crustal level). Petrological studies highlight that melts erupted within the NWRZ are more primitive and richer in gas than evolved and degassed melts currently erupted in the central area (Bureau *et al.*, 1998; Coppola *et al.*, 2017; Di Muro *et al.*, 2014, 2016; Boudoire *et al.*, in prep). Actually, at least two main zones of magma ponding were inferred within the upper mantle below PdF volcano and they could account for the emission of NWRZ melts. The first one (≈30-35 km-depth), hold rare petrological evidences but is inferred by seismic studies (Gallard *et al.*, 1999; Massin, 2009; Fontaine *et al.*, 2015) and stress fields modeling related to the edifice loading (Gerbault *et al.*, 2017). The second one is in the vicinity of the underplating layer (≈15 km b.s.l.) in accordance with most of the barometric data obtained from NWRZ products (Bureau *et al.*, 1998; Boudoire *et al.*, in prep). Based on the spatio-temporal location of recent seismic hypocenters, some authors have proposed that central crustal reservoirs are fed by melt transfers below the NWRZ, at mantle level, from a 30 km-deep offset magmatic center located between PdF and Piton des Neiges volcanoes (Michon *et al.*, 2015; Boudoire *et al.*, 2017a,b). Interestingly, this zone located between both volcanic edifices is also set by the highest soil CO_2 fluxes, which contrasts with the weakness of inter-eruptive gas emissions in the central area (Liuzzo *et al.*, 2015; Di Muro *et al.*, 2016).

In this study, we focus on a set of crystals from fast quenched extrusive (pyroclasts) and intrusive (ultramafic enclaves) products from both the central and the NWRZ peripheral area (Fig. 1) in order to cover (1) the large pressure range described by PdF FI barometry and, (2) the geochemical melt variability related either to melt differentiation and/or to minor source heterogeneities. We sampled recent emitted products (<10 kyrs; Fig. 1) to (1) limit post-eruptive processes affecting noble gases and, (2) better favor the comparison with the current PdF eruptive activity.

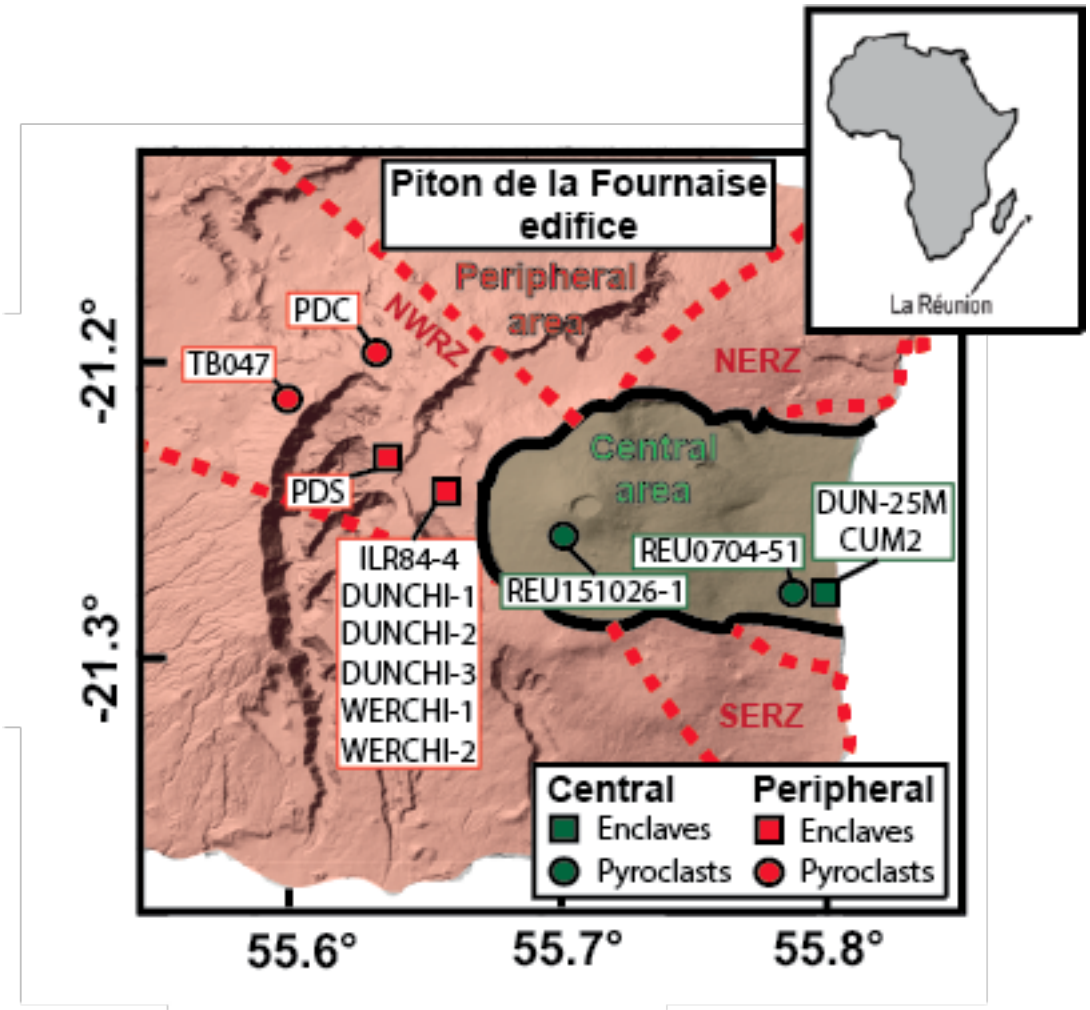


Fig. 1 : Location of sampled sites. TB047 : Trous Blancs lapilli. PDC : Piton de Caille scoriae . PDS : dunite from Piton du Pas des Sables. ILR84-4 : harzburgite from Piton Chisny. DUNCHI-1/2/3 : dunites from Piton Chisny. WERCHI-1/2 : wehrlites from Piton Chisny. CUM2 : subaerial dunite from the April 2007 eruption. DUN-25M : submarine dunite from the April 2007 eruption. REU0704-51 : 5th April 2007 lapilli. REU151026-1 : 26th October 2015 scoriae.

SAMPLES AND METHODS

Eruptive products from the peripheral area refer to olivine phenocrysts from Piton de Caille scoriae (PDC; <5 kyrs) and Trous Blancs lapilli (TB047; <10 kyrs). These products were targeted due to (1) the restricted amount of recycled xenocrysts and (2) their geochemical signature (major and traces elements, Sr-Nd isotopes) overlapping the geochemical variability of recent PdF magma (Boudoire *et al.*, in prep). Similarly, in order to limit the effect of crystal recycling, we selected among the eruptive products from the central area a set of olivine microphenocrysts from the 5th April 2007 and of phenocrysts from the 26th October 2015. These products are representative of the largest recent eruptions of PdF and were emitted during the April 2007 and August 2015 paroxymal eruptions, respectively (Di Muro *et al.*, 2014; Coppola *et al.*, 2017).

Investigated olivine and clinopyroxenes crystals in enclaves from the peripheral area are dunites (DUNCHI-1/2/3), wehrlites (WERCHI-1/2) and harzburgite (ILR84-4) from Piton Chisny (≈381 BP). One supplemental dunitic enclave is from Piton du Pas des Sables cone

(undated). Enclaves from the central area are dunites from the April 2007 eruption, with one subaerial (CUM2) and one submarine sample (DUN-25M).

Fluid inclusions (FIs) were analyzed with a Horiba T64000 Raman spectrometer manufactured by Jobin-Yvon with a 1800 grooves/mm gratings at IPGP (Paris, France). An argon ion laser at 488 nm wavelength with an average power of 1.13W was used at room temperature. Pressure estimates were obtained using the CO_2 density deduced from the Fermi diad split (Frezzotti *et al.*, 2012) between the 1388 cm^{-1} and 1285 cm^{-1} bands (Δ) and the recent calibration-dependent equations proposed by Lamadrid *et al.* (2016). At room temperature, water vapor was not detectable by Raman spectroscopy in our samples. However, the presence of a CO_2-H_2O mixture is common in FI with up to 30 % moles of H_2O in contexts comparable with PdF (Frezzotti and Touret, 2014). Later dehydratation of FIs is favored by diffusion within the hosting crystal and by reaction with it, which can lead to the formation of hydrous phases and carbonates. FI densities were calculated assuming the original CO_2-rich fluid can contain up to 10 mol% of H_2O. This approach has been discussed in detail in Boudoire *et al.* (in prep) for La Réunion melts and is consistent with estimations made for other oceanic islands (Zanon and Frezzotti, 2013). Uncertainty related to the equations, and the analytical conditions is lower than 0.05 g cm^{-3} (i.e. <0.7 kbar).

Electron microprobe analyses on mineral phases were performed by using a CAMECA SX5 at Camparis (Paris, France) set with 15 kV potential, 20 nA focused beam coupled with a counting time varying from 10 to 50s depending on the element. Analytical error was 0.8-4 % for concentrations higher than 15 wt%, 6-18 % for concentrations in the 1-15 wt% range, and 15-100 % for concentrations in the 1-0.2 wt% range. In particular, relative error on CaO is around 15 % and less than 1.2 % for Fo estimation.

Olivine crystals were handpicked from 13 samples previously fragmented and sieved in the fractions of 0.5 and 1 mm. In total, 29 measurements have been carried out for noble gases and Total Gas Content (TGC), the latter being almost only CO_2 (more details are given in the text and in the supplementary material), while 30 measurements were performed for the concentration and isotope composition of CO_2. The procedure of sample preparation and analysis for noble gases and TGC is described in Martelli *et al.* (2014), Rizzo *et al.* (2015), Gennaro *et al.* (2017), and Robidoux *et al.* (2017). A variable aliquot ranging from 0.22 g to 1.36 g of crystals was analysed in replicate measurements for the elemental and isotope composition of Helium, Neon, and Argon in FI hosted in olivine crystals. These analyses were performed in the noble gas isotope laboratory of INGV, Sezione di Palermo (Italy). Helium (^3He and ^4He) and Neon (^{20}Ne, ^{21}Ne, ^{22}Ne) isotopes were measured separately by two different split-flight-tube mass spectrometers (Helix SFT-Thermo). Argon isotopes (^{36}Ar, ^{38}Ar, and ^{40}Ar) were analysed by a multicollector mass spectrometer (GVI Argus) with an analytical uncertainty of $\leq$2 %. The uncertainty in the measured amounts of He, Ne, and Ar elements was <5 %. Typical blanks for He, Ne, and Ar were $<10^{-14}$, $<10^{-16}$ and $<10^{-14}$ mol, respectively. The moles of TGC of the fluids trapped in the crystals were quantified by measuring the total pressure of gas (by an IONIVAC Transmitters ITR 90) released during crushing in a known volume of the system. The protocol for the preparation, single-step crushing and analysis of FI was the same as that applied by Martelli *et al.* (2014), Rizzo *et al.* (2015) and Robidoux *et al.* (2017).

The moles of CO_2 were quantified by measuring the pressure of gas released from crushing and purified from other components with cryogenic technique, within a section of a glass line with a known volume (~16 cm^3) using a 626B Baratron® Absolute Capacitance Manometer made by MKS. The accuracy is 0.5 % for pressures lower than 1.33 mbar. This technique differs from that used for noble gases in the type and volume (few cm^3) of line used to extract gases from FI. In fact, for these measurements aimed at the investigation of carbon isotope composition of CO_2, glass lines are used in order to prevent any fractionation of CO_2 due to selective adsorption e.g. in stainless steel. Further details on this technique are given in Gennaro *et al.* (2017). Interestingly, CO_2 content estimated from the noble gases protocol as TGC is very consistent with CO_2 measurements performed with this method, close to the 1:1 line (Supplemental Information : Fig. A1). Moreover, we did not observed any significant difference between single-step crushing (ILR84-4: CO_2 = 5.9 x 10^{-7} mol.g-1; $\delta^{13}C$ = -3.2 ‰) and multi-step crushing (ILR84-4: CO_2 = 6.3 x 10^{-7} mol.g-1; $\delta^{13}C$ = -3.1‰), highlighting the efficiency of the single-step crushing to release gas from FI. Only rare data present a lower CO_2 content estimated from the noble gases study, that we think are related to an incomplete crushing or to partial removal of CO_2 due to the formed minerals powder (see for details Gennaro *et al.* (2017)). Even if such an effect can lead to underestimation of the real gas contents trapped, it does not affect the isotopic ratios used in the following parts.

The determination of $^{13}C/^{12}C$ (CO_2) isotope ratio (expressed as $\delta^{13}C$ vs V-PDB) has been carried out by Thermo (Finnigan) Delta Plus XP CF-IRMS connected to a Trace GC gas chromatograph and a Thermo (Finnigan) GC/C III interface. Instrument setting, further details on the analytical technique and errors can be found in Gennaro *et al.* (2017).

RESULTS

1. Petrology

1.1. Mineral chemistry

The composition of olivines (core and rims) from central pyroclasts and enclaves is consistent with the most magnesian mode (Fo_{84}) typically found in recent PdF central products (Fig. 2; Boivin and Bachèlery, 2009; Di Muro *et al.*, 2016). On average, olivines in peripheral pyroclasts are more magnesian ($Fo_{85.5\text{-}86}$) consistently with the findings of Boudoire *et al.* (submitted) on peripheral olivine-bearing pyroclasts. The composition of olivines in peripheral enclaves span a larger range covering the whole range from Fo_{84} (DUNCHI-2) to $Fo_{86.5}$ (DUNCHI-1) consistent with previous results (Brugier, 2016).

Calcium contents describe a large range from low calcic olivines (<0.1 wt%) to high calcic olivines (>0.4 wt%). Highest calcium contents are found in central pyroclasts and central enclaves (0.38-0.41 wt%) and belong to the highest calcic olivines identified in PdF products (Fig. 2). Olivines from peripheral pyroclasts have a lower CaO content with respect to central ones but, fall in the typical field of olivines from PdF pyroclasts, close to the two trends (Trend 1 - high Ca and Trend 2 - low Ca on Fig. 2) that were previously recognized at PdF (Di Muro *et al.*, 2014; Boudoire *et al.*, in prep). The composition of olivines from Trous Blancs (TB047) are close to the Trend 1 whereas those from Piton de Cailles (PDC) are close to the Trend 2. In peripheral enclaves, calcium (and forsteritic) contents in olivines from Pas des Sables (PDS; average 0.32±0.03 wt%) is similar to those from Trous Blancs peripheral

products (TB047; average 0.33±0.04 wt%). The main particularity of this dataset is that all olivines from Chisny enclaves present a strong calcium depletion (<0.15 wt%) with respect to those of PdF pyroclasts and other enclaves described in this study. They fall in the lowest range of previous reported analysis (Fig. 2; Brugier, 2016; Boudoire *et al.*, in prep). If most of the olivines from Chisny enclaves have a CaO content lower than 0.10 wt% irrespective to their forsteritic contents (from $Fo_{84.5}$ to $Fo_{86.5}$), it is worth noting that two samples present slightly higher CaO contents (0.15 wt%) at $Fo_{<85}$ (ILR84-4 and DUNCHI-2).Only rare data are available for other enclaves and we see here that low-Ca olivines were not found in other peripheral (PDS) and central (CUM2; DUN-25M) enclaves.

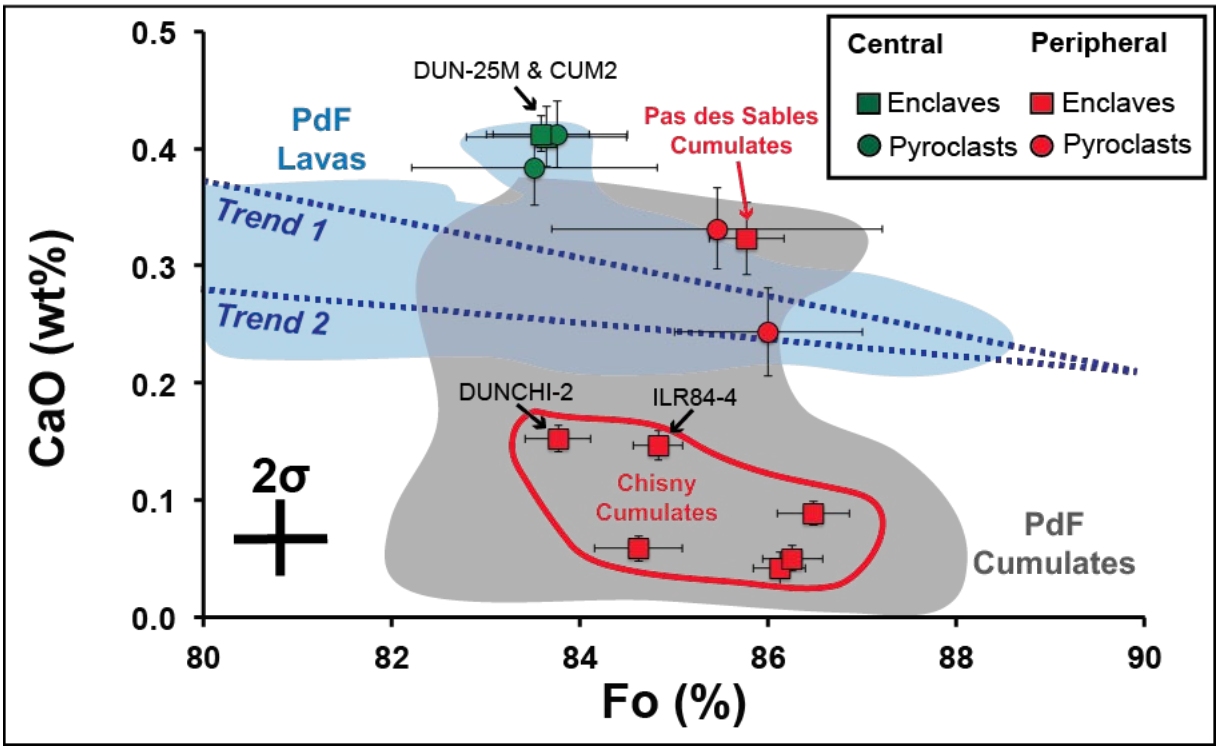


Fig. 2 : Forsterite contents (%) vs. CaO contents (wt%) of olivines hosting the fluid inclusions described in this study. Filled blue and grey fields represent known olivine measured in PdF pyroclasts and enclaves, respectively (Boudoire *et al.*, in prep).

1.2. Fluid inclusions in olivine crystals

Optically-resolvable FIs in olivine crystals studied here cover a large size range, from few micrometers or less up to 100 µm in DUN-25M (Fig. 3). In olivines from both central and peripheral pyroclasts, they rarely exceed 1-2 µm (Supplemental Information: Fig. A2). Conversely, a larger size range is described in olivines from enclaves, mainly varying between 1-2 µm and 20 µm (excepting DUN-25M up to 100 µm). Following the nomenclature of Roedder (1984), primary FIs (ca. single fluid inclusion; Fig. 3a) are mostly reported in olivines from peripheral and central pyroclasts (Table 1; REU151026-1a; TB047) and occur rarely in a single cluster in olivines from enclaves (DUN-25M). Conversely, most of the FIs in olivine crystals from both central and peripheral enclaves are secondary FIs (ca. along healed fractures that crosscut the entire crystal; Fig. 3b) and are sometimes associated with primary FIs (Table 1; PDS; WERCHI-1).

No empty FIs were detected during Raman analysis. Large FIs (>5 μm) present often an irregular shape with optical evidences of daughter minerals suggesting post-trapping modification of the FIs (Wanamaker and Evans, 1985; Frezzotti and Touret, 2014). In order to limit this effect and following the recommendations of Frezzotti and Touret (2014), we have only analysed FIs smaller than 5 μm that are well-rounded and where no daughter minerals was visible. Interestingly, in crystals hosting both types FIs (e.g. PDS; WERCHI-1), neither compositional change nor CO_2 densities variations were observed in small (<5 μm) FIs independently of their primary or secondary origin.

In the low frequency region (<1500 cm^{-1}) of Raman spectra (200-4000 cm^{-1}; Supplemental Information: Table A1) show for each sample the bands related to (1) the main vibrational frequencies of the solid host crystal (i.e. olivine here; green arrows on Fig. 3) and, (2) the Fermi dyad resonance lines of gaseous CO_2 (1285 and 1388 cm^{-1}), together with the two shoulder peaks called "hot bands". In the high frequency region (>1500 cm^{-1}), we identified three groups of spectra with either (1) a flat high frequency region (Fig. 3a; PDS); (2) a broad asymmetric band at 3430-3463 cm^{-1} (stronger) and 3189-3192 cm^{-1} (weaker) (Fig. 3b; DUNCHI-1 and essentially in Piton Chisny enclaves) that can be attributed to an aqueous phase ($H_2O \pm CO_2 \pm$ Salts) and; (3) a flat high frequency region with several weak narrow peaks (3159, 3222 and 3466 cm^{-1} for the most frequent) possibly related to an hydrous crystalline phase. Peaks related to interference of epoxy were clearly identified in a few samples (DUN-25M, CUM2, DUNCHI-1; Fig. 3c). Even if no narrow peak linked to water vapor (3640 cm^{-1}) was found in any sample, we cannot exclude that low amount of water might occur. Unfortunately the detection of small amounts of vapour water would require FI cooling or heating (Berkesi *et al.*, 2009), which was not performed in this study.

In spite of the absence of visible daughter minerals, Raman spectra reveal the presence of solid phases in many FIs (1000-1500 cm^{-1}; Supplemental Information : Table A1) :

(1) Mg-Ca carbonate peaks (1083-1090 cm^{-1}), which can be attributed to magnesite ($MgCO_3$; 1093 cm^{-1}; Fig. 3b) occur mostly in Piton Chisny enclaves (Supplemental Information: Table A1) and TB047 peripheral pyroclasts. Weak narrow bands at 1042-1044 cm^{-1} and 1057 cm^{-1}, are also frequent (Supplemental Information: Table A1) and, are tentatively attributed to other C-bearing phases as nahcolite ($NaHCO_3$) and/or variably hydrous carbonates (Ruff spectral database). Unfortunately, many Raman spectra were only acquired in the high frequency region, and do not allow a precise identification of these minor phases;

(2) sulfate peaks in the range 1013-1038 cm^{-1}. They occur in CUM2, PDS (Fig. 3a) and peripheral clinopyroxene-bearing enclaves (WERCHI1-2; Supplemental Information: Table A1). A narrow peak at 1150 cm^{-1} corresponding to SO_2 was only observed in DUN-25M FI (Fig. 3c)

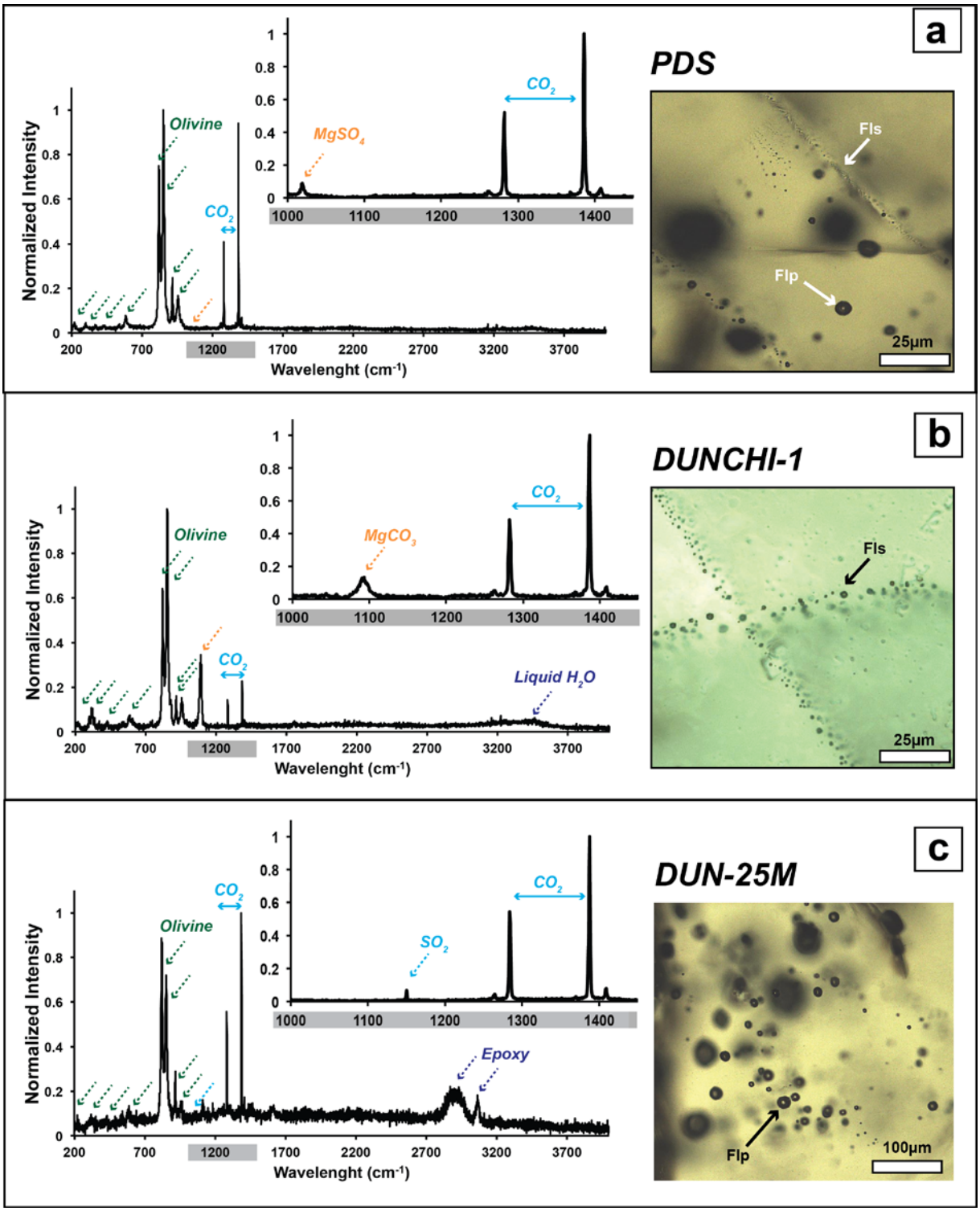


Fig. 3 : Microphotographs and normalized spectra (200 – 4000 cm^{-1}) of fluid inclusions from Raman spectroscopy. (a) Primary and secondary fluid inclusions in olivines of PDS. (b) Trails of small secondary fluid inclusions in olivines from DUNCHI-1. (c) Large primary fluid inclusions in olivines of DUN-25M. FIp : primary fluid inclusion. FIs : secondary fluid inclusions. In green : Raman bands of the host crystal (olivine). In orange : Raman bands of secondary mineral phases within fluid inclusions (mainly carbonates and sulfates). In light blue : Raman bands of gaseous species. In dark blue : Raman bands of liquid H_2O and epoxy in the high frequency region (>1500 cm^{-1}).

Sample			Petrography		Raman analysis	$\Delta_{Fermi}CO_2$ (cm^{-1})			Pressure estimations (MPa)				Olivine composition				
Location	*Type*	*Name*	*Primary FIs*	*Secondary FIs*	*Number*	*Min*	*Max*	*Avg*	*Min*	*Max*	*Avg*	*σ*	*Number*	*Fo (%)*	*σ*	*CaO (wt%)*	*σ*
Central	Enclaves	DUN-25M	X		10	103.21	103.32	103.27	89	108	100	6	9	83.6	0.5	0.41	0.01
		CUM2		X	5	103.07	103.14	103.11	67	76	72	3	10	83.6	0.8	0.41	0.03
	Pyroclasts	REU0704-51		X	5	102.81	102.91	102.86	26	42	34	5	9	83.5	1.3	0.38	0.03
		REU151026-1	X		1	103.39	103.39	103.39	167	167	167	0	9	83.8	0.7	0.41	0.03
Peripheral	Enclaves	ILR84-4		X	9	103.78	104.32	104.15	183	345	290	41	10	84.8	0.3	0.15	0.01
		PDS	X	X	10	104.16	104.41	104.25	294	391	323	11	10	85.8	0.4	0.32	0.03
		DUNCHI-1		X	10	103.09	104.08	103.72	71	267	183	50	10	86.5	0.4	0.09	0.01
		DUNCHI-2		X	11	103.23	104.14	103.96	94	285	237	50	6	83.8	0.3	0.15	0.01
		DUNCHI-3		X	10	102.79	103.22	103.03	22	89	60	17	8	84.6	0.5	0.06	0.01
		WERCHI-1	X	X	10	102.81	103.52	103.28	26	151	105	42	6	86.1	0.3	0.04	0.01
		WERCHI-2		X	10	102.91	103.38	103.20	42	118	89	24	8	86.3	0.3	0.05	0.01
	Pyroclasts	TB047	X		5	104.15	104.39	104.27	298	397	349	35	48	85.5	1.8	0.33	0.03
		PDC		X	*Microthermometry analysis (Bureau et al., 1998b)*				320	570	450	50		86.0	1.0	0.24	0.04

Table 1 : Petrography, composition and Fermi dyad shift of fluid inclusions with calculated pressures from the CO_2-density equations of Lamadrid *et al.* (2016). Composition of host olivines is reported (Fo : forsterite content).

2. Geochemistry of fluid inclusions

2.1. He-Ar-CO_2 systematics

Helium, argon, carbon dioxide abundances and Total Gas Content (TGC) obtained by crystal crushing are given in Table 2. Good reproducibility is observed between replicates. Here we describe the general behaviour of gas abundance between central and peripheral products and, between pyroclasts and enclaves.

Helium abundance, here designed as ^4He, varies from 3.2 x 10^{-13} mol.g^{-1} (ILR84-4) to 2.9 x 10^{-11} mol.g^{-1} (REU151026-1) (Fig. 4). Central pyroclasts and enclaves (CUM2) own the lowest abundances (<9 x 10^{-13} mol.g^{-1}). Peripheral pyroclasts are He-richer (up to 5 x 10^{-12} mol.g^{-1}) whereas the highest contents are measured in peripheral enclaves (>4 x10^{-12} mol.g^{-1}).

The $^{40}Ar/^{36}Ar$ varies from 322 to 5226, which is sensibly higher than the atmospheric signature ($^{40}Ar/^{36}Ar$ = 295.5). However, a correction from atmospheric contamination is necessary in order to obtain a magmatic $^{40}Ar^*$. This has been calculated, accordingly with the following formula that assumes that all the measured ^{36}Ar is of atmospheric origin:

$$^{40}Ar^* = {}^{40}Ar_m - (({}^{40}Ar/{}^{36}Ar)_{air} \times {}^{36}Ar_m)$$

where $^{40}Ar^*$ represents the corrected ^{40}Ar, and the "m" subscript indicates "measured". The recalculated $^{40}Ar^*$ ranges from 9 x 10^{-14} mol.g^{-1} (ILR84-4; harzburgite) to 2 x 10^{-11} mol.g^{-1} (REU151026-1). Like the ^4He abundance, $^{40}Ar^*$ contents generally increase from central pyroclasts and enclaves (<7.6 x 10^{-12} mol.g^{-1}) to peripheral pyroclasts (~2x 10^{-12} mol.g^{-1}) (Fig. 4a). Highest $^{40}Ar^*$ abundances are found in peripheral enclaves (>4 x 10^{-12} mol.g^{-1}). The $^4He/^{40}Ar^*$ varies in the range between 0.7 and 8.5, which is slightly wider than that of the typical production ratio of the mantle ($^4He/^{40}Ar^*$=1–5; e.g., Ozima and Podosek, 1983; Marty, 2012), suggesting that FIs were entrapped in the olivine in a wide range of pressure at depth.

CO_2 concentration (from TGC) ranges from 9 x 10^{-10} mol.g^{-1} (CUM2) to 8 x 10^{-7} mol.g^{-1} (ILR84-4) (Fig. 4b). Lowest abundance are found in central pyroclasts and enclaves (<1 x 10^{-9} mol.g^{-1}). Intermediate abundance are found in peripheral pyroclasts (2-3 x 10^{-8} mol.g^{-1}) whereas the highest values are set in peripheral enclaves (>3 x 10^{-8} mol.g^{-1}). As reflected by ^4He, $^{40}Ar^*$ and CO_2 abundances, the TGC released by crystal crushing during noble gases analysis increases from central to peripheral products (Table 2). The only exception for ^4He, $^{40}Ar^*$ and CO_2 abundances as well as for TGC is given by DUN-25M central enclave. This fast quenched sample was recovered from a depth of 25 m below sea level and has a gas abundance (4 x 10^{-7} mol.g^{-1}) in the range of peripheral pyroclasts and enclaves close to the maximum value measured in our dataset (8 x 10^{-7} mol.g^{-1}; ILR84-4) (Table 2; Fig. 6c).

In our dataset, ^4He vs. $^{40}Ar^*$ and ^4He vs. CO_2 are well fitted by power functions (r^2 = 0.95 and 0.96, respectively; Fig. 4). With the exception of DUN-25M, it confirms the gas depletion in central products with respect to peripheral ones. It is worth noting that DUNCHI-

1, DUNCHI-2 and DUN-25M are the only samples falling out of the 95%-confidence interval defined by the power functions. Previous analysis performed on Piton Chisny peripheral enclaves (Trull *et al.*, 1993) present a similar range of ^{4}He contents (black squares on Fig. 4b) with respect to our data. Sample ILR84-4 was also analysed by Trull *et al.* (1993). We document in our study a ^{4}He content of 2.9 x 10^{-11} mol.g^{-1} comparable to previous estimations (1.5 x 10^{-11} mol.g^{-1}) in consideration of natural variability. However, CO_2 content strongly differs between both studies. For instance, we have measured a content of 7.8 x 10^{-7} mol.g^{-1} for ILR84-4 that is lower than reported by these authors (3.9 x 10^{-6} mol.g^{-1}). Actually, ^{4}He contents reported by Trull *et al.* (1993) refer to crystal crushing measurements performed by Staudacher *et al.* (1990) whereas CO_2 contents were determined by step-heating procedure. We argue that such discrepancy between CO_2 estimations could be due to the distinct analytical protocols (Kendrick and Phillips, 2009).

Sample			Replicates			Average			
Location	*Type*	*Name*	*Label*	*CO_2 (mol.g^{-1})*	*$\delta^{13}C$ (‰)*	CO_2 (mol.g^{-1})	σ	$\delta^{13}C$ (‰)	σ
Central	Enclaves	DUN-25M (ol)	1	4.52E-07	-3.3	4.04E-07	1.03E-07	-2.6	0.5
			2	4.21E-07	-2.9				
			3	5.78E-07	-2.7				
			4	3.09E-07	-1.8				
			5	4.06E-07	-2.7				
			6	2.55E-07	-2.0				
Peripheral	Enclaves	ILR84-4 (ol)	1	4.67E-07	-3.1	5.96E-07	1.24E-07	-3.2	0.1
			2	5.74E-07	-3.2				
			3	5.14E-07	-3.3				
			4	5.95E-07	-3.3				
			5	8.27E-07	-3.3				
		PDS (ol)	1	2.14E-07	-3.4	1.47E-07	4.99E-08	-3.1	0.4
			2	9.35E-08	-2.5				
			3	1.35E-07	-3.5				
		DUNCHI-1 (ol)	1	2.95E-08	-3.6				
		DUNCHI-2 (ol)	1	1.62E-08	-4.5	1.29E-08	3.37E-09	-4.6	0.1
			2	9.49E-09	-4.7				
		DUNCHI-3 (ol)	1	3.34E-08	-3.2	3.19E-08	3.26E-09	-3.8	0.4
			2	2.74E-08	-4.1				
			3	3.50E-08	-4.0				
		WERCHI-1 (px)	1	5.44E-08	-11.3				
		WERCHI-2 (px)	1	6.41E-08	-4.3	6.41E-08		-3.7	0.6
			2	6.41E-08	-3.2				
	Pyroclasts	TB047 (ol)	1	2.57E-08	-5.0				
		PDC (ol)	1	1.31E-07	-5.5	9.64E-08	3.84E-08	-6.4	0.5
			2	6.10E-08	-6.0				
			3	1.62E-07	-6.8				
			4	6.20E-08	-6.4				
			5	9.58E-08	-6.6				
			6	6.66E-08	-7.2				

Table 2 : CO_2 contents and $\delta^{13}C$ ratios from mineral crushing. Average and standard deviation from replicates are reported. Crushed mineral (ol : olivine; px : clinopyroxene) between parenthesis).

2.2. Carbon isotope composition of CO_2

Single (or individual) measurement of CO_2 concentrations and $\delta^{13}C$ values obtained by the replicates for each sample are reported in Table 3. Average value and standard deviation data are also reported in Table 2. As previously said, a good reproducibility is observed between CO_2 estimations from the "$\delta^{13}C$ protocol" and the "noble gases protocol". Importantly, a good

reproducibility is also observed between replicates regarding both CO_2 concentrations and $\delta^{13}C$ values.

The $\delta^{13}C$ values span a broad range from -11.3‰ in pyroxene from WERCHI-1 to -1.8‰ in olivine from DUN-25M (Fig. 7). This range of values is comparable to that reported by Trull *et al.* (1993) (-10.2‰< $\delta^{13}C$<-3.7‰), who found that the lowest values are only in pyroxene from Chisny wehrlitic enclaves (-10.2‰) while olivines have less negative $\delta^{13}C$ in accordance with our measurements. We note that the measure we made in pyroxene from WERCHI-2 (-3.7‰) does not show a ^{13}C depletion like in WERCHI-1, while it falls within the range of $\delta^{13}C$ values in olivines (-2.6‰ to -4.6‰) reported for other enclaves in this study and by Trull *et al.* (1993). Lower values are obtained in peripheral pyroclasts (-5‰ in TB047 and -6.4‰ in PDC). Unfortunately, no measurements were possible in central pyroclasts due to the very low amount of CO_2 in these products.

ILR84-4 harzburgite ($\delta^{13}C$: -3.2‰) was also analysed by Trull *et al.* (1993) that found a similar ratio ($\delta^{13}C$: -3.7‰), the difference falling in the range of uncertainty of the analytical procedure. If CO_2 contents measured by step-heating (Trull *et al.*, 1993) appear higher than those measured in this study by crystal crushing, $\delta^{13}C$ values are independent on the used protocol. Consequently, in order to avoid any bias in the following parts, we will take into consideration only $\delta^{13}C$ values (and not the CO_2 contents) documented by these authors.

Location	Sample Type	Name	Gas Contents Number	^4He (mol.g^{-1})	σ	Ar^* (mol.g^{-1})	σ	TGC (mol.g^{-1})	σ	CO_2 (mol.g^{-1})	σ
Central	Enclaves	DUN-25M	3	6.92E-12	1.62E-12	7.58E-12	1.49E-12	3.79E-07	1.16E-07	3.78E-07	1.16E-07
		CUM2	1	5.85E-13		1.31E-13		1.00E-09		9.06E-10	
	Pyroclasts	REU0704-51	1	8.55E-13		1.00E-13		1.37E-09		1.34E-09	
		REU151026-1	2	3.24E-13	9.35E-14	9.01E-14	7.38E-15	1.06E-09	6.28E-10	1.04E-09	6.27E-10
Peripheral	Enclaves	ILR84-4	1	2.89E-11		2.02E-11		7.81E-07		7.81E-07	
		PDS	2	7.38E-12	7.86E-13	5.27E-12	8.93E-13	1.82E-07	1.87E-08	1.76E-07	1.80E-08
		DUNCHI-1	2	1.81E-11	6.99E-13	1.10E-11	5.64E-13	3.02E-08	1.16E-09	2.91E-08	1.05E-09
		DUNCHI-2	2	8.12E-12	3.52E-12	1.13E-11	6.82E-13	1.50E-08	6.42E-10	1.38E-08	5.17E-10
		DUNCHI-3	2	6.52E-12	6.36E-13	5.94E-12	7.68E-13	3.43E-08	5.19E-09	3.39E-08	5.17E-09
		WERCHI-1	3	6.54E-12	3.05E-12	3.97E-12	2.54E-12	4.90E-08	3.66E-08	4.88E-08	3.66E-08
		WERCHI-2	1	4.61E-12		4.03E-12		3.41E-08		3.26E-08	
	Pyroclasts	TB047	2	4.95E-12	1.40E-13	2.51E-12	2.87E-13	2.89E-08	3.18E-09	2.83E-08	3.70E-09
		PDC	7	3.66E-12	7.71E-13	1.86E-12	5.89E-13	2.32E-08	1.57E-08	2.29E-08	1.57E-08

Location	Sample Type	Name	Ratios $^4He/^{40}Ar^*$	σ	$^4He/CO_2$	σ	Number	Carbon CO_2 (mol.g^{-1})	σ	$\delta^{13}C$ (‰)	σ
Central	Enclaves	DUN-25M	0.91	0.04	1.88E-05	1.82E-06	6	4.04E-07	1.03E-07	-2.6	0.5
		CUM2	4.45		5.85E-04						
	Pyroclasts	REU0704-51	8.53		6.24E-04						
		REU151026-1	3.54	0.75	3.93E-04	1.45E-04					
Peripheral	Enclaves	ILR84-4	1.43		3.70E-05		5	5.96E-07	1.24E-07	-3.2	0.1
		PDS	1.42	0.09	4.06E-05	1.46E-07	3	1.47E-07	4.99E-08	-3.1	0.4
		DUNCHI-1	1.68	0.04	6.29E-04	1.04E-06	1	2.95E-08		-3.6	
		DUNCHI-2	0.70	0.27	5.32E-04	2.12E-04	2	1.29E-08	3.37E-09	-4.6	0.1
		DUNCHI-3	1.10	0.04	1.92E-04	1.04E-05	3	3.19E-08	3.26E-09	-3.8	0.4
		WERCHI-1	1.83	0.61	4.59E-04	4.73E-04	1	5.44E-08		-11.3	
		WERCHI-2	1.14		1.35E-04		2	6.41E-08		-3.7	0.6
	Pyroclasts	TB047	1.99	0.17	1.74E-04	2.40E-05	1	2.57E-08		-5.0	
		PDC	2.05	0.37	1.90E-04	5.66E-05	6	9.64E-08	3.84E-08	-6.4	0.5

Table 3 : He-Ar-CO_2 contents and total gas content (TGC) and relative ratios from the "noble gas protocol" (see Methods). $\delta^{13}C$ measurements and corresponding CO_2 contents from the $\delta^{13}C$ protocol (see Methods). Individual carbon isotopic measurements are reported in Table 2. Number = number of replicates. σ = standard deviation of replicates measurements.

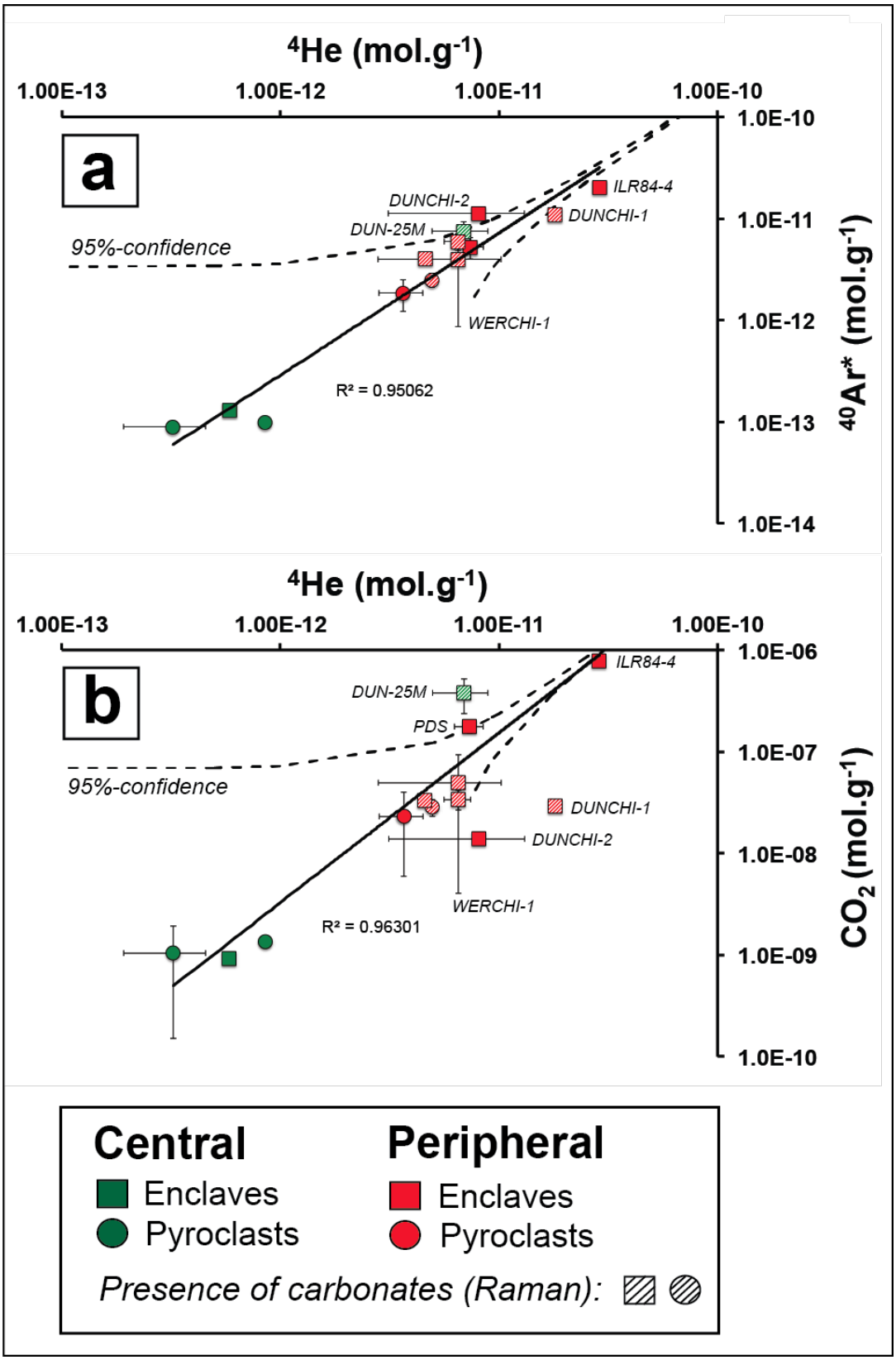


Fig. 4 : Gas contents released by crystal crushing and best fitting functions (the 95% confidence intervals are reported by dashed lines). (a) ^{4}He vs. $^{40}Ar^{*}$. (b) ^{4}He vs. CO_2. CO_2 contents from Trull *et al.* (1993) (black squares) measurements were obtained by a step-heating procedure whereas He contents refer to crushing measurements of Staudacher *et al.* (1990).

DISCUSSION

1. Uncertainties related to the estimation of entrapment pressure of fluid inclusions

Entrapment pressure of FIs was estimated from the CO_2 density of these (Table 1). Numerous processes could affect the initial CO_2 densities and thus modify the pristine pressure recorded by FIs. Consequently, it is generally assumed that the estimated pressure refers to the minimum entrapment pressure and depth (Viti and Frezzotti, 2000).

In volcanic contextes, the main processes involving post-trapping modifications and leading to major underestimation of the initial inner density and thus to unreliable pressure estimations are: (1) the partial or total fluid leakage, (2) the formation of daughter minerals as carbonates and, (3) volumetric resetting by crystal brittle (decrepitation) or plastic failure (stretching) (Wanamaker and Evans, 1985; Frezzotti and Touret, 2014). These phenomena are mainly dependent on the strength of the mineral host (Wanamaker and Evans, 1989) and on the ascent history (see Hansteen and Klügel (2008) for a complete review). We will now evaluate their influence on our pressure estimations:

(1) during our Raman investigation, no empty FI were detected. Moreover, gas contents released by crystal crushing of replicates show a good reproductibility that sustain the idea that fluid leakage is limited in our study,

(2) we could not directly observe the presence of daughter minerals in analysed FI. However, carbonates and sulfates were identified in some FIs by Raman spectroscopy, probably covering the FI walls (Fig. 3). Carbonates are common in FIs in various geological contexts, representing either a pristine trapped phase (Frezzotti *et al.*, 1994; Schiano *et al.*, 1994) or resulting from late-stage post-trapping reactions between the fluid and the host mineral during their cooling (Frezzotti and Touret, 2014). The absence of solid carbonate inclusions in PdF enclaves (Brugier, 2016) is not in accordance with an epigenetic origin and mostly support a late-stage process following the reaction (Berkesi *et al.*, 2012) :

$$\text{Olivine} + CO_2 = MgCO_3 + \text{Silica}$$

Late stage carbonate formation in FIs is favoured by post-trapping dehydratation of FIs and chemical reaction of CO_2 with the surrounding mineral (Frezzotti *et al.*, 2012; Kawamoto *et al.*, 2013; Lamadrid *et al.*, 2014). Actually, H_2O is known to rapidly diffuse in olivine crystals and could favor this process (Danyushevski *et al.*, 2002). Interestingly, we report the presence of carbonates in FIs often associated with liquid H_2O (Supplemental Information: Table A1). In presence of carbonates, Berkesi *et al.* (2012) highlight that FI isochores need to be recalculated taking into account the volumetric proportion of carbonates. This correction is beyond the scope of this study and is highly challenging: on one side, it will obviously increase the fluid density; on another side, the fluid composition changes can lead to new fluid isochores for which no thermodynamic data are available (Bolder-Schrijver *et al.*, 2000). Berkesi *et al.* (2012) stress that this recalculation only leads to a slight correction of the CO_2 densities. Similarly, Bolder-Schrijver *et al.* (2000) show that in FIs that do not show apparent signs of post-trapping change (as in many inclusions of our study), the carbonate/fluid inclusion volume ratio is constant (about 0.15) and only lead to an underestimation on CO_2

density <0.1 g.cm^{-3}. Interestingly, these authors report that the calculated density difference broadly corresponds to the density underestimation due to the « missing water » (Bakker and Jansen, 1994). We pointed out that we have taken into account the water-loss effect in the CO_2 densities calculations for all FIs analyzed in this study (see Methods). Moreover, we did not identified any correlation between the presence of carbon-bearing solid phases or the intensity of Raman bands related to carbonates and the CO_2 densities in FI (Fig. 5a). In our dataset, carbon bearing solid phases are present in FIs of both low and high CO_2 density. Similarly, we do not notice any influence of sulfates on FI densities (Fig. 5b). Note that sulfates are also present in high -density FIs (PDS) suggesting a potential early-stage of sulphur exsolution in depth, together with water (Fig. 5b),

(3) Post-trapping volume change of FIs (i.e. volumetric resetting) is controlled by the strength of the mineral host (Wanakamer and Evans, 1989) and by its ascent history (Hansteen and Klügel, 2008). In this work, analyses were essentially performed in olivine crystals, limiting the variability of CO_2 densities observed between various types of mineral host. During the magma ascent, initial entrapment depth, slow ascent rates and high magma temperature favor the volumetric resetting of FI (Hansteen and Klügel, 2008) mostly affecting large (>5-10 μm) FIs (Frezzotti and Touret, 2014). Here we essentially focused on small FIs (<5 μm). We are aware that even these small FI could be partially affected by such process and they provide, in any case, only a minimum pressure estimation, but we stress that such effect is likely to be limited in our dataset. Moreover, analysed FIs show a well-rounded shape arguing for limited volumetric post-entrapment modifications (Levresse *et al.*, 2016).

To conclude, we point out that in our samples, late-stage carbonates formation play a minor role on the estimated densities, close to the uncertainty related to the analytical procedure (2σ on Fig. 6; see Methods). We infer that volumetric resetting processes due to magma ascent could be the main process affecting the pressure estimations presented here, inducing volumetric change and leading to an underestimation of the initial trapping pressure. In fact, no densities difference were reported between primary FI and secondary FIs within a same sample. Even if we cannot exclude that it could track two different steps of FI trapping at the same depth, we have to consider a potential effect of FI volumetric resetting. In addition, some suspects in this sense come from the comparison of TGC with estimated pressure of FI (Fig. 5c, see next Section for details), which is generally well correlated (as expected) but we identify some exceptions that can be explained by an underestimated pressure.

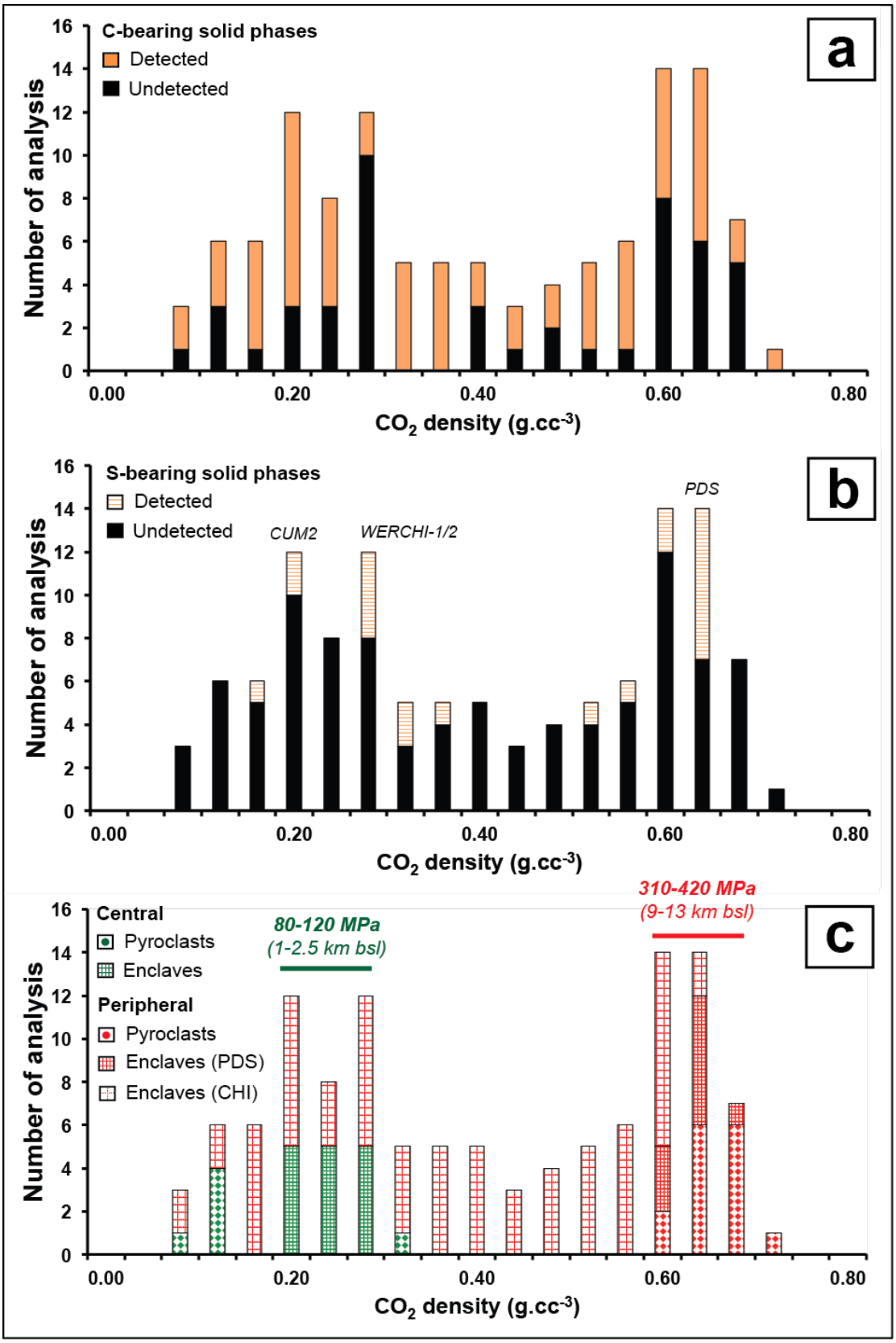


Fig. 5 : Distribution of CO_2 densities (see text for explanations) in fluid inclusions according to (a) the type of sample (pyroclasts or enclaves) and its location (central or peripheral), (b) the presence of carbon-bearing solid phases (mainly Mg-carbonates) and, (c) the presence of S-bearing solid phases (mainly Mg-sulphates).

2. Inferences on the crystallization depth of magmas

In our study (Table 1), we show that central products (pyroclasts : REU0704-51, REU151026-1; dunitic enclaves: CUM2, DUN-25M) record low crustal pressures (<167 MPa and centered at 80-120 MPa; Fig. 5c; Table 1) broadly consistent with previous estimations made on central products (Famin *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2016; Boudoire *et al.*, in prep). These samples are sometimes characterized by the presence of S-bearing phases as sulfates (CUM2), consistent with the exsolution of sulfur species close to the surface (<200 MPa) due to the high solubility of sulphur in PdF basaltic melts (Di Muro *et al.*, 2016). Highest (mantle) pressures are recorded in peripheral lavas (570 MPa and always >310 MPa; Fig. 8c) in accordance with the highest pressures documented for peripheral products within the NWRZ (Bureau *et al.*, 1998; Boudoire *et al.*, in prep). Peripheral enclaves (dunites : DUNCHI-1/2/3, PDS; wehrlites : WERCHI-1/2; harzburgite : ILR84-4) span a large range of pressures. On one hand, PDS FIs record pressures consistent with those of peripheral pyroclasts (310-420 MPa; Fig. 5c). On the other hand, FIs from Piton Chisny enclaves span a large domain, ranging from mantle pressures (>300 MPa; ILR84-4) to crustal pressures (<300 MPa and mostly <151 MPa), thus overlapping the density values recorded in central products. Our large dataset allows us to define two distinct barometric modes: (1) at 80-120 MPa, i.e., within the volcano edifice and close to the sea level, recorded by central products and some FIs in Piton Chisny enclaves and; (2) at 310-420 MPa, that is the depth of the mantle-crust underplating layer, essentially recorded by peripheral pyroclasts, PDS enclave and part of the Piton Chisny enclaves.

In pyroclasts, the forsterite content of olivines decreases when pressure decreases (Fig. 6a). At the same time, calcium content in olivines increases (Fig. 6b). The paths of PdF melt evolution modelled by Boudoire *et al.*, (in prep) permit to reproduce the positive correlation between olivine Mg content and pressure as well the calcium enrichment (dashed line on Fig. 6a,b). Such compositional evolution of olivines mirrors the PdF melt differentiation from deep peripheral primitive products towards shallow evolved central products, mainly controlled by early olivine fractionation followed by clinopyroxene (Boudoire *et al.*, in prep). Central (CUM2, DUN-25M) and part of peripheral enclaves (PDS from Pas des Sables; ILR84-4 harzburgite and DUNCHI-2 from Chisny fall on the expected trend of evolution of olivine composition with pressure. Olivines from the Chisny enclaves from Chisny hosting FI with a large range of densities have also a very low Ca content (<0.15 wt% and mostly <0.1 wt%) which does not correlate with the olivine forsterite content. Several processes have been invoked to explain the low Ca content in olivines (see Gavrilenko *et al.* (2016) for a complete review) : (1) a mantle origin (CaO <0.15 wt%), (2) a crystallization in low-Ca (CaO <4 wt%) hydrous melts (Kamenetsky *et al.*, 2006) or, (3) a diffusive re-equilibration of Ca either in hot melts or during long residence time in the volcanic plumbing system (Bohrson and Clague, 1988; Rohrbach *et al.*, 2005; Brugier, 2016). The mantle origin (1) is not compatible with the relatively low forsterite content of Chisny olivines. Moreover, Brugier (2016) reports evolved low-Ca olivines (Fo<80) in gabbroic enclaves ($Fo_{<80}$) clasts scattered in the deposits of Piton Chisny. The occurrence of low-Ca melt (2) has not been documented in PdF eruptive products (Albarède *et al.*, 1997) and is rather invoked to explain anomalous olivine composition in subduction contexts were boninitic melts occur (Kamenetsky *et al.*, 2006). Moreover, the link between low-Ca melts and low-Ca olivines is complex because of the large set of physic-

chemical parameters controlling the Ca olivine-melt partition coefficient (Gavrilenko *et al.*, 2016). Consequently, our favorite explanation is (3) a diffusive re-equilibration of Ca as already proposed by Brugier (2016). The large range of FI densities may thus reflect the long-lasting and potentially complex thermal history of Chisny enclaves.

Interestingly, in pyroclasts the TGC from crushed crystals decreases together with pressure (dashed line on Fig. 6c). This means that for a given mineral phase, gas-rich samples are preferentially trapped at greater pressures, rather than having higher density of FI. Most of the enclaves differ from this trend, being gas-rich in spite of low recorded densities. It could reflect either (1) a better capability to trap gas in FI present in olivines from enclaves than in pyroclasts and/or, (2) a preferential volumetric resetting of FI in olivines from enclaves inducing underestimation of the entrapment pressure. The first hypothesis (1) is supported by the general abundance of optically-resolvable FI in enclaves with respect to pyroclasts. However, such effect is not observed in CUM2 central enclave, whose TGC is similar to those of central lavas, in spite of a higher concentration of optically-resolvable FIs (Table 1; Supplemental Information : Fig. A2). Thus, it seems more reasonable that (2) optically-resolvable FI in olivines from enclaves could be preferentially reset (volumetric increase and consequent density decrease) with respect to sub-microscopic ones (Frezzotti and Touret, 2014). Actually, we have observed a larger size range of FIs in enclaves with respect to pyroclasts as well as a larger pressure range in enclaves, which supports this idea. Our results are consistent with recent petrological and compositional investigations (Levresse *et al.*, 2016), which show that xenoliths from Central Mexico generally come from deeper levels than estimated by FI barometry. These lower calculated pressures are more prone to track a volumetric resetting of FI during magma ascent or solid-solid reactions, and to register the pressure range crossed by the volcanic conduit and magma multistage evolution that produce significant changes in the P-T-fO_2 path conditions (Hansteen *et al.*, 1998; Andersen and Neumann, 2001; Hansteen and Klügel, 2008). At PdF, multistage magma evolution can favor diffusive re-equilibration we identify in Chisny olivines. As a matter of fact, TGC in these enclaves (<300 MPa and mostly <151 MPa) are similar to those in peripheral lavas (>300 MPa), suggesting a deeper storage conditions than that recorded by FI density. Partial resetting of FI densities in Chisny is also in agreement with i) barometric estimations based on pyroxene composition performed on other Chisny enclaves (≈400 MPa; Boudoire *et al.*, in prep), and with ii) the inferred occurrence of a dunitic-wehrlitic cumulative zone in the depth range of the underplating layer (Charvis *et al.*, 1999; Fontaine *et al.*, 2015; Brugier, 2016; Boudoire *et al.*, in prep). Highest TGC measured in the dunitic enclave from Piton Pas des Sables (PDS) and from the harzburgitic enclave from Chisny (ILR84-4) could record an even deeper origin within the upper lithospheric mantle (Fig. 6c).

While TGC can be also influenced by the density of FIs trapped within each crystal, we expect that the ratios between noble gases (i.e., $^4He/^{40}Ar^*$) retain a good correlation with trapping pressure. Indeed, $^4He/^{40}Ar^*$ ratio is a tracer of magmatic degassing processes due to low solubility of Ar in silicate melts with respect to He (Jambon *et al.*, 1986; Burnard *et al.*, 2003, 2004, 2014; Aubaud *et al.*, 2004; Yamamoto and Burnard, 2005; Paonita and Martelli, 2007; Iacono-Marziano *et al.*, 2010). Indeed, $^4He/^{40}Ar^*$ higher than 3.5 are found in central pyroclasts and enclaves (CUM2) and are consistent with the shallow origin of these products (Fig. 6d). Conversely lower ratios (≈2) are found in peripheral (i.e., deep) pyroclasts. In order

to test this pressure-dependence of the $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ ratio in our products, we model batch and fractional equilibrium degassing trends (BED and FED on Fig. 6d), corresponding to open- and closed-system conditions respectively. We start from PDC melt composition (Table 4; see explanation in the following parts), considering the extent of the vapor phase between 450 MPa and 5 MPa (Duan, 2014). Our results support the idea that $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ variability between deep peripheral and shallow central products is mainly produced by FED. Both melts degassing and differentiation are thus strongly dependent on the pressure at PdF. Low $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ ratios recorded by peripheral enclaves are also consistent with our previous considerations suggesting a deeper origin for these enclaves. However these ratios are systematically lower than the rest of the dataset (<1.9) and other potential effects accounting for that will be considered and discussed in the following Sections.

We highlight a good correlation between pressure decrease, TGC decrease and $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ increase for PdF peripheral and central lavas (Fig. 6). Moreover, olivine compositions of these products are consistent with PdF melt evolution modelling. These results support an advanced differentiation and degassing of central melts at shallow crustal levels with respect to peripheral ones (Bureau *et al.*, 1998; Di Muro *et al.*, 2014; Boudoire *et al.*, in prep). Most of the enclaves show a more complex behavior probably tracking a distinct magmatic history where re-equilibration processes at the underplating layer or within the volcanic plumbing system may play a major role. Enclave reequilibration can thus explain their anomalous olivine composition, the discrepancy between independent barometric estimations and variable FI volumetric resetting. We have shown that the gas content in crystals appears more related to the pressure depth of mineral crystallization rather than to the ability of crystals to trap FI. We note that the central enclave DUN-25M is the only sample in our dataset that is not consistent with these results. In this sample, olivine composition, density of FIs, and the presence of solid or solute phases in FIs fully overlap the ranges observed in other central products (Fig. 6a,b). The TGC and $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ ratio are instead more in accordance with a deeper origin of this fast quenched enclaves with respect to typical central products (Fig. 6c, d). We also point out that this sample has the largest size range of FIs described in this study (up to 100 μm) with an uncommon proportion of very large FIs (Fig. 2a) and it is the only sample collected below sea level. Our data suggests a probable volumetric resetting of FIs, leading to a strong underestimation of the entrapment pressure. However, further investigations are required to explain the processes accounting for the peculiar signature of this sample.

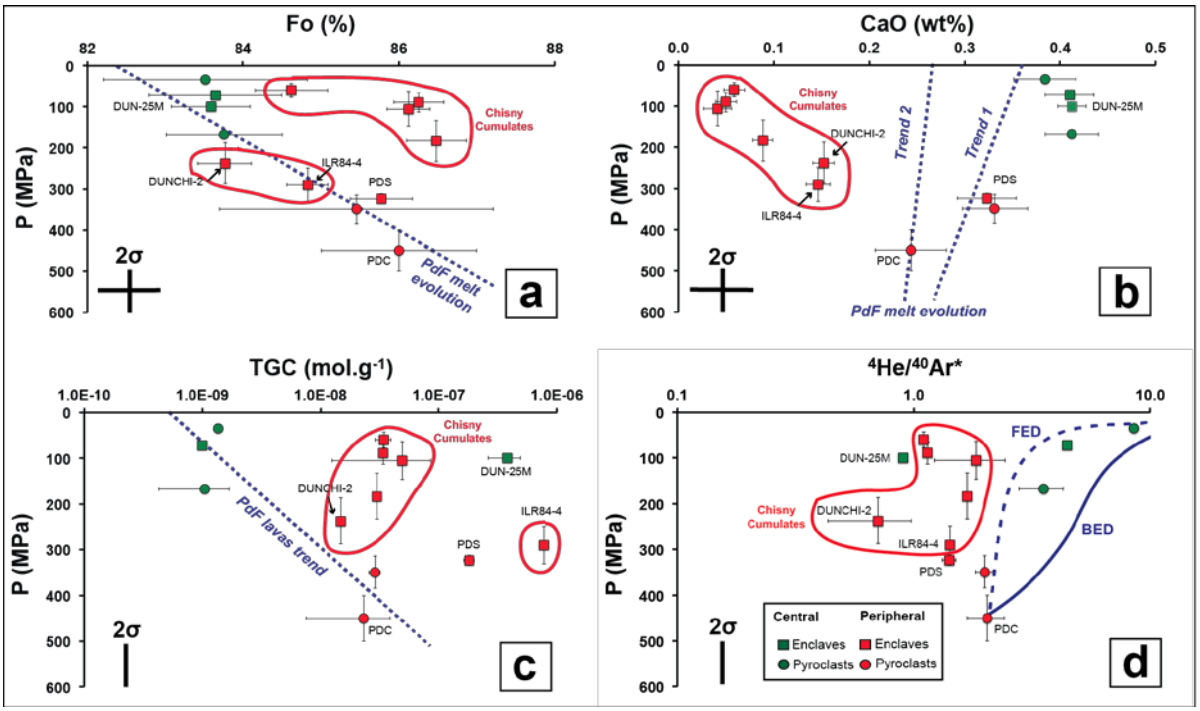


Fig. 6 : Average host olivine composition (a, b) and gas contents/ratios (c, d) vs. average pressure estimations from fluid inclusion barometry. (a) Forsterite content (%) of olivines. Predicted olivine composition from PdF melt modeling (Boudoire et al., in prep) (b) Calcium content (wt%) of olivines and trends from Fig. 3 referring to PdF melt evolution (Boudoire et al., in prep) (c) Variations of the Total Gas Content (TGC) from crystal crushing. (d) Variation of the $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ ratio. Fractional Equilibrium Degassing (FED) and Batch Equilibrium Degassing (BED) paths were modeled from Piton de Caille (PDC) starting conditions using (1) melt inclusion composition (see text for explanation and Table 4) and, (2) the pressure-dependent amount in exsolved vapor (Duan, 2014). For each sample, the error bars represent the variability between replicates. Analytical and methodological uncertainty are also represented as 2σ for pressure.

3. Modeling of magma degassing

3.1. $CO_2 – \delta^{13}C$ systematic

If CO_2 densities in FIs may be affected by volumetric resetting, leading to pressure underestimation, this process does not affect the absolute CO_2 contents trapped in FIs. Only possible CO_2 leakage can affect the gas content released by crushing, but we did not identify empty FIs in this study, thus limiting this effect. We have previously highlighted that the TGC is more prone to reflect the pressure of crystallization. Similar conclusion can be attained for the CO_2 content released by crushing, considering that CO_2 contributes to more than 95% of the TGC (Table 2).

The correlation between dissolved CO_2 contents in glasses and their $\delta^{13}C$ signatures is commonly used to study degassing processes (Macpherson and Mattey, 1994; Shaw *et al.*, 2004; Aubaud *et al.*, 2005, 2006; Barry *et al.*, 2014). Here we investigate the evolution of CO_2 content and carbon isotopic signature by, assuming that the evolution of the gas content in crystals mirrors the evolution of vapor phase fraction exsolved from the melt, as suggested by the pressure-TGC correlation in our dataset. In order to model magma degassing, we have

modified the initial BED and FED degassing equations of Macpherson and Mattey (1994) by taking into account the carbon isotope fractionation factor between vapour and melt (Δ):

$$\delta^v = \delta^p - \Delta \times (C^r_{BED}/C^p) \text{ for batch equilibrium degassing model}$$

and

$$\delta^v = \delta^p + \Delta \times (\ln (C^r_{FED}/C^p) - 1) \text{ for fractional equilibrium degassing model}$$

where BED and FED subscript refers to batch equilibrium degassing and fractional equilibrium degassing model, respectively, δ^v represent the isotope composition ($\delta^{13}C$) of the CO_2 in the vapour phase (i.e., trapped by FsI), C^r is the CO_2 contents from crushed crystals (here considered as a proxy of the CO_2 contents dissolved in melt), C^p and δ^p are the initial concentrations and isotope compositions of CO_2 dissolved in the melt, and $\Delta = \delta^{13}C_{vapor} - \delta^{13}C_{melt}$.

Considering that one δ^v value may correspond to one C^r_{BED} and one C^r_{FED}, it is possible to combine the equations in order to estimate the δ^p, C^p, and Δ (see Barry *et al.* (2014) for a complete review). Using this approach, we have estimated for our dataset an initial $\delta^{13}C_{melt}$ = -3.2±0.5‰ and a melt-vapor fractionation factor Δ = +2.7. The estimated initial $\delta^{13}C_{melt}$ at PdF (-3.2±0.5‰) is fully consistent with values reported for other hotspots (-3.4 to -4‰ at Kilauea; Gerlach and Taylor, 1990; -3 to -4‰ for Society Islands; Aubaud *et al.*, 2005; Deines, 2002) as well as for very little degassed popping rocks from mid-Atlantic ridge (-3.7‰; Javoy and Pineau, 1991; Michael and Graham, 2015). Similarly the estimated fractionation factor Δ (+2.7) falls in the range defined for other volcanoes (+1.8 to +4.5; Javoy *et al.*, 1978; Mattey, 1991; Aubaud *et al.*, 2005) and is incredibly close to the value assumed at Mount Etna and Stromboli for similar modeling (Δ =+3; Paonita *et al.*, 2012; Correale *et al.*, 2014; Gennaro *et al.*, 2017).

Using these calculated parameters, we fit our whole dataset using BED and FED degassing paths (Model 1; Fig. 7a). PDC products (peripheral lava) are consistent with a FED. Other data (mostly related to enclaves) lie between FED and BED trajectories. Commonly such behavior is interpreted as a result of different stages of degassing (Cartigny *et al.*, 2001, Sarda and Moreira, 2002, Shaw *et al.*, 2004). However, other processes may account for the $\delta^{13}C$ variability as (1) source variability (Deines, 2002), (2) assimilation of a crustal component (Parks *et al.*, 2013), (3) water interaction and/or, (4) calcite precipitation (Gilfillan *et al.*, 2009; Ray *et al.*, 2009; Dubacq *et al.*, 2013; Paonita *et al.*, 2012; Barry *et al.*, 2014). At PdF we saw that source variability (1) and contamination (2) play only a minor role in the melt geochemistry and cannot account for the observed variability (Vlastelic and Pietruzska, 2016; Boudoire *et al.*, in prep). Water interaction (3) mainly refers to hydrothermal partitioning (Weiss, 1971; Marty *et al.*, 1992; Caracausi *et al.*, 2003; Capasso *et al.*, 2005) that we can reasonably exclude here as we are looking for gas exsolved from crystal crushing and not free or dissolved gases from hydrothermal systems. Nevertheless, we have also seen that carbonates are systematically present in our FI (4). Isotope fractionation of carbon due to calcite precipitation is highly temperature-dependent (Bottinga, 1969; Hoefs, 2015) inducing a ^{13}C-enrichment in the residual vapour phase at high temperature (>192 °C) and a ^{13}C-depletion at low temperature (<192 °C). Assuming that about 10% of the initial CO_2 could precipitate as carbonate (Bolder-Schrijver *et al.*, 2000) we estimate a maximum variation

from -1‰ to +0.3‰ (Hoefs, 2015) that is broadly overlapped by the uncertainty related to the method of fluid inclusion extraction and by the natural variability for a same sample (Table 3). Such process may be efficient to explain the few high $\delta^{13}C$ values in DUN-25M (Fig. 7a), but cannot be considered as a major process influencing our dataset.

In order to compare our result with a more classical approach, we modeled BED and FED paths with other well-known hotspots environments: (1) Model 2 (Fig. 7b) refers to Kilauea starting conditions with an initial $\delta^{13}C_{melt}$ = -4‰ that is the lowest estimation made by Gerlach and Taylor (1990); (2) Model 3 (Fig. 7c) refers to Pitcairn starting conditions with an initial $\delta^{13}C_{melt}$ = -6‰ (Aubaud *et al.*, 2006). In both models we assumed a melt-vapor fractionation factor Δ = +3 in accordance with the average from literature and close to our estimation for Piton de la Fournaise (Javoy *et al.*, 1978; Mattey, 1991; Aubaud *et al.*, 2006). With these models, we fully overlap the variability of starting conditions for hotspots (Barry *et al.*, 2014). As a matter of fact, there is a good consistency between our model for PdF (Model 1) and the Kilauea model (Model 2). Conversely, BED and FED trajectories predicted from the Pitcairn model (Model 3) does not fit our data, most of them being above the BED trajectory, even above the starting conditions for some of them (Fig. 7c) that make this model unrealistic for PdF.

Therefore, in our case, we stress that (1) $\delta^{13}C$ variability observed in our dataset is consistent with different stages of degassing and, (2) estimated starting conditions are fully in accordance with other similar hotspot as Hawaii. It is important to note that if the assumption made in Model 1 (Fig. 7a) is linked to the amount of gas release by crushing, that cannot in any way modify the $\delta^{13}C$ signature. For instance, the $\delta^{13}C$ signature of PDC (-6.4±0.5‰) can only be reached by a FED trajectory and highlights an important extent of degassing with respect to the source (89±1 wt%) or to other products (69±5 wt% with respect to ILR84-4 : -3.2±0.1‰).

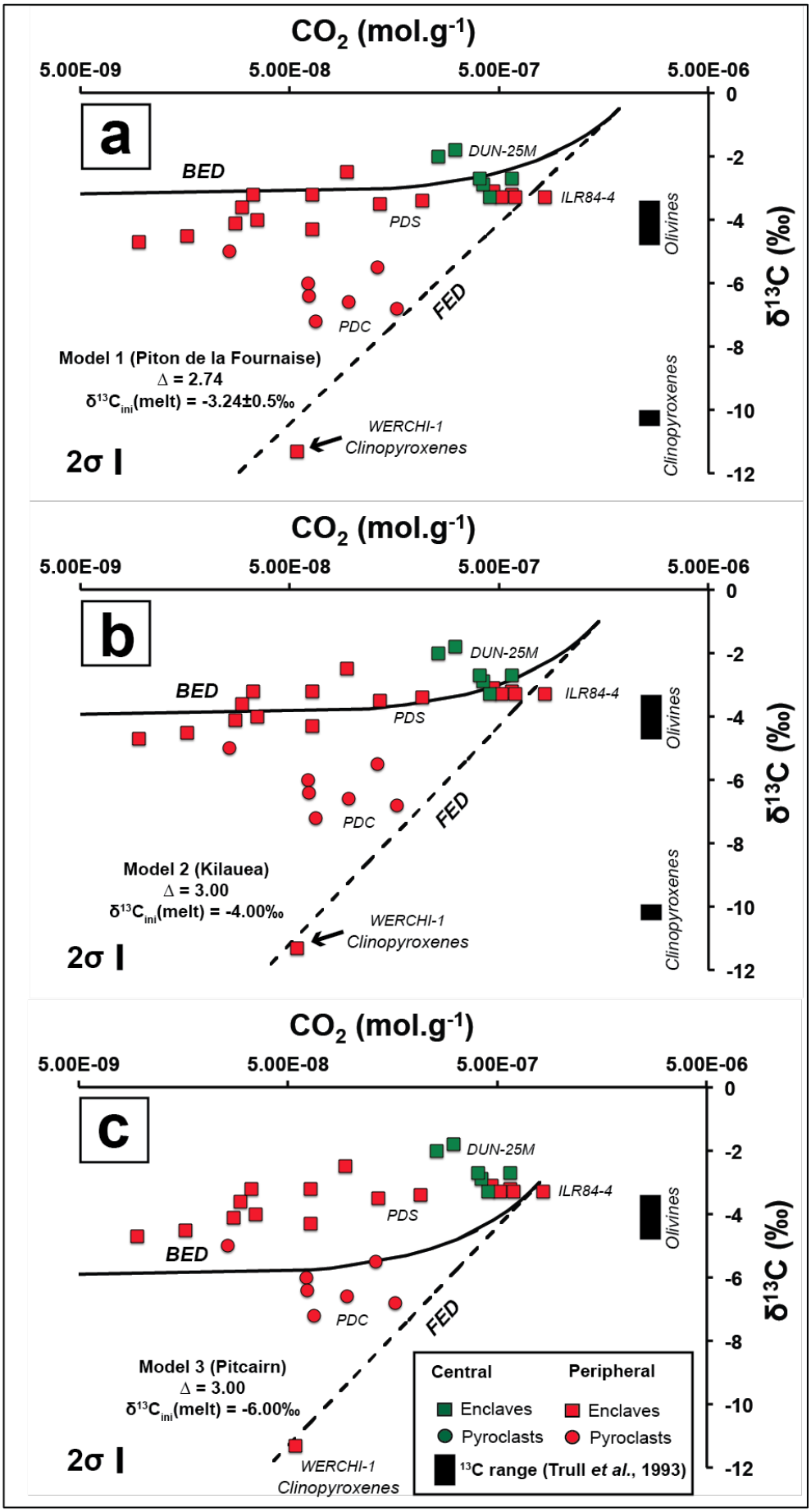

CO2 (mol.g-1)
5.00E-09
5.00E-08
5.00E-07
5.00E-06
a
BED
DUN-25M
ILR84-4
PDS
PDC
FED
Olivines
Clinopyroxenes
δ13C (‰)
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
Model 1 (Piton de la Fournaise)
Δ = 2.74
δ13Cini(melt) = -3.24±0.5‰
WERCHI-1
Clinopyroxenes
2σ I
CO2 (mol.g-1)
5.00E-09
5.00E-08
5.00E-07
5.00E-06
b
BED
DUN-25M
ILR84-4
PDS
PDC
FED
Olivines
Clinopyroxenes
δ13C (‰)
Model 2 (Kilauea)
Δ = 3.00
δ13Cini(melt) = -4.00‰
WERCHI-1
Clinopyroxenes
2σ I
CO2 (mol.g-1)
5.00E-09
5.00E-08
5.00E-07
5.00E-06
c
BED
DUN-25M
ILR84-4
PDS
PDC
FED
Olivines
δ13C (‰)
Model 3 (Pitcairn)
Δ = 3.00
δ13Cini(melt) = -6.00‰
WERCHI-1
Clinopyroxenes
2σ I
Central
Peripheral
Enclaves
Enclaves
Pyroclasts
Pyroclasts
13C range (Trull et al., 1993)

Fig. 7 : CO_2 contents vs. $\delta^{13}C$ ratios from crushed minerals. Batch Eequilibrim Degassing (BED) and Fractional Equilibrim Degassing (FED) are modeled with three different starting conditions (a, b, c). The extent of degassing (0–50–75–85–95–99%) is reported along the curves. (a) Fractionation factor (Δ=2.7) and initial melt $\delta^{13}C$ (=-3.2‰) computed from the best fit method from PdF hotspot products described in this study (see text for explanation; Barry *et al.*, 2014). (b) Fractionation factor (Δ=3) corresponding to the average reported in the literature (see text for explanations) and to an initial melt $\delta^{13}C$ (=-4‰) for Kilauea hotspot (Gerlach and Taylor, 1990). (c) Fractionation factor (Δ=3) in corresponding to the average reported in the literature (see text for explanations) and to an initial melt $\delta^{13}C$ (=-6‰) for Pitcairn hotspot (Aubaud *et al.*, 2006). $\delta^{13}C$ varying from -4 to -6‰ is considered to overlap the mantle variability (Cartigny *et al.*, 2001). The range in $\delta^{13}C$ ratios obtained by step-heating olivines and clinopyroxenes from Piton Chisny peripheral enclaves and determined by Trull et al. (1993) is also reported.

3.2. He-Ar-CO_2 systematics

We have reported that olivine crystal composition (Fo; Ca) and extracted gas content from PdF pyroclasts are in good agreement with melt differentiation and degassing at variable depths in the volcano plumbing system. Enclaves present a more complex behavior that could result from both magma degassing and re-equilibration processes during ponding and long lasting residence at depth. Actually, even if CO_2 is not significantly affected by diffusion across the host crystals, diffusive fractionation could affect the variability of other gaseous species trapped in FIs like H_2O and noble gases (Danyushevski *et al.*, 2002; Yamamoto *et al.*, 2009). We will now investigate the processes affecting He, Ar and CO_2 contents released by crystal crushing.

We first consider our data in term of a classical modeling of magmatic degassing, controlling noble gases and CO_2 ratios. Actually, $^4He/CO_2$ and $^4He/^{40}Ar^*$ bring important information on degassing (e.g., Burnard, 2003, 2004, 2014; Paonita *et al.*, 2012; Barry *et al.*, 2014; Correale *et al.*, 2014). The degassing trends potentially recorded in the vapour phase extracted from the melt were modeled using the FED and BED equations (Fig. 8; Jambon *et al.*, 1986; Shaw *et al.*, 2004, Hoefs, 2015). Starting conditions were determined considering (1) the $^4He/^{40}Ar^*$ measured in PDC products (2.05±0.37), (2) that 89±1 wt% of gas with respect to the source is degassed following a FED trajectory as suggested by the $\delta^{13}C$ study, (3) Ar-He solubilities from representative melt inclusion composition from PDC olivines (Bureau *et al.*, 1998; Table 4) and, (4) assuming the linearity of Ar-He solubility up to 5 GPa (Sarda and Guillot, 2005), i.e. compatible with magma melting conditions for La Réunion hotspot (partial melt production at 4 GPa; Fretzdorff and Haase, 2002). Consequently, we have assumed an initial $^4He/^{40}Ar^*$ ratio of 0.3±0.1 in the first exsolved vapour phase. This initial ratio is significantly close to estimations made for the present-day radiogenic decaying process in the mantle (0.37; Jochum *et al.*, 1983) and for the partial melts at the source (0.2-0.5) assuming a He/Ar solubility ratio of 0.1 (Poreda and Farley, 1992; Matsuda and Marty, 1995; Iacono-Marziano *et al.*, 2010; Marty, 2012). The carbon study have suggested an initial $\delta^{13}C$ of -0.5±0.5‰ in the first exsolved fluid phase and a potential maximum CO_2 content of 1.9×10^{-6} mol.g^{-1} from the crushing procedure. Using the fitting power function from Fig. 4b, we have estimated a corresponding initial ^4He content of 4.2×10^{-11} mol.g^{-1} and thus an initial $^4He/CO_2$ ratio of 2.3×10^{-5}.

$^{4}He/^{40}Ar^{*}$ vs. $^{4}He/CO_2$ degassing trends suggest that FED is predominant in the evolution from the source to deep peripheral lavas to central shallower ones (Fig. 8). Conversely, some enclaves (PDS, ILR84-4, DUN-25M) are best fitted by a BED path. These modeling paths are fully consistent with those predicted by the $\delta^{13}C$ ratios (Fig. 7). Deviations from these degassing trends are mainly observed in Piton Chisny enclaves (DUNCHI-1, DUNCHI-2 and WERCHI-1), characterized by apparently higher $^{4}He/CO_2$ or lower $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ (Fig. 8).

Noble gases and CO_2 contents in the vapour phase are dependent on their abundance and solubility in melts (Carroll and Stolper, 1991, 1993; Shibata *et al.*, 1996, 1998; Chamorro-Perez et al., 1996, 1998; Paonita *et al.*, 2000; Schmidt and Keppler, 2002; Miyazaki *et al.*, 2004; Marrocchi and Toplis, 2005; Paonita, 2005 and references therein; Bouhifd and Jephcoat, 2006; Iacono-Marziano, 2010; Shishkina *et al.*, 2014). Gases solubility in silicate melt is affected by numerous factors, as temperature, pressure, oxygen fugacity and melt composition. At PdF, the (slight) compositional variability of both peripheral and central melts was mainly attributed to crystallization-assimilation processes and to only minor source heterogeneities (see Vlastelic and Pietruzska, (2016) and Boudoire *et al.* (in prep) for a review). In order to cover the geochemical and pressure-temperature variability, we have tested three different models based on different starting conditions e.g. melt inclusions composition (corrected from post-trapping effects) from the same products analysed in this study (Table 4; Bureau *et al.*, 1998; Boudoire *et al.*, in prep; Di Muro *et al.*, in prep). In order to model magma degassing, we adopt as starting pressure for each model the average pressure recorded in the FIs of three distinct eruptive products. Model 1 : melt inclusion in olivines from the peripheral PDC eruptive site at 450 MPa. Model 2 : melt inclusion in olivines from the peripheral Trous Blancs (TB047) eruptive site at 349 MPa. Model 3 : melt inclusions from the central August 2015 (REU151026-1a) eruption at 167 MPa. With these products, we describe a large range of pressure (167 - 450 MPa), temperature (1218-1316 °C; from the hydrous-composition dependent equation of Putirka (2008)) and, melt compositions (MgO : 8.1-10.8 wt%; K_2O : 0.5-0.9 wt%; SiO_2 : 47.7-49.7 wt%; H_2O : 0.7-1.4 wt%). They broadly overlap the geochemical variability of PdF melts in both major, traces and isotope signature in the whole volcano plumbing system (Valer, 2016; Boudoire *et al.*, in prep). Nobles gases and CO_2 solubility were calculated using experimental results (e.g., Iacono-Marziano *et al.*, 2010; Duan, 2014 and references therein), well-adapted for this compositional and pressure-temperature range and, are thus representative of the range of solubility expected for PdF melts. Calculated solubilities are fully consistent with a solubility decrease in melt from He to CO_2 to Ar (Table 4; e.g., Iacono-Marziano *et al.*, 2010; Paonita *et al.*, 2012 and references therein).

Interestingly, modeled degassing trends indicate no real difference between the three models (Fig. 8) suggesting that melt composition, temperature and pressure variability play thus a minor role in the degassing of relatively homogeneous PdF magmas. For instance, Model 1-2 present a very similar behavior in spite of (1) more than 1 kbar of pressure variability and, (2) the variability in alkalinity and Sr-Nd isotope signatures of PDC and Trous Blancs (TB047) that span the geochemical variability of PdF magmas (Table 4; Boudoire *et al.*, in prep). This suggests that the deviations from the predicted degassing trends recorded by Piton Chisny enclaves (DUNCHI-1, DUNCHI-2 and WERCHI-1) reveal the occurrence of

processes other than the geochemical variability of PdF magmas. Actually, we have documented that these products (1) fall out of the 95%-confidence interval of the gas fitting equations (Fig. 4), (2) generally records a shallower pressure mode than other peripheral products (Fig. 5c) and, (3) present a distinct petrological signature (Fig. 6b). As previously suggested, this could highlight an older/distinct magmatic history with respect to other samples analysed in this study (Matsuda and Marty, 1995; Burnard, 2004; Gautheron *et al.*, 2005; Yamamoto *et al.*, 2009; Burnard *et al.*, 2015), and/or disequilibrium degassing (Mangan and Sisson, 2000; Burgisser and Gardner, 2005).

		Model 1 *IR98 5*	Model 2 *TB047-9-MI2*	Model 3 *A2015*
Primary melt inclusions composition (wt%)	SiO_2	49.67	47.71	49.53
	TiO_2	2.69	2.61	2.71
	Al_2O_3	13.33	13.29	14.50
	FeO_T	10.03	10.62	10.03
	Fe_2O_3	1.19	1.27	1.32
	FeO	8.96	9.48	8.85
	MnO	0.16		0.14
	MgO	9.97	10.90	8.12
	CaO	10.93	10.84	11.65
	Na_2O	2.43	2.77	2.66
	P_2O_5	0.25	0.34	0.00
	K_2O	0.55	0.92	0.65
	H_2O	1.12	1.42	0.69
	CO_2*	0.25		0.08
Pressure (MPa) & Temperature (°C)	P	450	349	167
	T	1257	1281	1218
Solubility ($ccSTP.g^{-1}.bar^{-1}$)	^4He	5.07E-04	4.53E-04	4.81E-04
	CO_2	2.85E-04	2.99E-04	2.46E-04
	^{40}Ar*	5.09E-05	4.44E-05	5.16E-05
Density ($g.cc^{-1}$)	d	2.70	2.71	2.68

Table 4 : Starting conditions for degassing modeling. Model 1 : most primitive primary melt inclusion from Piton de Caille peripheral eruption (PDC; Bureau *et al.*, 1998) and initial pressure of 450 MPa (average pressure from fluid inclusions barometry). Model 2 : most primitive melt inclusions from Trous Blancs (TB047) peripheral eruption at 349 MPa (averagepressure from fluid inclusions barometry). Model 3 : primary melt inclusion from August 2015 central eruption at 167 MPa. * CO_2 estimation based on the pressure-composition-water dependent model of Duan (2014). Temperature estimated from the hydrous-composition dependent equation of Putirka (2008). Noble gases solubility calculated from Iacono-Marziano *et al.* (2010). Densities estimated from Lange and Carmichael (1990). The pressure and compositional range used for the modeling fully overlap the variability described by PdF melt.

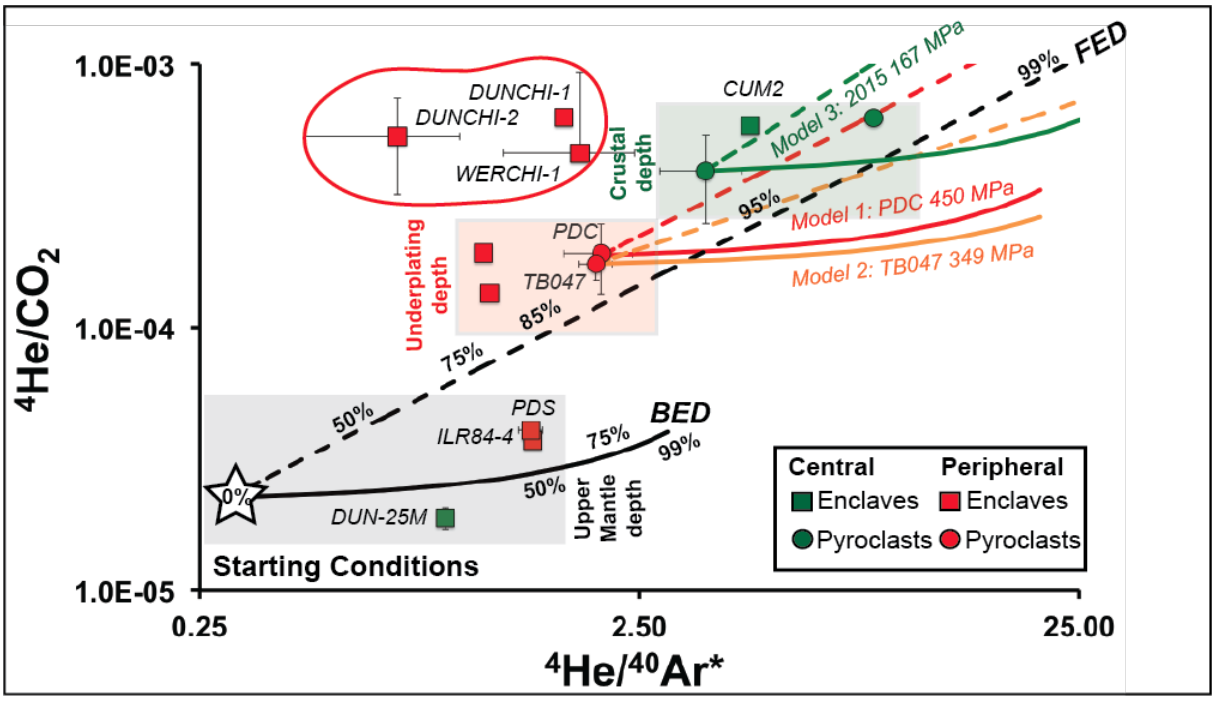


Fig. 8 : Modeling of $^4He/^{40}Ar^*$ vs. $^4He/CO_2$ Fractional Equilibrium Degassing (FED) and Batch Equilibrim Degassing (BED) paths (fluid phase). The extent of degassing (0–50–75–85–95–99%) is reported along the curve. Starting conditions are defined in Table 4 and assume that PDC has undergone 89% of open-system degassing with respect to primary melts as suggested by the $\delta^{13}C$ analysis in this study (see text for explanations). Enclaves deviating from equilibrium degassing paths are identified (red contour line). Coror filled squares correspond to trapping depth ranges and relative position in the magmatic plumbing system of PdF.

4. The architecture of the magma plumbing system beneath Piton de la Fournaise

Deciphering deep degassing in volcanic systems is challenging and is generally based on experimental results and modeling. At PdF, we have based our study on a multiparametric approach coupling barometric data, olivine composition, melt and fluid inclusion chemistry, noble gases and carbon isotopes systematic. For the first time on this volcano, this allowed to identify in detail the effect of post-trapping FI processes. Once these effects are identified and filtered, we show that :

(1) TGC released by single step crystal crushing is related to the crystallization pressure rather than to the crystal ability for trapping FIs (i.e., FI number density). As CO_2 is the main volatile released by crushing with respect to noble gases, diffusive re-equilibration processes cannot play a major role in the TGC;

(2) central (intracaldera) products in this study track evolved and degassed melts stored at shallow crustal levels, whereas peripheral products are more primitive, gas-richer and record the geochemical signature of deeper levels, whose pressure fits with that of the underplating layer and deeper. Peripheral enclaves (PDS and ILR84-4) testify of the deepest origin (upper lithospheric mantle) in our dataset;

(3) equilibrium closed system degassing is the predominant process in PdF melts studied here. Only some peripheral enclaves (Piton Chisny) testify of a distinct magmatic

history, potentially related to re-equilibration processes occurring during long lasting magma storage and ascent, as inferred by (i) the anomalous composition of low-Ca olivines, (ii) the low CO_2 density in FI with respect to other peripheral products and, (iii) the deviation from equilibrium degassing paths.

Based on these results, we put new constrains on the plumbing system and related degassing at PdF. PDC peripheral lava is the sample for which we dispose of the largest dataset. We see that FIs in PDC record an average pressure of 450 MPa and a maximum pressure of 570 MPa (Table 1). Bureau *et al.* (1998) note that all the analysed FIs are secondary FI. Thus, it seems more reasonable to consider that the 450 MPa average pressure reflects a second stage of entrapment of FI rather than the primary trapping pressure. Similarly, Viti and Frezzotti (2000) suggest that the maximum pressure estimated from FI is more prone to provide a reliable estimation of the crystallization depth. Using melt inclusions composition (Table 4) with 1.1 wt% H_2O (measured in the PDC melt inclusion and close to the primary melt estimation of Bureau *et al.* (1998)), H_2O-CO_2 saturation pressure modeling (Duan, 2014) predicts that 0.35 wt% of CO_2 is dissolved in the melt at 570 MPa. This CO_2 dissolved content is fully in accordance with other H_2O-CO_2 saturation pressure models (Papale *et al.*, 2006), and is very similar to the mean estimation of 0.30 wt% of CO_2 in MORB-like undegassed magmas and in the mantle (Gale *et al.*, 2013; Michael and Graham, 2015). It is higher than the FTIR estimation performed in melt inclusions from PDC olivines (i.e. 0.18 wt%; 280 MPa; Boudoire *et al.*, in prep). However many post-trapping process may affect the CO_2 estimation in melt inclusions (Wallace *et al.*, 2015; Maclennan, 2017). As a matter of fact, Maclennan (2017) has recently evidenced that most of the estimated H_2O-CO_2 saturation pressures reflect extensive decrepitation of melt inclusions during melt ascent (when the differential pressure between the melt inclusion and the external environment is higher than 250 MPa). In our case, it could suggest that the actual trapping pressure is higher than 530 MPa in agreement with our FI estimation. An amount of CO_2 dissolved in PDC melt of about 0.35 wt% is thus a reliable assumption. Based on this starting conditions, we estimate in this study that (Table 5) :

(1) the primary melt formed at 4 GPa has up to 3.25±0.15 wt% of dissolved CO_2 and an initial $^4He/^{40}Ar^*$ of 0.3±0.1 (FED trajectory estimation on Fig. 8). The initial CO_2 content is much higher than previous estimation made by Bureau *et al.* (1998) at PdF (1.0 wt%) based on melt inclusions. H_2O-CO_2 saturation pressure modeling (Table 5) predicts pressure higher than 3 GPa (limit of the model; Duan, 2014), in agreement with the depth of partial melt extraction from the mantle source beneath PdF (ca. 4 GPa; Fretzdorff and Haase, 2002),

(2) the parental melt triggering the crystallization of our most primitive sample (ILR84-4 harzburgite) could have a maximum amount of dissolved CO_2 ranging from 0.9 wt% (BED trajectory on Fig. 8) to 1.1 wt% (FED trajectory on Fig. 7), fully consistent with previous estimation (1.0 wt%). In the fluids related to this primitive magma, the $^4He/^{40}Ar^*$ ratio should range between 1.4±0.2 (BED trajectory on Fig. 8) and 0.7±0.2 (FED trajectory on Fig. 7). Based on CO_2-H_2O saturation pressures modeling (Duan, 2014) we estimate that the parental melt that formed ILR84-4 ponded at pressures close to 1 GPa (Table 5). This pressure is consistent with the deep melt horizon identified beneath La Réunion Island by seismic studies (Gallard *et al.*, 1999; Massin, 2009; Fontaine *et al.*, 2015), stress-modeling

(Gerbault *et al.*, 2017) and petrological models (Albarède *et al.*, 1997; Fretzdorff and Haase, 2002; Boudoire *et al.*, in prep).

(3) the low CO_2 content of olivine from central lavas makes impossible $\delta^{13}C$ measurements by crystal crushing. The open-degassing path suggested by noble gases ratios from FIs of PDC olivines and central products (Figs. 5, 7) argue for at least 93±1% of early degassing for these products with respect to the primary melt. We consequently estimate that the $\delta^{13}C$ of the central products (here based on the August 2015 eruption: REU151026-1a) could attain low values down to -7.9±0.6‰. These estimations are lower than $\delta^{13}C$ measurements performed by Marty *et al.* (1992) in summit fumaroles during a quiescent period 25 yrs ago (-4.1‰). This ^{13}C enrichment in the past summit fumaroles could result to (1) an interaction within the hydrothermal system at high temperature and/or, (2) a distinct magmatic behavior at that period. Potential water interaction (1) within the central system seems limited regarding the similar isotopic values (corrected values) estimated for free gases of Cilaos hydrothermal spring waters, 30 km-far from the summit (-4.7‰; Marty *et al.*, 1992). Conversely, magmatic dynamics could have changed between 1992 and 2015 (2), especially after the 2007 caldera-collapse eruption. As a matter of fact, if Marty *et al.* (1992) have measured similar $\delta^{13}C$ signature in PdF summit fumaroles (not accessible anymore) and Cilaos free gases, while current analysis (2016-2017) indicate lower $\delta^{13}C$ values (around -6‰; unpublished data) from fumaroles sampled close to an eruptive dyke in 2016 and the Cilaos spring waters.

	CRUST-EDIFICE		UNDERPLATING DEPTH		UPPER MANTLE		SOURCE	
	Central Pyroclasts REU151026-1a		Peripheral Pyroclasts PDC		Peripheral Enclaves ILR84-4		Primary Melt Primary Melt	
	Average	*σ*	*Average*	*σ*	*Average*	*σ*	*Average*	*σ*
(1) Degassing extent	**93**	**1**	**89**	**1**	**69**	**5**	**0**	**0**
(2) Max dissolved CO2 (wt%)	0.08		0.35		**1.13**	**0.19**	**3.25**	**0.15**
(3a) Max P (kbar)	1.7		5.7		**12.7**	**2.5**	**>30**	
(4) 4He/40Ar*	3.5	0.8	2.1	0.4	**0.7**	**0.2**	**0.3**	**0.1**
(5) δ13C FED (‰)	**-7.9**	**0.6**	-6.4	0.5	-3.2	0.1	**-0.5**	**0.5**

Table 5 : Reconstruction of initial gas composition and conditions (in bold) for distinct PdF products representative of different levels of the plumbing system. (1) Estimation of the degassing extent from the initial $\delta^{13}C$ calculated in this study (from -3.7‰ to -3.2‰ considering the uncertainty) fully overlapping those estimated for Kilauea (Gerlach and Taylor, 1990). (2) Estimation of initial CO_2 content is obtained from the degassing extent for an initial 0.35 wt% CO_2 dissolved content in Piton de Caille melt inclusion at 5.7 kbar (maximum pressure) (3) Estimation of the saturation pressure of CO_2-H_2O (Duan, 2014) based on the inferred composition of the PdF primary melt (Fretzdorff and Haase, 2002; Boudoire *et al.*, in prep). (4) Recalculation of the initial $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ ratio. (5) Estimation of $\delta^{13}C$ values in central products.

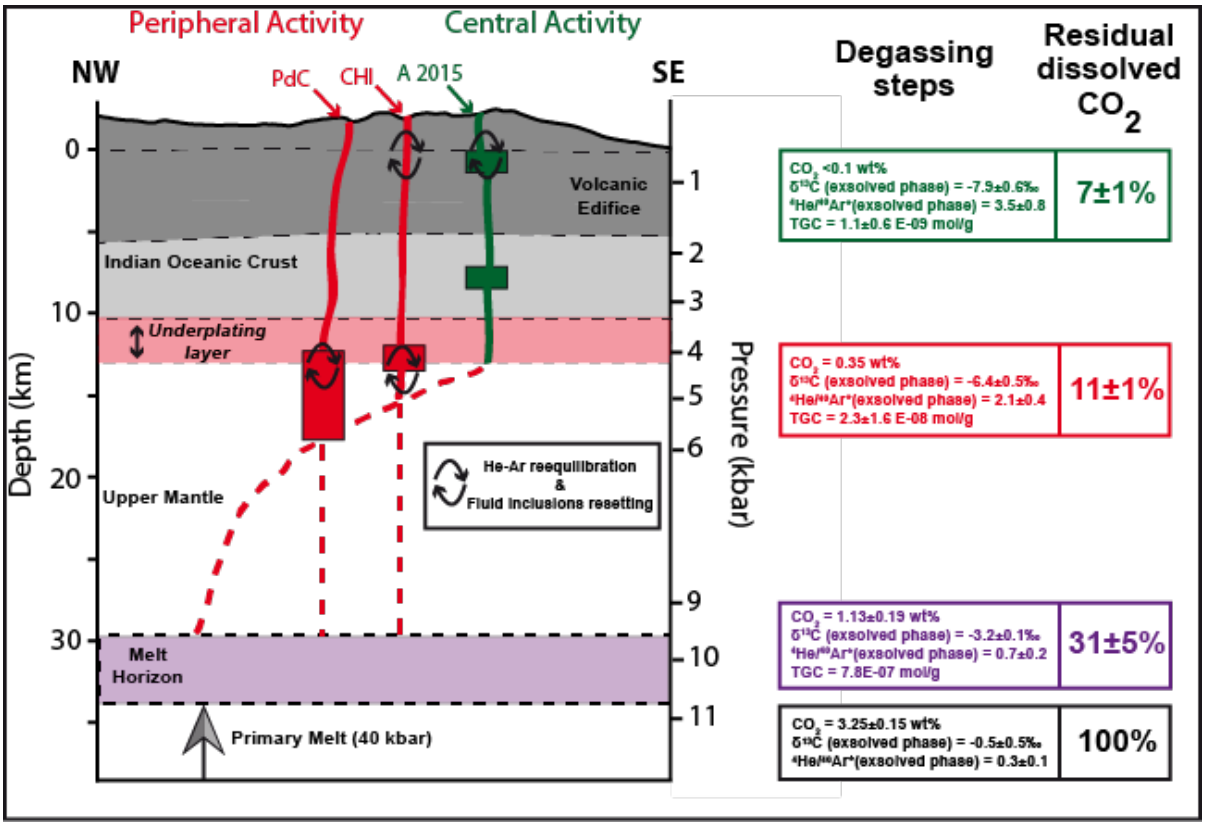


Fig. 9 : Conceptual model of degassing below PdF. Multistep magma ponding enhance extensive degassing, re-equilibration processes, melt differentiation and volumetric resetting of fluid inclusions. Thick coloured dashed lines highligth potential magmatic pathways (see Boudoire *et al.* (in prep) for a review).

5. Implications on the extensive degassing in the upper mantle

Regarding these new results, we now propose a model of magma degassing from mantle partial melting up to the the crustal plumbing system feeding the activity of PdF volcano (Fig. 9). Partial melt extracted from the mantle source can contain up to 3.25±0.15 wt% of dissolved CO_2. Most of the CO_2 (69±5%) is exsolved early, already in the upper mantle. Partially degassed primary melts (CO_2 = 1.1±0.2 wt%) pond in a deep ponding zone around 1 GPa.

In the upper mantle (30-11 km bsl), melts undergo early differentiation and extensive degassing as suggested by the composition of related melt inclusions (MgO <10 wt% in PDC; Bureau *et al.*, 1998), the low-magnesium olivines ($Fo_{<87;}$ this study; Boudoire *et al.*, in prep) and the low $\delta^{13}C$ values measured in FI from olivines of peripheral lavas (<-5 ‰). At the depth of the mantle-crust underplating layer, 89±1 wt% of the initial CO_2 is already lost (Figs. 8 and 9). Long lasting magma storage and complex thermal paths of magmatic products sitting at the depth of the underplating layer may favour (i) FI volumetric resetting and re-equilibration processes (Boudoire *et al.*, in prep), and (ii) melt homogenization (Jennings *et al.*, 2017).

Melts reaching the central magmatic reservoirs at crustal level are even more evolved ($Fo_{<85}$) and degassed (Figs. 6, 8, 9) than peripheral melts. This is consistent with the fact that the crustal central and frequent activity of PdF volcano emits degassed lavas and is associated

with very weak gas emissions (Liuzzo *et al.*, 2015; Di Muro *et al.*, 2016). Our findings contribute to explain the absence of permanent and sustained CO_2-rich fumarolic and soil emissions inside the PdF caldera as well as in most of the parts of the volcanic island. We have estimated that early and extensive degassing (93±1%) can lower $\delta^{13}C$ values of magmatic fluids down to -8‰. These negative values raise important issues regarding measurements performed in eruptive plume, fumaroles and soil emissions. In fact low carbon isotope values in volcanic gas emissions are often attributed to condensation process or carbonate precipitation (Hoefs, 2015). Interestingly, the highest $\delta^{13}C$ values measured at PdF (in a tunnel) since the 2007 major eruption refer to similar values (-8.2±0.3 ‰; Liuzzo *et al.*, 2015), and could thus correspond to a late stage of degassing in intracrustal conditions (Fig. 9).

This extensive degassing below PdF is somehow unusual and appears in contrast with observations made on other ocean basaltic volcano as Kilauea, where (1) important CO_2 fluxes are reported at the surface with a high carbon isotope signature, ranging from -3.4 to -4‰ (Gerlach and Taylor, 1990; Gerlach *et al.*, 2002; Burton *et al.*, 2013; Poland *et al.*, 2014) and, (2) erupted melts are more primitive (MgO-rich melts and Fo-rich olivines; Helz *et al.*, 2014) leading to the emission of tholeiitic basalts. Actually, the main similarity highlighted by this study between both volcanoes, is the presence of a deep magma ponding zone (ca. 30 km-depth) characterized by a similar (1) dissolved CO_2 content (1.1±0.2 wt% at PdF; 0.7-1.2 wt% at Kilauea; Gerlach *et al*., 2002; Wech and Thelen, 2015; Anderson and Poland, 2017) and (2) a similar carbon isotopic signature in the exsolved vapor phase (-3.2±0.1 ‰ at PdF; -3.4 down to -4 ‰ at Kilauea; Gerlach *et al.*, 2002; Poland *et al.*, 2014). These features suggest that the main differences regarding magma evolution of both volcanoes are related to magmatic processes occurring during magma ascent and ponding in the last 30 km-depth. Recent studies have evidenced that PdF melts undergo numerous stages of differentiation in the upper mantle and the crust due to the presence of multiple magma ponding zones (Bureau *et al.*, 1998; Boudoire *et al.*, in prep; this work). Conversely, at Kilauea, Rae *et al.* (2016) have shown that magma ascent could be extremely fast from 45-65 km-depth, as short as weeks to months that could be partially related to the more important magma supply at Kilauea (Poland *et al.*, 2014). Jaupart (1998) has evidenced that slow magma ascents favor extensive degassing whereas fast magma ascents are more able to limit the degassing. Similarly, we argue that multiple magma ponding zones in the upper mantle, then in the crust, may account for an early extensive degassing and differentiation, characterizing PdF melts.

We infer that the underplating layer seems to play a critical role in the differentiation and degassing of PdF melts, and opens new interrogatives on the following issues:

(1) the high extent of CO_2 degassing during magma ponding at the depth of the mantle-crust underplating layer may represent a worldwide feature rather than a process specific to La Réunion Island. Actually, our model (Fig. 8) might be a classical model for numerous other ocean basaltic volcanoes, where barometric estimations evidence the presence of multiple deep magma ponding zones playing a major role in melt differentiation as e.g. Azores, Cape Verde, Canaries Islands (Zanon and Frezzotti, 2013; Klügel *et al.*, 2015; Longpré *et al.*, 2017),

(2) the low $\delta^{13}C$ signature inferred for mantle reservoirs (-6‰; Loihi, Pitcairn; down to -8‰ in MORB mantle, e.g. Sano and Marty, 1995; Deines, 2002; Aubaud *et al.*, 2004 and references therein) could already reflect an early stage of degassing in the upper mantle rather than a contribution of recycled carbon (Exley *et al.*, 1986; Aubaud *et al.*, 2006) or a mantle heterogeneity. Consequently, the total budget of mantle CO_2 may be strongly underestimated when based on gas emission at the surface, on dissolved CO_2 from melt inclusions, but also on low carbon isotopic signature of CO_2 (Aubaud *et al.*, 2006; Burton *et al.*, 2013; Barry *et al.*, 2014). For instance, previous estimations at PdF were based on a maximum dissolved CO_2 content of 0.75-1 wt% in melt (Bureau *et al.*, 1998), i.e. 3-4 times less than our estimation (3.25±0.15 wt%). Our study fully supports similar recent revaluations of mantle CO_2 like (i) at Kilauea by coupling volcanic CO_2 emission rates with probabilistic magma supply rates (Anderson and Poland, 2017) and, (ii) at El Hierro based on the highest CO_2 contents ever measured in melt inclusions from ocean island volcano (Longpré *et al.*, 2017). Note that at El Hierro, these authors have estimated a primitive CO_2 contents in the range 2.5-5.0 wt% (by extrapolation to undegassed CO_2/Nb ratio), thus overlapping our estimation for PdF melts (3.25±0.15 wt%).

Finally, but not least important, this works suggest that monitoring of $\delta^{13}C$, $^4He/^{40}Ar^*$, $^4He/CO_2$ temporal variations in surface gas emissions of volcanoes characterized by very frequent eruptions may track deep magma arrival from various parts of a plumbing system. Current $\delta^{13}C$ measurements in gas emissions at La Réunion are lower than -5‰ (Liuzzo *et al.*, 2015; Boudoire *et al.*, 2017a), probably tracking a contribution of degassed melts stored at the depth of the underplating layer or shallower.

CONCLUSIONS

Deep degassing below ocean basaltic volcanoes is still poorly constrained and only a few studies refer to the degassing extent as a depth function. Here, we focused on the PdF volcano whose gas emissions at the surface are very weak in spite of its frequent eruptive activity. This anomalous behavior opens an important issue whether gases degassed from magma may escapes from lateral and submarine paths of ascent or whether the measured weak emissions reflect a very degassed system at depth. In order to address this question, we have studied a set of crystals from fast quenched pyroclasts and enclaves sampled both in the peripheral and in the currently active central area. Coupling barometric estimations from olivine FIs with mineral chemistry, carbon isotopes of CO_2 and noble gases in FIs we infer that peripheral products, generally more primitive and gas-richer have a deeper (mantle) origin whereas, the central (intracaldera) ones are fed by shallower crustal levels.

Once secondary effects affecting gas contents and compositions in FIs are identified and filtered, we quantify the extent of degassing within the magmatic plumbing system. At PdF, our data and modeling are in agreement with a predominant closed system equilibrium degassing. Coupling barometric estimations and melt inclusions composition with carbon isotopes and noble gases systematic permit to propose that :

(1) previous estimations of the dissolved CO_2 content (0.75-1 wt%) in primary basaltic melts are largely underestimated (3.25±0.15 wt%; this study),

(2) melt ponding at mantle lithospheric depth (30 km-depth) has already undergone almost 69±5 wt% of degassing,

(3) multiple magma ponding zones in the last 30 km (mostly at mantle level and mantle-crust interface) permit advanced melt differentiation and extensive degassing and account for the weakness of CO_2 gas emissions and the emission of relatively evolved basalts in the central active area.

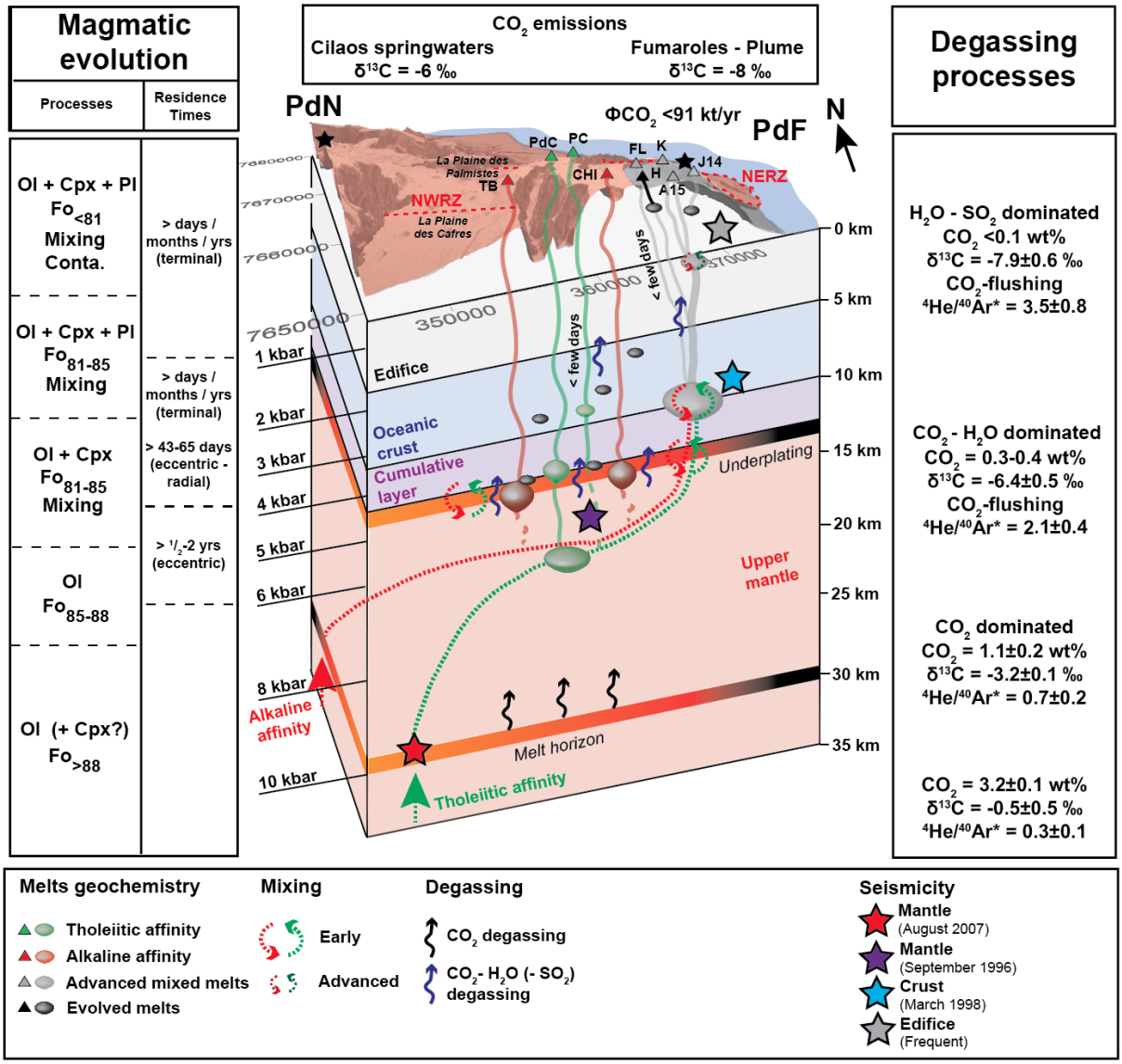
We estimate that peripheral melts erupted on the western flank of the PdF edifice have already lost 89±1 wt% of their original gas content at the depth of the underplating layer (crust-mantle interface) leading to low $\delta^{13}C$ values (<-5‰). Central melts could be even more degassed (93±1 wt%) and have a very low $\delta^{13}C$ signature in the volatile phase (down to -8‰). This signature could be common in volcanic gas emissions without involving secondary processes.

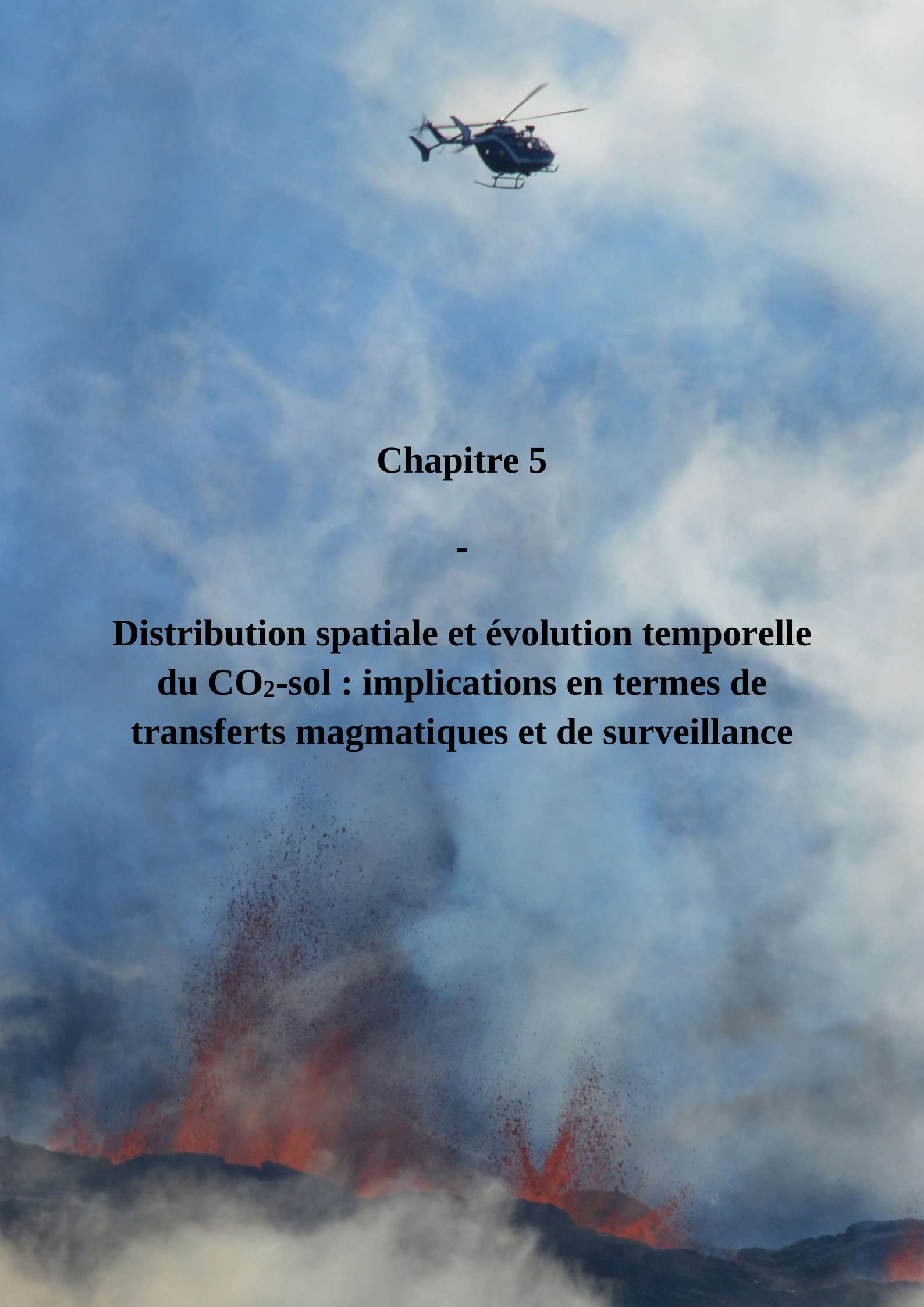
We highlight that the main difference in early deep degassing between PdF and other oceanic islands like Kilauea appears to be related to the presence of multiple magma ponding zones in the upper mantle (<30 km-depth) beneath PdF, leading to extensive differentiation and degassing. This model could apply to numerous ocean basaltic volcanoes where similar plumbing systems are recognized. Consequently, important implications come for the present budgets estimations of CO_2 degassed from the Earth mantle, which could be largely underestimated, and the large range of isotope composition of carbon proposed for upper mantle.

Finally, this study opens exciting perspectives regarding both volcanic volatile budget, CO_2 recycling in the mantle, and monitoring strategy, especially for the Deep Carbon Observatory community. The temporal variability of $\delta^{13}C$ could bring strong information regarding magmatic dynamics occurring in the plumbing system.

ACKNOWLEDGMENTS

M. Moreira and T. Staudacher are gratefully acknowledged for providing samples (ILR84-4) from their personal collection in order to test the accuracy of our analysis with respect to previous works in literature. We are also in debt with Mariano Tantillo, Mariagrazia Misseri, Ygor Oliveri and Aldo Sollami for their assistance during noble gases and CO_2 isotope analysis as well as with Chiara Alessi and Mariagrazia Misseri for samples preparation. The Université de La Réunion and the ANR “STRAP” (ANR-14-CE03-0004) have funded this work. INGV of Palermo provided laboratory facilities. This is IPGP contribution number XXXXX.


Magmatic evolution
Processes
Residence Times
Ol + Cpx + Pl
Fo<81
Mixing
Conta.
> days / months / yrs (terminal)
Ol + Cpx + Pl
Fo81-85
Mixing
> days / months / yrs (terminal)
Ol + Cpx
Fo81-85
Mixing
> 43-65 days (eccentric - radial)
Ol
Fo85-88
> 1/2-2 yrs (eccentric)
Ol (+ Cpx?)
Fo>88
CO2 emissions
Cilaos springwaters
δ13C = -6 ‰
Fumaroles - Plume
δ13C = -8 ‰
PdN
ΦCO2 <91 kt/yr
PdF
N
La Plaine des Palmistes
TB
NWRZ
La Plaine des Cafres
PdC
PC
CHI
FL
K
H
J14
A15
NERZ
7680000
7670000
7660000
7650000
350000
360000
370000
< few days
< few days
1 kbar
2 kbar
3 kbar
4 kbar
5 kbar
6 kbar
8 kbar
10 kbar
Edifice
Oceanic crust
Cumulative layer
Underplating
Upper mantle
Alkaline affinity
Melt horizon
Tholeiitic affinity
0 km
5 km
10 km
15 km
20 km
25 km
30 km
35 km
Degassing processes
H2O - SO2 dominated
CO2 <0.1 wt%
δ13C = -7.9±0.6 ‰
CO2-flushing
4He/40Ar* = 3.5±0.8
CO2 - H2O dominated
CO2 = 0.3-0.4 wt%
δ13C = -6.4±0.5 ‰
CO2-flushing
4He/40Ar* = 2.1±0.4
CO2 dominated
CO2 = 1.1±0.2 wt%
δ13C = -3.2±0.1 ‰
4He/40Ar* = 0.7±0.2
CO2 = 3.2±0.1 wt%
δ13C = -0.5±0.5 ‰
4He/40Ar* = 0.3±0.1
Melts geochemistry
Tholeiitic affinity
Alkaline affinity
Advanced mixed melts
Evolved melts
Mixing
Early
Advanced
Degassing
CO2 degassing
CO2- H2O (- SO2) degassing
Seismicity
Mantle (August 2007)
Mantle (September 1996)
Crust (March 1998)
Edifice (Frequent)



Chapitre 5

-

Distribution spatiale et évolution temporelle du CO_2-sol : implications en termes de transferts magmatiques et de surveillance

Dans les chapitres précédents, nous avons soulignés le caractère évolué et dégazé des magmas émis dans l'Enclos Fouqué sur la période 2014-2017, représentatif de l'activité récente classique du Piton de la Fournaise. Nous avons également mis en évidence que ces phénomènes de différenciation et de dégazage étaient déjà relativement avancés au sein du manteau lithosphérique; l'horizon potentiellement riche en magma (à 10 kbar) et la zone de sous-plaquage magmatique (croûte-manteau; 3-6 kbar) jouant un rôle important dans ces processus.

Nous avons estimé que sur la période 2014-2017, les flux de CO_2 émis dans l'Enclos Fouqué n'excédaient pas 91 kt/an (Chapitre 3). Sur la même période un volume de lave de 56,9±6,2 Mm^3 a été émis (34,1±3,7 Mm^3 DRE; Derrien et Villeneuve, pers. com.; Villeneuve, 2000). Ces valeurs suggèrent un taux de production magmatique de 0,40±0,09 m^3/s, similaire aux précédentes estimations faites sur l'activité récente du Piton de la Fournaise (0.17-0.41 m^3/s; Michon *et al.*, 2015). En considérant que les magmas émis au niveau de l'Enclos Fouqué résultent de la différenciation d'un magma primaire ayant fractionné 33 pds% de cristaux à 10 kbar, puis 14 pds% de cristaux au niveau du sous-plaquage, à 4-6 kbar (AlphaMELTS modeling; Chapitre 4), nous estimons les taux d'alimentation magmatique à 0,54±0,11 m^3/s à 10 kbar et 0,46±0,10 m^3/s à 4-6 kbar (Table M4).

Par ailleurs, les concentrations en CO_2 dissous dans les magmas stockés à ces différents niveaux de la plomberie magmatique (Chapitre 4), suggèrent des flux de CO_2, pour la période 2014-2017, de 81±14 kt/an et 304±68 kt/an pour des magmas ayant déjà dégazés au niveau de la zone de sous-plaquage (4-6 kbar) et de la zone d'accumulation à 10 kbar. Les flux de CO_2 émis par le magma primaire sont estimés à 873±156 kt/an, un ordre de grandeur supérieur aux précédentes estimations faites au Piton de la Fournaise (88 kt/an; Bureau *et al.*, 1998), mais demeurent néanmoins inférieurs à ceux estimés au Kilauea (3104 kt/an; Gerlach *et al.*, 2002). Il est cependant important de noter que le Piton de la Fournaise et le Kilauea sont caractérisés par des taux d'émission magmatique différant d'un ordre de grandeur (Poland *et al.*, 2014; Michon *et al.*, 2015). Dans tous les cas, nous soulignons que ces estimations sont à relativiser : les mesures de flux en surface constituent un maximum (Chapitre 3) et les estimations de flux en profondeur, un minimum basé sur un rapport 1:1 entre le volume de lave émis et le volume de magma injecté (en réalité ce rapport pourrait varier jusqu'à 1:5; Zanon et Frezzotti, 2013).

Quoiqu'il en soit, l'estimation faite au niveau du sous-plaquage croûte-manteau (81±14 kt/an) est en accord avec les mesures faites en surface (<91 kt/an). Cela suggère que les magmas injectés dans le système central crustal en 2014-2017 correspondent à des magmas déjà différenciés et dégazés au sein du manteau lithosphérique. Les magmas émis dans l'Enclos Fouqué ne dégazeraient principalement que lors des éruptions de 2014-2017, justifiant la faiblesse des émissions gazeuses sommitales interéruptives (Liuzzo *et al.*, 2015; Di Muro *et al.*, 2016). Ces résultats confirment que la majorité du CO_2 des magmas alimentant le système magmatique surperficiel de l'édifice est déjà exsolvée au sein du manteau lithosphérique.

Nous avons vu précédemment que le CO_2 constituait le principal gaz piégé au sein des inclusions fluides. En considérant une concentration en CO_2 de 7.8 x 10^{-7} mol/g de cristal (maximum ILR84-4; Boudoire *et al.*, submitted to EPSL), l'effet de la cristallisation demeure minime sur la perte en CO_2 (<0.2 kt/an; Table M4). La précipitation de carbonates a, quant à

elle, été considérée comme anecdotique (Marty *et al.*, 1993; Chapitre 4). Ces résultats suggèrent que des flux de CO_2 importants exsolvés au sein du manteau lithosphérique puissent être émis en dehors de la zone sommitale, i.e. dissous dans l'océan et/ou dégazés à travers le sol dans la partie subaérienne de l'édifice.

	Surface	Underplating depth (4-6 kbar)	Melt horizon (10 kbar)	Primary melt (Plume)
Magma supply (2014-2017)				
Lava volume (Mm^3)	56.9 ± 6.2			
Lava rate ($m^3.s^{-1}$)	0.40 ± 0.09			
Percentage of crystallisation (wt%)		14	33	33
Magma supply ($m^3.s^{-1}$)		**0.46 ± 0.10**	**0.54 ± 0.11**	**0.54 ± 0.11**
CO_2 fluxes (2014-2017)				
Dissolved CO_2 content (wt%)		0.35	1.13 ± 0.19	3.25 ± 0.15
CO_2 trapped in crystal ($kt.yr^{-1}$)		0.01	0.02	0.02
Measured CO_2 fluxes ($kt.yr^{-1}$)	**<91**			
Estimated CO_2 fluxes ($kt.yr^{-1}$)		**81 ± 14**	**304 ± 68**	**873 ± 156**

Table M4 : Estimations des flux de CO_2 théoriques émis à différents niveaux de la plomberie magmatique sur la période 2014-2017. Les flux en surface sont estimés via les mesures DOAS et MultiGAS (Chapitre 3) et constituent un maximum. Les flux en profondeur sont estimés à partir des concentrations en CO_2 dissout (Chapitre 4) et des taux de production magmatique (explications dans le texte) et constituent un minimum.

Au regard de ces résultats, l'étude des flux de CO_2 au sein de la NWRZ (i.e. à l'aplomb de la zone de transfert magmatique latérale suggérée au sein du manteau lithosphérique) constitue le coeur de ce chapitre afin :

(1) d'identifier de potentielles structures de dégazage au sein de la NWRZ. Ces structures sont d'une importance primordiale en termes d'aléa (i.e. pouvant également faciliter le transfert de magma à l'Ouest de l'Enclos Fouqué). Cette partie fait l'objet d'un premier article publié dans Journal of Volcanology and Geothermal Research :

Boudoire, G., Liuzzo, M., Di Muro, A., Ferrazzini, V., Michon, L., Grassa, F., Derrien, A., Villeneuve, N., Bourdeu, A., Brunet, C., Giudice, G., Gurrieri, S., 2017a. Investigating the deepest part of a volcano plumbing system : evidence for an active magma path below the western flank of Piton de la Fournaise (La Réunion Island). Journal of Volcanology and Geothermal Research 341, 193-207.

(2) d'étudier finement la distribution spatiale et l'évolution temporelle des flux de CO_2 au sein d'une zone d'anomalie de dégazage de CO_2 afin d'évaluer les processus impliqués dans la variabilité spatiale à petite échelle des flux de CO_2. Cette partie fait l'objet d'un second article en préparation, qui sera prochainement soumis à Journal of Geophysical Research – Solid Earth:

Boudoire, G., Finizola, A., Peltier, A., Di Muro, A., Liuzzo, M., Grassa, F., Delcher, E., Brunet, C., Boissier, P., Chaput, M., Ferrazzini, V., Gurrieri, S., submitted to JGR. Small-scale spatial evolution of soil CO_2 flux : implication for monitoring strategy.

(3) de développer des techniques de suivi temporel et des protocoles adaptés au traçage des processus magmatiques profonds en conditions tropicales, avec des implications majeures pour la surveillance de l'activité volcanique. Cette partie fait l'objet d'un troisième article publié dans Geophysical Research Letters :

Boudoire, G., Di Muro, A., Liuzzo, M., Ferrazzini, V., Peltier, A., Gurrieri, S., Michon, L., Giudice, G., Kowalski, P., Boissier, P., 2017b. New perspectives for the volcanic monitoring in tropical environment : continuous soil CO_2 measurements at Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island). Geophysical Research Letters, 44, doi:10.1002/2017GL074237.

5.1. Identification des drains de dégazage au sein de la NWRZ

Mesurer les flux de CO_2 à travers le sol dans l'Enclos Fouqué s'avère particulièrement difficile du fait de l'absence de sol (champs de lave) et de la fracturation importante (aération) de l'édifice. Les rares mesures (une dizaine de mesures) réalisées en juin 2015 autour du Cratère Bory révèlent des valeurs comparables à celles enregistrées dans l'air. Les précédentes campagnes de mesures de CO_2 à travers le sol du Piton de la Fournaise menées entre 2012 et 2014 (période d'inactivité volcanique) ont permis de mettre en lumière un dégazage principalement localisé sous le flanc ouest de l'édifice. Dans le cadre de cette thèse, faisant suite à la réactivation du volcan en juin 2014, nous avons réitéré ces mesures sur le flanc ouest de l'édifice afin d'identifier d'éventuelles zones de dégazage qui pourraient potentiellement être en lien avec le transfert magmatique latéral au sein du manteau lithosphérique décrit dans le chapitre précédent.

La présence de telles anomalies de dégazage à travers le sol peut s'avérer problématique dans le sens où les drains de dégazage associés constituent également des zones de faiblesse, favorables à l'ascension de magma ou à la déstabilisation des édifices volcaniques. En couplant l'analyse des gaz (flux de CO_2, $\delta^{13}C$), photogrammétrie et sismicité, nous proposons dans cette partie une méthodologie intégrée, destinée à identifier de tels drains au sein de la NWRZ, pouvant soulever des problématiques importantes en termes de protection civile. Les annexes de cette étude sont disponibles dans l'Annexe M9 de ce mémoire. Les principaux enseignements de ce travail peuvent être résumés comme suit :

(1) Nous montrons l'existence d'une structure N135° caractérisée par des flux de CO_2 élevés et une signature isotopique $\delta^{13}C$ clairement magmatique. Cette zone d'anomalie, large de 140±20 m, s'étend sur au moins 11 km entre l'Enclos Fouqué et la Plaine des Palmistes.

(2) Cette structure représente une zone préférentielle de remontée de magma comme l'indique le réseau de dykes dans le rempart de la Rivière de l'Est (orientation similaire) et par la présence des cônes les plus récents sur sa trace.

(3) L'orientation de cette structure correspond à celles d'anciennes structures lithosphériques bordant La Réunion. La sismicité profonde (au sein du manteau lithosphérique) soutient l'idée d'une structure régionale active d'extension verticale.

(4) La réactivation progressive de cette structure observée en 2014 depuis la Plaine des Palmistes jusqu'à l'Enclos Fouqué (éruption de juin 2014) confirme que la plomberie magmatique profonde sous le Piton de la Fournaise est décentrée et souligne l'importance de surveiller de telles structures afin d'anticiper d'éventuelles remontées de magma vers des zones peuplées (Plaine des Palmistes) lors de la migration du magma vers la zone centrale.

Investigating the deepest part of a volcano plumbing system : evidence for an active magma path below the western flank of Piton de la Fournaise (La Réunion Island)

G. BOUDOIRE (1,2)*, M. LIUZZO (3), A. DI MURO (2,4), V. FERRAZZINI (2,4), L. MICHON (1,4), F. GRASSA (3), A. DERRIEN (2,4), N. VILLENEUVE (2,4), A. BOURDEU (5), C. BRUNET (2,4), G. GIUDICE (3), S. GURRIERI (3)

(1) Laboratoire Géosciences Réunion, Université de La Réunion, Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, F-97715 Saint-Denis, France

(2) Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF), Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, Université Paris Diderot, Bourg Murat, France

(3) Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo, V. Ugo La Malfa 153 – 90146, Palermo, Italy

(4) Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, Université Paris Diderot, F-75005 Paris, France

(5) Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre (EOST), 5 rue René Descartes, F-67084 Strasbourg, France

* Corresponding author. Present address : Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF/IPGP), Impasse de l'Observatoire, Bourg Murat, 97418, France. Telephone : +262 (0)2 62 27 52 92. Fax : +262 (0)2 62 59 12 04. E-mail : guillaume.boudoire@gmail.com

Abstract

Peripheral diffuse degassing of CO_2 from the soil occurs across the western flank of Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island, Indian Ocean) along a narrow zone. In this area, carbon isotopic analysis on soil gas samples highlights significant mixing between magmatic and organic end-members. The zones with the strongest magmatic signature (highest $\delta^{13}C$) overlap spatial distribution of hypocenters recorded shortly before and during volcano reactivation and allow discriminating a N135° degassing lineament, with a minimum length of 11 km and 140±20 m-width. Such orientation is in accordance with that of an old dyke network along the rift zone and with N120-130° and N140-155° lineaments related to the inheritance of oceanic lithosphere structures.

Our findings show that this N135° lineament represents a preferential magmatic pathway for deep magma transfer below the volcano flank. Moreover, spatial distributions of recent eccentric cones indicate a well-founded possibility that future eruptions may by-pass the shallow plumbing system of the central area of the volcano, taking a lateral pathway along this structure. Our results also confirm that Piton de la Fournaise activity is linked to a laterally shifted plumbing system and represent a major improvement in identifying the main high-risk area on the densely populated western flank of the volcano.

Keywords
Soil CO_2 emissions; $\delta^{13}C$ - isotope tracers; magma migration; photogrammetry; seismicity

1. Introduction
At quiescent and active volcanoes, a significant fraction of magma degassing diffuses through edifice flanks and, preferentially, along active tectonic structures (Allard *et al.*, 1991; Giammanco *et al.*, 1995, 1998, 2010; Chiodini *et al.*, 2001; Granieri *et al.*, 2003, 2010; Hernandez *et al.*, 2012). Among released volcanic gases, carbon dioxide (CO_2) is early by an uprising magma, already at mantle depth and represents the most important contribution to diffuse degassing, whereas water (H_2O), the most abundant magmatic volatile species, is released at shallower depths, and undergoes condensation both along its pathways toward the surface, and in the soil (Granieri *et al.*, 2010; Di Muro *et al.*, 2016). Besides magmatic degassing, soil CO_2 degassing at the surface may also be related to several other sources such as (1) mantle, (2) subducted crustal rocks and sediments, (3) carbonate rocks and, (4) biogenic components (Giammanco *et al.*, 1997; Deegan *et al.*, 2010; Troll *et al.*, 2012; Burton *et al.*, 2013; Dionis et al., 2015). Carbon isotopic composition is a useful tool to discriminate between these different sources of CO_2 emissions and to reveal potential mixing among gases deriving from different sources. For instance, thanks to carbon isotopes analysis, it is possible to identify interactions between magmatic and hydrothermal fluids in volcanic environments (Giammanco *et al.*, 1998; Chiodini *et al.*, 2008), or to detect any contribution from biogenic gas or from air to the diffusely emitted CO_2 (Amundson *et al.*, 1998).

When a deep magmatic origin is inferred, CO_2 release from the soil along active tectonic structures generally displays close spatial and temporal links with seismicity. The link between magmatic CO_2 emission and seismicity in volcanic areas can be related to either (1) permeability variations due to tectonic stress changes and/or rock failure phenomenon connected to the regional geodynamic activity or, (2) magma transfer or intrusion processes. Examples of the first type have been observed along the Pernicana fault at Mount Etna (Italy) (Giammanco *et al.*, 1997, 2006; Azzaro *et al.*, 1998; Toutain and Baubron 1999), as well as along the San Andreas fault near Los Angeles (USA) (Irwin and Barnes 1980). Regarding the second type, many cases have been described by several authors at numerous volcanoes, such as, Mount Etna and Vulcano Island in Italy (Giammanco *et al*, 1998; Chiodini *et al.*, 1998; Diliberto *et al.*, 2002; Gurrieri *et al.*, 2008; Giammanco and Bonfanti, 2009; Cannata *et al.*, 2010, 2015), or El Hierro in the Canary Islands (Lopez *et al.*, 2012; Perez *et al.*, 2012).

At Piton de la Fournaise (La Réunion Island), diffuse flank CO_2 degassing is generally very weak (Seidel *et al.*, 1988; Marty *et al.*, 1993; Toutain *et al.*, 2002; Liuzzo *et al.*,, 2015) and includes a significant biogenic component. This peculiar condition is explicable, most probably, by the tropical oceanic climate, which is marked by extreme precipitation rates and a high average temperature, allowing substratum degradation and fast vegetation development. Some authors (Basile-Doelsch *et al.*, 2007; de Junet *et al.*, 2013) have evidenced that andosols at La Réunion Island have a strong potential organic matter sequestration due to the absence of aluminosilicate minerals. However, recent studies carried out on the whole edifice (Liuzzo *et al.*,, 2015) have revealed that at Piton de la Fournaise

there are also several sites marked by high soil CO_2 fluxes with a $\delta^{13}C$ signature typical of a magmatic origin of the emitted gas. These authors have performed large-scale campaigns of the volcano flanks with a moderate spatial resolution. They showed that there is a close spatial correlation among sites with anomalous soil CO_2 flux, areas exhibiting the highest concentration of eruptive cones on the volcano flanks and the areas with hypocentral location of earthquakes at depths greater than 11 km (depth of the local lithospheric mantle). The parallelism between these features and the main regional tectonic structures (transform faults and paleo-ridge axes) has been interpreted as evidence of a control of the structural inheritance of the oceanic lithosphere in the magma migration (Liuzzo *et al.*, 2015). In this study, we focus on the seismic and volcanically active NW rift zone (NWRZ) on the western flank of Piton de la Fournaise, which has been interpreted as a sector of deep magma storage and potential lateral migration of magma towards the central and shallower plumbing system (Lénat *et al.*, 2012, Liuzzo *et al.*, 2015; Michon *et al.*, 2015; Boudoire *et al.*, in prep). The NWRZ is a 10-15-km-wide and 15-km-long area displaying about 200 eruptive cones, some of which of recent (historical) age (Morandi *et al.*, 2016). Our goal was to identify potential fluid/magma paths between the supposed deep storage zone below the western flank and the shallow central conduits. To do so, we obtained soil CO_2 emission profiles taken from samples at high spatial resolution (sampling step of 20 m) across the NWRZ, also collecting data on the C-isotope signature of CO_2 from selected samples. The spatial distribution of the gas samples with a clear magmatic contribution has been compared with the density distribution of dykes and with the spatial and depth distribution of recent micro-seismicity. Our findings have strong local implications, enabling a more solid reconstruction of a long-lived, though previously poorly defined, active preferential magma/fluid pathway, which in turn raises important issues concerning the local volcanic risk assessment of the densely populated western flank of Piton de la Fournaise volcano.

2. Geological framework

La Réunion is a 7-km-high (above sea floor), 200-km-wide intraplate volcanic island located in the Indian Ocean on an oceanic lithospheric block bounded by transform faults of the now extinct Mascarene Basin (Bernard and Munschy, 2000). The island is made up of two main volcanoes : Piton des Neiges (PdN) in the north-western part, which has been at rest for ~20 ky (Deniel *et al.*, 1992); and Piton de la Fournaise (PdF), located in the south-eastern part of the island, is a current highly active basaltic shield volcano whose activity started at least 530 ky ago (Gillot and Nativel, 1989). PdF is one of the world's most active volcanoes, averaging one eruption every nine months since 1930 (Peltier *et al.*, 2009; Roult *et al.*, 2012). Recorded observations since 1640 show that eruptions have been mostly restricted within the seawards oriented, horseshoe-shaped, open Enclos Fouqué caldera (Villeneuve and Bachelery, 2006; Michon *et al.*, 2013) whose formation occurred between 5465-2971 calendar years BP (Bachèlery, 1981; Upton *et al.*, 2000; Ort *et al.*, 2016). Seismic activity within this central area is restricted to a crustal depth range shallower than 8-9 km bsl (Battaglia *et al.*, 2005; Michon *et al.*, 2015). Former soil CO_2 flux measurement campaigns, performed during a long period of rest of the volcano (2012-2014), have also evidenced a strong contrast between the

low degassing zone close to its central area and the higher emissions on the volcano flanks (Liuzzo *et al.,* 2015).

On the volcano flanks (outside the central area) both the distribution of old cinder cones of eccentric eruptions and high-level soil-degassing suggest the presence of three main active rift zones which radially cut the volcano massif and have been recognised as preferential for magma intrusion (Fig. 1; Bachèlery 1981; Chevallier and Bachèlery, 1981; Villeneuve and Bachèlery, 2006; Bonali *et al.,* 2011; Liuzzo *et al.,* 2015; Michon *et al.,* 2015, 2016). The two most active of these are the SE and NE rift zones (SERZ and NERZ), which have been interpreted as shallow lateral pathways of magma initially injected below the central area. Magmas erupted along the SERZ and NERZ display geochemical compositions similar to those erupted from the central area (Boivin and Bachèlery, 2009). In these sectors, recent flank eruptions have occurred every 50 years on average (Morandi *et al.,* 2016) and have generally begun inside the Enclos Fouqué before lateral shallow magma migration (Villeneuve and Bachèlery, 2006). The SERZ and NERZ are thought to be closely linked to the central shallow plumbing system of Piton de la Fournaise and to result from the seawards displacement of the steep eastern flank (Bonali *et al.,* 2011; Michon *et al.,* 2015). On the aseismic SERZ and NERZ, Liuzzo *et al.* (2015) have reported high soil CO_2 emissions, possibly defining a secondary deep magma transfer especially along recently active zones or/and possible tectonic structures oriented N90° cutting the western flank.

The third and largest rift zone, the NWRZ, has been characterised by peripheral eruptions for at least 29 ky (McDougall, 1971; Michon *et al.,* 2015) with, on average, one eruptive episode every 200 years (Morandi *et al.,* 2016). The orientation of this large rift zone is interpreted as resulting from a control of the structural inheritance of the oceanic lithosphere in the magma propagation (Bachèlery, 1981; Chevallier and Bachelery, 1981; Brenguier *et al.,* 2007; Michon *et al.,* 2007, 2015). Its development is linked to a regional NNE-SSW extension, which affected PdN since at least 2 My ago (Michon *et al.,* 2015). The NW rift zone differs from the central area and related NE and SE rift zones for two main reasons : i) it is affected by seismic events with hypocenters deeper than the 10-12 km bsl crust-mantle boundary (Gallard *et al.,* 1999), ii) it is characterized by the highest values of CO_2 flux emissions on the volcano massif (Liuzzo *et al.,* 2015). Geochemical studies revealed that the NWRZ is the site of deep magmatic processes occurring at mantle pressures (Kornprobst *et al.,* 1984; Albarède *et al.,* 1997; Bureau *et al.,* 1998; Boudoire *et al.,* in prep). Recent studies (Liuzzo *et al.,* 2015; Michon *et al.,* 2015) propose that NWRZ corresponds to the main pathway of lateral magma migration from the mantle source towards the central area, from a deep level marked by the sub-crustal seismicity.

Lateral migration of deep earthquakes below the NWRZ has been frequently recorded and is associated with major changes in eruptions activity or in eruptive intensity. During the 1992-1998 quiescent period, both lateral and upwards earthquakes migration was recorded since at least 1996 below the NWRZ at 16 km bsl with a spatiotemporal evolution towards the central area, leading to volcano reactivation and to the long-lasting, large eruption of March 1998 (Battaglia *et al.,* 2005). In 2007, an inverse downward and lateral migration of earthquakes was observed after the major caldera forming event of April 2007, when hypocenters beneath the central area deepened progressively down to 28-33 km bsl beneath the western flank of the volcano (Le Tampon in Fig. 1; Massin 2009). This migration was

interpreted as a propagating decompression of the plumbing system after a large volume eruptive event (Gonzalez *et al.*, 2013; Michon *et al.*, 2015). After more than three years of rest (2011-2014), a distal seismic swarm at mantellic level occurred in March-April 2014, below La Plaine des Palmistes. It preceded the short-lived, small volume central eruption of June 2014 marking the beginning of a new eruptive period (Peltier *et al.*, 2016; Boudoire *et al.*, submitted).

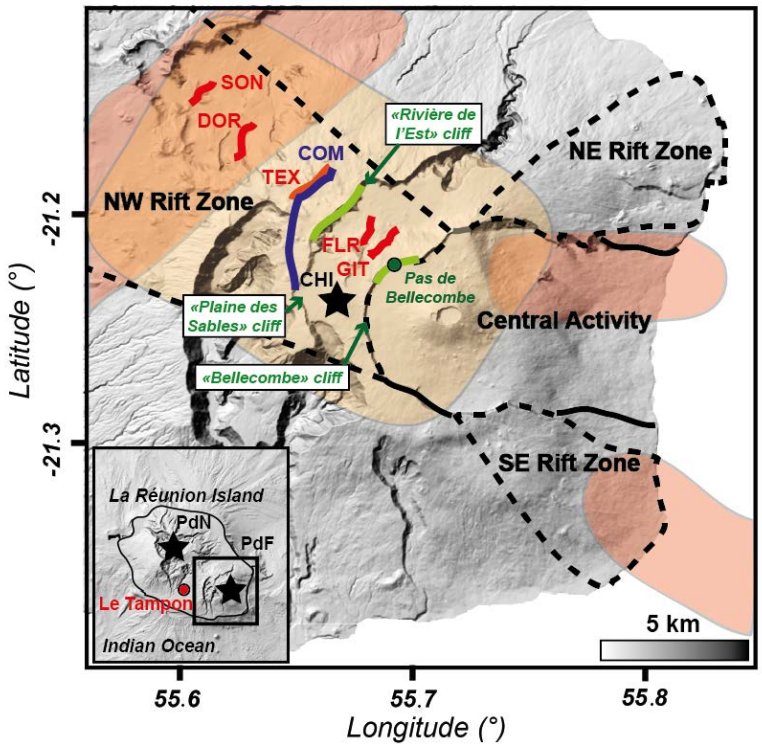


Fig. 1 : Location map of the three active radial rift zones cutting the volcanic edifice of Piton de la Fournaise (La Réunion Island, Indian Ocean) and of diffuse soil CO2 emission profiles measured orthogonal to the main rift zone (NWRZ). Soil CO2 fluxes were measured with 40 m-spacing on a long profile (COM; blue line) and with 20 m-spacing on shorter sub-parallel profiles (GIT, FLR, TEX, DOR, SON; red lines). Green lines are cliffs investigated for dyke spatial distribution by photogrammetry. Colour filled sectors are areas where high soil CO2 fluxes and deep earthquakes are coupled (zones with hypocenters between 20 and 40 km (bsl) in red and between 11 and 20 km (bsl) in orange; Liuzzo et al., 2015; Michon et al., 2015). Seismicity shallower than 11 km (bsl) mainly occurs below the central cone (Enclos Fouqué) and is related to the shallow plumbing system of Piton de la Fournaise. δ13C analysis of CO2 trapped in fluid inclusions are from xenoliths found in Piton Chisny products (CHI, black star; Trull et al., 1993).

3. Methods

Measurements of CO_2 flux from the soil were performed using the "dynamic concentration method" (Gurrieri and Valenza, 1988; Camarda et al., 2006a). A 50-cm-long probe is inserted into the soil, connected to an IR spectrophotometer measuring a gas mixture between air and soil gas pumped at constant flux rate of 0.8 L/min. The soil CO_2 flux is then estimated using an empirical relationship between CO_2 dynamic molar concentration and CO_2 fluxes :

$$\Phi CO_2 = (32 - 5.8\ k^{0.24})\ C_d + 6.3\ \square k^{0.6} \square\ C_d^3$$

where ΦCO_2 is the CO_2 flux from the soil (g m^{-2} d^{-1}), C_d the measured dynamic molar concentration, k is the soil permeability coefficient (μm^2) fixed here at 35 in accordance with previous studies on Piton de la Fournaise (Liuzzo *et al.,* 2015 and references therein). Even if volcanic soil permeabilities can fluctuate (Moldrup et al., 2003; Camarda et al., 2006a,b) due to heterogeneous soil properties and seasonal influence, this effect is here limited (1) by performing measurements during the dry season (Camarda et al., 2006b) and (2) due to the homogeneity of La Réunion Island soils above 1000 m asl referring essentially to andosols (Feder, 2013). Moreover Camarda et al. (2006a) have evidenced that considering a unique soil permeability value does not play a role on the statistical distribution of soil CO_2 flux studies. Transects of measurement points were carried out orthogonally to the NWRZ. The longest one was a 6.5 km-long profile across the NWRZ with a 40 m-spacing between points. At various altitudes (1200 – 2200 m asl), shorter (1.2-2 km-long) parallel profiles with 20 m-spacing between points were performed in order to better define the shape and the dimensions of the main anomaly identified along the longer profile. This sampling strategy was guided by the difficulty in performing a regular mapping because of morphological obstacles (cliffs, lava field, lava flows, etc.) and vegetation cover. For comparison, the search for CO_2 anomalies performed by Liuzzo *et al.,* (2015) was performed with an average spacing of 100 m. The reported profiles represent the best choice to obtain long and high-resolution measurements with a nearly constant spacing. Field measurements were carried out during the eruptive phase of August 2015, while the more proximal GIT profile was measured in May 15, 2015 during a sequence of earthquakes whose hypocentres showed a progressive upward migration below the central area (Lengliné *et al.,* 2016), concomitant with CO_2 enrichment in the summit fumaroles emissions (Peltier *et al.*, 2016). Profiles were obtained during the dry season in order to limit environmental interference, consistent with previous studies. No rain occurred in the days before and during the measurements, and no significant changes of meteorological parameters were recorded. In addition, similarly to findings of Liuzzo *et al.* (2015), meteorological influence on CO_2 flux can be considered negligible during profile acquisition and not affecting the CO_2 flux spatial distribution during the short duration of data measurements. Statistical analyses of the data distribution were performed using the graphical approach based on Sinclair's cumulative probability plots (MATLAB code; Sinclair, 1974). Thresholds were determined using the maximum-likelihood method based on a Gaussian Mixture Model (GMM) implementing an expectation-maximization (EM) algorithm developed on "Python" programming language, which is more accurate for short datasets (<100 values; Elio et al., 2016). Isotopic analysis on gas samples collected in vials through a capillary probe into the soil (at 50 cm-depth) was performed at INGV Palermo (Italy), with a Thermo Delta Plus XP CF-IRMS (precision ± 0.15 δ‰) coupled with a Thermo TRACE Gas Chromatograph (GC) and a Thermo GC/C III interface (Liuzzo *et al.,* 2015).

Seismic events from 1996 to 2015 were recorded through the seismological network of the Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF-IPGP). In this study, we focus on earthquakes location within the NWRZ in order to analyse their eventual spatial correlation both with areas of anomalous soil CO_2 fluxes and with the location of possible tectonic structures that act as preferential pathways for the upward migration of fluid/magma. For this reason, great attention has been paid to the spatiotemporal evolution of seismicity during the 2011-2015 period of transition from rest to volcanic reactivation. Most of the

seismic events correspond to high-frequency and low-magnitude (M<3) earthquakes. Furthermore, we determined the location of the dyke networks along the NWRZ by combining field observations and structure from motions that is a photogrammetric technique that produces Digital Elevation Models (DEM) through the processing of multi-stereoscopic photographs. A dataset of 88 oblique aerial photographs on the cliffs of Rivière de l'Est enabled the achievement of a high-resolution (25 pts/m^2) 3D model in order to identify structures within these remote cliffs. The model was scaled and positioned using 10 Ground Control Points (GCP), with coordinates retrieved on a lower resolution (5 m) DEM of the sector.

4. Results

4.1. Soil CO_2 fluxes

The highest flux values were measured along the GIT profile, located closest to the volcano summit (Fig. 1). This profile, however, is the only one that was obtained in May 2015, when an important deep seismic swarm was recorded below the central area (Lengliné *et al.,* 2016) and, when a significant CO_2 enrichment was detected in the summit fumaroles (Peltier *et al.*, 2016). Considering the time delay in the acquisition of soil CO_2 data between GIT and other profiles (3 months), as well as the relatively long distance separating each profile (Fig. 1), we statistically analysed the whole dataset and each profile independently. Statistical analysis of the whole soil CO_2 flux dataset including 296 measurements reveals that the density distribution of CO_2 fluxes is closer to log normal rather than to normal (Fig. A1, Appendix A) in agreement with previous works (Giammanco *et al.,* 1998; Liuzzo *et al.,* 2015). This allows recognizing possible populations partitioning of the data gathered both from the main profile and from the shorter ones. For this aim, a graphic analysis based on Sinclair's cumulative probability plots was performed on each dataset (Table 1; Fig. 2). On cumulative probability plots, inflection points reveal the presence of distinct populations (Sinclair, 1974). Populations were consequently quantified for each profile (Fig. 2; Table 1).

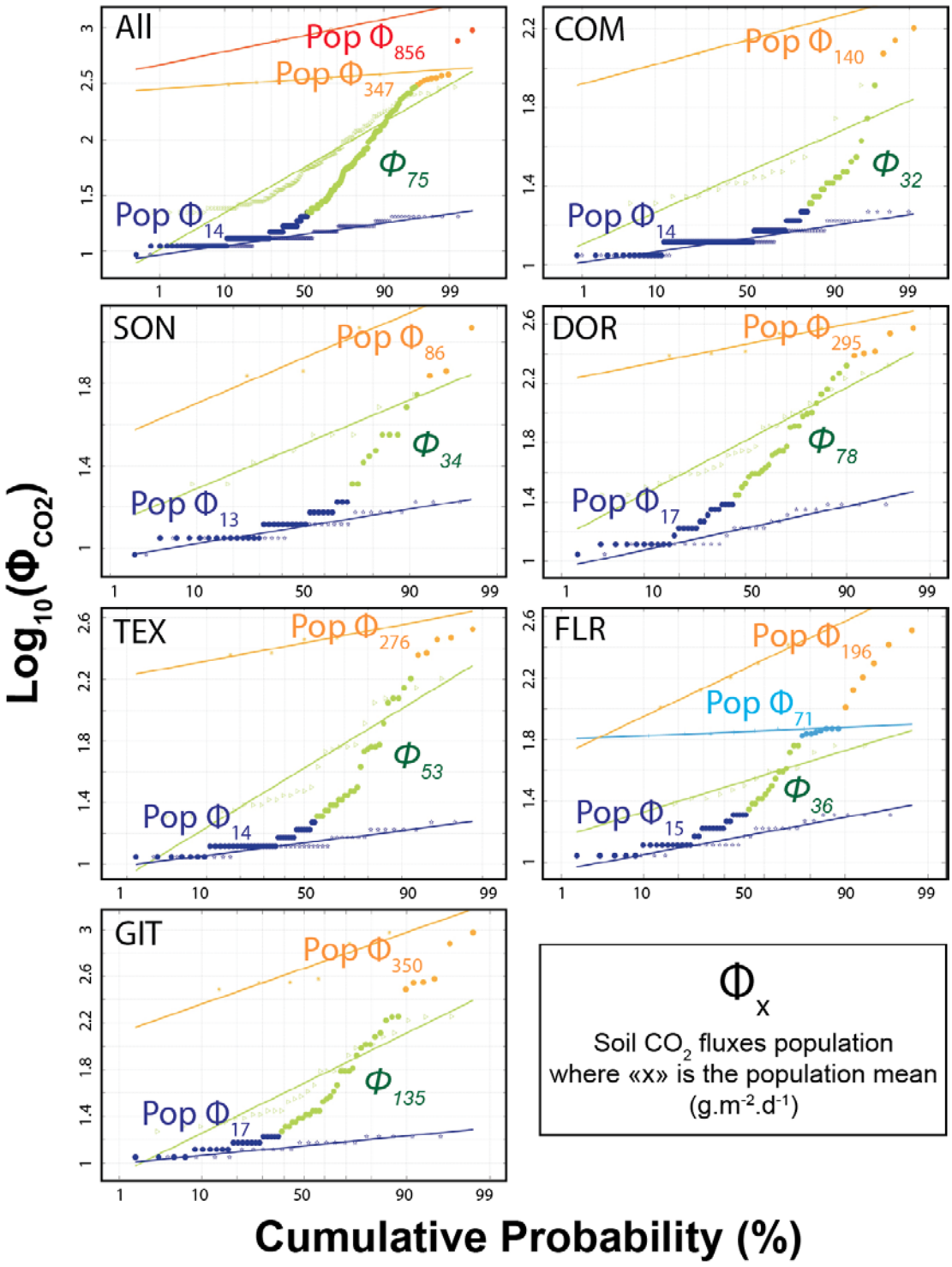


Fig. 2 : Soil CO2 flux populations identified using the graphical approach defined by Sinclair (1974) and based on probability plots. Each profile was processed independently to test for possible differences in background distributions in distant sites and in order to take into account that GIT profile was measured in May 2015, 3 months before the other profiles. The mean of each population is reported on the graphs.

Profiles	Populations	R^2	Number	Percentage	Fluxes ($g.m^{-2}.d^{-1}$)			
					Mean	*Standard Deviation*	*Min*	*Max*
Total (this study)								
All	**Pop Φ_{14}**	**0.92**	**153**	**52**	14	3	9	20
	Φ_{75}	*0.94*	*131*	*45*	*75*	*64*	*22*	*294*
	Pop Φ_{347}	**0.99**	**8**	**3**	347	24	309	380
	Pop Φ_{856}	**1.00**	**2**	**1**	856	134	762	951
Long profile (40m-spacing)								
COM	**Pop Φ_{14}**	**0.86**	**99**	**82**	14	2	11	19
	Φ_{32}	*0.81*	*19*	*16*	*32*	*15*	*20*	*82*
	Pop Φ_{140}	**1.00**	**3**	**2**	140	20	119	160
Short profiles (20m-spacing)								
SON	**Pop Φ_{13}**	**0.89**	**33**	**72**	13	2	9	17
	Φ_{34}	*0.96*	*10*	*22*	*34*	*11*	*20*	*56*
	Pop Φ_{86}	**0.82**	**3**	**7**	86	27	69	117
DOR	**Pop Φ_{17}**	**0.90**	**26**	**44**	17	4	11	24
	Φ_{78}	*0.96*	*28*	*47*	*78*	*51*	*28*	*209*
	Pop Φ_{295}	**0.86**	**5**	**8**	295	59	244	373
TEX	**Pop Φ_{14}**	**0.89**	**41**	**56**	14	2	11	19
	Φ_{53}	*0.89*	*27*	*37*	*53*	*41*	*20*	*160*
	Pop Φ_{276}	**0.94**	**5**	**7**	276	45	227	335
FLR	**Pop Φ_{15}**	**0.92**	**31**	**52**	15	3	11	20
	Φ_{36}	*0.94*	*15*	*25*	*36*	*12*	*22*	*58*
	Pop Φ_{71}	**0.91**	**8**	**13**	71	3	67	74
	Pop Φ_{196}	**1.00**	**6**	**10**	196	83	102	324
GIT	**Pop Φ_{14}**	**0.90**	**22**	**38**	14	2	11	17
	Φ_{63}	*0.93*	*30*	*52*	*63*	*50*	*19*	*181*
	Pop Φ_{518}	**0.82**	**6**	**10**	518	270	309	951

Table 1 : Reliability (R2), number of samples, relative proportion, mean, standard deviation, minimum (min) and maximum (max) of each population in the six soil CO2 flux profiles measured on the NWRZ of Piton de la Fournaise (from Fig. 2). Two populations (centered at 13-17 and 86-518 gm-2d-1 are common to all profiles. The population with the highest fluxes (centered at 518 gm-2d-1) is identified along the GIT profile, i.e. in the closest vincinity of the currently active central area. FLR dataset permits to identify a possible further population (centered at 71 gm-2d-1).

In the longest profile (COM; 6.5 km; 40 m-spacing), which spans most of the NWRZ, two populations were identified (Fig. 2; Table 1) : one centered at 14 $gm^{-2}d^{-1}$, which represents the majority of the dataset (Φ_{14}; 82%), the second one centered at 140 $gm^{-2}d^{-1}$ (Φ_{140}; 3%). Other values are centered at 32±15 $gm^{-2}d^{-1}$ (Φ_{32}; 19%) and are representative of various extents of mixing between the two defined populations. In order to identify the values mostly defined by the population of highest soil CO_2 fluxes (contribution >50%), we have determined the corresponding threshold at 29 $gm^{-2}d^{-1}$. In Table 2, we have thus reported three different groups : (1) the “background” group, defined by values where the population of

lowest CO_2 fluxes is preponderant (contribution >50%), (2) the "intermediate" group, set by values where the population of highest soil CO_2 fluxes is preponderant (contribution >50%) and, (3) the "anomaly" group corresponding to the population of highest soil CO_2 fluxes. Consequently, with this classification, it appears that the soil CO_2 fluxes anomaly occurs in a narrow 140±20-m-wide zone within the profile (Fig. 3). Intermediate values are scattered and do not delimit such similar zone.

Profiles	Populations	Number	Percentage	Fluxes ($g.m^{-2}.d^{-1}$)	
				Min	*Max*
Long profile (40m-spacing)					
COM	**Background**	**111**	**92**	11	29
	Intermediate	**7**	**6**	29	119
	Anomaly (Pop Φ_{140}):	**3**	**2**	119	160
Short profiles (20m-spacing)					
SON	**Background**	**33**	**72**	9	20
	Intermediate	**10**	**22**	20	68
	Anomaly (Pop Φ_{86})	**3**	**7**	68	117
DOR	**Background**	**42**	**71**	11	60
	Intermediate	**12**	**20**	60	244
	Anomaly (Pop Φ_{295})	**5**	**8**	244	373
TEX	**Background**	**57**	**78**	11	42
	Intermediate	**11**	**15**	42	227
	Anomaly (Pop Φ_{276})	**5**	**7**	227	335
FLR	**Background**	**40**	**67**	11	39
	Intermediate	**14**	**23**	39	102
	Anomaly (Pop Φ_{196})	**6**	**10**	102	324
GIT	**Background**	**38**	**66**	11	41
	Intermediate	**14**	**24**	41	309
	Anomaly (Pop Φ_{518})	**6**	**10**	309	951

Table 2 : Soil CO2 fluxes clusters (background, intermediate, anomaly) from population determination (Table 1). Background soil CO2 fluxes range from 9 to 60 gm-2d-1. Intermediate soil CO2 fluxes range from 20 to 309 gm-2d-1. Anomalous soil CO2 fluxes mainly reach 300 to 400 gm-2d-1. Only the proximal GIT profile (performed in May 2015) displays very high fluxes up to 951 gm-2d-1.

The application of Sinclair's approach to shorter profiles (GIT; TEX; DOR; SON; 1-2 km in length) suggests that they also show two soil CO_2 flux populations (Fig. 2; Table 1). As for the case of the long transect, the lowest flux population is centered at 13-15 $gm^{-2}d^{-1}$ and accounts also for most of the data (38-72%). The highest one is centered at 86-518 $gm^{-2}d^{-1}$ and accounts for 3-6% of the data. This population range from 69 to 951 $gm^{-2}d^{-1}$, i.e. above

the 55 $gm^{-2}d^{-1}$ threshold considered as representing the upper limit of the typical flux values from biological activity in the tropical conditions of La Réunion Island (Liuzzo *et al.*, 2015). A third population centered at 71 $gm^{-2}d^{-1}$ and accounting for 8% of the dataset is only detected in the FLR profile (Table 1; Fig. 2). However, this population is scattered along the FLR profile and further investigations are required in order to exclude any artefact due to the restricted number of measurements carried out for the short transects. Following the previous classification performed for the long transect (COM), we are able to determine three groups of soil CO_2 fluxes : (1) the "background" group defined by fluxes from 9 to 60 $gm^{-2}d^{-1}$ consistent with biological activity, (2) the "intermediate" group with fluxes ranging from 20 to 309 $gm^{-2}d^{-1}$ that overlap the moderate fluxes determined by Liuzzo *et al.* (2015); (3) the "anomaly" group defined by the highest fluxes (up to 951 $gm^{-2}d^{-1}$).

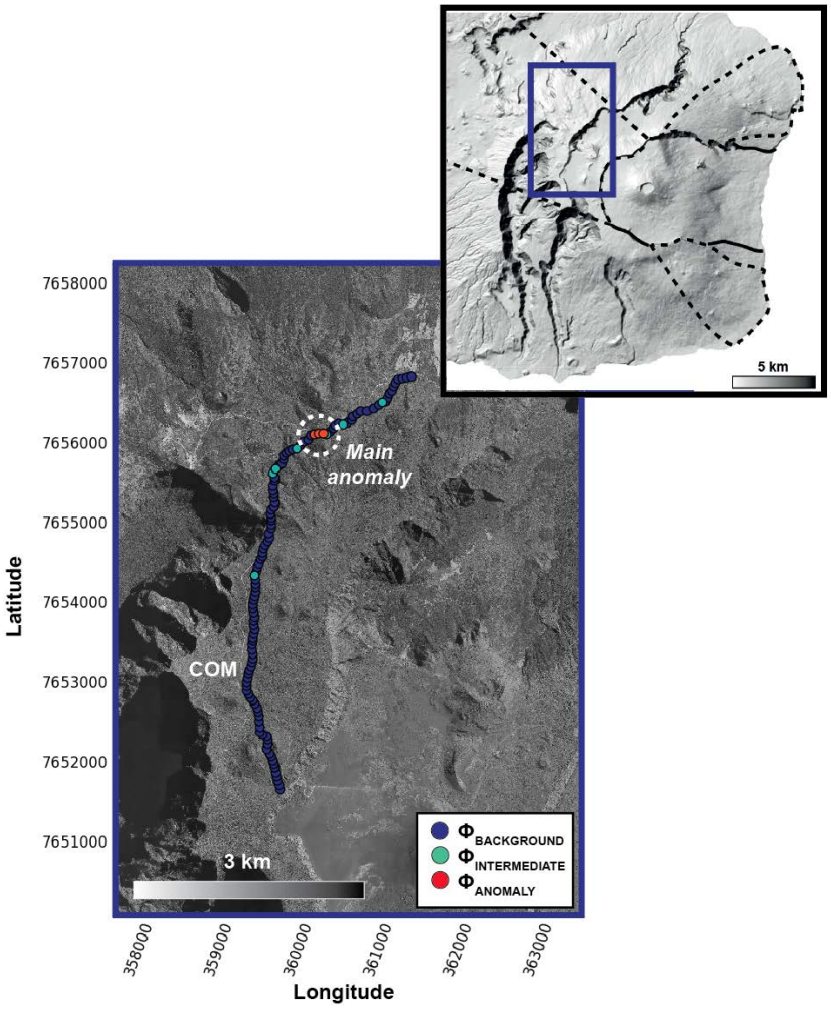


Fig. 3 : Long spacing (40 m) profile of soil CO2 fluxes (COM) measured across most of the NW rift zone. The probability plot, for these data, evidences a narrow (about 140±20 m) anomaly of moderate diffuse CO2 soil emissions.

Populations identified in this high-resolution survey of the NWRZ are consistent with previous results of Liuzzo *et al.* (2015) in their low-resolution survey of the volcano massif performed during a phase of volcano quiescence. The main differences are (1) the appearance of very high soil CO_2 fluxes (up to 951 $gm^{-2}d^{-1}$) close to the volcano central area (GIT), not

detected during the volcano quiescence phase and, (2) the absence of similar very high soil CO_2 flux (less than 117 $gm^{-2}d^{-1}$) in the distal area (SON) during the phase of volcano reawakening. Spatial representation of the soil CO_2 fluxes groups also indicates that anomalous zones are often bordered by intermediate flux values (e.g. TEX, DOR), defining relatively narrow zones not exceeding 140±20 m of width, in each profile (Fig. 4). As suggested above, we pointed out that performing such statistical analysis on the whole dataset prohibits the detection of potential soil CO_2 anomalies on individual short profiles as observed for the SON transect (Table 1; Fig. 2).

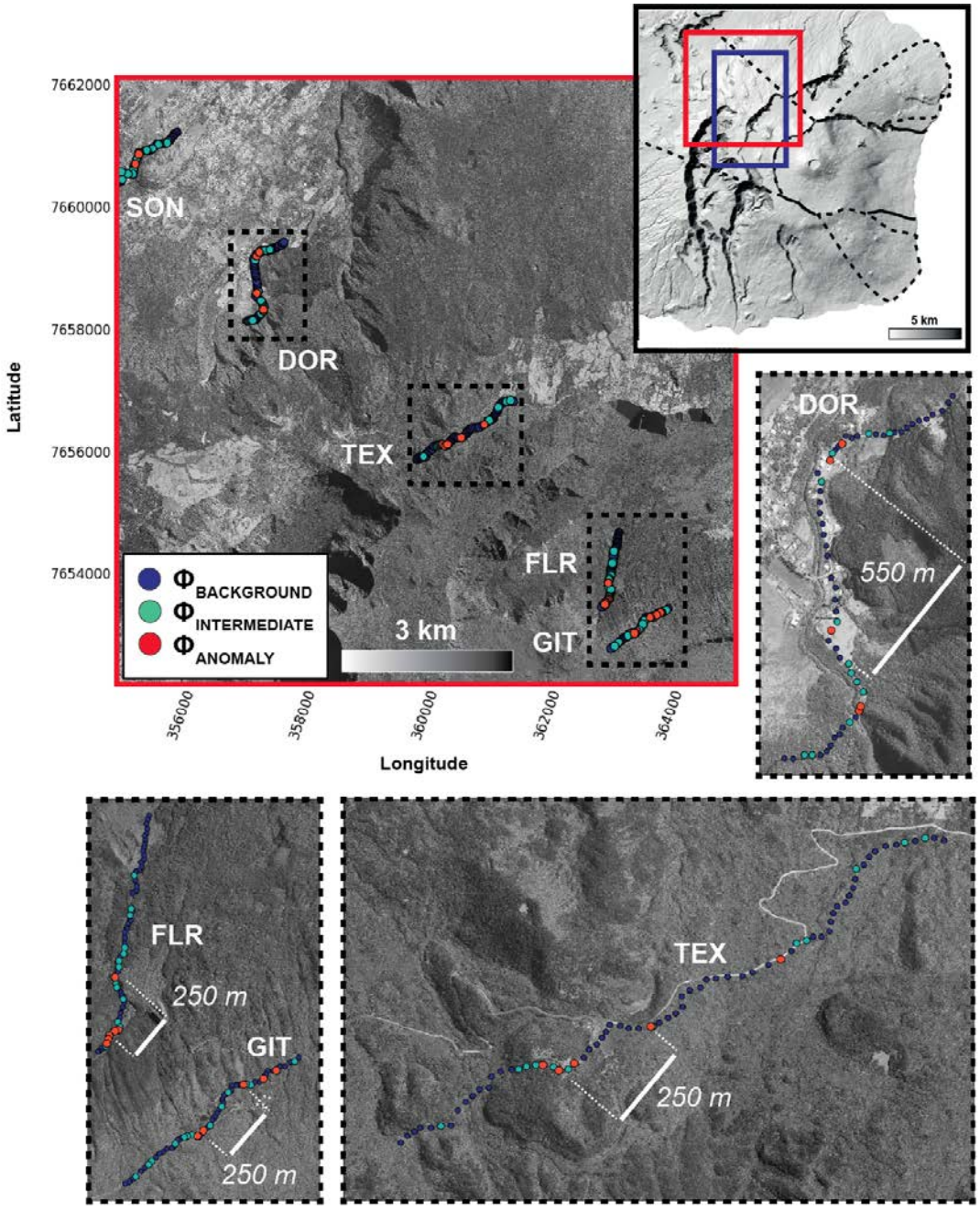


Fig. 4 : Short spacing (20 m) profiles of soil CO2 fluxes (GIT, FLR, TEX, DOR, SON) across the NW rift zone. The coloured circles differentiate among soil CO2 fluxes clusters defined using the graphical

approach for each profile (Table 2). White lines indicate the distances between the CO2 anomalies described in the text that match the distances amongst the dykes investigated (see the text and Fig. 8)

4.2. Carbon isotopic composition of CO_2

For each profile, samples of gas were collected for carbon isotopic analyses in the sites that showed the highest relative emission rates, in order to put further constraints on the processes contributing to the gas diffuse emissions. CO_2 concentration in analysed samples is consistent with field measurements and spans the range from 3 986 to 52 618 ppm (0.4-5.3%). In the following, we keep the original model of Liuzzo *et al.* (2015) where charcoal samples from Piton de la Fournaise ashes (-24.7‰ on average) are chosen as representative of the biogenic end-member (Liuzzo *et al.*, 2015; Morandi *et al.*, 2016) and measurements in summit fumaroles (-4.1‰) are considered representative of the magmatic $\delta^{13}C$ end-member (Marty *et al.*, 1993). The signature of the magmatic end member is also consistent with results from crushing and step-heating analyses of olivine grains from Piton Chisny's xenoliths that range from -4.6‰ up to -3.7‰ (Trull *et al.*, 1993), with only one analysis at -10.2‰. Our new isotopic data overlap with those previously measured on the volcano massif (Liuzzo *et al.*, 2015) and range between -24.2‰ and -13.1‰ (Fig. 5). Regarding the whole dataset and following the previous statistical methodology, we have determined that the population defined by the lowest $\delta^{13}C$ range from -26.6 to -22.2‰ and represents 42% of the dataset. The 4.4.‰ difference fully overlaps the theoretical difference predicted between carbon isotopic composition of carbon in soil CO_2 and soil-respired CO_2 (Cerling *et al.*, 1991) and thus, it supports the assumption that $\delta^{13}C$ values lower -22.2 ‰ are best representative of the biogenic population. As already pointed out by Liuzzo *et al.* (2015), our data show the existence of an important mixing between magmatic and biogenic end-members. This signature is clearly identified in all soil CO_2 flux populations, from the lowest to the highest soil CO_2 flux (Fig. 6). In our dataset, the possible magmatic contribution did not exceed 50% even if the samples were carried out during an intense eruptive period (May 2015 – August 2015). This signature is found in both distal (DOR, SON) and proximal (GIT) sites and, in both high fluxes (>227 $gm^{-2}d^{-1}$; GIT; TEX; DOR) and moderate fluxes (117 $gm^{-2}d^{-1}$; SON). Interestingly, measurements performed in 2013 on the same sites within the NWRZ, by Liuzzo *et al.* (2015), never exceeded -22.4‰ except for those collected along GIT (-16.8‰). This is the first time that an increase of the magmatic contribution during volcano unrest has been documented in diffuse CO_2 emissions at Piton de la Fournaise.

However, we stress that areas of high diffuse emission do not necessarily record a well-marked magmatic signature. Actually, a further analysis has been performed in order to compare the $\delta^{13}C$ data with the soil CO_2 fluxes (Fig. 6). The correlation of $\delta^{13}C$ spatial distribution with high soil CO_2 flux values within each profile (except FLR) allows distinguishing (1) high soil CO_2 flux with a marked magmatic component and (2) high soil CO_2 flux associated with a low $\delta^{13}C$ signature (Fig. 6). Such result evidences that even if various extents of mixing between magmatic and biological CO_2 is a major process at Piton de la Fournaise, secondary processes could also affect the pristine $\delta^{13}C$ signature of such CO_2 emissions.

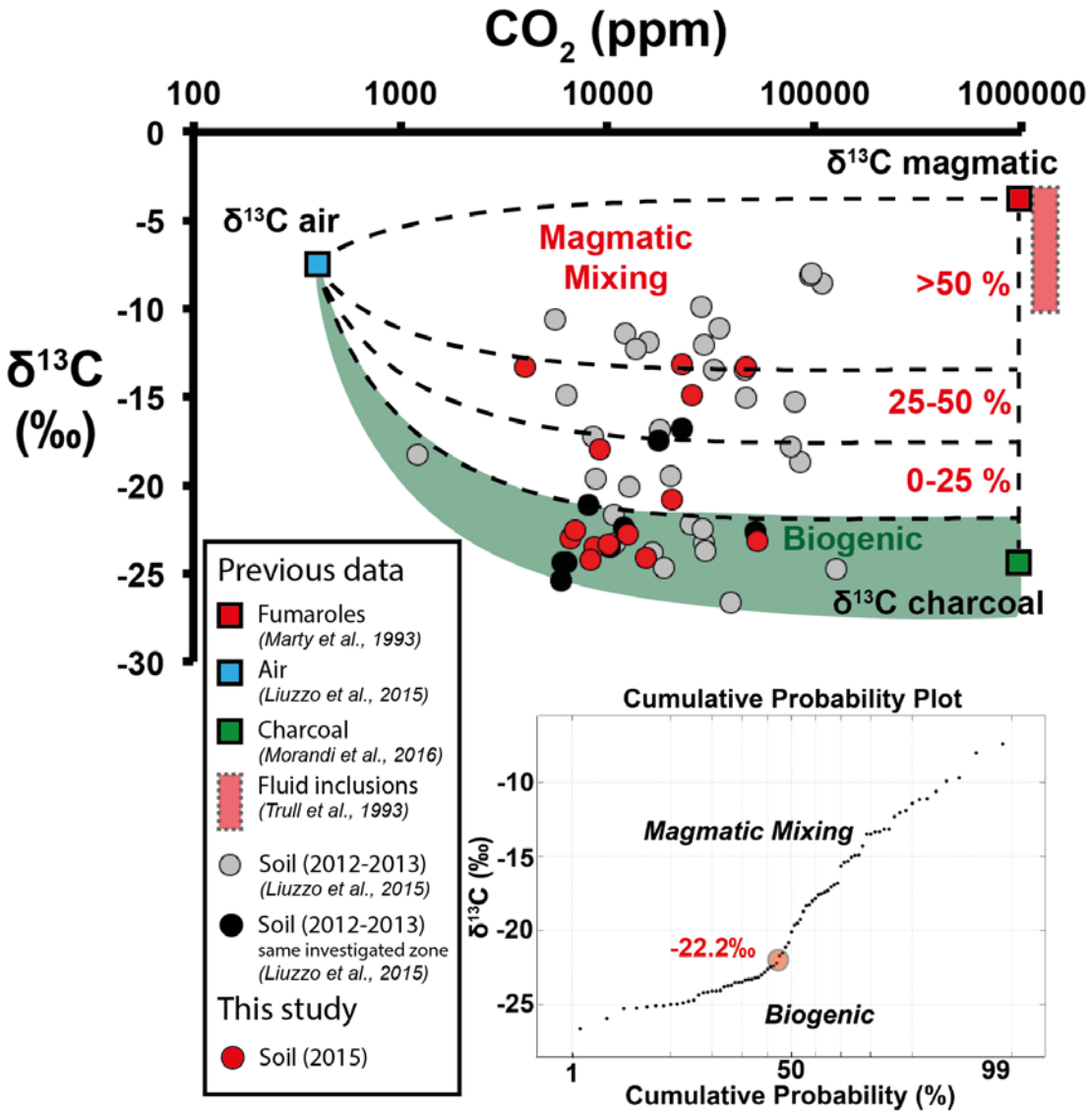


Fig. 5 : Diagram plotting carbon isotopic composition of CO2 (‰) from the soil versus the corresponding CO2 log-concentrations (ppm) at PdF. New data acquired on the NWRZ overlap the previous results from CO2 samples collected on the whole volcano area. The biogenic threshold (-22.2‰) was determined by a statistical graphical approach (Sinclair, 1974). A potential contribution of magmatic fluids (up to 50 wt%) is thus identified in both high and low flux populations highlighting the magmatic component of some anomalous sectors of diffuse soil CO2 emissions. Dashed lines represent mixing between different CO2 sources. It is noteworthy that the isotopic data from the same points sampled both in 2012-2013 and in 2015 show a significant increase in magmatic contribution during 2015 (red circles) differently from what happened during the 2012-2013 period (black circles)

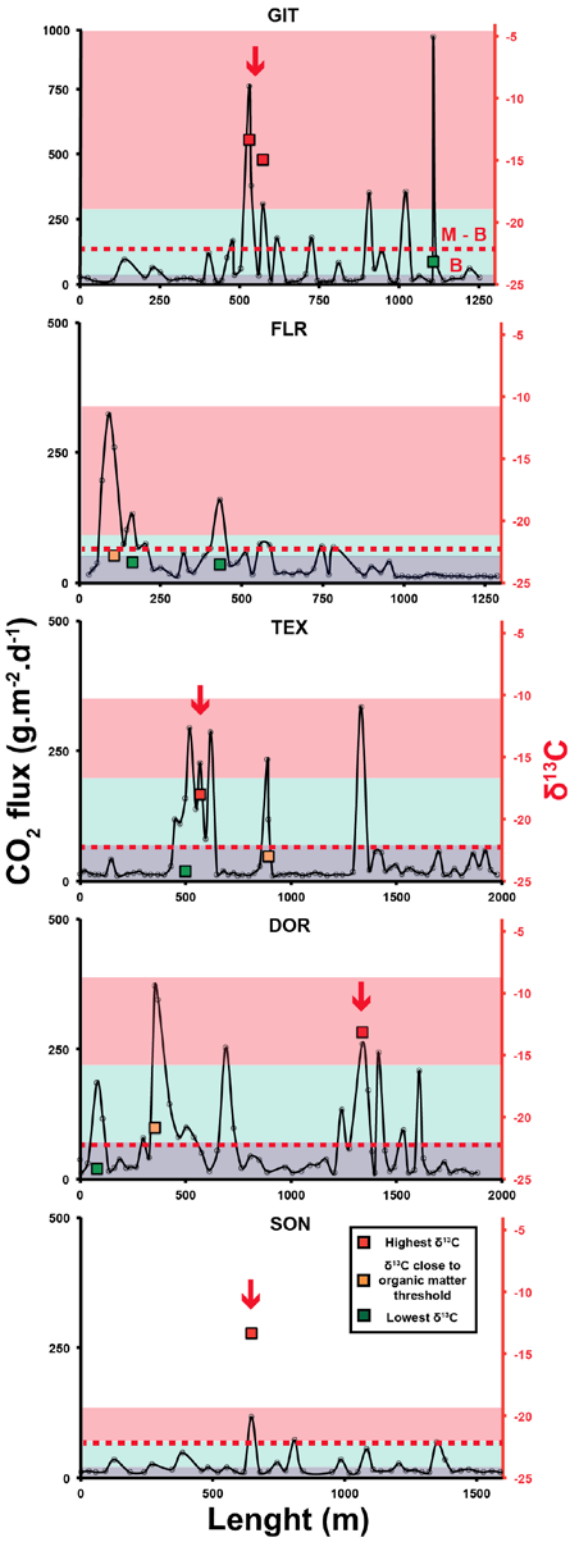


Fig. 6 : Profiles of diffuse CO2 soil emissions and their corresponding isotopic carbon composition. Filled colour zones represent flux clusters defined previously with the same colour code used in Fig. 4. δ13C above -22.2‰ is interpreted as the result of mixing in variable proportions (up to 50%) between magmatic and organic (M – B) CO2 sources. δ13C below -22.2‰ is considered purely biogenic (B). Note that the weak CO2 emissions have a clear biogenic signature, while spots of high soil CO2 flux can have both a high or low δ13C signature.

4.3. Seismicity

Piton de la Fournaise experienced an unusually long period of quiescence in 2010-2014 followed by a still ongoing period of unrest with several eruptions per year since June 2014 (Peltier *et al.*, 2016; Coppola *et al.*, submitted). After the December 2010 eruption, seismic activity outside of the central area (essentially occurring within the upper mantle) was weak during 2011, 2012 and 2013 (Fig. 7a). In 2011, the few recorded seismic events were scattered below both La Plaine des Palmistes and La Plaine des Cafres (11-27 km bsl). Seismicity slightly increased in 2012 and most of the events (less than 10 events; 11-25 km bsl) were concentrated below La Plaine des Palmistes (Fig. 7b). In 2013, the area affected by most of the earthquakes shifted towards La Plaine des Cafres (17-27 km bsl). This seismicity distributed between Le Tampon and La Plaine des Palmistes occurred close to a previously proposed regional N30-40° structure (Liuzzo *et al.*, 2015; Michon *et al.*, 2015).

During 2014, the location of the deep seismic events (mostly at 15-21 km bsl) shifted anew to La Plaine des Palmistes and drastically increased in March-April 2014 (Fig. 7c). Following this event, an increase of deep seismicity (19-28 km bsl) was recorded below the NWRZ in May-June 2014, evidencing a 3-4-km-wide, 9-km-long, and N130° trending seismic zone connecting La Plaine des Palmistes and the central area (Fig. 7c) close to the N120° regional structure (Liuzzo *et al.*, 2015; Michon *et al.*, 2015). Interestingly, similar increases in the number of deep seismic events were also recorded below the western flank of the volcano in 1996-1998 before the 1998-2010 eruptive period (Battaglia *et al.*, 2005). Following this deep seismicity below the western flank, a new eruptive period started at Piton de La Fournaise with the 21th June 2014 eruption (Peltier *et al.*, 2016). In 2015, Piton de la Fournaise produced four eruptions (4 - 16th February 2015, 17 - 30th May 2015, 31th July - 2nd August 2015 and 24th August - 31th October 2015) associated with shallow (crustal) seismic events (<9 km bsl) below the central cone (Fig. 7a). In parallel, 2015 deep seismicity continued to remain relatively frequent below the N130° trending seismic zone (17-21 km bsl) and below Le Tampon (27-28 km bsl).

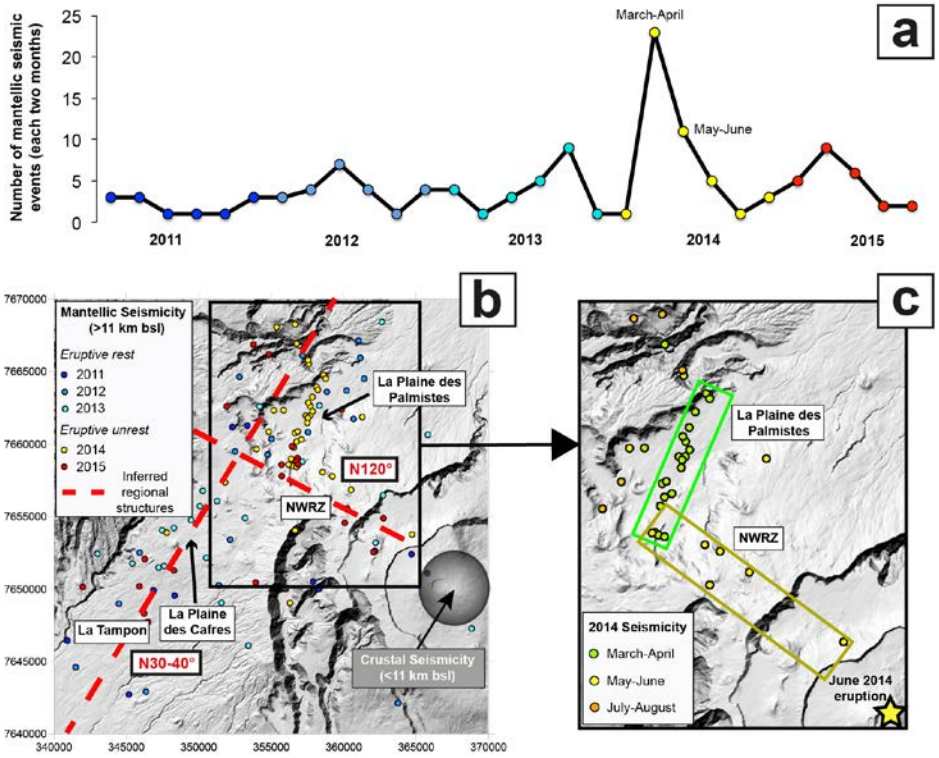


Fig. 7 : (a) Temporal evolution of the number of seismic events below the western flank of the volcano at mantellic level, between 2011 and 2015 (each two months). (b) Seismic hypocenters (dots) during the rest period (2011-2013) and the unrest activity (2014-2015) marking the beginning of a new eruptive period (Peltier et al., 2016). Red dashed lines for regional structural orientations. A zoom is made on the spatial distribution of seismic events recorded at the beginning of volcano reawakening between March and August 2014 (c).

4.4. Distribution of intrusive dykes on PdF

With the exception of Pas de Bellecombe, along the Enclos Fouqué scarp, no major dyke networks were observed on the cliffs of Plaine des Sables and Bellecombe cutting the NWRZ (Fig. 1). We consequently focused our analysis on the cliff of the Rivière de l'Est in order to further constrain magma paths and the distribution of vertical discontinuities for percolation of CO_2-rich fluids on the western volcano flank. Photogrammetric measurements performed on this cliff showed a series of 14 dykes of unknown age organized in two groups with orientations ranging between N125° and N150° (Fig. 8). In the southwestern part of the cliff, the first group is made of the thickest dykes (up to 5 m-thick) with a N140 (±10)° average orientation (Fig. 8a). The second group is composed of thinner dykes (1-2 m in thickness) and is clearly visible in the cliff ~570 m northeast of the first group (Fig. 8b). Interestingly, the most recent peripheral eruptive cones on the western flank (140-1465 yrs BP; Morandi *et al.*, 2016) are aligned with this second group and with a rare well-exposed, 1.3 m-thick, N135 (±10)° trending dyke cropping out in the Bellecombe cliff. Finally, one isolated dyke is also found in the northeastern part of the cliff, about 300 m from the previous ones (Fig. 8c). Some dykes might not have been identified by our analysis owing to the dense vegetal cover, which may mask their morphological signature. However, our observations show that is the most important concentration of dykes within the NWRZ.

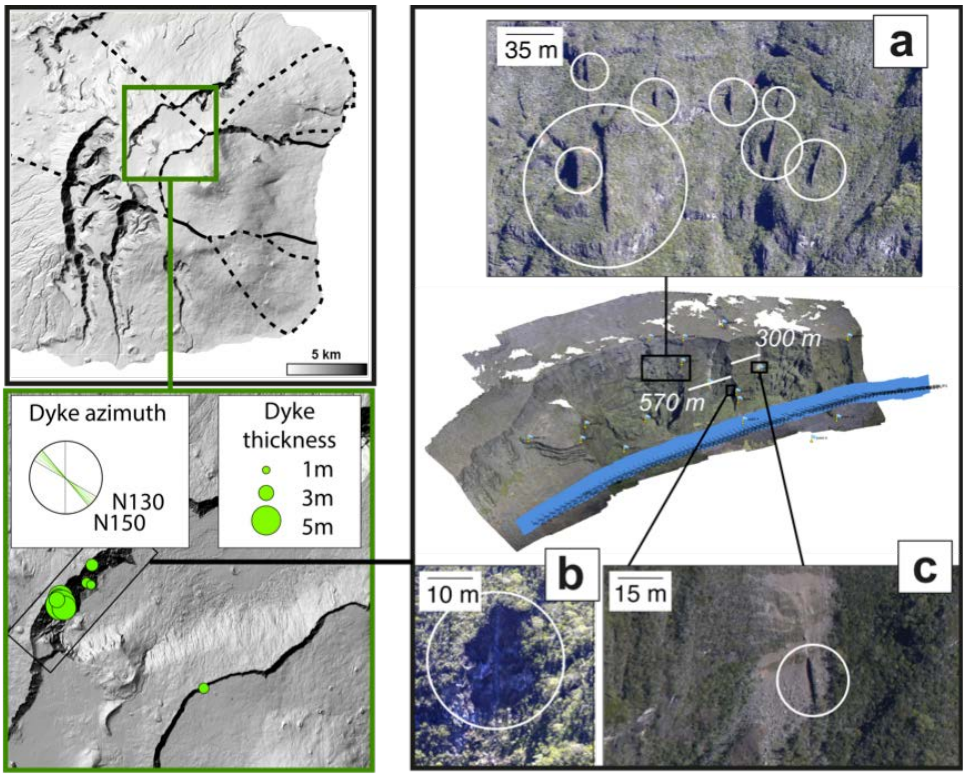


Fig. 8 : Shaded DEM of the sector northwest of Piton de la Fournaise central area (left), within the NWRZ, showing the location, orientation and thickness of dykes evidenced in the Rivière de l'Est cliff and the Bellecombe cliff. Related 3D model (right) of Rivière de l'Est cliff, with insets showing details of the dyke concentration zones.

5. Discussion

5.1. Significance of the CO_2 anomalies

Our survey of soil CO_2 flux evidences the occurrence of high soil CO_2 emission zones with variable $\delta^{13}C$ signatures. We have differentiated along a same transect, sites (1) with high soil CO_2 flux and a high isotopic signature and those (2) with high soil CO_2 flux and low isotopic signature (Fig. 6; Table A1, Appendix A). However, the identification of such high CO_2 emission zones with low $\delta^{13}C$ signatures highlights that some parts of the transects could diverge from a simple magmatic-biogenic mixing approach, as developed in this study.

On one side, isolated high soil CO_2 fluxes only detected on one point with respect to surrounding measurements (e.g. GIT on Fig. 6) could reflect local enrichment in organic matter as supported by their low $\delta^{13}C$ signature (Basile-Doelsch *et al.*, 2007; de Junet *et al.*, 2013). On another side, high soil CO_2 fluxes defining a wide zone is more prone to track a real magmatic contribution, the $\delta^{13}C$ signature being affected by secondary processes. Actually, CO_2 reaction with cold groundwater can be an efficient process to explain such fractionation ($\Delta^{13}C$ between -8.5 and -9.4‰ at 10-25°C; Mook *et al.*, 1974; Giammanco *et al.*, 1998; Chiodini *et al.*, 2008). This effect can be particularly marked in the tropical environment of Piton de la Fournaise, where the high annual rainfall creates an aquifer whose thickness is far from negligible. At Piton de la Fournaise, the water table forms a dome across the island following discontinuities between young and old geological units (Join *et al.*, 2005; Folio 2011) whose permeability to water is highly contrasting. This model known as the

Canarian-type conceptual model of groundwater (Join *et al.,* 2005 and references therein) contrasts with basal water tables as observed at Hawaii (USA). Consequently, an important hydraulic gradient exists from the highest elevated zones inside the island towards the lowest coastal zones where basal aquifers predominate. Such water circulation within the volcanic edifice, unlike stable permanent aquifers, is potentially less prone to produce important carbon fractionation processes at large kilometric scale. However, the presence of punctual water-saturated zones could favor such fractionation processes. For instance, low $\delta^{13}C$ values were measured in pluridecametric zones of high soil CO_2 fluxes along the FLR and DOR transects (Fig. 6). As a matter of fact, in our study, these sectors are the only ones set in the vicinity of water outlets and river beds (blue arrows on Fig. 9). This process can thus contribute to hide the pristine magmatic signature of high soil CO_2 diffuse emissions.

5.2. Identification of volcano-tectonic structures

Many recent studies used soil CO_2 diffuse emissions as a useful and unambiguous tracer of volcanic and tectonic structures (Azzaro *et al.,* 1998; Giammanco *et al.,* 1998; Finizola *et al.,* 2003, 2004; Revil *et al.,* 2008, 2011; Bennati *et al.,* 2011; Bonforte *et al.,* 2013). In this study of the NWRZ of Piton de la Fournaise, we adopted a multidisciplinary approach combining (1) soil CO_2 flux and isotopic data, (2) seismic events spanning from 1996 to 2015, (3) a photogrammetric model to quantify the dyke distribution and orientation and, finally, (4) the spatial density of the cinder cones in the area investigated, with the aim of identifying and better constraining potentially active structures within this rift zone. Figure 9 summarizes the different data used in the current study and clearly suggests the existence of a linear structure in the NWRZ. Firstly, the zones of soil CO_2 emission with a more pronounced magmatic isotopic signature are well aligned with a N135° orientation. Secondly, such an orientation is similar to those of the dyke networks within the cliffs of Rivière de l'Est and Bellecombe. It is worth noting that spacing between dyke groups (Fig. 8) is quite consistent with the spacing separating soil CO_2 anomalies on a parallel axis within individual profiles (Fig. 4) : (1) 550 m in DOR with respect to the 570 m between dykes groups 1 and 2 and; (2) 250 m in GIT, FLR and TEX profiles in comparison with the 300 m spacing between dykes groups 2 and 3. Thirdly, the most recent (470±75 - 1466±75 BP) peripheral eruptive cones of the NWRZ (Petit Cratère in the NW to Formica Leo in the SE) show an alignment spatially superimposed onto the soil CO_2 anomalies and dyke networks. Fourthly, most of the seismic hypocenters recorded between 2013 and 2015 (and in particular between 2014 and 2015) below the NWRZ were concentrated along a 3-4-km-wide, 9-km-long, N130°-oriented corridor at the vertical of the identified structure. Interestingly, their increasing number was coeval with the reactivation of the central volcano. Finally, lavas of some of the recent peripheral cones widespread above this seismically active zone record higher pressures (2-7 kbar) than the central area (Bureau *et al.,* 1998; Boudoire *et al.,*, in prep). Our dataset thus suggests that an important and still active deeply-rooted structure (at least 11-km-long), identified here for the first time as the Songit Lineament, channels fluid transfer across the western flank of Piton de la Fournaise without undergoing major secondary interactions (Fig. 9).

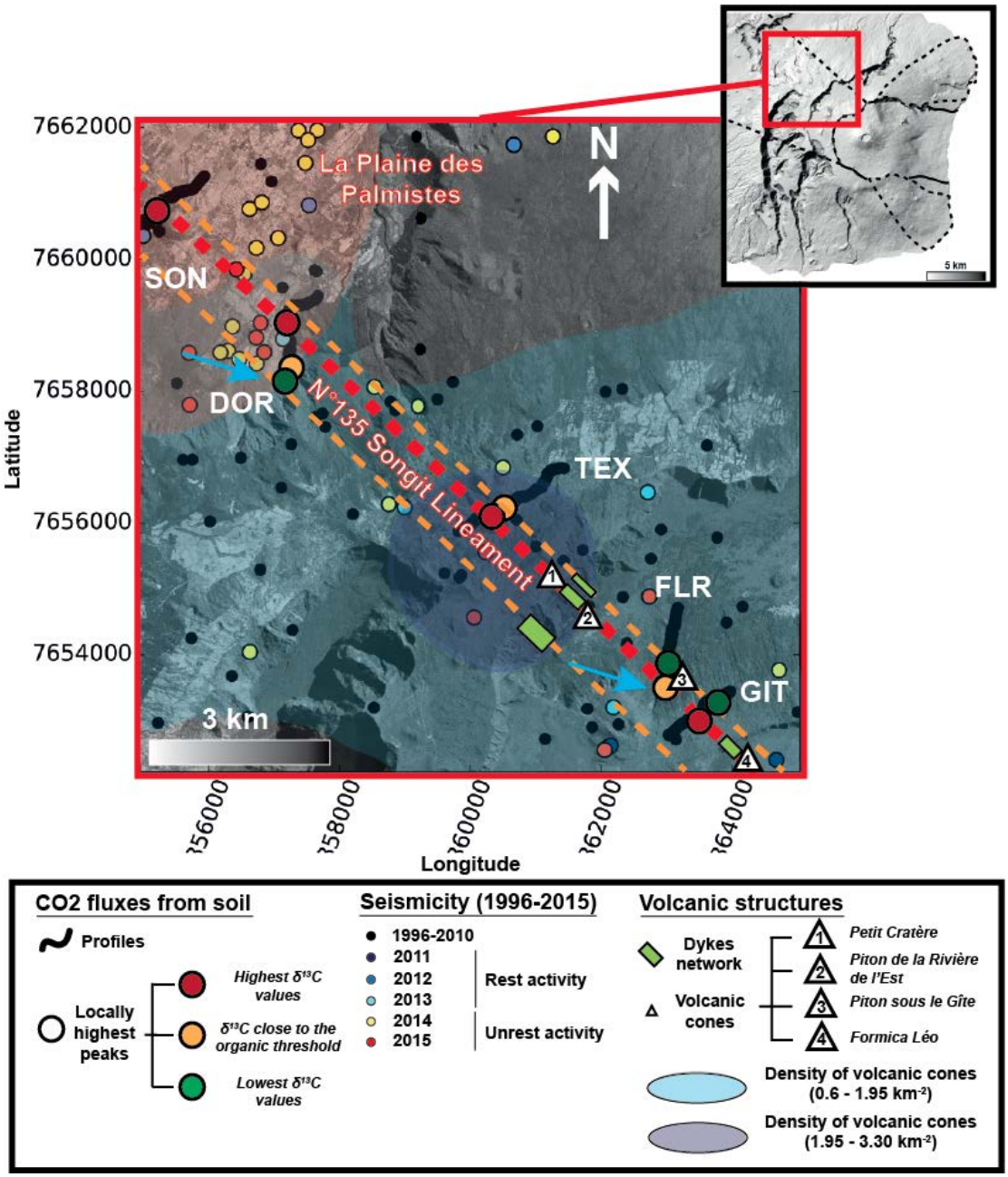


Fig. 9 : Map summarizing all the results of our pluridisciplinary approach (soil CO2 fluxes and related δ13C, photogrammetry and seismicity, density of volcanic cones) that converge to identify for the first time the Songit Lineament (between Piton des Songes (SON) and Piton sous le Gîte (GIT)). The structure has main N°135 orientation (dashed red line) within the NWRZ and permits magma transfer from mantle lithosphere to crustal depth, from the eccentric to the central zone . Secondary parallel anomalies (dashed orange line) are suggested by dyke networks (unknown age), high density of pyroclastic cones and high soil CO2 fluxes but with low (organic) δ13C signature. The filled red area highlights a densely populated zone within La Plaine des Palmistes. Blue arrows represent water outlets and river beds that may potentially affect the pristine δ13C magmatic signature of high soil CO2 fluxes (see text for explanations).

5.3. Origin of the Songit Lineament

Two main orientations, N30-40° an N120-130°, are identified in volcano-tectonic structures of La Réunion and are thought to originate from a control of the structural inheritance of the oceanic lithosphere on the magmatic-tectonic evolution (Chevallier 1979; Michel and

Zlotnicki 1998; Michon *et al.,* 2007). In this general setting, the existence of a deep lithospheric, N30°-40° trending structure, orthogonal to the elongation of La Réunion island, has been proposed based on the distribution both of the deepest seismicity (i.e. deeper than 20 km bsl on average and deeper than 25 km bsl below Le Tampon; Fig. 10a,b) and of the highest soil CO_2 fluxes (Liuzzo *et al.,* 2015; Michon *et al.,* 2015). This zone is located between the edifices of Piton de la Fournaise and Piton des Neiges. It was characterized by a weak seismic activity between 2011 and 2013, during a period of rest of Piton de la Fournaise, and by a striking increase in strain release in 2014, before the volcano reawakening. Hypocenters during the 2014 seismic crisis below La Plaine des Palmistes were concentrated at depth ranging between 15 and 21 km bsl (18 km bsl on average; Fig. 10b) and were located close to the limit of the 'petrological' Moho defined by the underplating layer below the Indian oceanic crust (Gallard *et al.,* 1999; Fontaine *et al.,* 2015; Michon *et al.,* 2015; Boudoire *et al.,* in prep). The southern end of this seismic zone is spatially connected to the N135° Songit Lineament, whose hypocenters depths are about 5 km greater on average, ranging between 19 and 28 km bsl. Contrary to the seismicity below La Plaine des Palmistes, the 2014 seismicity along the Songit Lineament was less frequent and horizontally and vertically scattered along a N130° oriented corridor within the mantle lithosphere (Fig. 10c).

Considering all our observations, we propose the following interpretation for the origin of the Songit Lineament. First, the precise linear correspondence in the space among soil CO_2 anomalies, despite an elevation difference of 1000 m between the most extreme profiles located NW (SON) and SE (GIT) of the study area, suggests a vertical to sub-vertical dip of the structure draining CO_2 through the edifice. This vertical geometry is also supported by the spatial correspondence between the area of soil gas anomalies at the surface and the seismic corridor (Fig. 10c). Assuming a dip of 30° for the proposed gas-leaking tectonic structure (dip of a neoformed normal fault in the extensive regional stress field of La Réunion) would produce a lateral shift of 6 km between the top of the seismic zone (10 km bsl) and the soil CO_2 anomalies. Second, in a volcanic setting the nature of the vertical structure could correspond to magma intrusions or faults. Combining the results of a petrological analysis (magmas feeding the recent eruptive cones along the Songit Lineament with a record of high-pressures fluid inclusions in crystals, compatible with sub-crustal-to-mantle depth sources; Boudoire *et al.,* in prep) and the occurrence of the soil CO_2 flux emissions atop a dyke network, we propose that the fluids along the Songit Lineament are primarily drained by dykes cutting the oceanic crust and the edifice. At depth greater than that of the oceanic crust, seismic data indicate the existence of a seismically active sub-vertical zone extending vertically from 28 to 11 km bsl. Unfortunately, our data do not allow us to decipher the nature of such a deep structure. It can, therefore, only be speculated that this could correspond to a combination of subvertical faults and magma intrusions within the mantle lithosphere. We finally propose that the orientation of the Songit Lineament, which is almost constant from depth (N130°) to surface (N135°), and roughly parallel to that of regional structures (paleo-ridges) around La Réunion (Lénat *et al.,* 2001; Michon *et al.,* 2007), is controlled by the reactivation of lithospheric structures under a persistent weak extensional stress field with a horizontal NNE-SSW-directed minimum principal stress σ_3. This would permit intermittent magma ascent directly from the deep plumbing system that is subsequently followed by fluids up to the surface.

5.4. Magma/fluid transfer along the Songit lineament

The deepest part of the plumbing system feeding the activity of Piton de la Fournaise (>11 km bsl) is considered shifted to the northwest relative to the most active volcanic central area (Liuzzo *et al.,* 2015; Michon *et al.,* 2015). A similar lateral offset is not uncommon at other basaltic volcanoes, as it was deduced also at Mount Etna (Patanè *et al.,* 2013), at Kilauea (Wright and Klein 2006) or at El Hierro during the last 2011-2012 eruption (Lopez *et al.,* 2012; Gonzales *et al.,* 2013). Michon *et al.,* (2015) integrated seismic, volcanological and petrological data to propose that magma undergoes multistep laterally shifted migration from a deep mantle source at ca. 30 km bsl located between PdF and PdN edifices towards shallower depths of 15-20 km bsl along the NWRZ. There, magma transport can occur at the depth of crustal underplating, corresponding to a major zone of magma accumulation. This depth range is consistent with the fact that more than 50% of CO_2 initially dissolved in primitive magmas of Piton de la Fournaise is exsolved at 400 MPa, i.e. around 15 km (bsl) (Papale 1999; Moretti and Papale 2004; Papale *et al.,* 2006; Di Muro *et al.,* 2016) and thus can be released across the western flank of the volcano along preferential structures such as the Songit Lineament (Fig. 10c).

Our new multidisciplinary dataset confirmed a geometrical link between the deep system located below La Plaine des Palmistes and La Plaine des Cafres, and the shallow plumbing system below the central area. Moreover, the succession of events that preceded the reawakening of Piton de la Fournaise in June 2014 also suggests a direct structural link between the two systems. Indeed, the seismicity that appeared in March-April 2014 below La Plaine des Palmistes, shifted along the Songit Lineament in May 2014 until the reawakening of Piton de la Fournaise in June 2014. Importantly, the seismicity increase in March-April 2014 was coeval with a strong increase of soil CO_2 flux in La Plaine des Cafres and La Plaine des Palmistes (Boudoire *et al.,* submitted). This major detected soil CO_2 anomaly was interpreted as resulting from a deep magmatic event at mantellic level refilling the central shallow plumbing system and resulting in the reawakening of the volcano since June 2014. We thus hypothesize that magma overpressure at a depth greater than 21 km bsl (maximum depth of seismic events in March-April 2014) in the deep plumbing system, below La Plaine des Palmistes followed by a lateral propagation towards the shallow plumbing system in the central area. This in turn led to the reactivation of active structures in March-June 2014 prior to the June 2014 eruption.

Interestingly, a recent petrological study of peripheral eruptive cones within the NWRZ (Boudoire *et al.,* in prep) highlights that some of their recent eruptive products are geochemically comparable to the eruptive products currently emitted by in central area. These authors propose the existence of punctual lateral magmatic migrations at crustal levels from the central area towards the NWRZ, along the Songit Lineament (Fig. 9). All these results consequently imply that the Songit Lineament represents an active preferential magma path not only from the deep plumbing system to the shallow one, but also from the central area to the NWRZ. The age of the peripheral cones along this lineament (Petit Cratère : 470±75 BP, Piton sous le Gîte : 1466±75 BP; Morandi *et al.,* 2016) suggests that this structure has been active since at least 1500 BP. The high density of peripheral eruptive cones along this structure (Fig. 9) and up to Piton des Songes (SON profile) highlights the important extension

of this preferential magmatic path, reaching La Plaine des Palmistes where more than 5000 inhabitants live (INSEE 2011).

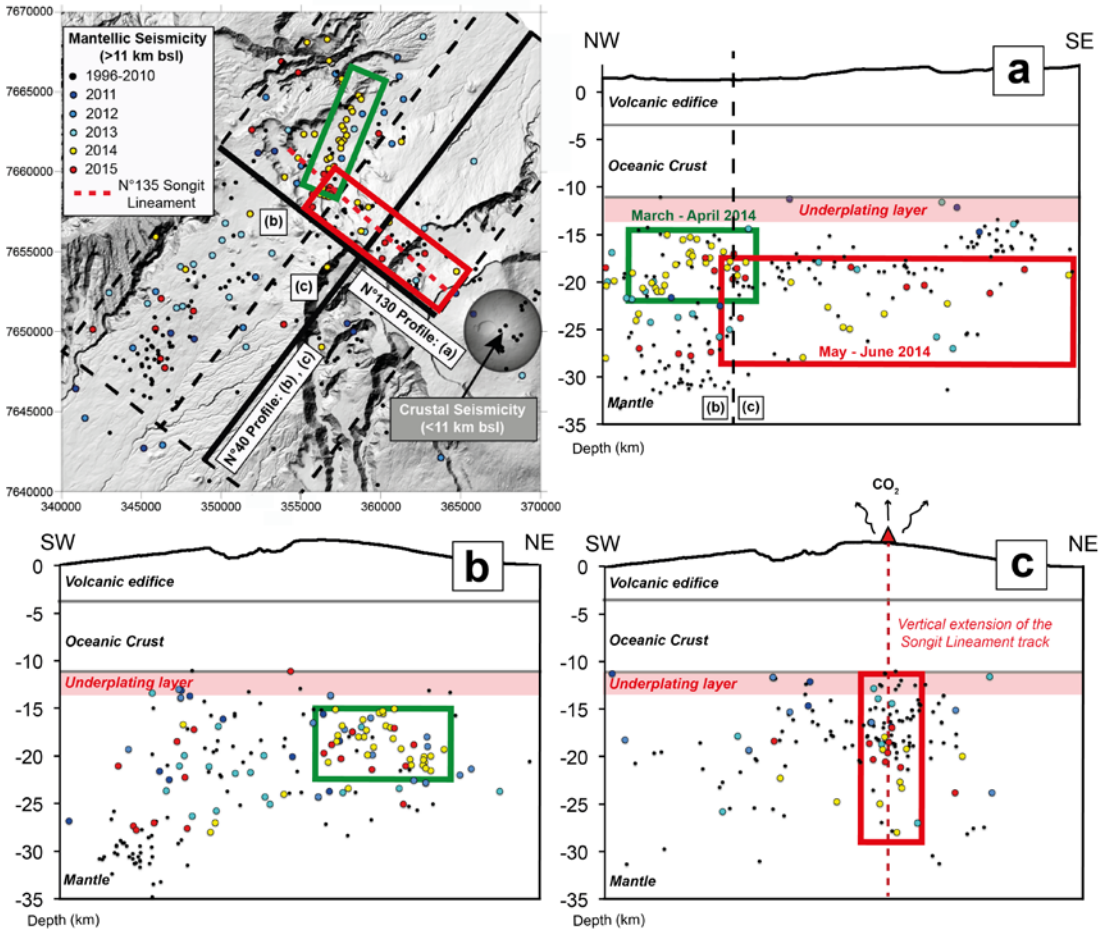


Fig. 10 : Distribution of seismic events since 1996 below the western flank of the volcano at mantellic level. Depth of hypocenters projected (a) along the N130° orientation; (b) along a N40° orientation with only events detected below Le Tampon, La Plaine des Cafres and La Plaine des Palmistes and; (c) along a N40° orientation taking into account only the NWRZ. Fields used for the projection delimited by dashed black lines on the map.

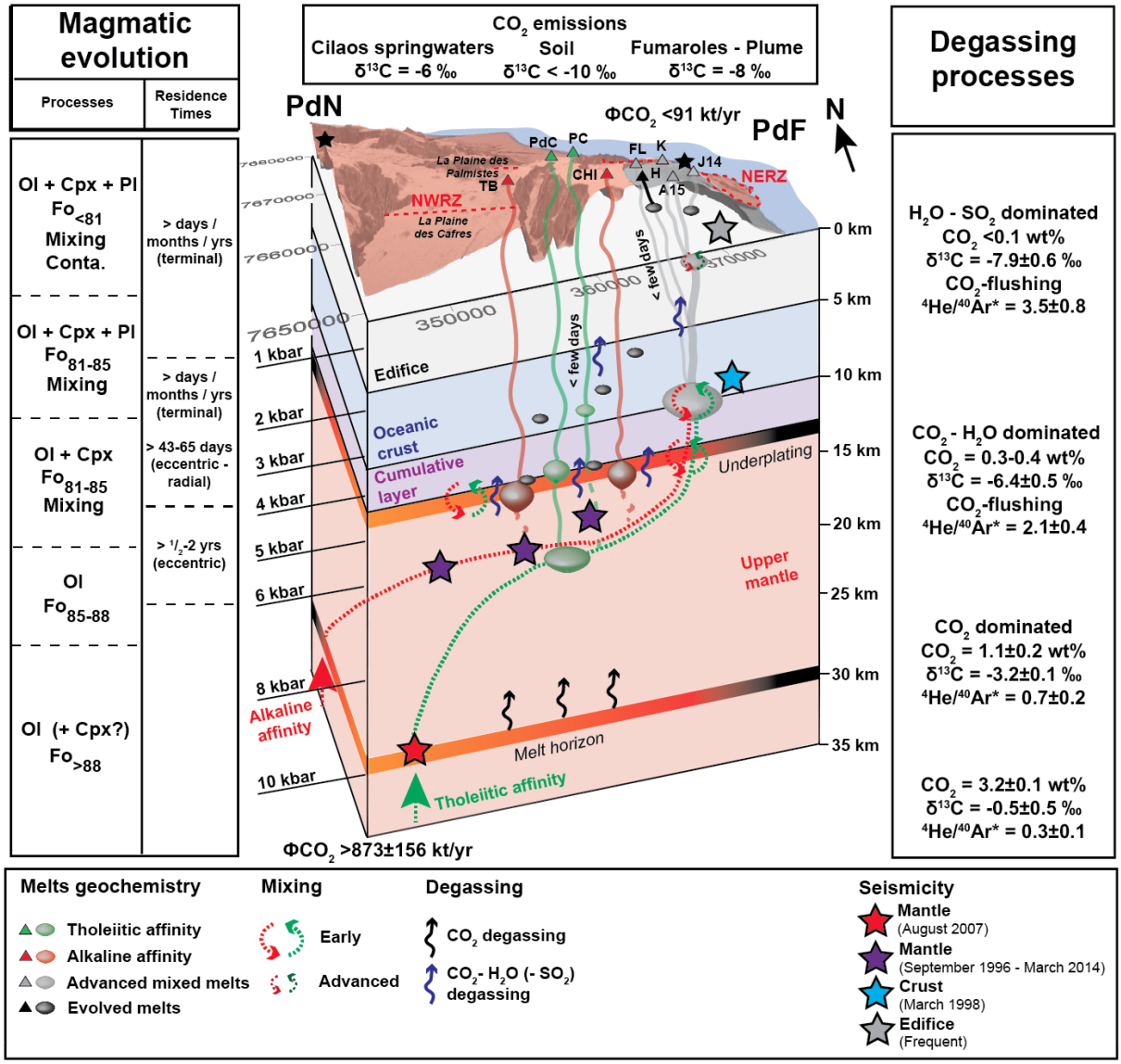
6. Conclusions

A high resolution survey of soil diffuse CO_2 emissions was carried out on the North West Rift Zone (NWRZ) of Piton de la Fournaise, across its western flank. Narrow zones of high soil CO_2 fluxes with a clear magmatic isotopic signature are well aligned with seismic epicentres detected during the recent (2014-2015) phase of reawakening of the volcano after a long lasting phase of rest. Moreover, this alignment (here called for the first time the Songit Lineament) is parallel to an old series of dykes and of historical and pre-historic peripheral eruptive vents. The Songit Lineament has a well defined N135° alignment, consistent with the orientation of paleo-spreading axes and probably resulting from the inheritance of the oceanic lithosphere. The location of the seismicity at mantle depths suggests that the structure is a main pathway for lateral magma migration and its reactivation heralds the reawakening of the central volcano. Our results stress the importance of multidisciplinary approaches to characterize active magmatic zones. Robust interpretation of soil CO_2 flux datasets is strongly

enhanced by isotopic analysis of CO_2 diffuse emissions. Low background emissions have a clear organic signature, while organic and magmatic signatures characterize zones of high diffuse emissions on the flanks of Piton de la Fournaise, set in a tropical environment. The results of our study open new perspectives for volcano monitoring at Piton de la Fournaise, in particular highlighting the necessity to improve our understanding and control of an active lineament located in a densely populated area. Continuous and combined geophysical and geochemical monitoring of the Songit Lineament is therefore strongly recommended.

Acknowledgments

We acknowledge many landowners on the flanks of Piton de la Fournaise for their help in letting us work into their private properties this field survey. Special thanks to G. P. A Torres (IGN—Spain) for supplying the software for the Sinclair (1974) procedure. P. Allard, A. Peltier and V. Zanon are gratefully acknowledged for their constructive discussions. Appendix A (Table A1 and Figure A1) is available as online Supporting Information. The Université de La Réunion and the ANR STRAP (ANR-14-CE03-0004) have funded this work. This is IPGP contribution 3852.


Magmatic evolution
Processes
Residence Times
Ol + Cpx + Pl
Fo<81
Mixing
Conta.
> days / months / yrs (terminal)
Ol + Cpx + Pl
Fo81-85
Mixing
> days / months / yrs (terminal)
Ol + Cpx
Fo81-85
Mixing
> 43-65 days (eccentric - radial)
Ol
Fo85-88
> 1/2-2 yrs (eccentric)
Ol (+ Cpx?)
Fo>88
CO2 emissions
Cilaos springwaters
δ13C = -6 ‰
Soil
δ13C < -10 ‰
Fumaroles - Plume
δ13C = -8 ‰
PdN
ΦCO2 <91 kt/yr
PdF
N
PdC
PC
FL
K
J14
H
A15
CHI
TB
La Plaine des Palmistes
NWRZ
La Plaine des Cafres
NERZ
7680000
7670000
7660000
7650000
350000
360000
370000
< few days
< few days
1 kbar
2 kbar
3 kbar
4 kbar
5 kbar
6 kbar
8 kbar
10 kbar
Edifice
Oceanic crust
Cumulative layer
Underplating
Upper mantle
Alkaline affinity
Melt horizon
Tholeiitic affinity
0 km
5 km
10 km
15 km
20 km
25 km
30 km
35 km
ΦCO2 >873±156 kt/yr
Degassing processes
H2O - SO2 dominated
CO2 <0.1 wt%
δ13C = -7.9±0.6 ‰
CO2-flushing
4He/40Ar* = 3.5±0.8
CO2 - H2O dominated
CO2 = 0.3-0.4 wt%
δ13C = -6.4±0.5 ‰
CO2-flushing
4He/40Ar* = 2.1±0.4
CO2 dominated
CO2 = 1.1±0.2 wt%
δ13C = -3.2±0.1 ‰
4He/40Ar* = 0.7±0.2
CO2 = 3.2±0.1 wt%
δ13C = -0.5±0.5 ‰
4He/40Ar* = 0.3±0.1
Melts geochemistry
Tholeiitic affinity
Alkaline affinity
Advanced mixed melts
Evolved melts
Mixing
Early
Advanced
Degassing
CO2 degassing
CO2- H2O (- SO2) degassing
Seismicity
Mantle
(August 2007)
Mantle
(September 1996 - March 2014)
Crust
(March 1998)
Edifice
(Frequent)

5.2. Le dégazage de CO_2 à travers le sol au Piton de la Fournaise

L'identification du Songit Lineament dans la partie précédente, a permis de mettre en lumière la présence d'une zone restreinte (140±20 m de large) d'anomalie de dégazage située sur la bordure de l'Enclos Fouqué (GITN sur Fig. M12). Cette zone constitue dans notre étude, la zone la plus proche des cratères sommitaux (i.e. <4 km du Cratère Bory). Afin d'identifier les processus responsables de cette anomalie singulière de CO_2 à proximité de la zone sommitale, nous avons mené une analyse de la géochimie des gaz (flux de CO_2 par concentration dynamique, $\delta^{13}C$) et une étude géophysique (polarisation spontanée, tomographie de résistivité électrique, sismicité). Les annexes de cette étude sont disponibles dans l'Annexe M10 de ce mémoire. Les principaux résultats de ce travail peuvent être résumés de la manière suivante :

(1) le contrôle structural du sous-sol est primordial dans la distribution spatiale et la variabilité temporelle des flux de CO_2. A ce titre, les points de contrôle situés proches de l'anomalie structurale principale (points proximaux) identifiée par polarisation spontanée et tomographie de résistivité électrique fournissent une réponse temporelle plus claire que les points distaux;

(2) la localisation des points de contrôle, par rapport à l'anomalie structurale principale, est primordiale dans l'acquisition d'un signal de qualité (i.e. à même de détecter les variations liées à l'activité magmatique), davantage que l'amplitude des flux de CO_2 ou que la signature isotopique du carbone. Par exemple, dans la zone proximale de GITN, les flux de CO_2 présentent une évolution temporelle similaire quelles que soient l'amplitude des flux (en moyenne de 28 $g.m^{-2}.d^{-1}$ i.e. similaire au seuil de la matière organique jusqu'à 83 $g.m^{-2}.d^{-1}$) et la signature isotopique du carbone dans le CO_2 (de -15,8‰ à -22,7‰). A l'inverse, dans la partie distale, des flux de CO_2 élevés présentant une claire contribution magmatique au $\delta^{13}C$ peuvent fournir un signal plus atténué;

(3) les interactions avec l'eau (particulièrement présente en conditions tropicales) peuvent considérablement affecter l'amplitude des flux et la valeur du $\delta^{13}C$ (dans cette étude : $\Delta^{13}C$ = -8‰). Cependant ces processus n'affectent pas les variations temporelles des flux de CO_2;

(4) les principales anomalies de CO_2 identifiées sur les séries temporelles sont en étroite relation avec l'activité éruptive au sein de la zone centrale et notamment avec la sismicité profonde enregistrée sous l'édifice (source de surpression >2 km sous le niveau de la mer).

Nous proposons en complément de cette étude, en Annexe M11 de ce mémoire, une comparaison plus fine entre les mesures de flux de CO_2 faites par chambre d'accumulation et

par concentration dynamique. Un modèle est également mis en avant afin d'expliquer la différence de résultats entre les deux méthodes au Piton de la Fournaise et les implications en terme de processus de dégazage. Cette partie est actuellement en cours d'élaboration et nécessitera des analyses supplémentaires (en cours) afin de renforcer et valoriser dans un futur proche le modèle proposé.

Small-scale spatial evolution of soil CO_2 flux: implication for monitoring strategy

G. BOUDOIRE* (1, 2), A. FINIZOLA (1), A. DI MURO (2), A. PELTIER (2), M. LIUZZO (3), F. GRASSA (3), E. DELCHER (1, 4), C. BRUNET (2), P. BOISSIER (2), M. CHAPUT (1, 4), V. FERRAZZINI (2), S. GURRIERI (3)

(1) Laboratoire Géosciences Réunion, Université de La Réunion, Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, F-97715 Saint-Denis, France

(2) Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF), Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, Université Paris Diderot, Bourg Murat, France

(3) Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo, Palermo, Italy

(4) STRATAGEM974, 62 Boulevard du Chaudron, 97490 Sainte-Clotilde, France

* Corresponding author. Present address: Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF/IPGP), Impasse de l'Observatoire, Bourg Murat, 97418, France. Telephone: +262 (0)2 62 27 52 92. Fax: +262 (0)2 62 59 12 04. E-mail: guillaume.boudoire@gmail.com

Keywords: Piton de la Fournaise, soil CO_2, electrical resistivity tomography, self-potential, ground deformation

Abstract

The identification of active volcano-tectonic structures and their monitoring constitute an important field of investigation considering the related major hazards (destructive earthquakes, landslides, volcano eruptions, …). In recent decades, soil CO_2 flux measurements have been often used in both volcanic and seismically active areas, with the aim to brighten the interconnections between temporal and spatial anomalies in degassing and telluric activities. In this study, we focus on a narrow degassing area (GITN) of the Piton de la Fournaise volcano (PdF), that has been chosen for its proximity and link with the frequently active volcanic area. This site is the closest known degassing area to the summit craters.

We performed a geophysical survey (self-potential measurements : SP; electrical resistivity tomography : ERT) providing a high-resolution description of the underground. We identified one main SP negative anomaly dividing the area in two zones. Based on these results we set ten control points, from the site of the main SP negative anomaly up to 230 m-far, where soil CO_2 fluxes were weekly measured during one year of intense eruptive activity at Piton de la Fournaise (April 2015 – March 2016). Our findings show that soil lateral and vertical heterogeneities and structures exert a strong control on the degassing pattern. We find that soil CO_2 flux temporal series at control points close to the main SP negative anomaly better record variations linked to the volcanic activity. Our results show that low soil CO_2 fluxes and low carbon isotopic signature are able to track variations of volcanic activity in the same way as high fluxes and high carbon isotopic signature do.

This study provides thus new insights for monitoring strategy of volcanic and seismotectonic areas, especially regarding (1) the influence resulting from soil heterogeneities and identified structures, (2) target selection strategy and methodology to extract a reliable soil CO_2 flux signal even for weak degassing systems, and (3) the complementary information brought by soil CO_2 flux signal with respect to geophysical records. This opens up an important reflection in terms of monitoring in geodynamics contexts characterized by difficult environmental operational conditions as commonly met in tropical areas.

1. Introduction

Providing reliable tools able to monitor volcanic and seismo-tectonic activities is a major field of investigation due to their potential damages for local populations, especially regarding the current growing world urban population living in these hazardous areas [Bilham, 2009; Doocy *et al.*, 2013]. In both context, soil gas release is favoured along preferential pre-existing fractures within the crust [Toutain and Baubron, 1999; Burton *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2016], as for example along the Pernicana Fault at Mount Etna [Giammanco *et al.*, 1997; Azzaro *et al.*, 1998] or along the San Andreas Fault near Los Angeles [Irwin and Barnes, 1980].

Thanks to its limited interactions with bedrocks [Sigvaldason, 1989] and its easy detection, carbon dioxide (CO_2) is the most frequently gaseous species measured by soil gas methods to monitor, both volcanic [Symonds *et al.*, 2001; Perez *et al.*, 2012; Liuzzo *et al.*, 2013] and/or seismic activities [Irwin and Barnes, 1980; Padron *et al.*, 2008] sometimes in association with geophysical surveys [Finizola *et al.*, 2002, 2010; Bennati *et al.*, 2011; Schütze *et al.*, 2012]. Soil CO_2 flux anomalies are though having two main origins: (1) a magmatic origin that is gas exsolution from high temperature melts [Diliberto *et al.*, 2002 ; Giammanco and Bonfanti, 2009] and/or, (2) a tectonic origin related to changes in stress or failure rock conditions [Deegan *et al.*, 2010].

In volcanic contextes, CO_2 is the second most abundant gaseous species release by melts after water (H_2O) [Kamenetsky *et al.*, 2007]. Its low solubility in melts [Papale *et al.*, 2006] makes it a significant contributor to diffuse magma degassing at both quiescent and active volcanoes [Allard *et al.*, 1991; Giammanco *et al.*, 1995; Chiodini *et al.*, 2001; Granieri *et al.*, 2003]. Interestingly, some volcanoes, even characterized by a high eruptive frequency, are only set by moderate diffuse degassing, making soil gas monitoring challenging, as observed on Kilauea [Giammanco *et al.*, 2006] or Miyakejima [Hernandez *et al.*, 2001]. It is also the case of the Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island, Indian Ocean), characterized by both moderate diffusive degassing [Toutain *et al.*, 2002; Liuzzo *et al.*, 2015] and weak summit gas emission during inter-eruptive periods [Di Muro *et al.*, 2016]. It is hence an ideal candidate to investigate spatially narrow soil degassing areas, making it a case study for monitoring strategy of weak degassing systems.

In this study, we performed a fine-scale geophysical and geochemical investigation of a narrow ≈140 m-wide soildegassing area located 4-km far from the Piton de la Fournaise summit craters in order to (1) understand why the anomaly in soil degassing is confined to this restricted zone, with respect to the surrounding background, and (2) analyse the spatio-temporal variation in soil CO_2 fluxes during one year of intense eruptive activity (April 2015 – March 2016). This lead us to discuss potential physical processes involved in soil CO_2 variations as well as the implications for its monitoring strategy.

2. Geological context

2.1. Investigated zone

Piton de la Fournaise volcano is part of a 7-km-high (above sea floor), 200-km-wide intraplate volcanic island (La Réunion Island, Indian Ocean). It is one of the most active volcanoes of the World, with an average of one eruption every nine months since 1930 [Roult *et al.*, 2012]. Most of this activity is focused inside the horseshoe shaped and seawards opened Enclos Fouqué caldera defining the central activity (Fig. 1a; Villeneuve and Bachelery, 2006). In the shallowest part of the plumbing system, magma is thought to be stored close to the sea level, but the exact location of the storage(s) and related geometry(ies) are still discussed [Nercessian *et al.*, 1996; Peltier et al., 2009; Di Muro *et al.*, 2014, 2015; Lengliné *et al.*, 2016]. Intermediate storage zone at 7.5 km bsl, is thought refilling the shallowest part of the plumbing system and could also account for magmatic intrusion by-passing the main magmatic conduit [Battaglia *et al.*, 2005; Boudoire *et al.*, in prep]. Based on seismic and petrological data, a deeper zone of magmatic storages is inferred at the depth of the mantle-crust underplating (ca. 10-13 km bsl; Gallard *et al.*, 1999; Peltier *et al.*, 2009; Boudoire *et al.*, in prep].

The spatial density of scoria cones highlight three main active rift zones radially cutting the volcano massif [Fig. 1a; Bachèlery, 1981; Villeneuve and Bachèlery, 2006; Liuzzo *et al.*, 2015; Michon *et al.*, 2015]. The SE and NE rift zones (SERZ and NERZ) are almost aseismic, and interpreted as closely linked to the Piton de la Fournaise central shallow plumbing system [Michon *et al.*, 2015; Peltier *et al.*, 2015]. The larger NW rift zone (NWRZ, 10-15 km-wide) is interpreted to result from the structural inheritance of the oceanic lithosphere [Bachèlery, 1981; Chevallier and Bachelery, 1981; Brenguier *et al.*, 2007; Michon *et al.*, 2007, 2009]. Contrary to the SERZ and NERZ, the NWRZ is marked by a deep seismicity (> 11 km bsl), and is interpreted as a main pathway for lateral magma migration in the lithospheric mantle towards the central area [Michon *et al.*, 2015; Boudoire *et al.*, 2017a, b].

At La Réunion Island (Indian Ocean), peripheral diffuse degassing related to the Piton de la Fournaise volcano activity is very weak [Seidel *et al.*, 1988; Toutain *et al.*, 2002; Liuzzo *et al.*, 2015]. However, recent studies have evidenced some narrow zones with anomalous soil CO_2 fluxes, especially on the volcano western flank, spatially correlated with the deepest seismicity recorded below the edifice at mantel level [Liuzzo *et al.*, 2015]. These degassing anomalies are thought to be related to inherited regional tectonic structures cutting the edifice. In order to monitor these gas emissions, the Piton de la Fournaise Volcanological Observatory (Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise – OVPF/IPGP) has installed, since 2013, a network of three permanent soil CO_2 flux stations (Fig. 1a; PCRN, PNRN, BLEN), settled within the NWRZ (> 14 km-far from the summit craters).

A fine-scale investigation of soil CO_2 fluxes within the NWRZ, has highlighted the presence of a main N°135 degassing axe (so-called the Songit Lineament; Fig. 1a) oriented in the same direction as a dense network of old dikes and as the most recent scoria cones built on the western volcano flank [Boudoire *et al.*, 2017b]. This lineament is particularly narrow (≈140 m-width) and lies above the highest density of deep seismic hypocenters within the

NWRZ, as the ones observed during the reactivation of the central part of the Piton de la Fournaise volcano in 2014-2015 [Boudoire *et al.*, 2017b]. In this study, measurements were performed at GITN (Fig. 1a), the closest area to the summit craters (4 km-far) crossed by the Songit Lineament. It is the only place where permanent soil CO_2 flux anomalies were detected close to the central area. The investigated area is set by andosols [Basile-Doelsch *et al.*, 2007] and divided in two parts with distinct vegetation. The first part (e.g. Bush in Fig. 1a) hosts bush vegetation developed on bare soil. The second part (e.g. Forest in Fig. 1a) is characterized by more developed grassy soil and dense forest vegetation.

2.2. Investigated period

As previously observed in 1966-1972 and 1992-1998, Piton de la Fournaise marked a period of complete rest of its volcanic and seismic activity between 2011 and 2014 (41 months). This period was characterized by a continuous summit deflation, a low seismic activity and low CO_2 concentrations in vapour water fumaroles [Peltier *et al.*, 2016] and moderate CO_2 fluxes on the lower volcano flanks [Liuzzo *et al.*, 2015]. Renew of eruptive activity in June 21-22, 2014 (low volume eruption; 0.4 ± 0.2 Mm^3) was preceded by only a short period (11 days) of inflation and shallow seismicity, but by a major soil CO_2 anomaly recorded in March-April 2014 on distal permanent stations on the western flank of the volcano [Boudoire *et al.*, 2017a]. After a second low volume eruption in February 4-15, 2015 (1.5 ± 0.2 Mm^3), a major change in the volcanic activity occurred in mid-April 2015 with (1) a progressive seismic migration from 7.5 to 2 km bsl under the summit craters; (2) an acceleration of the volcano inflation and; (3) CO_2 enrichment in the summit fumaroles and high soil CO_2 fluxes recorded on distal permanent stations [Lengliné *et al.*, 2016; Peltier *et al.*, 2016; Boudoire *et al.*, 2017a]. Shallow seismicity (<2.5 km bsl), and new volcano inflation acceleration preceded the eruptions of May 17-31, 2015, July 31-August 2, 2015 (4.6 ± 0.6 and 2.0 ± 0.3 Mm^3, respectively) and before the long-lasting and thus voluminous eruptive sequence of August 24-October 31, 2015 (35.7 ± 3 Mm^3). This last eruptive sequence was marked by two periods of stop in the surface activity (October 18-22 and October 24-29, 2015). The two shorts late reactivating phases (October 22-24 and October 29-31, 2015) were synchronous to a renew of the deepest seismic events below the summit craters (7.5 km bsl; Coppola *et al.*, 2017; Boudoire *et al.*, 2017a). The dataset used in this study was acquired between April 2015 and March 2016, covering thus the major change observed in the seismic and volcanic activity in mid-April 2015 and giving the opportunity to discuss the physical processes involved in soil CO_2 temporal variations.

3. Methods

We first performed a survey based on electrical resistivity tomography (ERT), self-potential measurements (SP) and soil CO_2 fluxes to characterize the investigated zone. This survey, able to set constrains on the soil nature and structures in depth, has allowed us to define 10 control points (P1-5 and D1-5) used to regularly measure soil CO_2 fluxes between April 2015 and March 2016. Seismic records from the OVPF permanent network were then compared to the soil CO_2 flux temporal variations to investigate potential links with the volcanic activity.

3.1. ERT and SP measurements

Self-potential measurements (SP) and electrical resistivity tomography (ERT) measurements were jointly carried out along a 450 m-long transect cutting the Songit Lineament at GITN (Fig. 1b). SP profile was performed with a high-impedance voltmeter (0.1 mV sensitivity) combined with two $Cu/CuSO_4$ non-polarizing electrodes connected by an insulated copper cable. Considering the absence of significant topographic effect (difference of elevation lower than 50 m), no elevation correction was applied. The reference (0 mV) was taken at the beginning of the profile. ERT data were acquired with a multi-electrodes ABEM system (Terrameter SAS4000) and a set of 64 steel electrodes, respecting a 5-m-spacing allowing a 315-m-long profile, and the final 450-m-long transect was reached using a roll-along procedure of one quarter of the total length of the profile [Loke, 2014]. The investigation depth of such a protocol is about 50 m. The acquisition was performed following a Wenner protocol able to provide a good signal-to-noise ratio [see for instance Brothelande *et al.*, 2015 for a complete review]. Apparent electrical resistivity data were inverted using the RES2DINV software [Loke and Barker, 1996] leading to a confident model (RMS = 6.5 in this study).

3.2. Soil CO_2 flux measurements

Measurements of soil CO_2 flux were performed using the « dynamic concentration method » [Gurrieri and Valenza, 1988]. This method, was already used on Piton de la Fournaise [Liuzzo *et al.*, 2015; Boudoire *et al.*, 2017a, b]. It is based on a 50-cm probe inserted into the soil, connected by a Teflon pipe to a Gascard NG dual wavelength Non Dispersive IR gas analyser (NDIR). The gas analyser measures the number of infrared absorbing CO_2-molecules in a soil-air gas mixture pumped at 0.8 l/min and filtered from the water component [Camarda *et al.*, 2006a]. It is automatically compensated for temperature and pressure effects. Finally, the CO_2 molar fractions (Cd) were converted in fluxes (Φ_{CO2}), using the empirical relationship of Camarda *et al.* [2006a]:

$$\Phi_{CO2} = (32 - 5.8\ k^{0.24})\ Cd + 6.3\ k^{0.6}\ Cd^3$$

with a permeability coefficient (k) fixed at 35 μm^2 in accordance with previous studies on Piton de la Fournaise [Liuzzo *et al.*, 2015; Boudoire *et al.*, 2017b].

The « dynamic concentration method » [Gurrieri and Valenza, 1988] was used to (1) perform a 5-m spacing survey along the same SP-ERT transect during the geophysical survey and (2) regularly record the signal at 10 control points during the one-year period (P1-5 and D1-5; see explanation below):

(1) soil CO_2 flux survey (synchronous to the SP-ERT transect) was obtained in two consecutive dry days. No soil CO_2 flux variations were detected from one day to another. Furthermore, no significant changes of meteorological parameters occured, limiting environmental interference. Thus, no correction was applied to this profile, consistently with

previous studies [Liuzzo *et al.*, 2015] that showed no meteorological influence during short time period;

(2) the one-year monitoring of control points was also performed in dry conditions, with weekly frequency on average during non-eruptive phases (depending on the weather conditions, sometimes longer time intervals (up to 16 days) occurred between each measurement). In order to better catch temporal and spatial variations related to the evolution of seismic and eruptive activities, we attempted to perform biweekly measurements during eruptive phases. First control points (P1-P2-P3-P4; Fig. 1b) started to be monitored on April 9, 2015. P5 was added on May 6, 2015, D1-D2-D3 on July 7, 2015 and D4-D5 on October 16, 2015. This strategy was developed in order to allow the comparison between soil CO_2 fluxes at larger scale with respect to the middle of the Songit Lineament degassing track (SL anomaly on Fig. 1b). Control point measurements described in this study were stopped on March 7, 2016 due to intense tropical rainfalls (1) obstructing some points and, (2) preventing to go on weekly measurements. Unobstructed control points (P1-P3-P5) are still regularly monitored by the OVPF team. Corresponding longer time series are here used to investigate any environmental contribution to the soil CO_2 fluxes.

Meteorological data (pressure, air temperature, air moisture, wind speed, radiance and rainfall) were gracefully provided by Météo France thanks to its permanent station set on the same area. Because of the absence of permanent pressure sensor on the Météo France site, pressure measurements were obtained using a Kestrel 3500 weather meter (± 3% accuracy on pressure). A comparison of these instrument measurements has been made with the ones made by a Météo France permanent station on a site located at sea level (< 1% accuracy on pressure). The pressure measurements are quite consistent between both instruments, however a higher dispersion is observed on the mobile weather meter; this could be due to lower precision, to the lack of stability in windy conditions and/or to highly changing conditions close to the ground. As the two datasets are well correlated, we adopted the more precise Météo France dataset to study the effect of the relative pressure variations on soil CO_2 fluxes. Finally, to get better constrains regarding the effect of rainfalls in the studied area, we also used tilt continuous data from the closest borehole tiltmeter from GITN deployed on the volcano by OVPF/IPGP (PARI; 1.5 km-far from GITN; Fig. 1a; Fig. S1).

Carbon isotope analysis were performed with a Thermo Delta Plus XP CF-IRMS (precision ± 0.15 δ‰) coupled with a Thermo TRACE Gas Chromatograph (GC) and a Thermo GC/C III interface at the INGV Palermo [Liuzzo *et al.*, 2015]. Gas samples were collected in vials through a capillary probe into the soil in July 2015 for P2-P3-P5-D1, in October 2015 for P1-P3 and in December 2015 for D3-P3. At P3, carbon isotopic ratio variation is low (<0.8 ‰) for these three sampling dates, justifying the reliability of the P1-P2-P3-P5-D1-D3 comparison.

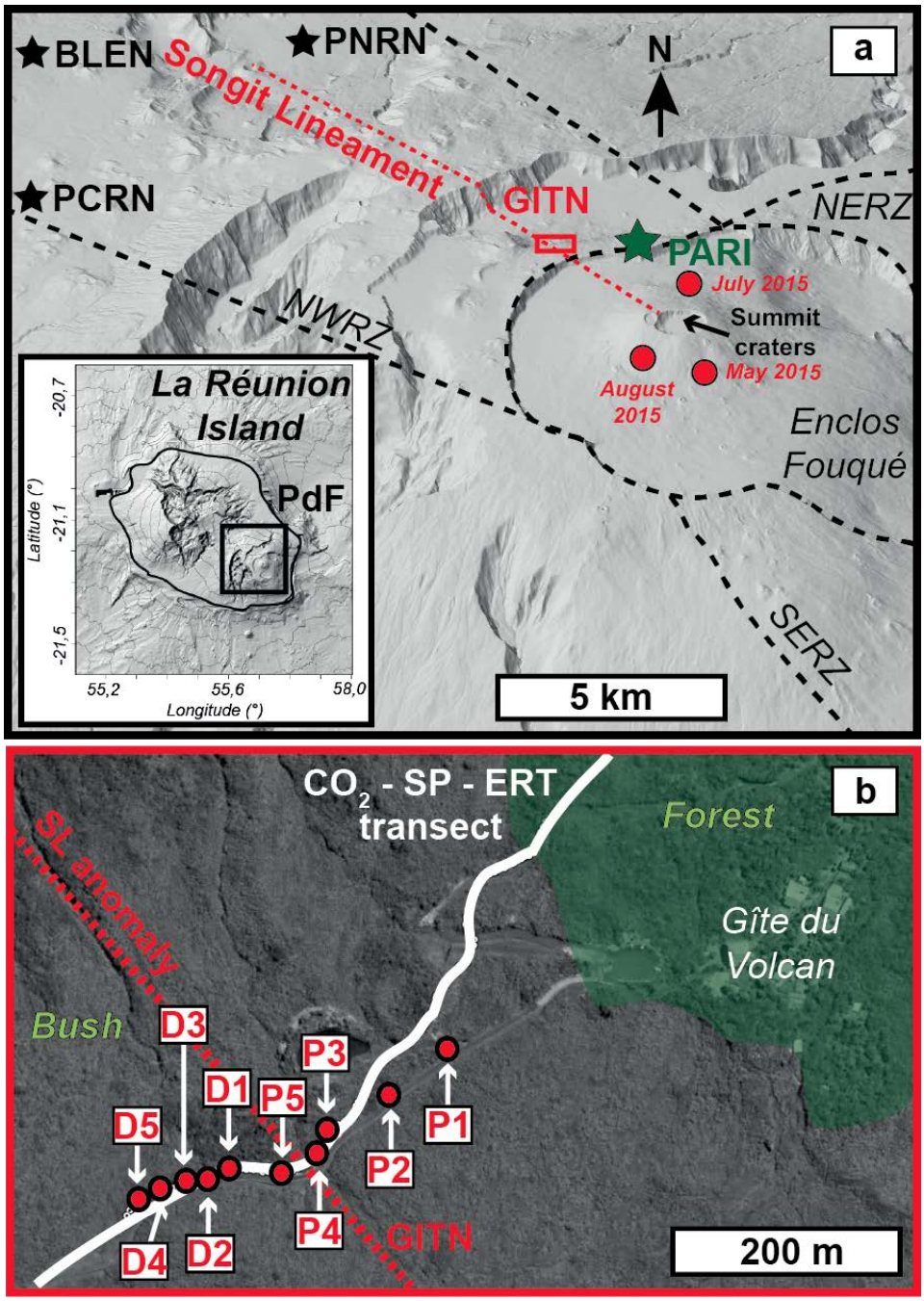


Fig. 1: (a) Piton de la Fournaise volcano with the central area (Enclos Fouqué caldera) and the three main related rift zones (north-west: NWRZ, south-east: SERZ, north-east: NERZ). GITN represents the zone regularly monitored for soil CO_2 fluxes on the Songit Lineament close to the summit craters (<4 km), and described in this study. Distal (>14 km) permanent soil CO_2 flux stations are reported (black stars). PARI (dark green stars) is the closest tiltmeter from GITN. Location of the eruptive vents occurring during the investigated period is shown (filled red circles). (b) Location of the CO_2-SP-ERT transect (white line) on the GITN zone and control points (filled red circles) measured weekly (on average) between April 2015 and March 2016. The "SL anomaly" represents, here and in the following sections, the middle of the soil CO_2 degassing anomaly detected by Boudoire *et al.* [2017b].

4. Results

4.1. Imaging the GITN investigated area

4.1.1. Geophysical approach

ERT profile shows two distinct zones (Zones 1 and 2; Fig. 2) separated by a conductive vertical body (C1), 25 m-width on average with resistivities ranging from 1000 to 7000 Ω.m. Zone 1 hosts a shallow (5 m-depth) high resistive horizontal body (R1 in Fig. 2), 30 m-thick with resistivities ranging from 20 000 to 150 000 Ω.m. A resistive vertical body (R2) juxtaposes the conductive one (C1). This 20 m-tick body has resistivity in a 20 000 – 30 000 Ω.m range. Zone 2 appears more heterogeneous, describing the whole range of resistivities presented above with an intermediate resistive part (20 000 Ω.m) in a 35-55 m-depth range and a lateral alternation of conductive and resistive zones close to the surface (R3, R4, R5, R6 in Fig. 2).

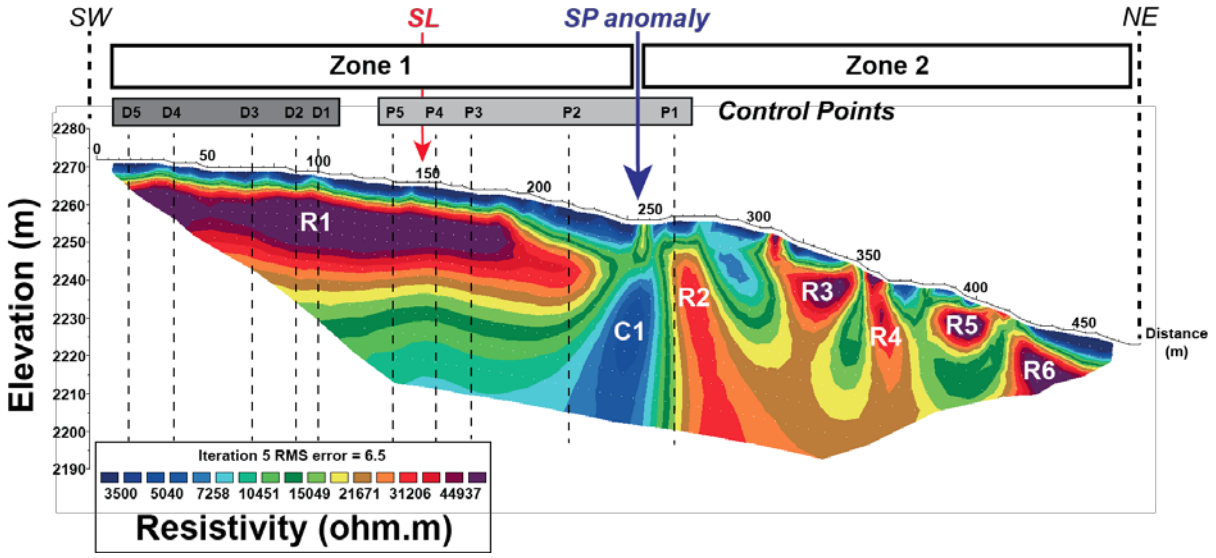


Fig. 2: Electrical resistivity tomography (ERT) profile obtained from a Wenner protocol with a 5m-spacing between 64 electrodes (see location of the profile on Fig. 1b) and an inversion with the RES2DINV software. The RMS error is 6.5. Transect continuity was assured by roll-along procedure moving one quarter of the total length of the profile (315 m). R1-R2-R3-R4-R5-R6 are the high resistive bodies we identified. C1 is the main vertical conductive body (associated with a negative SP anomaly, Fig. 3a). Location of the soil CO_2 flux control points monitored during the one-year period are reported (proximal: P1-P5 and distal: D1-D5 with respect to the SP anomaly decribed below; Fig. 1b).

A major negative SP anomaly (-125 mV) is detected above the conductive vertical body (C1 in Fig. 3a). The negative anomaly has a similar lateral extension (25±5m) than imaged by ERT and confirms the distinction between two zones (Zones 1 and 2; Fig. 3a). No significant SP variation is detected within Zone 1 and Zone 2. Two additional tests were performed in order to identify the spatial and temporal variability of SP measurements.

First, measurements were performed by moving the mobile electrode by a few centimetres around each point (positions 1 to 9; Fig. 3a). Intrinsic cm-scale spatial SP variability ranges between 4 and 59 mV (green line on Fig. 3b). This is indicator of important lithological heterogeneities within the soil at very small scale (few centimetres).

Second, SP measurements were reiterated the next day on the same profile, by measuring the difference of potential only on the central point (position 1), where a small wooden sticks were accurately left on the field to retrieve the exact position of each points. A difference of 5 mV on average is observed west of the main negative SP anomaly (Zone 1; red

rectangle on Fig. 3b), whereas a larger difference (15 mV on average) is observed east of this main anomaly (Zone 2; red rectangle on Fig. 3b).

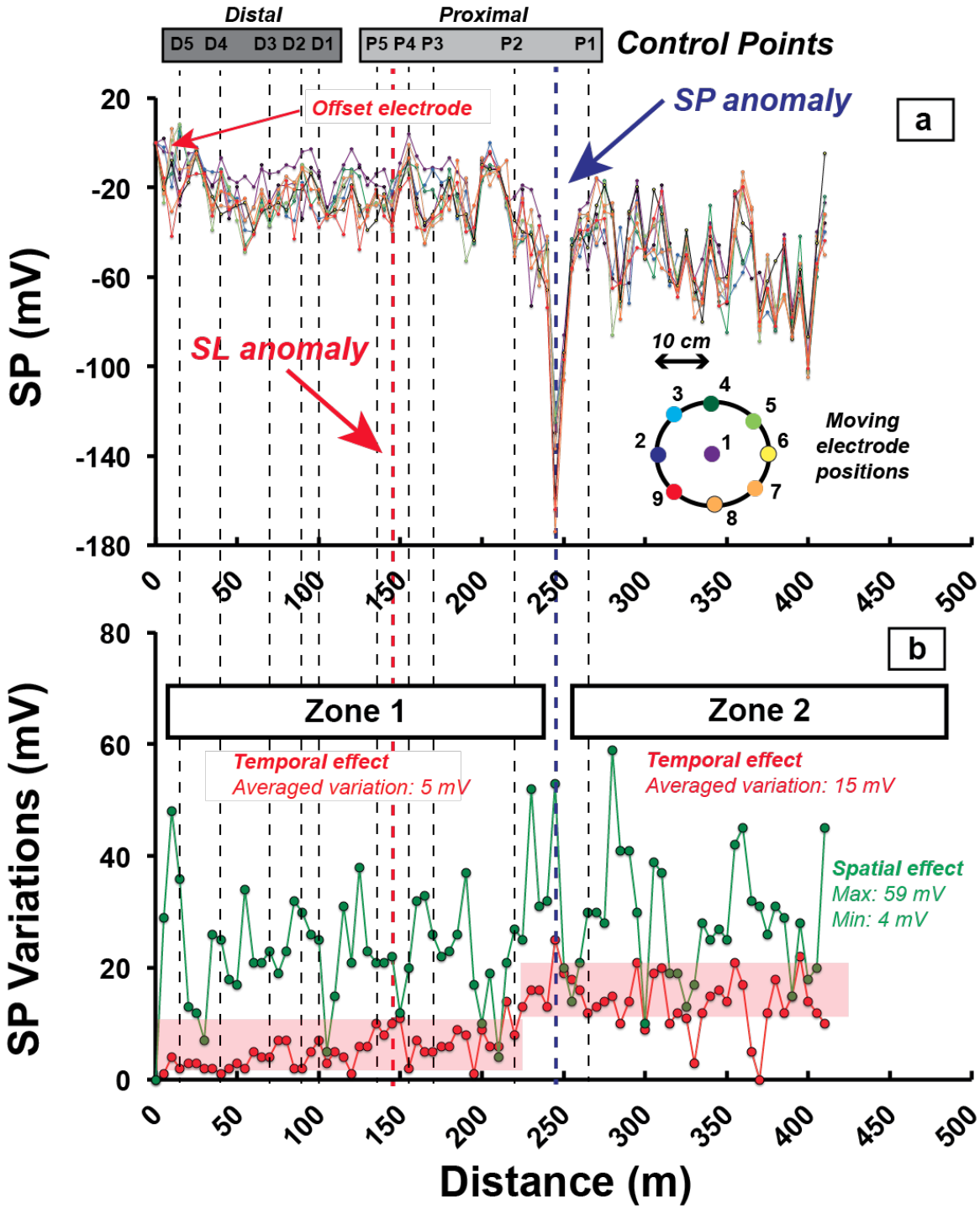


Fig. 3: (a) Self-potential measurements (SP) along the GITN transect (Fig. 1). For each point, nine measurements (coloured lines) were performed in a 10 cm-radius area (see the location of the mobile electrode in the inset). (b) Spatial and temporal evolution. In green: maximum spatial SP variations at each point linked to the position of the electrode in the 10 cm-range (see (a)). In red: temporal SP variations at each point (position 1 in (a)) observed between two consecutive days. Location of the soil CO_2 control points monitored during the one-year period are reported (proximal: P1-P5 and distal: D1-D5 with respect to SP anomaly; Fig. 1b).

4.1.2. Geochemical approach

The 5 m-spacing soil CO_2 survey performed in this study shows a complex behaviour of soil CO_2 anomalies at very fine scale (Fig. 4). Soil CO_2 fluxes range from 13 to 382 $gm^{-2}d^{-1}$ with an average of 69 $gm^{-2}d^{-1}$ and a large dispersion (σ = 78 $gm^{-2}d^{-1}$) consistent with previous findings in the area [Liuzzo *et al.*, 2015; Boudoire *et al.*, 2017b]. There is no continuous spatial evolution of soil CO_2 fluxes with abrupt changes between two consecutive measurements. For instance, the maximum flux (382 $gm^{-2}d^{-1}$) of the profile was recorded just after a site of a low flux (34 $gm^{-2}d^{-1}$), 5 m-further. Higher soil CO_2 fluxes are recorded within Zone 1 (median: 47 $gm^{-2}d^{-1}$) with respect to Zone 2 (median: 20 $gm^{-2}d^{-1}$) in accordance with previous findings of Boudoire *et al.* [2017b]. Above the vertical conductive body and related negative SP anomaly, soil CO_2 fluxes are low on a 60 m-width part of the profile (median: 30 $g.m^{-2}.d^{-1}$ on average). In Zones 1 and 2, no correlation is observed between CO_2 fluxes and the SP signal (r^2 = 0.01), neither with average vertical resistivities from the ERT survey ($r^2 < 0.05$ whatever the depth used to average the resistivities).

Isotopic carbon ratios are consistent with previous findings (Fig. 4; Boudoire *et al.*, 2017b). The highest isotopic ratios (from -17.56 to -15.79 ‰) were recorded in the first part of the profile (Zone 1; Bush on Fig. 1). These highest isotopic values are independent to the soil CO_2 fluxes (down to 20 $gm^{-2}d^{-1}$), but are measured close to the middle of the ≈140 m-width degassing anomaly described by Boudoire et al. [2017b] (e.g. "SL anomaly" on Fig. 4). Low carbon isotopic ratios are also present in Zone 1 (from -22.68 to -25.44 ‰) whatever the fluxes (14-278 $gm^{-2}d^{-1}$). This range of isotopic values in such a narrow area (Zone 1) overlaps the variability described on the whole volcanic edifice by high soil CO_2 fluxes [Liuzzo *et al.*, 2015]. Lowest isotopic values (from -24.07 to -25.94 ‰) were found in the forest (Fig. 1b), and fall in the typical biogenic domain defined in previous studies (-22.2 ‰; Liuzzo *et al.*, 2015; Boudoire *et al.*, 2017b).

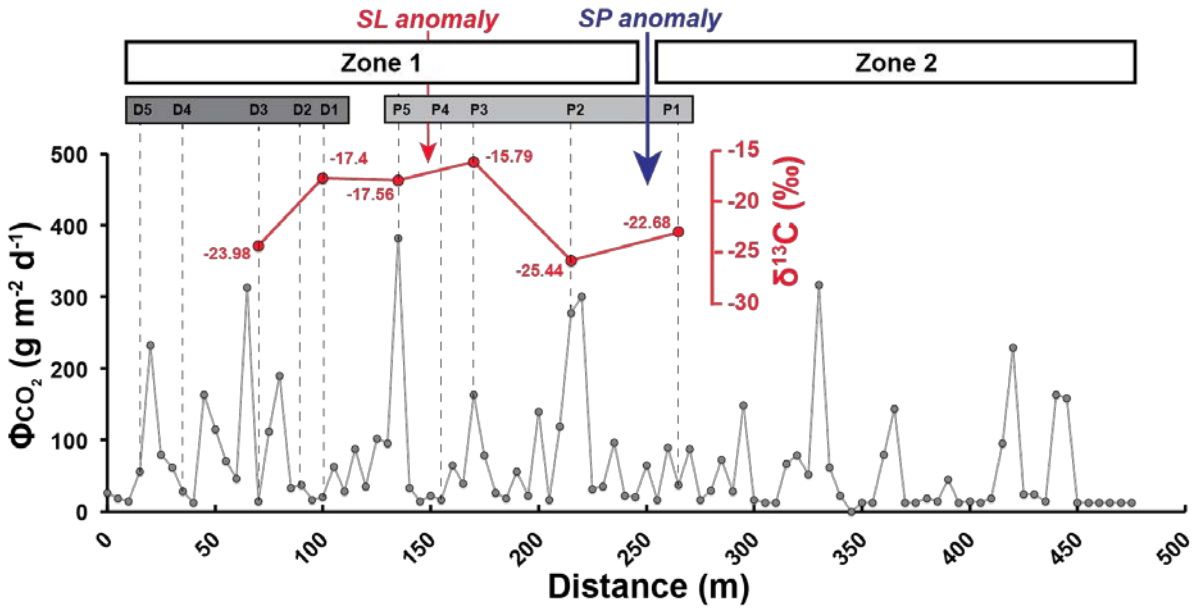


Fig. 4: Soil CO_2 flux measurements performed with a 5 m-spacing and spatial evolution of the carbon isotopic ratio. Location of control points are reported (proximal: P1-P5 and distal: D1-D5; Fig. 1b).

4.2. Soil CO_2 fluxes monitoring at GITN

Ten control points were set in Zone 1, that overlaps the Songit Lineament degassing anomaly (≈140 m-width; Boudoire *et al.*, 2017b). Both low and high soil CO_2 fluxes, as well as fluxes with a distinct carbon isotopic signature, were targeted (Fig. S2). The majority of the control points (P3-P5 and D1-D5) are set above the high resistive horizontal body (Figs. 2, 3, 4). Only P1 and P2 are set close to the vertical conductive body (C1). We define the proximal area as the area hosting control points less than 100 m-far from the SP anomaly (control points P1-5). The distal area is 140-230 m-far (control points D1-5). During the one-year survey, the P4 hole was partially obstructed requiring to bore a new hole close to the old one. Considering the small-scale soil heterogeneities highlighted by SP measurements (by moving slightly the mobile electrode), we will not use the P4 temporal series in the following parts to avoid any bias generated by the change in the hole position.

4.2.1. Soil CO_2 fluxes processing

Soil CO_2 flux time series can be affected by variable environmental parameters [Viveiros *et al.*, 2010; Liuzzo *et al.*, 2013]. We investigated this effect on the ten control points set in the narrow GITN area. Considering fine-scaled soil heterogeneities, we considered each control point as an individual "station" and performed an individual analysis of environmental influence. Similar protocol was applied at larger kilometric-scale on the gas network at Mount Etna [Liuzzo *et al.*, 2013].

For the majority of the control points, pressure and temperature are the main contributing environmental parameters (13-21% of the raw signal with a predominant hourly influence; Table S1). It is consistent with previous results (1) on other volcanic systems [Viveiros *et al.*, 2008; Liuzzo *et al.*, 2013] and, (2) on permanent stations set on the Piton de la Fournaise volcano (PCRN, PNRN; Fig. 1a; Boudoire *et al.*, 2017a). Only few points (P5 and P2) have a daily windspeed influence (12-14% of the raw signal). Such a wind influence was previously described by Viveiros *et al.* [2008] at Furnas (Azores) and by Carapezza *et al.* [2009] at Stromboli (Italy). D5 presents a main correlation with air moisture, which is an artefact due to the limited number of analysis (t-test >5% levels of significance; Viveiros *et al.* [2008] and references therein). La Réunion Island is known holding many World's records for pluviometry (Lorion, 2008). But no correlation (<0.08) was found with cumulative rainfall during the 24 h, 48 h and the week preceding the measurements (Table S1). Similar observation was made on the permanent soil CO_2 fluxes stations belonging to the OVPF geochemical network [Boudoire *et al.*, 2017a]. Moreover, we note that rainfalls only have a daily effect on the soil properties, as suggested by the continuous time serie from the closest tiltmeter set on the volcano (PARI; Fig. S1). Thus, soil CO_2 measurements at GITN being performed during dry day, the effect of rainfalls may be considered negligible.

The longer time series available for P1-P3-P5 (up to January 2017; Table S2), confirm that pressure is the main contributing environmental parameter to the raw signal (18-20%), even for P5 where windspeed is predominant on a shorter time-serie. This pressure contribution could induce a potential seasonal effect on the raw signals (see Pressure on Fig. S3), with lower fluxes during the cold dry season (May-October) and higher fluxes during the hot wet season (November-April). Considering our limited available dataset, we applied a

simple linear regression based on the least-square method to limit the pressure effect [Liuzzo *et al.*, 2013]. Due to the strong multicollinearity existing between some parameters (e.g. pressure-temperature), this approach allows to limit the effect of environmental-dependant parameters [Liuzzo *et al.*, 2013; Boudoire *et al.*, 2017a]. No significative environmental influence is evidenced after this correction (<5 %; Table S2; Fig. S3).

However, this correction does not take into account that high soil CO_2 fluxes at GITN may catch a strong volcanological signature, independently from the environmental influence [Boudoire *et al.*, 2017b; this study]. We thus reiterated the previous analysis considering only low fluxes that are less affected by the volcanological influence, and by consequence should record more accurately the environmental influence [Cannata *et al.*, 2010; Liuzzo *et al.*, 2013]. Longer time-series at P1-P3-P5 have enough measurements (≈ 100 values) to discriminate a lowest fluxes population using the graphical approach of Sinclair [1974]: below 30, 52 and 138 $gm^{-2}d^{-1}$ at P1, P3 and P5, respectively. We found that only P1 still be slightly affected by an hourly pressure effect (11% of the background data). This low correlation (or the absence of correlation) between soil CO_2 fluxes from the background population and pressure is not an artefact related to a narrow pressure range. Actually, pressures extrema (min 1007 mbar on January 17, 2016; max 1025 mbar on May 24, 2016) have been measured during the time of acquisition of soil CO_2 flux values from the background (Fig. S3). The corrected soil CO_2 flux time series do not significantly differ from uncorrected raw data (Table S2; Fig. S3); consequently, we chose to directly deal with raw CO2 values in this study (Fig. S3).

Daily variations of soil CO_2 fluxes are also often described in other volcanic systems [Viveiros *et al.*, 2010]. Four measurements were performed on one of the most fluctuant points (P2) in a phase of volcano quiescence during a one day between 4 a.m. (U.T) and 4 p.m. (U.T.). The absence of significant daily variations (<10 %) observed during this time period, as well as the attention paid to systematically perform measurements during the morning, support (1) the homogeneity of the dataset discussed in the following parts and (2) the weak environmental influence on the soil CO_2 signal, favouring the use of raw data.

4.2.2. Spatial influence on soil CO_2 release in the GITN area

When monitored sites are several kilometers apart, it is usual to observe the coexistence of distinct soil CO_2 flux time evolutions [Federico *et al.*, 2011; Liuzzo *et al.*, 2013]. We thus investigated the spatial variation of the soil CO_2 flux signals from the Songit Lineament degassing area at GITN (Zone 1; Boudoire *et al.*, 2017b), where all control points are set in a 200 m-interval. For that we compared the time series recorded in the proximal area of the negative SP anomaly (P1-5; 0-100 m) with that of the distal area (D1-5; 100-200m). Each control point series was normalized to its maximum value. This method allows to compare both low and high fluxes, giving them the same physical weight [Liuzzo *et al.*, 2013]. Then, we summed up and re-normalized proximal (P1-P2-P3-P5) and distal (D1-D2-D3) series to obtain a “proximal” and a “distal” signal, respectively, representative of the soil CO_2 fluxes spatial variability (Fig. 5a).

Both signals have a broadly comparable behaviour between July 2015 and March 2016 (r^2 = 0.70). However, between October 2015 and March 2016, ca. when all the control points

were simultaneously monitored, this correlation decreases for the most distal D4-D5 points (r^2 = 0.43). Differences between proximal and distal soil CO_2 flux signal mainly concerns (1) the amplitude of the signal variation (green arrows on Fig. 5a) and, (2) a single peak in soil CO_2 flux recorded only by the proximal signal in mid-September 2015 (red arrow on Fig. 6a).

In details, both proximal high (P3) and low (P1) soil CO_2 fluxes better record peaks than distal high (D3) and low (D1) soil CO_2 fluxes (red arrows on Fig. 5b). Soil CO_2 signal seems thus quite dependent on the location of the control points with respect to the SP anomaly. Both high and low proximal soil CO_2 fluxes provide a similar signal, independently (1) of their flux intensities (P1: 28±12 $gm^{-2}d^{-1}$; P3: 83±77 $gm^{-2}d^{-1}$) and, (2) of their carbon isotopic signature (P1: -22.7‰; P3: -15.8‰). Conversely, points with closer carbon isotopic signature (P3: -15.8‰; D1: -17.4‰), but set in distinct areas of the anomaly (distal or proximal), display most contrasting evolution of the time series (Fig. 5b).

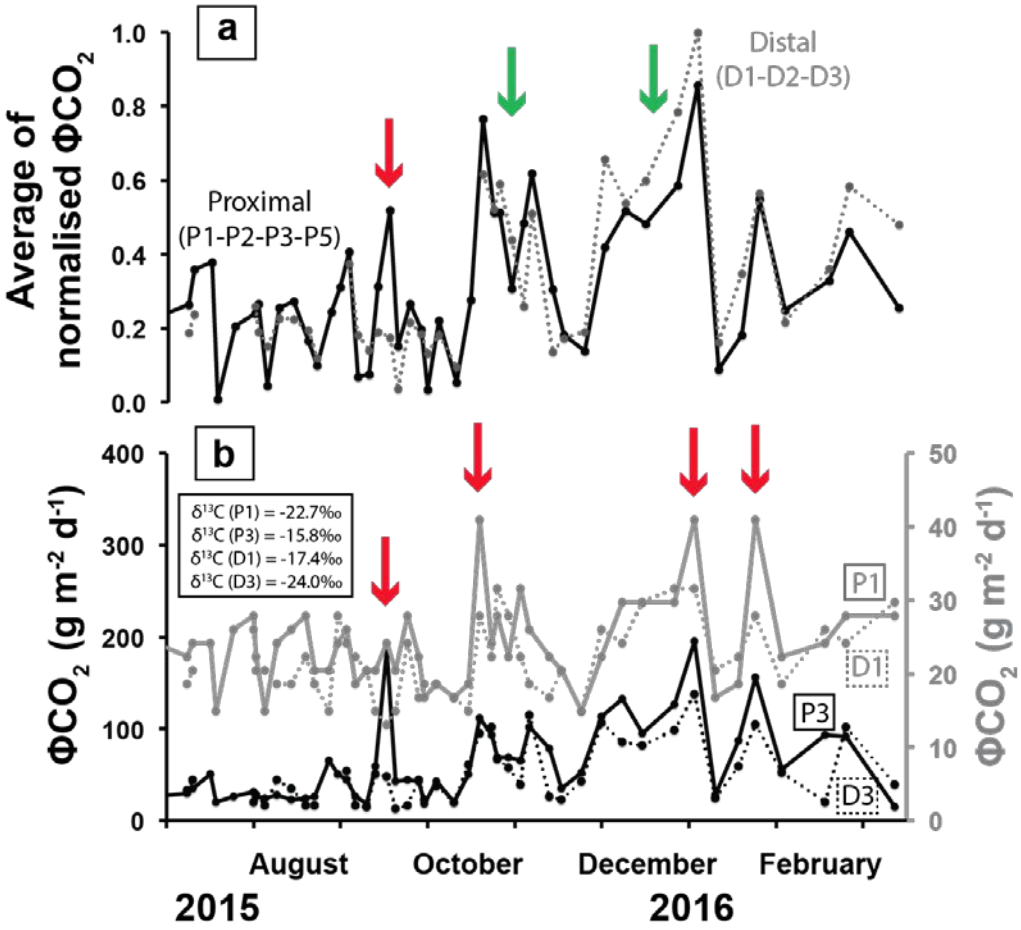


Fig. 5: (a) Comparison between proximal and distal soil CO_2 flux signals. Proximal (solid line) and distal (dotted line) signals are respectively described by the average (a) of P1-P2-P3-P5 and of D1-D2-D3 normalised signals. Green arrows highlight the main phases of increase in the signal amplitude at both the proximal and the distal areas. Red arrow highlights a soil CO_2 flux anomaly only detected in the proximal area (see text for explanations). (b) Comparison between (1) high soil CO_2 fluxes signals (black) from the proximal (P3) and the distal (D3) areas and; (2) low soil CO_2 fluxes signals (grey) from the proximal (P1) and the distal (D1) areas. Red arrows highlight the amplitude attenuation of the soil CO_2 anomalies on distal points.

4.2.3. Temporal evolution of soil CO_2 flux at GITN

Temporal variation in soil CO_2 fluxes are known to be closely linked with both volcanic and seismotectonic activities [Toutain and Baubron, 1999; Padrón *et al.*, 2008; Pérez *et al.*, 2012]. In this study, we tried to identify the main temporal soil CO_2 flux anomalies at GITN. We used normalized soil CO_2 fluxes from the proximal area for such purpose because of (1) their greater amplitude variations and, (2) their better ability to catch high soil CO_2 flux peaks (see above; Fig. 6). We have considered P1-P2-P3 signal as the most representative series due to (1) its closest location to the negative SP anomaly and, (2) its longest available dataset. In the following parts, this signal will refer to "GITN soil CO_2 signal".

Many authors have extensively used the graphical approach of Sinclair [1974] in order to recognise anomalous soil CO_2 flux in long time series. However, this method highlights two main limitations: (1) its low accuracy for datasets composed by less than 100 values [Sinclair, 1974] and (2) the difficulty to properly estimate the confidence intervals [Elio *et al.*, 2016]. Recent studies have proposed an alternative method based on the maximum-likelihood method [Benaglia *et al.*, 2009; Young and Hunter, 2010].

Therefore, in addition to the Sinclair approach, we applied, the maximum-likelihood method on the "GITN soil CO_2 signal" (63 values) using a Gaussian Mixture Model (GMM) implementing an expectation-maximization (EM) algorithm developed on "Python" programming language. The Bayesian Information Criterion (BIC) was used to select the number of populations involved in the mixture (based on a log-likelihood test between models), as it is more adapted to the modelling with a few parameters [Burnham and Anderson, 2004]. This approach allowed us to identify two populations in our dataset of normalized CO_2 fluxes (Table 1): population ranging between 0.53 and 1 (95% confidence level) defining anomalous peaks (A) and population ranging between 0 and 0.30 (95% confidence level) defining the background (B). Intermediate values, ranging from 0.30 and 0.53 are related to different extents of mixing between the anomalous and background populations. The graphical approach of Sinclair broadly leads to similar results, with the determination of three distinct populations defining directly the mixing values as belonging to a distinct population (Table 1). The main difference appears in the definition of the thresholds: values are considered as belonging to the background below 0.32 and 0.25 considering the maximum-likehood and the graphical approaches, respectively. In the following, we will keep the results from the maximum-likelihood method, which provides a more accurate statistical meaning.

Maximum-likelihood test				
Number of inferred populations	1	2	3	4
Bayesian Information Criterion (BIC)	7.3	-10.0	-1.3	7.0
Populations				
Name	a	b		
Weight	0.80	0.20		
Mean	0.70	0.20		
Contribution (>95%)	>0.57	<0.32		
Contribution (>50%)	>0.45	<0.45		
Definition of anomalies				
Name	Anomaly (A)	Mixture (M)	Background (B)	
Max	1.00	0.57	0.32	
Min	0.57	0.32	0.00	

Graphical approach of Sinclair			
Number of determined populations	3		
Populations			
Name	a	b	c
Weight (%)	0.09	0.29	0.62
Mean	0.87	0.40	0.15
Max	1.00	0.59	0.23
Min	0.64	0.25	0.00
R^2	0.92	0.94	0.94
Definition of anomalies			
Name	Anomaly (A)	Mixture (M)	Background (B)
Max	1.00	0.59	0.25
Min	0.59	0.25	0.00

Table 1: Statistical determination of soil CO_2 populations comparing the maximum-likelihood method and the graphical approach of Sinclair [1974]. Lowest Bayesian Information Criterion (BIC) value from the maximum-likelihood method (BIC = -10.0) testifies for two populations whereas a supplementary intermediate population appears from the graphical approach (corresponding BIC = -1.3) evidencing mixing between the highest and the lowest populations.

This statistical analysis of the "GITN soil CO_2 signal" allowed to identify one main anomalous peak occurring during the considered period (Fig. 6): A1 from at least April 20, 2015 to May 15, 2015. Second order anomalous peaks (mixing) are also present: M1 around September 14, 2015; M2 from at least October 16, 2015 to November 2, 2015 and M3 around December 29, 2015 to January 19, 2016.

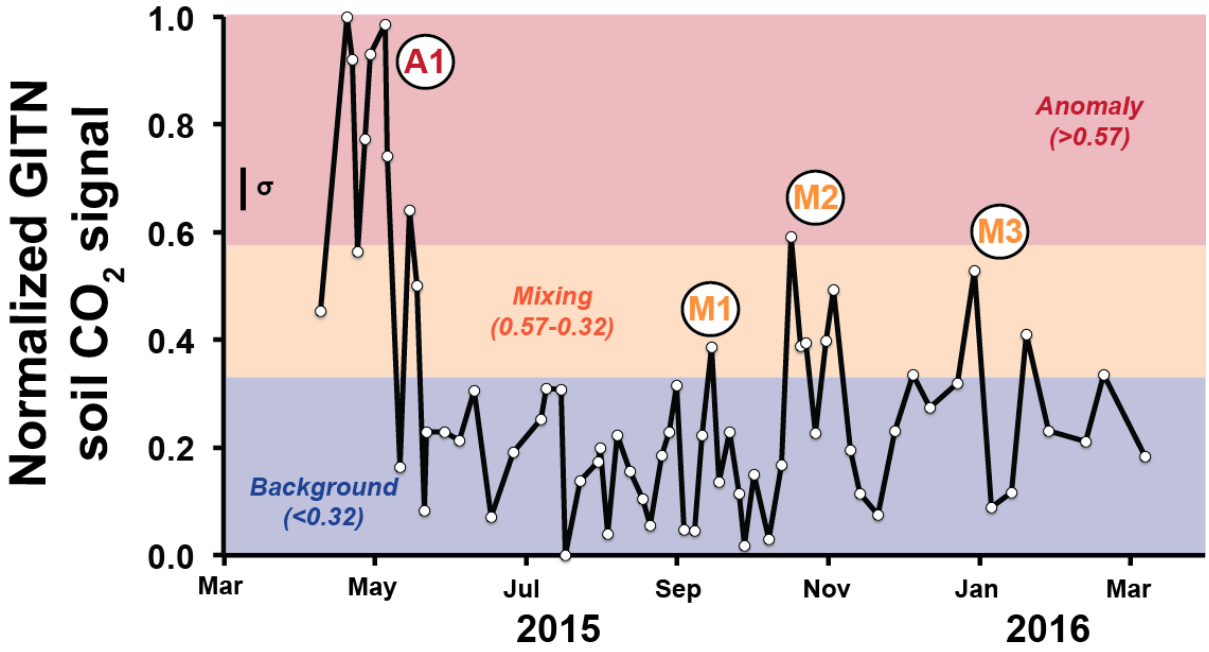


Fig. 6: Temporal evolution (April 2015 – March 2016) of normalized soil CO_2 signal at GITN (normalization on the average of normalized P1, P2 and P2 signals; see text for explanation). Threshold identification is based on the maximum-likelihood method. σ accounts for the soil CO_2 flux daily variations for the same site.

5. Discussion

Coupling geophysical and geochemical surveys is able to image important subsurface heterogeneities and buried structures [Finizola *et al.*, 2002, 2009, 2010 ; Barde-Cabusson *et al.*, 2009, 2012; Bennati *et al.*, 2011; Schütz *et al.*, 2012; Brothelande *et al.*, 2015; Revil *et al.*, 2004, 2008, 2011]. In this study, we highlighted such variability even in a narrow area (GITN). This allowed us to discuss (1) the role of subsurface structures and soil heterogeneities on fluid draining at GITN, (2) the meaning of temporal soil CO_2 variations and, (3) the implications for monitoring strategy.

5.1. Role of subsurface structures in fluids draining at GITN

5.1.1. Subsurface structures and soil heterogeneities

In volcanic contextes, SP and ERT surveys usually present close relationships, allowing to identify preferential fluid draining structures [Finizola *et al.*, 2006, 2009, 2010; Revil *et al.*, 2004, 2008, 2011; Brothelande *et al.*, 2014].

At GITN, we have identified one main negative SP anomaly, above a vertical conductive body (C1; Fig. 7). Similar SP minima of high amplitude (> 100 mV) and weak lateral extension (several tens of meters) have been already evidenced above (1) old caldera or crater boundaries (e.g. on Stromboli volcano in relation with PaleoStromboli III caldera or Pizzo crater, Finizola *et al.*, [2002]), or (2) in more complex volcano tectonic areas (e.g. Xela caldera in Guatemala; Bennati *et al.*, 2011). In both cases, SP signal have been interpreted as a higher permeable zone draining meteoric or ground water downward [Finizola *et al.*, 2002, Bennati *et al.*, 2011]. In our survey, ERT results also display the presence of a vertical conductive body (“C1” on Fig. 7) supporting the hypothesis of a soil with higher water

content in association with the SP negative anomaly. The vertical resistive body ("R2" on Fig. 7) pressed against "C1", could be the boundary of an old dike ("R2") allowing this preferential water infiltration along "C1". This lithological boundary, generated during extension phenomenon (dike intrusion) could remain still nowadays a preferential area of fluid migration with a higher permeability. This hypothesis is in good accordance with the high density of dykes described along the Songit Lineament [Boudoire *et al.*, 2017b].

We can note another important particularity on the ERT profile : the probable dike intrusion ("R2") occurred in an area already affected by a lithological transition between a relatively homogeneous resistive body ("R1" on Fig. 7) on the SW side (Zone 1), and a more heterogeneous environment in term of resistive body, in the NE side (Zone 2). This soil heterogeneity has been also attested with the reiteration of the SP profile that clearly shows different changes in SP variations between Zone 1 and 2 (Fig. 3b). Similar results of sectorial changes associated with SP reiteration have been observed, at larger scale, and have been interpreted in term of lateral lithological changes [Finizola *et al*., 2004; Tort and Finizola, 2005]. In the case of our survey, Zone 1 is characterized by a relatively homogeneous resistive body ("R1" on Fig. 7) and a relative stability in the reiteration of the SP signal (Fig. 3b), whereas Zone 2, appear much more complex, in term of resistive body layout and is affected by a significant change in SP signal. The interpretation of these results in term of water infiltration could suggest a higher permeability for water in Zone 2 with respect to Zone 1, at least at the depth (~50 m) investigated in this survey.

On a geological point of view, the relative homogeneous resistive body called "R1" (Fig. 7) could be linked to one or several lava flow units. Indeed, the permeability of a lava flow can provide a possible drain for weak-moderate gas migration but not necessary enough high for providing a good water infiltration. Anyway, the reason of the discrepancy between apparent higher water infiltration in Zone 2 and higher gas release in Zone 1, could be located at higher depth than ERT investigation (>50 m).

The main common evidence of this multi-disciplinary survey is that the boundary between Zone 1 and Zone 2 can be considered as a structural heritage, along the Songit lineament, playing a role in the vertical displacement of the fluid migration.

5.1.2. Spatial distribution of soil CO_2 flux and carbon isotopic signatures

At GITN, we have also documented an important soil CO_2 fluxes and carbon isotopes variability in a narrow area, with (i) low soil CO_2 fluxes and ^{13}C depletion on a 60 m-wide part above the vertical conductive body and related negative SP anomaly (C1; Fig. 4, 7), (ii) high soil CO_2 fluxes and ^{13}C enrichment in Zone 1, above the main horizontal resistive body (R1; Fig. 4, 7) and, (iii) low soil CO_2 fluxes and ^{13}C depletion in Zone 2 (Fig. 4).

Similar soil CO_2 fluxes and carbon isotopes variability are often observed on volcanic systems, but on at larger scale. They are classically attributed to (1) various extents of mixing between magmatic and organic end-members, especially in tropical conditions [Williams-Jones *et al.*, 2000; Liuzzo *et al.*, 2015], (2) spatial variations of soil permeabilities [Williams-Jones *et al.*, 2000], (3) various extent of magmatic degassing [Macpherson and Mattey, 1994] and/or; (4) water interactions [Mook *et al.*, 1974; Giammanco *et al.*, 1998; Federico *et al.*, 2010:

(1) mixing between magmatic and organic end-members is probably a reasonable explanation accounting for the low soil CO_2 flux and carbon isotopic values found in the forest (Zone 2), where vegetation is abundant on the soils (from -24.07 to -25.94‰; Fig. 1). However such a process is hardly reconcilable with the variability described in the narrow Zone 1 (from -15.79 to -25.44‰), where bush vegetation is predominant on thin and bare soils;

(2) concerning permeability, we did not observe major macroscopic lateral heterogeneities in the soil occurring in Zone 1. Moreover, Camarda *et al.* [2006a] have evidenced that the variation range of the soil permeability coefficient does not significantly affect the statistical distribution of soil CO_2 fluxes calculated using the dynamic concentration method;

(3) the effect of various extents of magma degassing in such a narrow area (Zone 1) is unrealistic because the spatial variation of soil CO_2 flux and carbon isotopic described in this study are synchronously measured;

(4) CO_2 reaction with cold groundwater can be an efficient process to explain the fractionation we document (Mook *et al.*, 1974). We modelled a Rayleigh fractional condensation process (see Capasso *et al.* [1997] for a review) using (i) an initial $\delta^{13}C$ = -17‰ corresponding to the average of the highest carbon isotopic values at GITN (P3-P5-D1) and, (ii) a residual CO_2 fraction f = 0.33 between CO_2 contents measured in P3-P5-D1 and P1-P2. This condensation process may lead to $\delta^{13}C$ values close to -25‰ at 25°C. Such result is fully consistent with $\delta^{13}C$ values measured at P1-P2 (from -23 to -25‰).

5.1.3. Reconciliating geophysical imaging with fluid geochemistry

Combining geophysical and geochemical surveys offers us a new look at the structural role on fluid draining at GITN.

The presence of a water-saturated zone (negative SP anomaly, C1; Fig. 7) could be reconcilable with CO_2 dissolution in acqueous fluids and resulting low soil CO_2 fluxes and ^{13}C depletion. Similar condensation process was previously invoked to explain some low $\delta^{13}C$ values measured along the Songit Lineament [Boudoire *et al.*, 2017b]. Williams-Jones *et al.* [2000] proposed that water-saturated soil might inhibit soil CO_2 release leading to CO_2 concentration beneath the surface. The presence of the permeable vertical zone (C1) would favour the upward gas moving below the horizontal resistive zone (R1).

The horizontal resistive body in Zone 1 (R1; Fig. 7) could thus preserve the underlying area from important water infiltration, limiting CO_2 dissolution and ^{13}C depletion. There, we stress that the scattered distribution of soil CO_2 anomalies at fine scale, probably reflects degassing within (micro)fractures of the resistive body (Fig. 7; Lewicki *et al.*, 2003).

Finally, the lack of important soil CO_2 fluxes in Zone 2 could result (1) from a deep vertical extension of the vertical resistive body (C1) decoupling the soil CO_2 signal on the investigated profile between Zone 1 and 2 or (2) from important soil heterogeneities as highlighted by the ERT profile. However, in this study, we only perform time series acquisition of soil CO_2 flux in Zone 1 (corresponding to the degassing anomaly zone defined by Boudoire *et al.* [2017b]). We thus strongly encourage further studies to focus on Zone 2 to better constrain the mecanisms triggering soil degassing there.

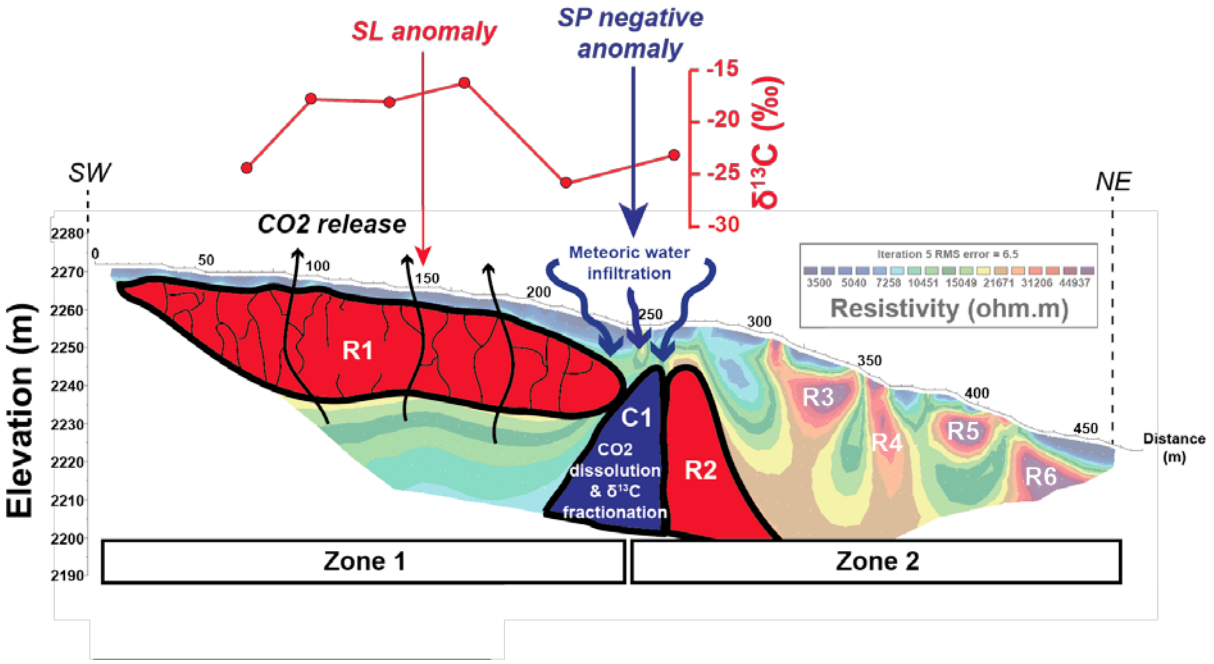


Fig. 7: Interpretative model of the structural control on soil CO_2 release at GITN (modified from Fig. 3).

5.2. Meaning of soil CO_2 flux temporal variations

5.2.1. Processes affecting soil CO_2 flux time series

For a same site, soil CO_2 fluxes temporal variations are though reflecting: (1) the influence of environmental parameters [Viveiros *et al.*, 2008], (2) temporal change in soil permeability [Camarda *et al.*, 2006b], (3) time evolution of stress field status [Deegan *et al.*, 2010] and/or gas exsolution from magma [Diliberto *et al.*, 2002 ; Giammanco and Bonfanti, 2009]:

(1) we did not found any noticeable environmental influence on the soil CO_2 temporal series at GITN. We recognize that longer and/or continuous time series are required to better investigate this effect and improve the quality of the signal, especially regarding a potential small pressure-temperature dependence. Anyway, the low correlations between environmental parameters and soil CO_2 fluxes, may not trigger the large anomalous peaks documented in this study;

(2) soil CO_2 fluxes were calculated assuming a constant permeability coefficient k = 35 μm^2 in accordance with the value usually determined for other volcanic edifices [Moldrup *et al.*, 2003; Camarda *et al.*, 2006b]. However, these authors highlights that the range of volcanic soil permeability can be larger, mainly from 15 to 50 μm^2 at Vulcano [Camarda *et al.*, 2006b]. Such variability describes the spatial distribution of volcanic soils for a same edifice as well as the temporal evolution of the soil permeability within a same site. We investigate this effect, calculating the soil CO_2 fluxes using k = 15 μm^2 and k = 50 μm^2 (Fig. S4). We found that such a large variability of soil permeabilities does not modify the time evolution of CO_2 signal. It means that whatever the initial assumption made on the initial soil permeability coefficient, peaks identification will still be unchanged. A similar conclusion was advanced by Camarda *et al.* [2006a] at Vulcano, regarding the statistical distribution of soil CO_2 fluxes;

(3) regarding stress field changes and induced micro-seismicity during the investigated period, we did not observed any correlation between shallow seismicity (above sea level:

a.s.l.) and soil CO_2 fluxes. On the contrary, periods marked by deep seismic events (below sea level: a.s.l), even more in the deepest roots of the central plumbing system (7 km b.s.l.) favour the appearance of anomalous soil CO_2 fluxes (e.g. A1 and M2 on Fig. 8; Lengliné *et al.*, 2016; Boudoire *et al.*, 2017a).

5.2.2. Links with 2015-2016 magmatic activity at Piton de la Fournaise

The link between anomalous soil CO_2 fluxes and deep seismicity supports the idea that the main soil CO_2 peaks are linked to a deep magmatic contribution. Actually, A1, M1, M2 and M3 correspond to well-described magmatic events at Piton de la Fournaise [Lengliné *et al.*, 2016; Peltier *et al.*, 2016; Coppola *et al.*, 2017]:

A1 (April 20, 2015 - May 15, 2015) is the main anomaly identified in the dataset. Maximum soil CO_2 fluxes (April 20, 2015 and May 5, 2015) are measured during the two seismic clusters in the deeper roots of the plumbing system (7.5 km bsl; Lengliné *et al.*, 2016). Synchronous soil CO_2 fluxes, inflation and seismicity are though sustaining a refilling of the central plumbing system, preceding an important eruptive activity at Piton de la Fournaise until October 2015 [Lengliné *et al.*, 2016; Peltier *et al.*, 2016; Coppola *et al.*, 2017; Boudoire *et al.*, 2017a]. Similar inferences were also reported for other volcanoes before eruptive phases, and likewise related to fluid migration towards shallower levels [Hernandez *et al.*, 2001; Carapezza *et al.*, 2004; Notsu *et al.*, 2005; Liuzzo *et al.*, 2013];

M1 (around September 14, 2015) occurred during the August-October 2015 eruption, synchronous with an increase in magma and gas discharge rate at the eruptive vent, a renew of inflation and a geochemical evolution towards more primitive basalts [Coppola *et al.*, 2017; Boudoire *et al.*, 2017a];

M2 (around October 16, 2015) started before the end of first stage of the August-October 2015 eruption (October 18, 2015) and anticipated the two short following reactivations (October 22-24 and 29-31, 2015) synchronous with unusual deeper seismicity (7.5 km bsl) and CO_2-enrichment in summit fumaroles preceding a new inflation phase (Fig. 8; Coppola *et al.*, 2017).

M3 (December 29, 2015 – January 19, 2016) is neither directly related to an eruptive event, nor with seismic activity. However, this event has anticipated the renewal of volcano inflation in February 2016, after two months without significant volcano deformation [Boudoire *et al.*, 2017a].

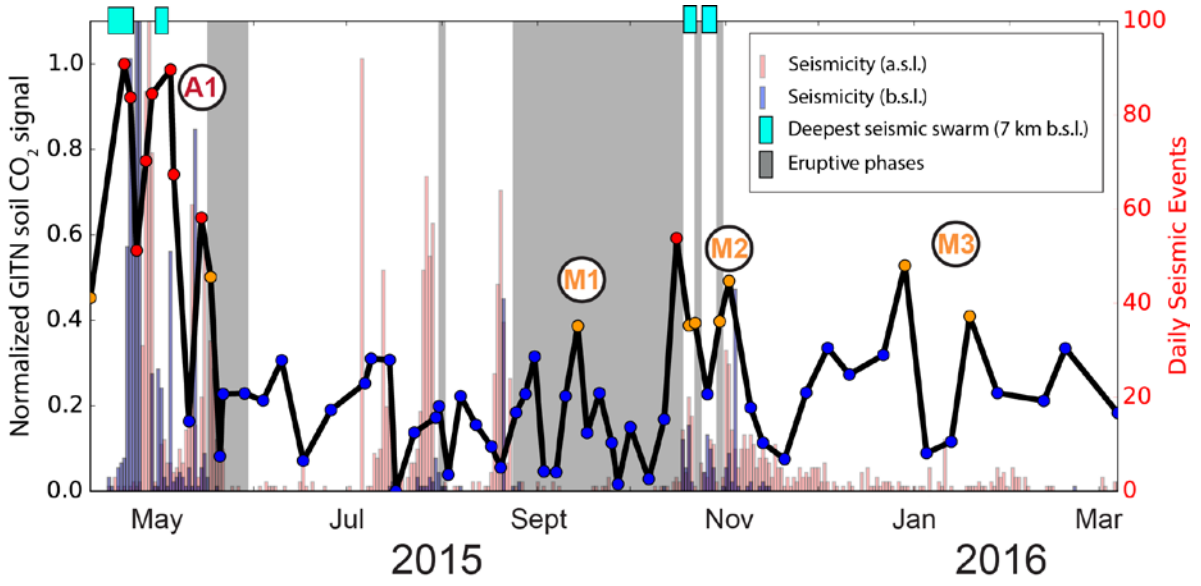


Fig. 8: Comparison between soil CO_2 GITN signal (black line) and central seismicity. Distinct soil CO_2 populations are represented (filled coloured dots) with respect to the statistical approach presented in Fig. 6.

5.3. Implications for monitoring strategy

The methodology and results developed in this study promote many developments regarding the monitoring strategy of such remote structure without direct viewable evidences of active degassing (i.e. without fumaroles, thermal anomalies, hydrothermal fluids).

5.3.1. Target selection for continuous monitoring

Using a various range of investigation tools, we were able to (1) identify and characterize the main features of a composite structural framework and, (2) quantify the correlation between soil CO_2 flux time variations and the reactivation of the volcano.

On one side, soil CO_2 signal attenuation (and peaks disappearance; Fig. 5) occurs moving away from the negative SP anomaly and related vertical structures (distal area: D1-D5). Such result evidences that a fine scale field structural study is recommended before setting up a monitoring network in order to identify the best-targeted sites even within a narrow degassing area. In our case, future soil CO_2 permanent station is encouraged to be set in the proximal area (less than 100 m-far from the negative SP anomaly) between P1 and P5.

On another side, we have showed that soil CO_2 flux time series in the proximal area are strongly correlated, independently of (1) the carbon isotopic signature (P2: -25.4‰; P3: -15.8‰) and, (2) the intensity of soil CO_2 fluxes (P1: 28±12 gm^2d^{-1}; P4: 246±186 gm^2d^{-1}). We pointed out that interaction with cold water is able to modify the carbon isotopic signature of the CO_2 release as well as the intensity of soil CO_2 fluxes, without affecting the time series. Other studies have similarly evidenced that the effect of aquifers on the soil CO_2 temporal signal is negligible, only affecting the soil CO_2 flux intensity [Symonds *et al.*, 2001; Liuzzo *et al.*, 2013]. This observation raises major concerns because most of the current soil CO_2 monitoring studies privilege high fluxes and high carbon isotopic ratios to access to a "reliable signal" [Lewicki and Brantley, 2000; Lewicki *et al.*, 2003; Chiodini *et al.*, 2008; Viveiros *et al.*, 2010]. Here, we suggest that even in places with no very positive carbon

isotopic signature, nor very high fluxes, it is possible to detect volcano unrest. This is particularly true in tropical areas, strongly affected by rainfalls favoring water-gas interactions.

5.3.2. A complementary tool to geophysical records

Soil CO_2 anomalies, detected on time series in volcanic context, are often correlated with deep magmatic inputs [Hernandez *et al.*, 2001; Caracausi *et al.*, 2003; Cannata *et al.*, 2010]. The close relation between the main detected soil CO_2 anomalies at GITN and the seismic activity in the deepest roots of the plumbing system of Piton de la Fournaise, sustains this idea. It supports that soil CO_2 temporal series may be used as a reliable precursor of the volcano unrest and of dynamic changes during an eruption, even in challenging tropical conditions [Boudoire *et al.*, 2017a].

If A1 and M2 anomalies are well correlated with records of deep seismic activity (down to 7.5 km bsl), M1 and M3 anomalies are not associated with specific seismicity. The absence of synchronous detected seismicity could reflect: (1) the difficulty to detect low magnitude seismic events at depth (M < 1, common at Piton de la Fournaise; Lengliné *et al.*, 2016) during eruptions and/or, (2) an aseismic magmatic process, favoured by an open system refilling during an eruption (M1; Coppola *et al.*, 2017) or by a weak magmatic supply [Lengliné *et al.*, 2016]. In both cases, our findings fully validate the use of soil CO_2 time series at GITN as a complementary tool to geophysical records even in harsh tropical environments.

6. Conclusion

Our survey coupling soil CO_2 flux and isotope composition, SP and ERT fine-scale measurements (5 m-spacing) on a narrow degassing area (GITN) of the Piton de la Fournaise volcano has allowed performing a detailed analysis to identify and characterize the structures that exert a strong control on soil CO_2 degassing. We identify two zones separated by both 25 m-thin juxtaposed vertical conductive and resistive bodies, consistent with a main negative SP anomaly and highlighting a zone of water infiltration. Zone 1, where most of the degassing occurs, hosts a major horizontal resistive body, able to protect underlying soil layers from water dissolution and to preserve the pristine soil CO_2 release.

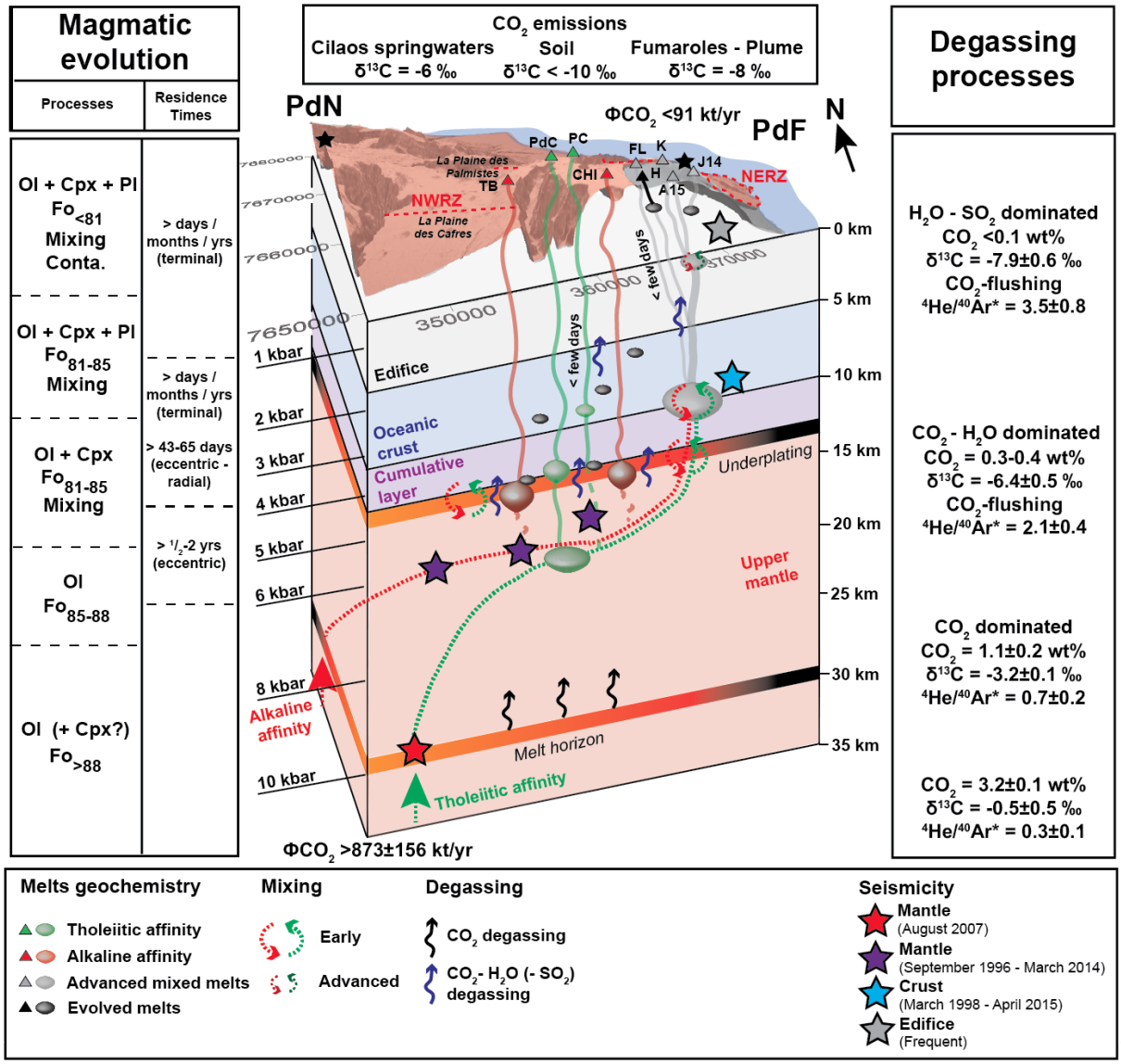
This structural analysis have allowed to identify and monitor (weekly measurements during one year) ten control points set in the proximal (<100 m) and distal (>100 m) areas of Zone 1 with respect to the identified vertical structure. The fine-scale spatial variability of soil CO_2 emissions have allowed to identify and extract a reliable soil CO_2 signal able to detect anomalous peaks closely related to the volcanic activity of Piton de la Fournaise.

Such analysis brings important insights regarding monitoring strategy of seismotectonic and volcanic areas. One main result is that the geographical positions of control points, with respect to identified structures, appears to be a predominant factor to detect a “reliable soil CO_2 signal”, rather than (1) the intensity of the fluxes and, (2) the carbon isotopic signature. It thus opens new scenarios in soil CO_2 monitoring, especially in areas previously neglected for their low carbon isotopic signature and/or intensity of soil CO_2 fluxes. In our case, at Piton de la Fournaise, the complementary between soil CO_2 flux

monitoring and geophysical records, encourages to set a permanent station at GITN, taking into account the main results of this study.

Acknowledgments

People helping to enhance the continuity of soil CO_2 records during the one-year measurements are gratefully acknowledged. P. Allard (IPGP) and L. Michon (IPGP/LGSR) are acknowledged for constructive discussions. Météo France is acknowledged for providing meteorological data. Part of this work has been funded by Université de La Réunion and by ANR STRAP (ANR-14-CE03-0004) and ANR SlideVOLC (ANR-16-CE04-0004). Data used in this paper were collected by Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise/Institut de Physique du Globe de Paris (OVPF/IPGP). This is IPGP contribution number XXXX.


Magmatic evolution
Processes
Residence Times
Ol + Cpx + Pl
Fo<81
Mixing
Conta.
> days / months / yrs (terminal)
Ol + Cpx + Pl
Fo81-85
Mixing
> days / months / yrs (terminal)
Ol + Cpx
Fo81-85
Mixing
> 43-65 days (eccentric - radial)
Ol
Fo85-88
> 1/2-2 yrs (eccentric)
Ol (+ Cpx?)
Fo>88
CO2 emissions
Cilaos springwaters
δ13C = -6 ‰
Soil
δ13C < -10 ‰
Fumaroles - Plume
δ13C = -8 ‰
PdN
ΦCO2 <91 kt/yr
PdF
N
La Plaine des Palmistes
TB
PdC
PC
CHI
FL
K
H
J14
A15
NERZ
NWRZ
La Plaine des Cafres
7680000
7670000
7660000
7650000
350000
360000
370000
< few days
< few days
1 kbar
2 kbar
3 kbar
4 kbar
5 kbar
6 kbar
8 kbar
10 kbar
Edifice
Oceanic crust
Cumulative layer
Underplating
Upper mantle
Alkaline affinity
Melt horizon
Tholeiitic affinity
0 km
5 km
10 km
15 km
20 km
25 km
30 km
35 km
ΦCO2 >873±156 kt/yr
Degassing processes
H2O - SO2 dominated
CO2 <0.1 wt%
δ13C = -7.9±0.6 ‰
CO2-flushing
4He/40Ar* = 3.5±0.8
CO2 - H2O dominated
CO2 = 0.3-0.4 wt%
δ13C = -6.4±0.5 ‰
CO2-flushing
4He/40Ar* = 2.1±0.4
CO2 dominated
CO2 = 1.1±0.2 wt%
δ13C = -3.2±0.1 ‰
4He/40Ar* = 0.7±0.2
CO2 = 3.2±0.1 wt%
δ13C = -0.5±0.5 ‰
4He/40Ar* = 0.3±0.1
Melts geochemistry
Tholeiitic affinity
Alkaline affinity
Advanced mixed melts
Evolved melts
Mixing
Early
Advanced
Degassing
CO2 degassing
CO2- H2O (- SO2) degassing
Seismicity
Mantle
(August 2007)
Mantle
(September 1996 - March 2014)
Crust
(March 1998 - April 2015)
Edifice
(Frequent)

5.3. Evolution temporelle des flux de CO_2 : implications en terme de surveillance

La variabilité spatiale des flux de CO_2 et de la signature isotopique du carbone ($\delta^{13}C$) à travers le sol nous a permis de discuter les processus la contrôlant à petite échelle (plurimétrique) et d'identifier une structure active principale, plurikilométrique, au sein de la NWRZ. Après l'étude de cette variabilité spatiale, nous proposons dans cette partie de tester la variabilité temporelle des flux de CO_2 afin d'identifier de potentiels liens avec l'activité magmatique profonde et/ou avec l'activité éruptive centrale. A GITN, nous avons proposé quelques pistes prometteuses, cependant l'échantillonnage ponctuel réalisé (hebdomadaire) est un frein au développement d'un modèle de correction robuste de l'influence environnementale. Nous avons donc mené une étude des séries temporelles des stations permanentes de l'OVPF (PCRN et PNRN sur Fig. 12) récemment installées. Ce travail nous permet de proposer un modèle de correction adapté aux conditions tropicales à La Réunion et de comparer le signal corrigé aux enregistrements géophysiques du réseau de surveillance de l'OVPF. Cette étude a été valorisée sous forme d'un article court dont les annexes sont disponibles dans l'Annexe M12 de ce mémoire. Les principaux résultats qui ressortent de cette étude sont les suivants :

(1) comme sur bon nombre d'édifices volcaniques, situés pourtant dans des conditions environnementales différentes, les principaux facteurs environnementaux affectant le signal sont la température et la pression (facteurs colinéaires). Malgré les records de pluviométrie enregistrés à La Réunion, les précipitations n'ont pas d'influence majeure (n'excédant pas quelques jours) sur le signal;

(2) une fois corrigées et filtrées, les séries temporelles révèlent la présence d'une anomalie majeure détectée sur l'ensemble des stations (PCRN et PNRN) en mars-avril 2014, concomitante de l'accélération de l'activité sismique profonde (manteau lithosphérique) sous La Plaine des Palmistes, de 2-3 mois l'éruption de juin 2014;

(3) la comparaison avec les données géophysiques de la zone centrale souligne deux cas de figure : (3a) les anomalies de CO_2 corrélées avec la sismicité lithosphérique sous le flanc ouest de l'édifice, et anticipant une accélération de l'inflation de l'édifice (source >2 km sous le niveau de la mer) et de la sismicité superficielle (>2 km sous le niveau de la mer). Ce cas de figure est interprété comme traduisant un transfert de fluide depuis la partie profonde décentrée de la plomberie vers la partie superficielle centrale (mars-avril 2014); (3b) les anomalies de CO_2 corrélées avec l'inflation, la sismicité superficielle et la sismicité dans les parties les plus profondes de la zone centrale (ca. 7-9 km sous le niveau de la mer). Ce cas figure traduirait une réactivation de l'ensemble de la plomberie magmatique (avril 2015, octobre 2015).

New perspectives on volcano monitoring in a tropical environment : continuous measurements of soil CO_2 flux at Piton de la Fournaise (La Réunion Island, France)

G. BOUDOIRE (1,2)*, A. DI MURO (2), M. LIUZZO (3), V. FERRAZZINI. (2), A. PELTIER (2), S. GURRIERI (3), L. MICHON (1), G. GIUDICE (3), P. KOWALSKI (2), P. BOISSIER (2)

(1) Laboratoire Géosciences Réunion, Université de La Réunion, Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, F-97715 Saint-Denis, France

(2) Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF), Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris-Cité, Univ. Paris Diderot, CNRS, F-97418 La Plaine des Cafres, La Réunion, France

(3) Instituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo, Palermo, Italy

* Corresponding author. Present address : Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF/IPGP), Impasse de l'Observatoire, Bourg Murat, 97418, France. Telephone : +262 (0)2 62 27 52 92. Fax : +262 (0)2 62 59 12 04. E-mail : guillaume.boudoire@gmail.com

Abstract

Detecting renewal of volcanic activity is a challenging task and even more difficult in tropical settings. Continuous measurements of soil CO_2 flux were carried out at the Piton de la Fournaise volcano during 2013-2016. Since this site is in the tropics, periods of heavy rainfall are in the norm. Measurements covered volcanic unrest after a hiatus of 3.5 years. We find that, while temperature has the strongest effect, extreme rainfall causes short-term noise. When corrected and filtered from the environmental influence soil CO_2 time series permit to detect a major deep magmatic event during March-April 2014, three months before the first eruption of the new activity phase. Correlation with geophysical datasets allow timing of further stages of upward fluid ascent. Our study validates soil CO_2 flux monitoring in tropical environments as a valuable tool to monitor magma transfer and to enhance understanding of volcano unrest down to the lithospheric mantle.

Keywords : Soil CO_2 flux, volcano, tropics

1. Introduction

Many of the world's active volcanoes are set in the tropics and their eruptions have the biggest impact on climate [Shindell *et al.*, 2004; Fisher *et al.*, 2007; Vernier *et al.*, 2011; Vidal *et al.*, 2016]. Monitoring these volcanoes is challenging due to dense vegetation and extreme weather conditions [Pinel *et al.*, 2011; Ebmeier *et al.*, 2013]. Moreover most of them are located in developing countries, and require the deployment of reliable low-cost monitoring tools answering to major socio-economic issues [Tilling, 2008].

Diffuse soil degassing is an important component of the gas budget of an active volcano [Allard *et al.*, 1991; Chiodini *et al*., 1998; Diliberto *et al.*, 2002; Granieri *et al.*, 2003; Dionis *et al.*, 2015]. The low solubility of carbon dioxide (CO_2) in magma and the high mobility of exsolved gases allow tracking magma transfer [Giammanco *et al.*, 1995, 2010; Papale, 1999; Granieri *et al.*, 2006; Papale *et al.*, 2006]. As a result, inputs of deep magmatic fluids have been clearly detected in the time evolution of soil CO_2 flux in various volcanic systems [Hernandez *et al.*, 2001; Brusca *et al.*, 2004; Liuzzo *et al.*, 2013].

Piton de la Fournaise (PdF) is one of the world's most active basaltic volcanoes. The island, close to the Tropic of Capricorn, has a tropical climate with a cold dry season (May-October) and a warm wet season (November-April), and experiences extreme rainfall events. The weak summit gas emissions have challenged geochemical monitoring to date [Di Muro *et al.*, 2016a]. Recent studies have highlighted the presence of high soil CO_2 flux on the volcano flanks during quiescence phases [Liuzzo *et al.*, 2015]. We here present results obtained from two sites where hourly measurements of soil CO_2 flux were performed during three years, overlapping the volcano reawakening. Raw, corrected and filtered data allowed us to distinguish both the environmental and volcanic influences on the geochemical signal. Our study opens new perspectives for volcano monitoring in the tropics, even in weak degassing systems. It also emphasizes the link between geochemical and geophysical monitoring for early warning.

2. The Piton de la Fournaise volcano

2.1. Piton de la Fournaise plumbing system

Activity at PdF is fed by a shallow system that is linked to a deeper set of magma ponding zones hosting variably evolved and degassed melts [Battaglia *et al.*, 2005; Peltier *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014, 2016a,b]. Only small volumes of magma have been identified above sea level (asl) below the summit cone [Peltier *et al.*, 2010; Di Muro *et al.*, 2014]. Aseismic zones located between 0 and 1.5 km below sea level (bsl) could represent the main shallow reservoir [Nercessian *et al.*, 1996; Peltier et al., 2009; Prôno *et al.*, 2009; Lengliné *et al.*, 2016]. An additional aseismic level between 7 and 11 km bsl [Battaglia *et al.*, 2005; Michon *et al.*, 2015] may constitute an intermediate storage zone that transfers magma into the shallow plumbing system [Battaglia *et al.*, 2005; Peltier *et al.*, 2009]. The deepest (>11 km bsl) zone of magma storage is known only in part and is presumably shifted to the western flank of the volcano [Liuzzo *et al.*, 2015; Michon *et al.*, 2015].

2.2. Piton de la Fournaise recent activity

Since 1930, Piton de la Fournaise has experienced an average of one eruption per year, interrupted by quiescent periods spanning three-to-six years [Peltier *et al.*, 2009, Roult *et al.*, 2012]. The 41-month-long hiatus from 2011 to 2014 was marked by a continuous edifice deflation, low seismic activity, and low temperature fumarolic emissions (C-S poor and H_2O rich) [Peltier *et al.*, 2016]. After only 11 days of weak inflation, activity renewed in June 20-21, 2014. This marked the beginning of edifice inflation, increase in seismicity and enrichment in C-S of gas emissions [Peltier *et al.*, 2016]. After a second eruption in February 2015 the unrest quickly ensued : since April 2015 seismic hypocenters moved from 7.5 to 2 km bsl, inflation rate increased, and CO_2 enrichment in summit fumaroles was detected

[Lengliné *et al.*, 2016; Peltier *et al.*, 2016]. Shallow seismic events located 1.5-2.5 km bsl were recorded again the week before the May, July and August-October, 2015 eruptions [Lengliné *et al.*, 2016]. The August-October eruption was immediately followed by unusual deep seismicity (up to 7.5 km bsl). Only a few days of acceleration of the inflation and intensification of the shallow seismicity anticipated a new eruption in May 2016.

3. Methods

Soil CO_2 fluxes were acquired by the Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF/IPGP) during three years at two permanent stations (PCRN and PNRN) designed and assembled by the Instituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV) Sezione di Palermo [Gurrieri *et al.*, 2008]. Both stations were installed on the western flank of the volcano, 14 km from the central cone (Fig. 1), in a sector known for its deep seismicity (>11 km bsl) and high soil CO_2 fluxes [Liuzzo *et al.*, 2015; Michon *et al.*, 2015]. PCRN (1560 m asl) was installed in the OVPF garden in 2012 and has continuously been functioning since August 2013. PNRN (1050 m asl) was set below the National Park building in 2013 and has provided continuous measurements since October 2014. The stations are regularly checked and cleared of vegetation.

Soil CO_2 flux measurements were made hourly, following the dynamic concentration method of Gurrieri and Valenza [1988] : a 50-cm-long probe was inserted into the soil and connected by a Teflon pipe to a Gascard NG dual wavelength non-dispersive infrared gas analyser (CO_2 gas measurement range 0-10 %). The molar fraction of CO_2 is measured in a soil-air gas mixture pumped at 0.8 L/min and are automatically corrected for temperature and pressure effects on gas molecular density. Recorded values of soil CO_2 molar fraction fell in the linear working range of the IR sensors used (Table S1). The soil CO_2 flux is derived from the soil CO_2 molar fraction by the relation :

$$\Phi CO_2 = (32 - 5.8\ k^{0.24})\ C_d + 6.3\ \square k^{0.6} \square\ C_d^3$$

where ΦCO_2 is the soil CO_2 flux ($gm^{-2}d^{-1}$), C_d the soil CO_2 concentrations in molar fraction, k is the soil permeability coefficient (μm^2) fixed here at 35 in accordance with previous studies on PdF [Liuzzo *et al.*, 2015; and references therein]. At PCRN, average soil CO_2 fluxes was 130±45 $gm^{-2}d^{-1}$ (full range from 6 to 224 $gm^{-2}d^{-1}$). At PNRN, average soil CO_2 fluxes was lower (12±1 $gm^{-2}d^{-1}$; full range from 10 to 18 $gm^{-2}d^{-1}$). Spurious data related to rare anomalous electronic interference were removed from the datasets. Short gaps (<9 days and, in 80% of cases <1 day) related to instrumental breakdown were filled by linear interpolation (Liuzzo *et al.*, 2013; 2 % and 4 % of the whole dataset for PCRN and PNRN, respectively). Longer gaps (>25 days) were left as missing values.

Air temperature, pressure, relative humidity, case temperature, wind speed and direction and rainfall were measured by an on-site meteorological station; soil temperature at 10 cm-depth near PCRN was provided by Météo France. Rainfall data were compared or integrated with Météo France data to correct for local site effects. Tide-gauge variations were provided by REFMAR. Soil CO_2 flux time series were correlated with eruptive activity, geodetic and seismic data. Seismic data were divided into three categories : central shallow (0-2 km asl), central intermediate (2-9 km bsl) and deep (>11 km bsl). At Piton de la

Fournaise, geophysical signals are weak, all seismic events have a magnitude < 2 and the amplitude of the GITG-PRAG (GNSS stations) baseline variation did not exceed 6 cm during the investigated period (modeling an inflation source shallower than 2 km bsl; Peltier *et al.*, 2016).

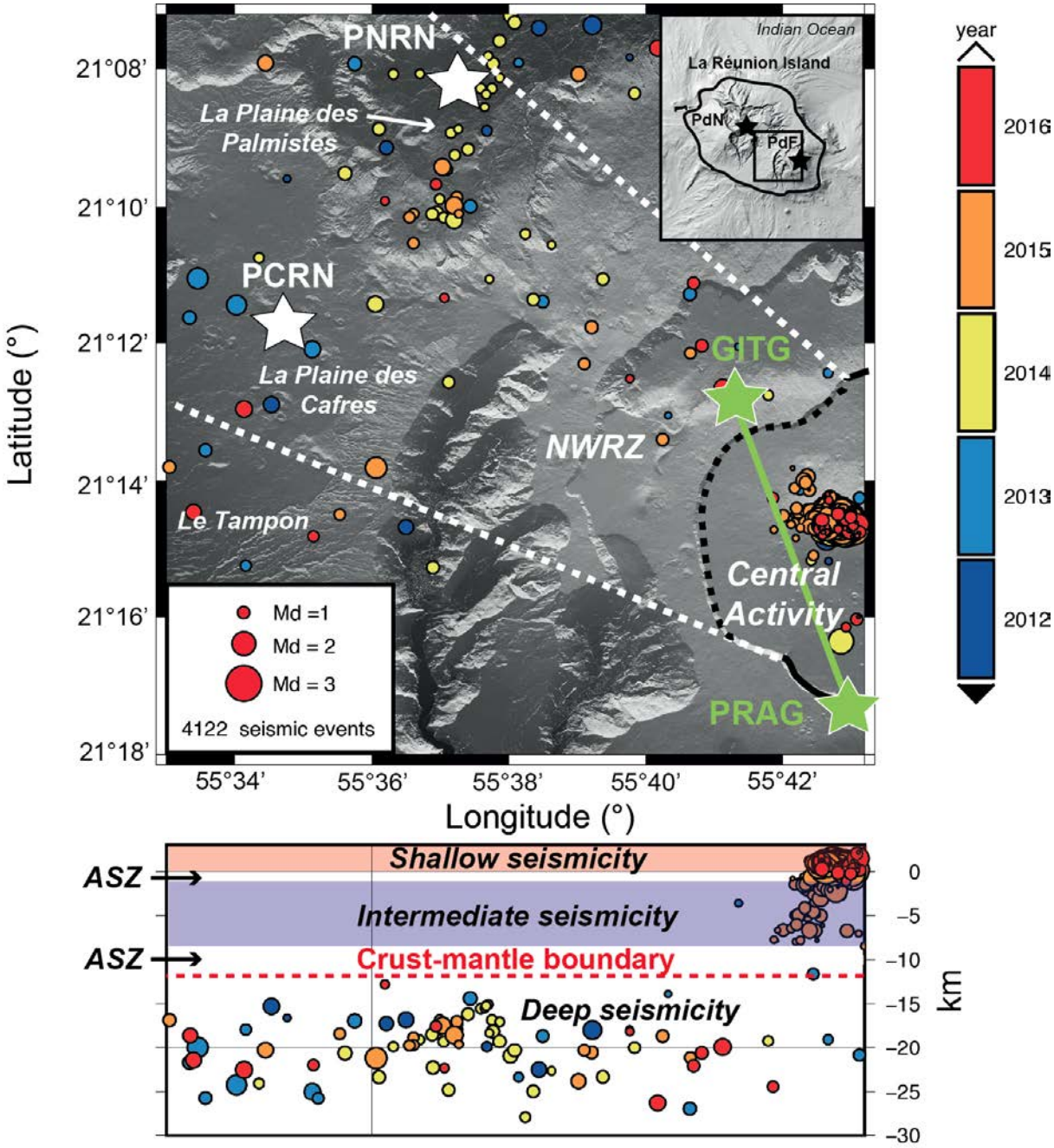


Fig. 1 : Context map of the study made with the GMT software [Wessel and Smith, 1998]. Inset shows the location of Piton de la Fournaise (PdF) and Piton des Neiges (PdN) volcanoes on La Réunion Island. PCRN and PNRN are the two permanent stations (white stars) measuring soil CO_2 molar fractions discussed in this paper. Baseline (green line) is the line length between GITG and PRAG GNSS stations (green stars), whose elongation tracks PdF deformation. Volcano-tectonic earthquakes recorded between 2012 and 2016 are reported by coloured dots. Note the occurrence of (1) deep seismicity at mantle depth (>11 km bsl) below the western volcano flank, and the (2) intermediate (9-2 km bsl) and (3) shallow seismicity (0-2 km asl) below the summit cone. Two aseismic zones (ASZ) separate these three groups of seismic events [Nercessian *et al.*, 1996; Lengliné *et al.*, 2016].

4. Results

4.1. Correcting soil CO_2 flux for environmental influence

Obtaining information about a volcanic system from soil CO_2 flux time series, requires firstly to identify the influence of environmental parameters [Viveiros *et al.*, 2008; Giammanco *et al.*, 2010; Liuzzo *et al.*, 2013]. To do this, we correlated soil CO_2 flux time series with all recorded environmental parameters. We used daily averaged values, to remove the influence of daily cycles of pressure and temperature [Di Martino *et al.*, 2013]. We found that daily average temperature and pressure exert the largest influence on soil CO_2 flux, without time delay (Table S2), as observed in other volcanic systems [Giammanco *et al.*, 2010; Liuzzo *et al.*, 2013]. Strong multicollinearity between these parameters (Table S3) permits the application of a simple linear regression with air temperature. Only a slight difference is found when using distinct temperature sensors, (r^2 = 0.61 with Météo France sensor, instead of 0.58 with INGV sensor at PCRN station). This air temperature correction, based on Météo France data reduces the noisy environmental contributions to 5 % of the signal for PCRN (Fig. 2a) and 12 % for PNRN (Fig. 2b). Wind speed plays a secondary order role only at PNRN (r^2 = 0.07; Table S2), as observed on other volcanoes [Viveiros *et al.*, 2008; Carapezza et *al.*, 2009]. Analysis of the wind speed influence reveals that soil CO_2 flux are slightly more affected when wind exceeds 0.1 ms^{-1} (r^2 = 0.18; determined by graphical approach [Sinclair, 1974]). Thus, a second linear regression was applied to lower this effect to an environmental contribution <3 %.

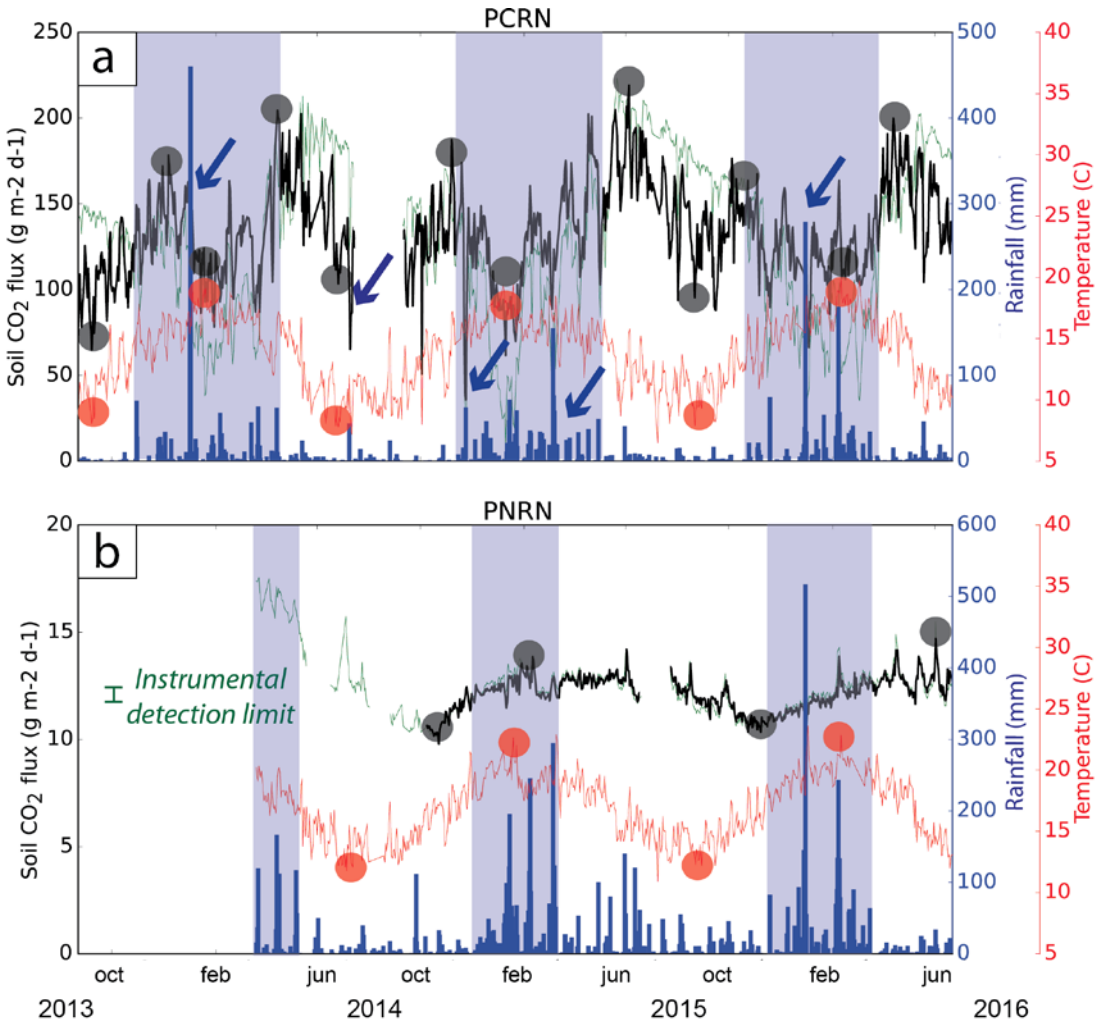


Fig. 2 : Raw soil CO_2 fluxes (green lines) and data corrected by multiple linear regression (black lines) at a) PCRN (August 22, 2013 to June 22, 2016) and b) PNRN (March 21, 2014 to June 22, 2016). Red lines show air temperature at each site. Shaded black and red filled circles represent extreme soil CO_2 fluxes and air temperature values, respectively, determined on 15-days moving average. Blue shaded areas represent rainy seasons defined on cumulative plots. Blue histograms the daily rainfall at each site. Short-lived soil CO_2 flux decreases related to rain events are highlighted by blue arrows.

4.2. Filtering soil CO_2 flux for seasonal effects

Long-term seasonal effects involving a long period component (between 300 and 400 days) may also influence soil CO_2 flux [Liuzzo *et al.*, 2013]. This periodic variation is strongly related to air temperature variation (Fig. 2a,b; periodicity of 270-380 days). At PCRN, soil CO_2 flux maxima and minima were recorded during temperature extrema events (Fig. 2a). Conversely, at PNRN, where fluxes are much lower than at PCRN, weak seasonal effects shifted with respect to temperature may occur (Fig. 2b). To filter this seasonal effect we removed the main component between 270 and 380 days by Fast Fourier Transform analysis (FFT). Admittedly, longer time-series are required to better study this potential seasonal effect.

Rainfall is known to have a short-term effect on soil CO_2 flux by inducing permeability changes [Granieri *et al.*, 2003; Liuzzo *et al.*, 2013]. Filtering the signals by the annual-component related to temperature seasonality determines a further reduction on the potential influence of rainy seasons. Nevertheless, to take into account the rainy tropical environment of La Réunion we performed a careful analysis of the influence of rain seasonality and strong rain events on corrected soil CO_2 flux (Fig. 2). We found no significant correlation between rainfall and soil CO_2 flux (r^2 <0.01 for both stations). At PCRN, extreme rainfall events induced short-lived decreases in soil CO_2 flux, but none exceeded a few days (Fig. 2a; cf. blue arrows). Similar high frequency noise in soil CO_2 flux produced by rain has been described in other volcanic systems [Liuzzo *et al.*, 2013; and references therein]. This effect is particularly negligible for the PNRN station, which is set up in dry conditions (Fig. 2b). In order to flatten the noise related to rain events, we applied a 15-day-long moving average to the signal. This smoothing length was selected in order to minimize : (i) tidal effects (12.5 h and 14 days full cycles; Roult *et al.*, 2012) and (ii) reduce the loss of soil CO_2 flux signal (Fig. 3a,b).

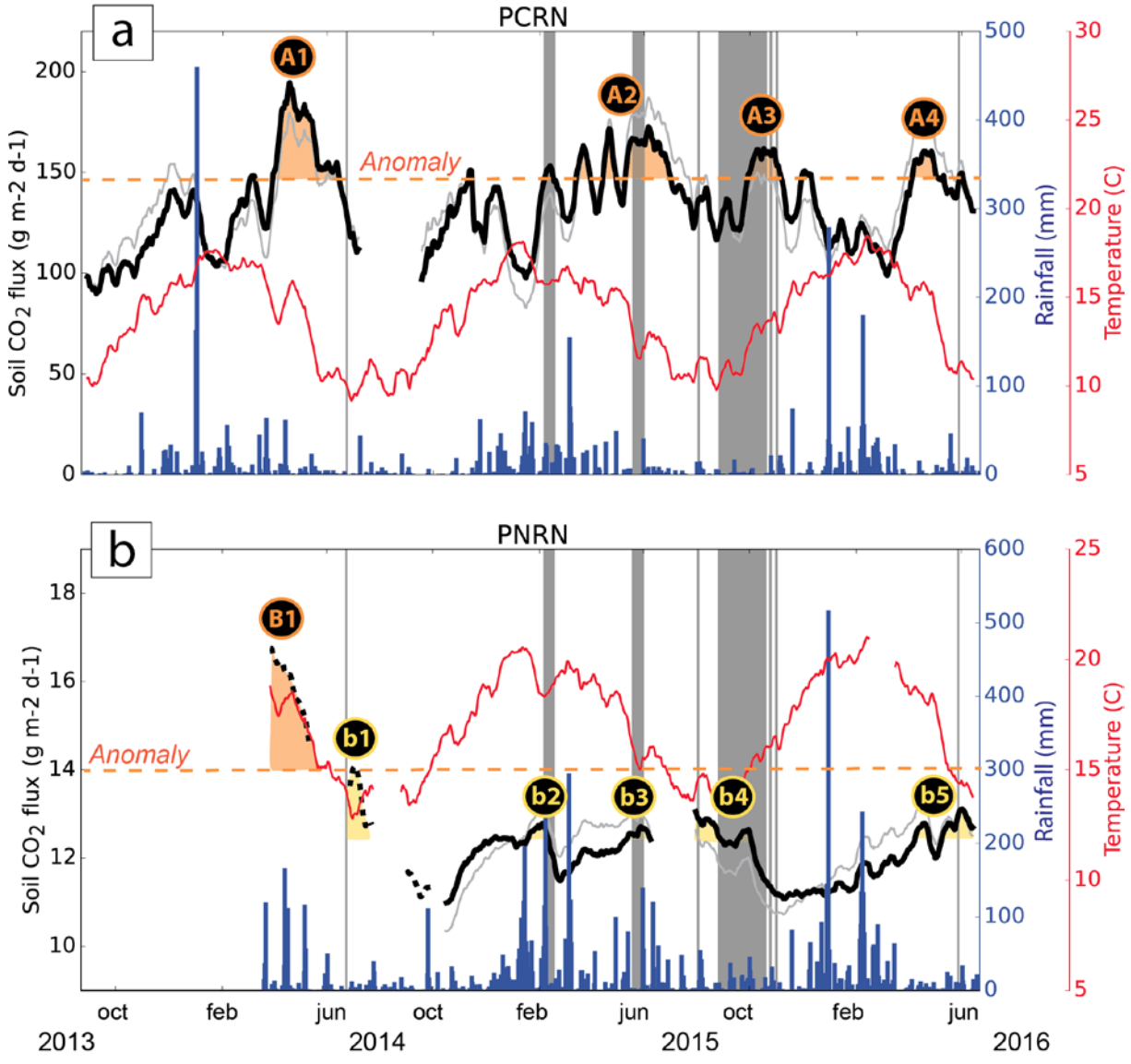


Fig. 3 : Comparison between 15-day moving averages of soil CO_2 fluxes corrected for (i) the effect of temperature (red lines) and wind (grey lines) by linear regression and, (ii) by FFT filtering on the one-

year component (black line) for a) PCRN and b) PNRN. Grey shaded areas are eruptive periods and blue histograms are daily rainfall at each site. A1, A2, A3, A4, for PCRN and B1 for PNRN account for the main soil CO_2 flux anomalies (orange shaded areas). Letters b1, b2, b3, b4, b5 for PNRN mark secondary soil CO_2 flux anomalies below the current threshold definition (yellow shaded areas).

4.3. Soil CO_2 flux anomalies

In order to identify anomalies in time series, soil CO_2 flux populations were characterized using both the Sinclair graphical approach [Sinclair, 1974] and the maximum-likelihood method [Elio *et al.*, 2016]. Both methods produce similar results (Table S4). The advantage of the last one is that it provides thresholds and an estimation of the contribution of the different populations to a value independent of the operator choice. Two and three populations are found in the PCRN and PNRN datasets, respectively (Table S4). Population 1 (>145 $gm^{-2}d^{-1}$ and >14 $gm^{-2}d^{-1}$ at PCRN and PNRN, respectively) is considered as representative of anomalous values (in orange in Fig. 3). Additionally, at PNRN, we identified high frequency small peaks belonging to an intermediate Population 2 (>12.3 $gm^{-2}d^{-1}$ on average; in yellow in Fig. 3b).

PCRN station showed the stronger positive anomaly (*A1*; Fig. 3a). It began to be evident on March 31, 2014 and reached its maximum on April 19, 2014. Other anomalies (*A2*, *A3*, *A4*) have lower magnitudes. *A2* began on March 15, 2015 and accelerated on April 15, 2015 to reach its maxima on April 22 and June 7. *A3* started on September 28, 2015 and culminated on October 16, 2015. A4 began on April 4, 2016 and reached its maxima on April 27, 2016. It is worth noting that most of these anomalies occurred at the end of the rainy season and, eruptive events tend to increase in frequency afterwards. Such a relationship was also found by Roult *et al.* [2012], who suggested a seasonal effect at Piton de la Fournaise with activity distribution (1985-2010 period) being related to the annual hydrological cycle.

At PNRN, the only strong positive anomaly (*B1)* occurred in March-April 2014 or even before (no data) and its timing overlaps with that of the main anomaly (*A1)* of PCRN (Fig. 3b). Five lower-magnitude anomalies can be identified : *b1* (~ July 4, 2014); *b2* (~ February 5, 2015); *b3* (~ May 29, 2015); *b4* (~ August 13, and September 30, 2015); and *b5* (~ April 20, and June 2, 2016). Despite the fact that the PNRN anomalies were short-lived and of low magnitude, it is interesting to note a broad synchronicity with the eruptive events (Fig. 3b). However, we emphasize that their meaning requires a longer temporal series in order to correct the long-term environmental trend.

5. Discussion

5.1. Correlation with geophysical data

Multiparametric monitoring networks have demonstrated the efficacy of combining continuous geochemical and geophysical measurements to identify short and long-term precursors of volcanic activity [Wright and Klein, 2008; Aiuppa *et al.*, 2010; Patanè *et al.*, 2013; Peltier *et al.*, 2016].

At PCRN, we found that soil CO_2 flux anomalies (*A1*, *A2*, *A3*, *A4* on Fig. 4a) are coeval with periods of enhanced deep (mantellic) seismic activity below the western flank of the volcano (*S1*, *S2*, *S3*, *S4* on Fig. 4b). The largest soil CO_2 flux anomaly event in March-May 2014 (*A1*) is synchronous with the most intense seismic period below the western flank

(*S1*). By contrast, soil CO_2 flux is mostly anticorrelated with the increase in the shallow seismicity below the central area (red arrows on Fig. 4a). During the same period, the distal GITG-PRAG baseline shows an alternation of step plateaus (horizontal dash lines on Fig. 4c) and elongation phases [Peltier *et al.*, 2016]. We found the soil CO_2 flux was also broadly anticorrelated with inflation phases (red arrows on Fig. 4a; Fig. S1). Only two periods displayed a positive correlation between all the geochemical and geophysical records in the central area (blue arrows on Fig. 4a) : in April, 2015 (*A2*) and, in October, 2015 (*A3*). In both cases, unusual high levels of seismicity were recorded in the deepest part of the central plumbing system (7.5 km bsl; Fig. 4b). Note that the short inflation phase in January, 2016 (green arrow on Fig. 4c) is decorrelated from the soil CO_2 flux and from the seismicity. It is also the only phase in the whole investigated period not immediately followed by an eruptive phase.

At PNRN, the largest soil CO_2 anomaly (*B1*) occurred before the June 2014 eruption, concomitant with the main positive anomaly (*A1*) at PCRN and with deep seismicity below the western flank. Noteworthy, deep seismicity was located below La Plaine des Palmistes where the station is located (Fig. 1). Soil CO_2 flux began to decrease just before the June 2014 eruption and do not record a similar anomaly in the following period. Interestingly, the low-magnitude *b1*, *b2*, *b3*, *b4* and *b5* anomalies are correlated with peaks in distal volcano inflation (cross-correlation = 0.92; Fig. S2). However, this correlation needs further investigations on larger datasets for confirmation.

5.2. Reactivation of Piton de la Fournaise : the 2014-2016 period

The geochemical and geophysical time series acquired since mid-2013 provide new constraints on magmatic processes occuring at the transition between quiescence and eruptive activity at Piton de la Fournaise. Based on the comparison between the main soil CO_2 flux anomalies detected and the geophysical signals, we identify two distinct cases ((1) and (2) in Fig. 4) :

(1) Soil CO_2 flux anomalies (*A1-B1* and *A4* in Fig. 4a) concomitant only with swarms of deep seismic events at lithospheric mantle level, below the western flank of the volcano.

The main soil CO_2 flux anomaly detected by both stations (A1-B1) on the volcano flanks marked the reactivation of the volcano after a 41-months quiescent period and preceded by three months the June 2014 summit eruption. A weaker amplitude case started on April 4, 2016, when a new soil CO_2 flux anomaly was detected at PCRN (*A4*).

Importantly, for these deep processes, geophysical records tracking central shallow processes show little if anything. Central shallow seismicity and inflation rate only started to increase when soil CO_2 flux decreased. Such anticorrelations have already been observed on Mount Etna (Sicily, Italy), where they have been attributed to fluid migration from the deepest part of the plumbing system towards the central, shallowest part of the system [Liuzzo *et al.*, 2013; Cannata *et al.*, 2015]. We state that this conceptual model may be also relevant at Piton de la Fournaise.

(2) Soil CO_2 flux anomalies (*A2* and *A3* on Fig. 4a) correlated with edifice inflation and with the appearance of unusually high levels of seismicity in the deepest part of the central plumbing system (7.5 km bsl).

This case was observed in April 2015 (*A2*), when soil CO_2 fluxes attained high values on April 15, 2015 at PCRN. Acceleration of ground deformation started on April 13, and coincided with migration of seismic hypocentres below the summit crater on April 16 (between 7.5 and 1.5 km bsl; Lengliné *et al.*, 2016). Geochemical and geophysical precursors heralded the closely spaced May, July and August-October, 2015 eruptions. This scenario was also observed during the long-lived August-October, 2015 eruption, marked by soil CO_2 flux increasing in September, 2015 (*A3*). Once again, this anomaly was synchronous with renewal of inflation and the reappearance of unusual seismicity in the deepest roots of the central plumbing system (i.e. 7.5 km bsl). This phase was also marked by a change in the composition of the emitted magma and an increase in magma and gas discharge rate [Di Muro *et al.*, 2016b; Coppola *et al.*, 2017].

Such correlations would suggest that deep fluid migration was involved into the reactivation of the whole plumbing system, producing a synchronous increase in soil CO_2 flux, CO_2 enrichment in summit fumaroles, acceleration of central seismicity and inflation [Lengliné *et al.*, 2016; Peltier *et al.*, 2016].

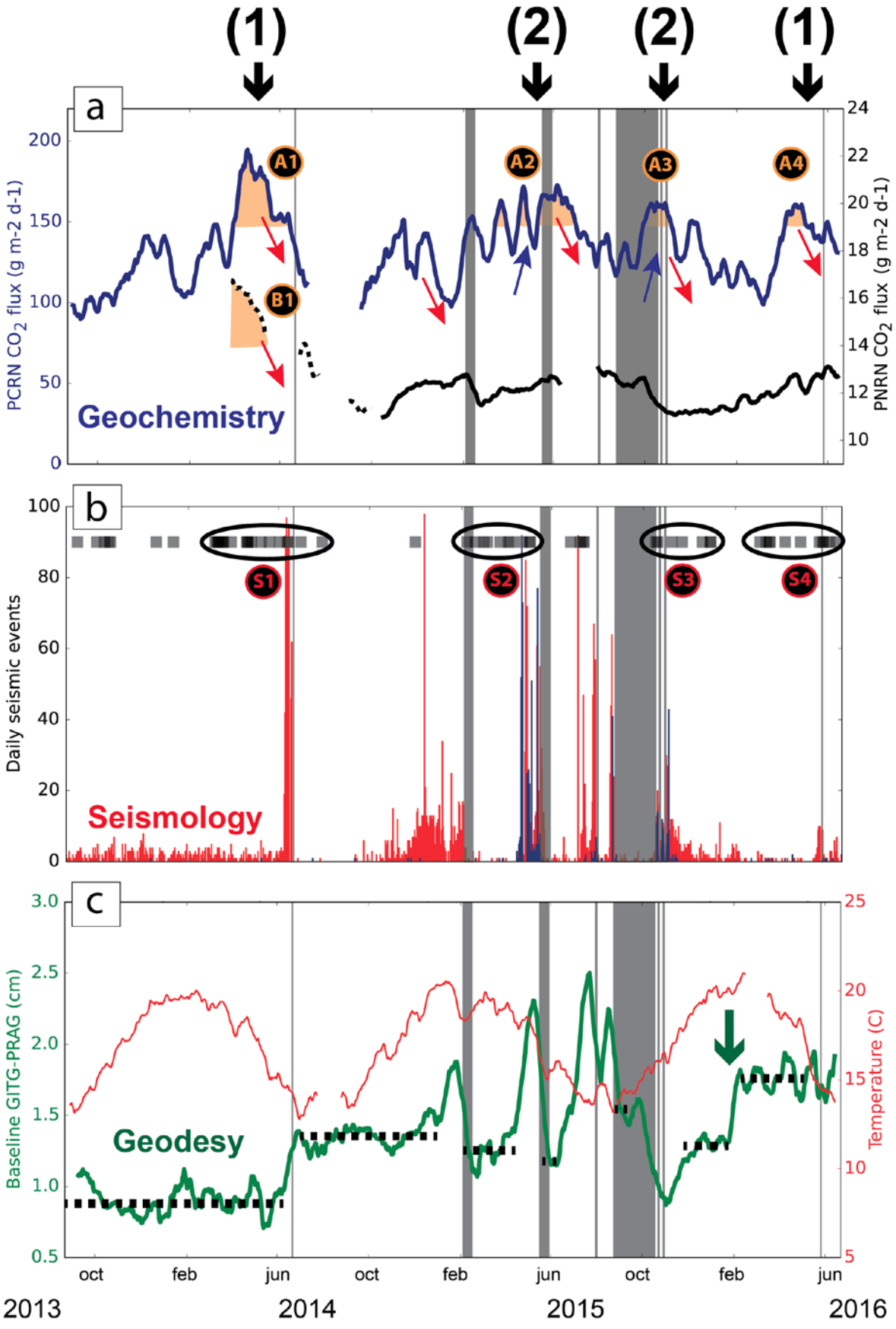


Fig. 4 : Comparison between 15-day moving averages of (a) soil CO_2 fluxes for PCRN (blue line) and PNRN stations (black line) with the main identified anomalies (see Fig. 3). (b) Deep (number of events

increasing from grey to black boxes), intermediate (blue histograms) and shallow seismic events (red histograms). (c) Distance change along the distal GITG-PRAG baseline (green line). In red, air temperature at PNRN. The green arrow highlights inflation phase decorrelated from other geophysical and geochemical records. All reported geodetical and geochemical peaks are significantly larger than the detection thresholds. Red arrows point to anti-correlation (soil CO_2 flux decrease, inflation and seismicity increase) between soil CO_2 flux and geophysical signals. Blue arrows represent positive correlations. Correlations between all geophysical and geochemical records suggest two distinct behaviours (i.e. (1) and (2)) during the investigated periods (see text for explanations).

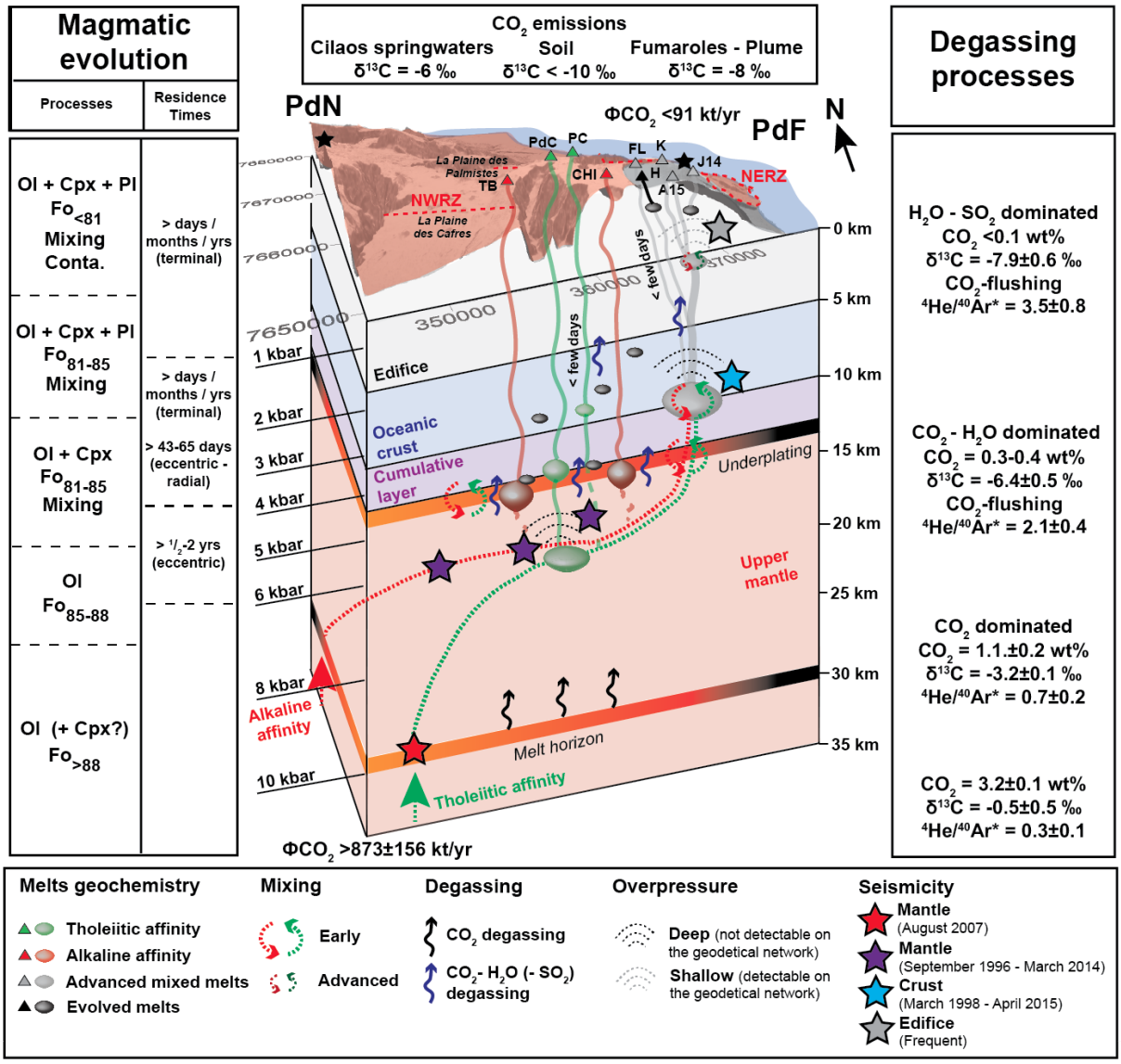
6. Conclusion

Detecting the beginning of volcano unrest is challenging, especially in tropical settings. Analysis of a three year long time series of soil CO_2 flux at two stations located on the western flank of the Piton de la Fournaise volcano successfully filtered the short-term and seasonal influences of air temperature, wind and rain. The corrected and filtered geochemical signal revealed : (i) several positive anomalies above background, and (ii) periods of strong decrease in soil CO_2 flux. Both stations recorded a strong increase in soil CO_2 flux in March-April 2014. This anomaly was synchronous with the main swarm of deep (mantellic) seismic events below the western flank and preceded by three months, the reactivation of the volcano after a 41-month rest period. Soil CO_2 flux declined just before the first eruption in June 2014. During 2015, further but weaker anomalies were recorded at the site with higher soil CO_2 fluxes (PCRN), either synchronous with the deep seismicity below the western flank or with the reactivation of the whole central plumbing system (seismicity and edifice inflation). Decrease of soil CO_2 flux on the western flank appeared mainly anticorrelated with accelerations of geophysical records associated with shallow processes .

Continuous measurement of soil CO_2 flux on the western volcano flank, coupled with monitoring of subtle edifice inflation at increasing distance from the central cone, and time and space evolution of microseismic events over the whole edifice allowed us to track fluid transfers at the depth of over 30 km. Merging of soil degassing time series with data from geophysical networks opens exciting new prospects for capturing volcanic unrest in extreme tropical environments.

Acknowledgments

A. L. Rizzo and C. Federico (INGV) and P. Allard (IPGP) are gratefully acknowledged for constructive discussions. We thank A. Harris (LMV) for performing an informal review of the manuscript and F. Di Muro for proofreading. Météo France and REFMAR (http ://data.shom.fr) are acknowledged for providing data. Appendixes (Tables S1, S2, S3, S4 and Figures S1, S2, S3) are available as online Supporting Information. The GNSS, seismic and gas data used in this paper were collected by the OVPF/IPGP. All data used in this study are available in an Excel file as online Supporting Information. Part of this work has been funded by Université de La Réunion and by the ANR STRAP (ANR-14-CE03-0004). This is IPGP contribution number XXXX.


Magmatic evolution
Processes
Residence Times
Ol + Cpx + Pl
Fo<81
Mixing
Conta.
> days / months / yrs (terminal)
Ol + Cpx + Pl
Fo81-85
Mixing
> days / months / yrs (terminal)
Ol + Cpx
Fo81-85
Mixing
> 43-65 days (eccentric - radial)
Ol
Fo85-88
> 1/2-2 yrs (eccentric)
Ol (+ Cpx?)
Fo>88
CO2 emissions
Cilaos springwaters
δ13C = -6 ‰
Soil
δ13C < -10 ‰
Fumaroles - Plume
δ13C = -8 ‰
PdN
ΦCO2 <91 kt/yr
PdF
N
La Plaine des Palmistes
TB
PdC
PC
CHI
FL
K
H
J14
A15
NERZ
NWRZ
La Plaine des Cafres
< few days
< few days
7680000
7670000
7660000
7650000
350000
360000
370000
Edifice
Oceanic crust
Cumulative layer
Underplating
Upper mantle
1 kbar
2 kbar
3 kbar
4 kbar
5 kbar
6 kbar
8 kbar
10 kbar
0 km
5 km
10 km
15 km
20 km
25 km
30 km
35 km
Alkaline affinity
Melt horizon
Tholeiitic affinity
ΦCO2 >873±156 kt/yr
Degassing processes
H2O - SO2 dominated
CO2 <0.1 wt%
δ13C = -7.9±0.6 ‰
CO2-flushing
4He/40Ar* = 3.5±0.8
CO2 - H2O dominated
CO2 = 0.3-0.4 wt%
δ13C = -6.4±0.5 ‰
CO2-flushing
4He/40Ar* = 2.1±0.4
CO2 dominated
CO2 = 1.1±0.2 wt%
δ13C = -3.2±0.1 ‰
4He/40Ar* = 0.7±0.2
CO2 = 3.2±0.1 wt%
δ13C = -0.5±0.5 ‰
4He/40Ar* = 0.3±0.1
Melts geochemistry
Tholeiitic affinity
Alkaline affinity
Advanced mixed melts
Evolved melts
Mixing
Early
Advanced
Degassing
CO2 degassing
CO2- H2O (- SO2) degassing
Overpressure
Deep (not detectable on the geodetical network)
Shallow (detectable on the geodetical network)
Seismicity
Mantle (August 2007)
Mantle (September 1996 - March 2014)
Crust (March 1998 - April 2015)
Edifice (Frequent)

Chapitre 6

-

Synthèse et discussions

Les résultats présentés dans les chapitres précédents nous ont permis de préciser l'architecture de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise dans son ensemble jusqu'au manteau lithosphérique. Nous avons également identifié les principaux processus magmatiques et les transferts s'y produisant. Enfin, nous avons pu évaluer les processus de dégazage et leurs implications en terme de surveillance. Dans ce chapitre, nous proposons de synthétiser ces principaux résultats afin d'apporter des éléments de réponse aux principales problématiques soulevées en introduction de ce mémoire, à savoir :

(1) La NWRZ est-elle essentiellement constituée de produits AbG (Lénat *et al.*, 2012) ou retrouve-t-on également des produits SSB ? Peut-on établir une relation pétrogéochimique entre ces deux groupes magmatiques coexistants au Piton de la Fournaise ? Quelles sont les zones de stockage associées ?

(2) Le sous-plaquage magmatique constitue-t-il une interface d'accumulation (Lénat *et al.*, 2012) et/ou une interface favorable au transfert magmatique (Michon *et al.*, 2015) ? Quel rôle lui attribuer dans l'évolution des magmas (différentiation, mélange, assimilation) et leur dégazage ? De même, quel rôle peut avoir l'horizon magmatique proposé à une trentaine de kilomètres de profondeur (Michon *et al.*, 2015; Fontaine *et al.*, 2015; Gerbault *et al.*, 2017) ?

(3) Au regard du faible dégazage dans la partie centrale (Di Muro *et al.*, 2016) et du caractère différencié et fortement dégazé des produits éruptifs associés, quelles contraintes l'analyse des produits de la NWRZ et le dégazage associé apportent-ils sur le bilan magmatique et sur la phase fluide associée ?

(4) Quelle signification attribuer au dégazage de CO_2 par le sol identifié au sein de la NWRZ et à la sismicité profonde au sein de la lithosphère (Michon *et al.*, 2015 ; Liuzzo *et al.*, 2015) ? Sont-ils des traceurs de transfert magmatique, de stockage et/ou le fait du réajustement tectonique de structures lithosphériques ?

(5) Dans quelle mesure les résultats obtenus pour le Piton de la Fournaise sont-ils comparables aux autres édifices volcaniques et quelles en sont les implications ?

Pour répondre à l'ensemble de ces questions, ce chapitre a été divisé en trois parties. La première partie est consacrée à la variabilité géochimique des magmas fournaisiens récents et aux processus magmatiques associés. La seconde partie est dédiée au dégazage de CO_2 à travers le sol du Piton de la Fournaise et aux implications en terme de surveillance. Enfin, la dernière partie fera le lien entre l'ensemble des données acquises durant cette thèse afin de proposer un modèle interprétatif intégré pour le Piton de la Fournaise qui sera discuté et comparé à ceux proposés pour d'autres îles volcaniques.

6.1. Compilation des données pétrologiques et géochimiques au Piton de la Fournaise

6.1.1. Processus magmatiques et nomenclature associés aux magmas fournaisiens

Nous avons souligné dans cette étude que l'activité magmatique au sein de la NWRZ, n'est pas uniquement liée à l'émission de produits AbG (Chapitre 4). En effet, nous avons identifié et étudié certains produits (e.g. Petit Cratère, Piton sous le Gîte, …) présentant des signatures géochimiques similaires aux produits SSB émis dans l'Enclos Fouqué (e.g. avril 2007). Cela répond de prime abord à l'une des problématiques soulevée en introduction de ce mémoire, allant à l'encontre des précédentes hypothèses faites sur l'activité magmatique hors-Enclos du Piton de la Fournaise (Lénat *et al.*, 2012).

En revanche, la question de la relation pétro-géochimique entre SSB et AbG est plus difficile à établir du fait de la définition même du groupe AbG. En effet, rappelons que la terminologie AbG est basée sur la signature "anormale" des produits de mars 1998 émis dans l'Enclos Fouqué au Cratère Hudson (Famin *et al.*, 2009; Pietruzska *et al.*, 2009; Villemant *et al.*, 2009; Salaün *et al.*, 2010). Ce groupe caractérise des magmas enrichis en Mg, Fe, Ti, Na, K et appauvris en Ca, Si par rapport aux SSB (Famin *et al.*, 2009). Salaün *et al.* (2010) complètent cette nomenclature en rapportant également un enrichissement en éléments compatibles (Cr, Ni) et incompatibles (Th, La). De nombreux processus magmatiques ont été proposés pour expliquer la signature « anormale » des magmas AbG émis en 1998 au Cratère Hudson : (1) la cristallisation profonde de plagioclase-clinopyroxène (Famin *et al.*, 2009), (2) la contamination des magmas par des liquides évolués ou issus de la fusion partielle de cumulats gabbroïques et/ou wehrlitique (Pietruzska *et al.*, 2009; Salaün *et al.*, 2010), ou (3) des effets de source (Valer, 2016; Vlastélic et Pietruzska, 2016).

Notre étude a d'abord permis de souligner que les magmas SSB et AbG, sont dans les deux cas des magmas transitionnels présentant des textures et une minéralogie indistinguables (e.g. Cratère Commerson (AbG) et Petit Cratère (SSB); Chapitre 4).

Dans un sens, nous avons vu que l'appauvrissement en Ca, Si corrélé avec un enrichissement en éléments alcalins (Famin *et al.*, 2009), à isotopie constante, peut être attribué à des processus de cristallisation polybarique du clinopyroxène (e.g. Piton Chisny; Chapitre 4). Ce processus est particulièrement identifiable via l'étude de la composition des laves en roche totale et de celle de certains verres interstitiels.

Cependant, notre analyse des inclusions vitreuses primitives au sein des phénocristaux d'olivine magnésienne ($Fo_{>86}$), issus de produits récents de la NWRZ d'affinité alcaline et caractérisés par un enrichissement en Sr radiogénique (e.g. Trous Blancs; Chapitre 4), a également révélé la présence d'un enrichissement en éléments alcalins et d'un appauvrissement en Si, sans variation des concentrations en Ca. Ces inclusions vitreuses

enregistrent également un enrichissement en éléments traces compatibles et incompatibles, tel que défini par Salaün *et al.* (2010), ainsi qu'un enrichissement en Cl et LREEs. Ces caractéristiques ont été attribuées à de légères hétérogénéités à la source (Chapitre 4).

Enfin, nous avons souligné que les produits AbG émis en 1998 diffèrent des deux cas précédents via : (1) une anomalie négative en Europium dans les laves, (2) la présence d'inclusions vitreuses primitives d'affinité tholéiitique (Bureau *et al.*, 1999; Valer, 2016), (3) un enrichissement en eau (Bureau *et al.*, 1999) et, (4) une zonation complexe des olivines magnésiennes avec plusieurs plateaux (Fig. M23). Ces caractéristiques pétro-géochimiques sont difficilement attribuables à un unique processus magmatique. Dans ce cas, d'importants processus de recyclage des cristaux et de contamination avec des liquides plus évolués semblent en partie pouvoir expliquer la signature « anormale » des produits émis en 1998 au cratère Hudson (Pietruzska *et al.*, 2009; Salaün *et al.*, 2010; Chapitre 4).

Au regard de ces résultats, nous soulignons que la définition du groupe AbG, telle que proposée pour les produits émis en 1998 dans l'Enclos Fouqué (Famin et al., 2009), n'est plus adaptée pour décrire la variabilité géochimique des magmas fournaisiens.

D'une manière générale, les magmas fournaisiens récents, émis dans l'Enclos Fouqué et en-dehors, appartiennent à la sous-série transitionnelle (aucune lave tholéiitique ou alcaline n'a été identifiée dans cette étude) et font référence à la terminologie SSB, telle que définie par Albarède *et al.* (1997). La légère variabilité géochimique observée peut, quant à elle, être attribuée à divers processus magmatiques affectant les magmas lors de leurs remontées, à savoir (Chapitre 4) :

(1) de légères hétérogénéités de sources (e.g. Trous Blancs et Piton de Caille);

(2) l'effet de la cristallisation fractionnée (e.g. olivine : Piton de Caille; olivine-pyroxène : Piton Chisny; olivine-pyroxène-plagioclase : Juin 2014; Gurioli *et al.*, soumis à G3);

(3) le recyclage des cristaux d'olivine (océanites; Albarède *et al.*, 1997; Salaün *et al.*, 2010) et l'assimilation des cristaux de pyroxènes (e.g. Piton Chisny);

(4) la contamination par des liquides silicatés évolués (e.g. basaltes AbG; Pietruzska *et al.*, 2009; Salaün *et al.*, 2010).

Enfin, nous avons mis en évidence que la signature géochimique des magmas fournaisiens tend à s'homogénéiser lors de leurs remontées dans la croûte océanique, du fait des processus de mélange. Ces derniers sont favorisés par le stockage des magmas au niveau du sous-plaquage magmatique croûte-manteau puis au sein de la partie crustale de la plomberie magmatique. Ceci expliquerait la composition intermédiaire et apparemment homogène des magmas émis dans la zone centrale

.

6.1.2. Variabilité spatiale des marqueurs géochimiques

Les phénomènes de mélange et l'effet de la superposition de plusieurs processus magmatiques (parfois se superposant dans les produits d'un même centre éruptif; e.g. Piton Chisny) affectant les magmas lors de leurs remontées, rendent difficile l'identification des processus magmatiques impliqués dans la variabilité géochimique observée à l'échelle de l'édifice. Cependant, via l'étude des inclusions vitreuses au sein de phénocristaux d'olivine magnésienne ($Fo_{>86}$) de produits émis sur la NWRZ, nous avons montré qu'il était possible d'identifier certains marqueurs géochimiques traçant (1) de légères hétérogénéités de sources et, (2) la cristallisation du clinopyroxène dans la partie profonde de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise :

(1) pour les effets de sources : un enrichissement en éléments alcalins (AI) sans variation des concentrations en calcium. Cet enrichissement est corrélé à un enrichissement en ^{87}Sr et des ratios d'éléments traces variablement incompatibles (e.g. Zr/Y)
→ e.g. TaC sur la Fig. M24;

(2) pour les effets de cristallisation du clinopyroxène : un enrichissement en éléments alcalins (AI) corrélé à une diminution du ratio CaO/Al_2O_3, indépendamment de la composition isotopique et des ratios en éléments traces variablement incompatibles
→ e.g. PD et CHI (début/fin) sur la Fig M24.

Nous proposons ici d'identifier si ces processus magmatiques profonds s'expriment en surface par une quelconque répartition spatiale des magmas émis au Piton de la Fournaise (composition en roche totale).

D'une manière générale (et compte-tenu de la base de données présente ici), les produits les plus radiogéniques en Sr (proches un possible pôle PdN) se situent en-dehors de l'Enclos Fouqué (NWRZ, SVZ; Fig. M24a). A contrario, les produits les moins radiogéniques en Sr (vers un possible pôle PdF) ont une distribution spatiale plus dispersée (Enclos Fouqué, SVZ, NWRZ). Comme observé dans les parties précédentes, les produits émis dans l'Enclos Fouqué semblent avoir une composition intermédiaire. Les rapports d'éléments variablement incompatibles (e.g. Zr/Y; Fig. M24b) présentent une variabilité spatiale similaire. Les produits présents le long du Songit Lineament sont également assez représentatifs de cette variabilité en isotopes du Sr (Fig. M24a) et en rapports d'éléments variablement incompatibles (Fig. M24b) avec (i) une signature similaire à celle des produits centraux pour les produits échantillonnés au Fond de la Rivière de l'Est ou a proximité (e.g. Piton sous le Gîte, Petit Cratère ; Chapitre 4), et (ii) une signature mixte en s'éloignant de l'Enclos Fouqué (Fig. M24a,b). Cependant, soulignons que cette observation est biaisée par un défaut d'échantillonnage des produits en champ lointain (i.e. vers La Plaine des Palmistes).

Les marqueurs de cristallisation du clinopyroxène tels que définis ci-dessus présentent, en revanche, une distribution spatiale différente. Il apparaît clairement que les produits au sein de la NWRZ et de la SVZ sont majoritairement enrichis en alcalins (Fig. M24c) et appauvris

en CaO/Al_2O_3 (Fig. M24d) par rapport aux produits émis dans l'Enclos Fouqué et sur les rift zones associées (NERZ et SERZ). Cette observation semble corroborer l'existence d'une étape de cristallisation profonde à clinopyroxène, au niveau de la zone de sous-plaquage magmatique croûte-manteau, prédominante dans les produits émis sur la NWRZ. A contrario, à plus basses pressions (i.e. niveau crustal), nous avons vu que l'apparition du clinopyroxène est plus tardive, générant des rapports CaO/Al_2O_3 plus élevés et corrélés à de faibles concentrations en éléments alcalins pour les produits émis dans l'Enclos Fouqué et sur les rift zones associées (NERZ & SERZ ; Fig. M24c, d). Ceci pouvant permettre de suivre des magmas présentant des temps de résidence restreints au niveau du sous-plaquage croûte-manteau (Boudoire *et al.*, 2017a), i.e. transitant plus rapidement vers la partie centrale crustale de la plomberie magmatique.

Les seules exceptions dans notre base de données sont les produits de la NWRZ alignés sur la partie proximale du Songit Lineament (i.e. secteur du Fond de la Rivière de l'Est). Ces produits présentent une composition en éléments majeurs similaire à celle des magmas émis dans l'Enclos Fouqué. Nous proposons ici que les produits émis le long de structures favorables aux remontées magmatiques, comme le Songit Lineament, soient également issus de magmas ne subissant pas ou peu cette étape de cristallisation profonde à clinopyroxène. Cela est en accord avec les basses pressions (<3 kbar ; Chapitre 4) enregistrées dans ces produits par rapport aux autres produits périphériques (>3 kbar) mais soulève également une problématique importante : ces produits sont-ils issus de la partie centrale crustale de la plomberie magmatique (i.e. injection radiale ; Annexe M13) ou d'une alimentation décentrée (i.e. injection excentrique ; Annexe M13) ?

Le défaut d'échantillonnage sur la partie distale du Songit Lineament, i.e. vers la Plaine des Palmistes, ne nous permet pas à l'heure actuelle de réellement trancher entre les deux hypothèses. Dans un sens, la composition géochimique intermédiaire de certains produits en isotopes du Sr et en ratios d'éléments incompatibles (e.g. Formica Léo ; Chapitre 4), favorise l'hypothèse d'injections radiales depuis la partie profonde centrale de la plomberie magmatique dans laquelle les processus de mélange favorisent une telle homogénéisation de la composition des magmas (Chapitre 4). A contrario, la signature géochimique similaire de Petit Cratère, de Piton sous le Gîte, de Piton Rampe 14 (définie comme représentative du pôle d'affinité tholéiitique dans cette étude), semble indiquer que ces produits ne subissent pas ou peu de mélange, comme attendu pour des injections magmatiques se produisant indépendamment de la partie centrale de la plomberie magmatique. Si un échantillonnage plus dense est requis pour répondre précisément à cette problématique, nous proposons ici que injections radiales et excentriques ne sont pas mutuellement exclusives sur de telles structures.

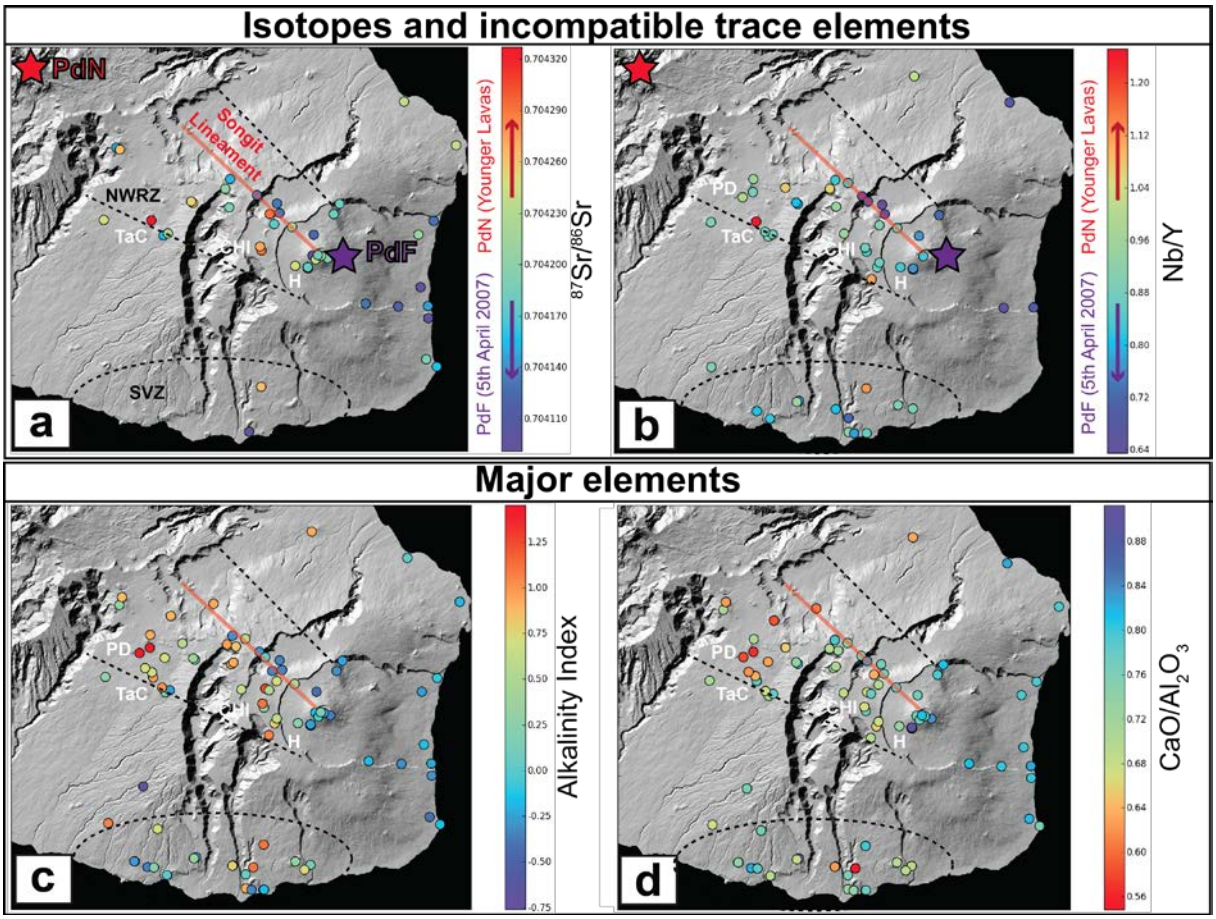


Fig. M24 : Variabilité spatiale des marqueurs géochimiques de source (a : $^{87}Sr/^{86}Sr$; b : Nb/Y), de l'alcalinité (c : Alkalinity Index) et de cristallisation (d : CaO/Al_2O_3) des produits éruptifs récents (Fisk *et al.*, 1988; Graham *et al.*, 1990; Vlastelic *et al.*, 2005, 2007, 2009; Boivin et Bachèlery, 2009; Di Muro *et al.*, 2014; Valer, 2016; Valer *et al.*, 2017 ; Chapitre 4). Le pôle PdN souligne la composition des laves récentes du Piton des Neiges (e.g. Younger Lavas; Smietana, 2011). Le pôle PdF souligne ici la composition des magmas émis le 5 avril 2007 (Di Muro *et al.*, 2014). TaC : Trous à Cabris. PD : Piton Desforges. CHI : Piton Chisny. H : Hudson (1998).

6.2. Origine du dégazage de CO_2 à travers le sol

6.2.1. Variabilité isotopique du CO_2 émis à travers le sol

La variabilité isotopique du carbone dans le CO_2 émis à travers le sol en contexte volcanique, est classiquement attribuée à de nombreux processus (voir Hoefs (2015) pour une revue) :

(1) variabilité à la source (Sano et Marty, 1995) et/ou liée à des phénomènes de recyclage ou de décarbonatation de matériaux crustaux (Allard *et al.*, 1991; Paonita *et al.*, 2012; Troll *et al.*, 2012);

(2) fractionnement isotopique lors du dégazage (Aubaud *et al.*, 2004);

(3) fractionnement par interaction avec l'eau à basse température (condensation) ou à haute température (évaporation), qui augmente ou abaisse le $\delta^{13}C$ respectivement (Mook *et al.*, 1974; Giammanco *et al.*, 1998);

(4) mélange avec la matière organique et respiration du sol (Cerling *et al.*, 1991; Chen, 1996; Amundson *et al.*, 1998);

(5) fractionnement par diffusion dans le sol (Camarda *et al.*, 2007; Federico *et al.*, 2010).

Nous avons souligné dans cette étude que la signature du $\delta^{13}C$ dans le CO_2 des échantillons de gaz prélevés dans le sol était appauvrie en ^{13}C ($\delta^{13}C$<-10 ‰). Cette signature avait précédemment été attribuée à un mélange important entre des composantes organique et magmatique (Liuzzo *et al.*, 2015). A ce titre, aucune variabilité liée à la présence de différents types de végétation en surface (Chen, 1996; Liuzzo *et al.*, 2015), ni de variabilité à la source (Chapitre 4) n'ont été identifiées. Les phénomènes de fractionnement isotopique par diffusion dans le sol semblent également limités comme semble le montrer l'étude préliminaire des profils verticaux (Annexe M10). Cependant, nos travaux ont permis d'identifier d'autres mécanismes impliqués dans l'appauvrissement en ^{13}C des échantillons de CO_2 dans le sol, relativisant l'importance de la contribution organique.

En premier lieu, nous avons mis en évidence que la majorité du CO_2 magmatique est déjà exsolvée au sein du manteau lithosphérique et qu'un dégazage encore plus avancé au niveau du sous-plaquage magmatique (à l'interface croûte-manteau) peut aboutir à des valeurs de $\delta^{13}C$ de l'ordre de -6,4±0,5 ‰ au niveau du sous-plaquage jusqu'à -7,9±0,6 ‰ à l'aplomb de l'Enclos Fouqué (Chapitre 4). Les valeurs de $\delta^{13}C$ estimées au niveau du sous-plaquage magmatique sont similaires à celles mesurées dans les émissions gazeuses des sources hydrothermales (e.g. Cilaos, Bras Cabot; Marty *et al.*, 1993) du côté du Piton des Neiges. Les valeurs estimées pour la partie crustale centrale de la plomberie magmatique sont, quant à elles, comparables aux émissions fumeroliennes syn-éruptives de 2014-2016 (ainsi qu'aux

mesures faites dans les eaux qui percolent dans le tunnel de RER; Fig. M25a). Dans un sens, cela souligne que la valeur de $\delta^{13}C$ (-4 ‰) classiquement considérée comme représentative de la composante magmatique (Marty *et al.*, 1992; Liuzzo *et al.*, 2015) est probablement surestimée sur la période 2014-2016 et serait plus probablement à situer à -6,4±0,5 ‰ voire -7,9±0,6 ‰ pour l'Enclos Fouqué. En conséquence, la composante magmatique du CO_2 échantillonné dans le sol pourrait être sous-estimée dans les études précédentes.

En second lieu, nous avons démontré qu'un fractionnement isotopique important ($\delta^{13}C$ jusqu'à -9,4 ‰; Mook *et al.*, 1974) pouvait avoir lieu par interaction avec l'eau (Chapitre 5). Toutain *et al.* (2002) ont également souligné que les records pluviométriques enregistrés en conditions tropicales au Piton de la Fournaise, pouvaient être à l'origine d'une consommation importante de CO_2 via des processus d'altération de l'encaissant basaltique. La distribution spatiale des analyses de $\delta^{13}C$ semble en effet indiquer des valeurs plus élevées au niveau de La Plaine des Cafres, qu'au niveau de La Plaine des Palmistes (Fig. M25a). Cela coïncide également avec la distribution des relevés pluviométriques indiquant une pluviométrie beaucoup plus importante (source Météo France) au sein de La Plaine des Palmistes qu'au sein de la Plaine des Cafres (Fig. M25a). En accord avec les résultats présentés ci-dessus (Chapitre 5), nous estimons que les valeurs de $\delta^{13}C$ les plus négatives mesurées pourraient également résulter d'une interaction importante avec les eaux météoriques s'infiltrant dans l'édifice. Cela se traduirait par des variations isotopiques majeures à grande (Fig. M25b) et petite (Boudoire *et al.*, 2017a) échelle spatiale.

En résumé, ces résultats soulignent trois points importants :

(1) un mélange important entre composante magmatique et organique n'est pas forcément nécessaire pour expliquer les faibles valeurs moyennes de $\delta^{13}C$ mesurées. Par exemple, des valeurs classiquement attribuées à une composante purement organique (-25 ‰) pourraient en réalité être représentatives d'une contribution magmatique importante (≈75 % ; Fig. M25b) dont la signature serait affectée par d'autres processus au sein de l'édifice (e.g. interaction avec l'eau météorique);

(2) si les interactions avec l'eau peuvent être à l'origine d'une importante perte en CO_2, affectant l'intensité des flux de CO_2 (Chapitre 5), cela n'affecte en revanche pas les variations temporelles des flux sur un même site, comme souligné dans cette étude (Chapitre 5) ainsi que sur d'autres édifices (Symonds *et al.*, 2001; Liuzzo *et al.*, 2013);

(3) le choix de sites de surveillance des flux de CO_2 à travers le sol ne doit pas se baser sur une étude unique de la signature isotopique du carbone en résultant. Des sites au sein desquels les valeurs de $\delta^{13}C$ sont très faibles ne sont pas nécessairement à exclure, et ceci est probablement d'autant plus vrai dans les environnements tropicaux.

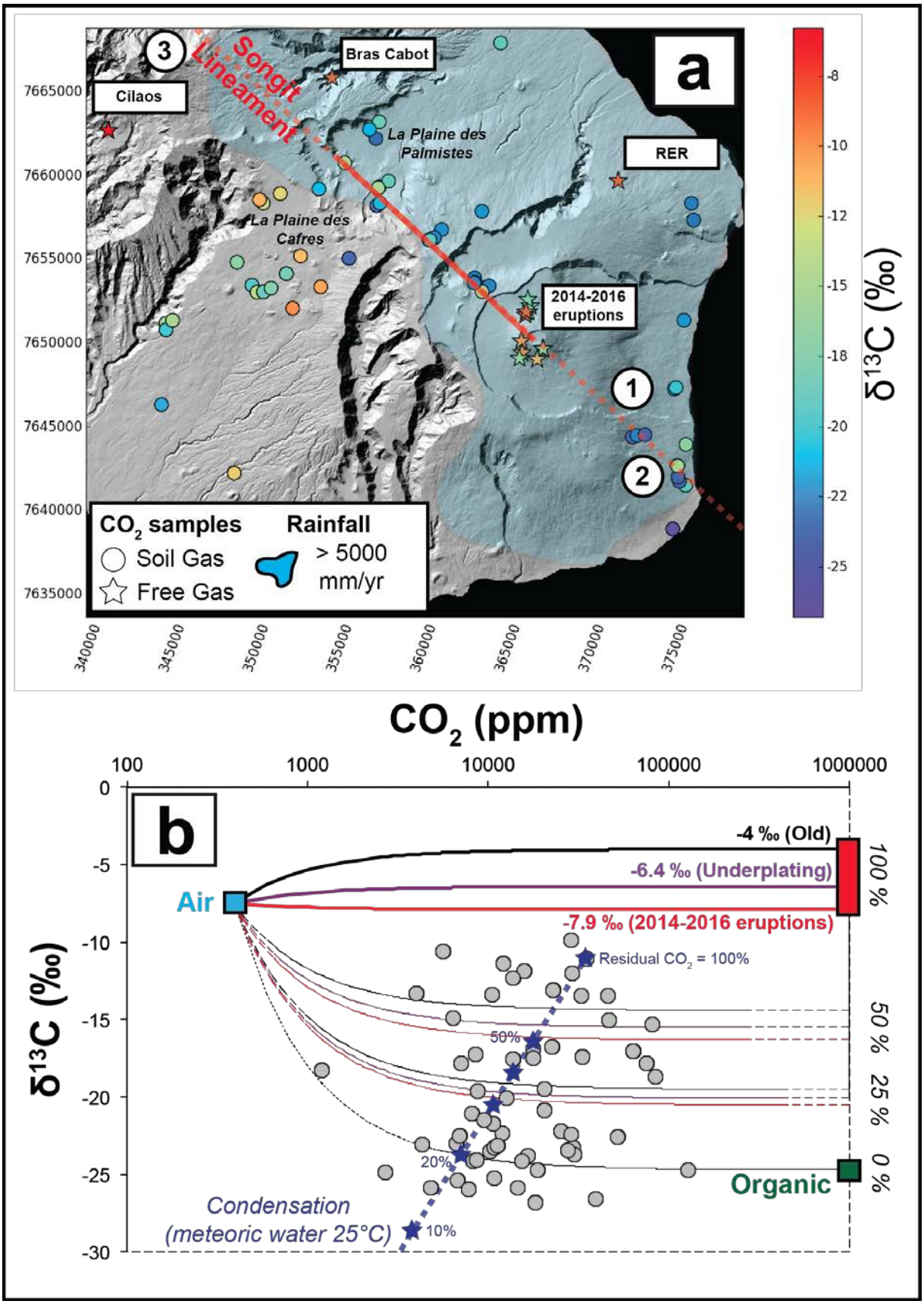


Fig. M25 : (a) Distribution spatiale des mesures de $\delta^{13}C$ du CO_2 (Liuzzo *et al.*, 2015; cette étude et données en cours). La répartition spatiale de la pluviométrie sur l'île de la Réunion est fournie par Météo France. (b) Modélisation des processus affectant la signature du CO_2 dans le sol au Piton de la Fournaise.

6.2.2. Variations spatio-temporelles des flux de CO_2 à travers le sol

Dans cette étude, nous avons identifié, via la distribution spatiale des flux de CO_2 au sein de la NWRZ, une structure volcano-tectonique principale active d'au moins 11 km de long orientée N135° : le Songit Lineament (ligne rouge continue sur la Fig. M25). Nous avons souligné, plus haut dans ce chapitre, que cette structure pourrait favoriser à la fois des injections radiales depuis la partie centrale crustale de la plomberie magmatique mais également des injections magmatiques excentriques depuis sa partie profonde décentrée (en accord avec la sismicité enregistrée au sein de la lithosphère mantellique à son aplomb; Boudoire *et al.*, 2017a). Alors que les éruptions sur les SERZ and NERZ sont davantage à mettre en relation avec des structures superficielles liées au glissement du flanc est de l'édifice (Michon *et al.*, 2015), il semblerait que le Songit Lineament soit en revanche associé à une structure plus profonde, connectée au manteau lithosphérique (Boudoire *et al.*, 2017a). Nous observons ici que son prolongement (ligne rouge en pointillés) passe également par des zones particulières de l'édifice (1, 2 et 3 sur Fig. M25), à savoir :

(1) la limite de détachement du flanc est, lors de l'éruption d'Avril 2007 (i.e. P3 dans Froger *et al.*, 2016);

(2) une zone d'anomalie de flux de CO_2 marquée par un enrichissement en ^{13}C (Liuzzo *et al.*, 2015; Fig. M25). Cette zone, appartenant à la SERZ, est également marquée par une sismicité profonde dans sa continuité en mer (i.e. 20-25 km bsl; Michon *et al.*, 2015) contrairement à la NERZ;

(3) une zone d'intense activité sismique au niveau crustal (<11 km bsl) sous le Piton des Neiges au niveau de La Roche Ecrite (Michon *et al.*, 2015; Ferrazzini, pers. com.).

Ces observations plaident encore davantage pour la présence d'une structure régionale profonde liée à l'héritage d'anciennes structures lithosphériques (Michon *et al.*, 2007) et réactivée lors des regains d'activité volcanique (Boudoire *et al.*, 2017a). Nous avons en effet souligné dans cette étude que la migration de la sismicité, depuis le manteau supérieur sous la NWRZ vers la zone centrale crustale de l'édifice, ainsi que les variations temporelles de flux de CO_2 détectées sur les stations distales, étaient en accord avec l'hypothèse d'un transfert magmatique depuis une partie décentrée profonde de la plomberie magmatique (Michon *et al.*, 2015). En domaine volcanique, de telles augmentations des flux de CO_2 sont souvent en lien avec des arrivées profondes de magma riche en CO_2 (Carapezza *et al.*, 2004; Pérez *et al.*, 2012). A ce titre, les variations rapides de flux peuvent tracer les transferts magmatiques au sein de la plomberie magmatique (Giammanco *et al.*, 2010; Camarda *et al.*, 2012; Liuzzo *et al.*, 2013). Cependant, l'origine de ces variations de flux de CO_2 est souvent débattue, et attribuée soit à l'exsolution de gaz du magma (Diliberto *et al.*, 2002; Giammanco and Bonfanti, 2009) et/ou à un changement de contraintes ou d'état de fracturation du système (Deegan *et al.*, 2010).

En ce sens, l'étude des corrélations temporelles entre sismicité et flux de CO_2 peut constituer un indicateur précieux quant aux mécanismes impliqués (Irwin and Barnes, 1980; Padron *et al.*, 2008; Perez *et al.*, 2006; Salazar *et al.*, 2002) :

(1) les anomalies de CO_2 peuvent anticiper ou être synchrones de l'accélération de l'activité sismique. Par exemple, à El Hierro, Padron *et al.* (2008) ont relevé en 2004 des flux anormaux (53,1 $g.m^{-2}.d^{-1}$ pour une moyenne de 12,5 $g.m^{-2}.d^{-1}$) précédant de quelques jours des évènements sismiques de forte magnitude (1,2 et 1,5). De même, avant l'éruption sous-marine de 2011-2012, une augmentation des flux de CO_2 dans le sol a été observée un mois avant l'éruption (atteignant son maximum une semaine avant) et du H_2S une journée avant (Pérez *et al.*, 2012; Padilla *et al.*, 2013). Dans ce cas de figure, le flux de CO_2 et la sismicité étaient une nouvelle fois fortement corrélés avec un décalage n'excédant pas trois jours;

(2) la mobilité importante du CO_2 lors de sa migration vers la surface le long de zones fracturées peut également permettre des remontées rapides de CO_2 à travers le sol, comme observées au Vésuve (Granieri *et al.*, 2010). Cependant, lorsque l'éloignement entre le site de mesure et celui d'exsolution des fluides est important, les anomalies positives de flux de CO_2 peuvent apparaître après l'accélération de l'activité sismique (Chiodini *et al.*, 2003).

Dans notre cas, les anomalies de CO_2 enregistrées sur les stations permanentes de l'OVPF sont généralement synchrones à la sismicité profonde (≈20 km de profondeur sous le niveau de la mer) sous le flanc ouest de l'édifice (Boudoire *et al.*, 2017b). Cette observation est difficilement réconciliable avec un transfert diffus de CO_2 exsolvé depuis le manteau, non seulement du point de vue de la durée nécessaire pour qu'un tel processus opère sur une colonne de 20 km (Hernandez *et al.*, 2001) mais également au vu des valeurs négatives de $\delta^{13}C$ mesurées dans les échantillons de surface. En effet, que ces valeurs résultent de phénomènes d'interaction avec l'eau ou de mélange/réequilibrage avec la matière organique, de tels processus peuvent difficilement affecter la signature du CO_2 lors de sa remontée sur un laps de temps si court. En revanche, nous avons montré que les flux de CO_2 au Piton de la Fournaise sont principalement contrôlés par des processus d'advection (différentiel de pression). Cela sous-entend qu'une variation de pression en profondeur est susceptible d'évacuer le CO_2 déjà stocké et rééquilibré dans l'édifice, générant une augmentation des flux de CO_2 potentiellement appauvris en ^{13}C. Les processus d'advection sont régis par la loi de Darcy qui, dans un modèle en une dimension, s'expriment via l'équation (Camarda *et al.*, 2006) :

$$F_{CO2} = (-\mu/k) \times ((P_L^2 - P_0^2) / (2 \times L \times P_L)$$

où F_{CO2} est le flux de CO_2 à travers le sol ($kg.m^{-2}.s^{-1}$), μ la viscosité du CO_2 ($1{,}372\ 10^{-5}$ $kg.m^{-1}.s^{-1}$), k la perméabilité du sol (m^2), L la profondeur sur laquelle s'effectue le processus (en m ; ici environ 20 000 m d'extension verticale entre la surface et le foyer de la sismicité mantellique), P_0 la pression atmosphérique (101325 Pa) et P_L la pression à la profondeur L

(en Pa). Evidemment, il est compliqué d'estimer une perméabilité moyenne représentative des 20 km séparant la surface du foyer des séismes, cela dépendant de nombreux paramètres tels que la saturation en eau du milieu, son état de fracturation, les lithologies traversées (basaltes, gabbros, ...). Classiquement les valeurs de perméabilité rapportées en domaine basaltique varient entre 10^{-9} à 10^{-14} m^2 (Ingebritsen et Manning, 2010; Titarenko et McCaig, 2013) avec une moyenne de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-12} m^2 (Saar et Manga, 1999; Pearson *et al.*, 2012) similaire à l'estimation moyenne de la perméabilité des couches superficielles en milieu volcanique (3,5 10^{-11} m^2; Liuzzo *et al.*, 2015). Avec ce coefficient, nous estimons qu'une surpression à 20 km de profondeur (i.e. 6 kbar) est susceptible de générer une augmentation des flux de CO_2 en surface au bout de quelques jours seulement (trois jours). Ceci est en accord avec le synchronisme observé entre l'augmentation des flux de CO_2 sur les stations distales et l'accélération de l'activité sismique profonde.

Cependant, il est important de noter qu'une légère surpression peut générer une augmentation des flux de CO_2 par advection, sans détection (faibles magnitudes) ou sans déclenchement (seuil de fracturation) d'évènements sismiques (Tang, 1997). Certains auteurs ont en conséquence développé des modèles FFM (Material Failure Forecast Method; Cornelius et Voight, 1995; Padron *et al.*, 2008) basés sur les variations de CO_2 afin de prédire la date de déclenchement des évènements sismiques (seuil de rupture). Si la source de surpression générant les variations temporelles de flux de CO_2 n'implique pas nécessairement la détection d'évènements sismiques (déformation cassante), cela peut en revanche être enregistré par le réseau géodésique (déformation plastique). En effet, de telles corrélations souvent attribuées à des processus magmatiques/tectoniques au sein de la partie superficielle de la plomberie magmatique sont parfois observées comme aux Champs Phlégréens (Granieri *et al.*, 2003) ou encore à l'Etna (Federico *et al.*, 2011). Inversement, dans certains cas, flux de CO_2 et inflation sont anticorrelés, comme observé au Kilauea en 2006, lorsque la diminution des émanations de CO_2 à travers le sol marqua l'augmentation des débits de laves et une accélération de l'inflation avant le regain d'activité de 2008 (Poland *et al.*, 2014). Ces auteurs ont attribué cette anticorrélation à la migration de fluides magmatiques depuis les parties les plus profondes de la plomberie magmatique, la modélisation d'une potentielle source profonde étant limitée par le déploiement spatial des réseaux géodésiques en milieu insulaire. Il en est de même au Piton de la Fournaise, où le réseau GNSS ne permet la modélisation de sources de surpression qu'au sein de la partie crustale de la plomberie magmatique (Peltier *et al.*, 2016). En conséquence, parfois, seuls les flux de CO_2 peuvent fournir une indication sur un changement d'activité au sein de la plomberie volcanique. Cela est particulièrement vrai lorsque le système est ouvert, lorsque les processus magmatiques sont de faibles amplitudes et/ou se déroulent dans la partie profonde du système (sismicité et déformation absentes ou difficilement détectables). Par exemple, le paroxysme de septembre 2004 à l'Etna fut précédé de plusieurs mois par une forte augmentation des flux de CO_2 à travers le sol (Gurrieri *et al.*, 2008) sans accélération de l'activité sismique, ni de l'inflation de l'édifice (Bonaccorso *et al.*, 2006).

Au regard des résultats décrits dans cette étude et des observations faites ci-dessus, nous proposons ici de résumer et de discuter ces liens entre flux de CO_2 à travers le sol, enregistrements géophysiques et activité volcanique au Piton de la Fournaise. En adoptant les

mêmes méthodes de correction de l'influence environnementale que celles décrites dans cette étude (Boudoire *et al.*, 2017b; Chapitre 5), actualisées avec un an de données supplémentaires (jusqu'en août 2017), nous proposons en Fig. M26, une synthèse des enregistrements des données CO_2-sol (i) sur les stations distales (≈ 12 km du sommet : PCRN, PNRN; Fig. M26; Boudoire *et al.*, 2017b), (ii) sur les points de contrôle proximaux (≈ 4 km du sommet : P1 et P3 pour lesquels les séries temporelles sont les plus longues; Fig. M26b) ainsi qu'une comparaison avec (iii) les enregistrements géophysiques du réseau de l'OVPF (sismicité et déformation; Fig. M26c; Boudoire *et al.*, 2017b). En accord avec les résultats précédemment décrit dans le Chapitre 5 de cette étude, la détection des anomalies positives de CO_2 et la comparaison avec les enregistrements géophysiques nous permettent de souligner et de préciser plusieurs observations, décrites ci-dessous.

Tout d'abord, les séries temporelles longues présentées ici (Fig. M26) permettent de confirmer que les anomalies de CO_2-sol sur les stations distales (e.g. PCRN, PNRN) sont corrélées avec l'activité sismique lithosphérique sous le flanc ouest de l'édifice (Boudoire *et al.*, 2017b). Les quatre anomalies de CO_2-sol détectées à PCRN (La Plaine des Cafres) sont à mettre en relation avec des périodes d'activité sismique au sein de la lithosphère à l'aplomb de La Plaine des Palmistes (PdC1) et de La Plaine des Cafres (PdC2, 3, 4). En revanche, l'anomalie principale de CO_2-sol détectée à PNRN (La Plaine des Palmistes) est en lien avec la seule période d'activité sismique lithosphérique à l'aplomb de La Plaine des Palmistes (PdP1).

Sur les points de contrôle proximaux (e.g. GITN), l'anomalie de CO_2-sol principale détectée (SL1) est corrélée avec la période principale de sismicité profonde à l'aplomb des cratères terminaux (avril-mai 2015; Boudoire *et al.*, 2017b). Notons qu'entre novembre 2015 et février 2016, ainsi qu'entre décembre 2016 et avril 2017, des flux de CO_2 élevés ont également été enregistrés, potentiellement corrélés à des périodes d'activité sismique le long du Songit Lineament (Boudoire *et al.*, 2017a). Cependant, tout comme les variations des flux de CO_2-sol du second ordre à PNRN et ce, malgré leurs liens avec des périodes d'activité éruptive au sein de l'Enclos Fouqué, l'interprétation des variations du second ordre à GITN nécessiteront (1) une série temporelle plus longue et (2) des enregistrements continus.

En résumé, les anomalies de CO_2-sol détectées sur les stations distales sont davantage corrélées avec les périodes d'activité sismique au sein de la lithosphère sous le flanc ouest de l'édifice, tandis que celles sur les points de contrôle proximaux sont probablement à mettre en lien avec une dynamique centrale. Une telle distinction spatiale des flux de CO_2-sol entre stations proches et distantes du sommet de l'édifice a également été décrite sur l'Etna (Giammanco *et al.*, 2010; Liuzzo *et al.*, 2013), permettant une meilleure détection des processus magmatiques sur l'ensemble de la plomberie magmatique, depuis sa partie profonde (stations distales) vers sa partie superficielle (stations proximales). Au Piton de la Fournaise, la principale anomalie de CO_2-sol sur les stations distales a été détectée en mars-avril 2014 (Fig. M26), anticipant de 3 mois la réactivation de l'édifice (éruption de juin 2014) après 41 mois d'inactivité éruptive (Boudoire *et al.*, 2017b). Sur les points proximaux, la principale anomalie fut détectée en avril-mai 2015, synchrone à la migration importante de la sismicité au sein de la partie crustale centrale de la plomberie magmatique (Lengliné *et al.*,

2016) et anticipant l'intense période d'activité éruptive de 2015 qui culmina avec l'éruption paroxymale d'août-octobre 2015 (GITN ; Chapitre 5).

La comparaison entre les séries temporelles continues des flux de CO_2-sol sur les stations distales (en particulier PCRN), et les enregistrements géophysiques sur la période 2013-2017, permettent de distinguer trois cas de figures :

(1) **les chutes de CO_2-sol anticipant les phases éruptives** de 36 à 63 jours sur la période 2013-2017 (49±10 jours en moyenne ; flèches rouges sur Fig. M26). Dans ce cas, les chutes de CO_2-sol sont souvent anticorrélées avec l'accélération de l'inflation et de la sismicité superficielle centrale. Ce cas a été observé 7 fois et a été interprété comme traduisant un transfert de fluides magmatiques depuis la partie profonde de la plomberie magmatique vers la partie superficielle centrale (Boudoire *et al.*, 2017b). Notons cependant que les précurseurs géophysiques furent courts, voire absents dans les jours précédents les éruptions de juin 2014, mai 2016 et septembre 2016 (Peltier *et al.*, 2016). En ce sens, les chutes de CO_2-sol furent les seuls précurseurs du regain d'activité éruptive dans l'Enclos Fouqué;

(2) **les chutes de CO_2 non suivies par des épisodes éruptifs** (flèches vertes sur Fig. M26). Ce cas a été observé 2 fois sur la période 2013-2017 (à partir de décembre 2013 et de novembre 2015). Cependant, notons que dans les deux cas (plus marqué pour le second), une accélération synchrone de l'inflation de l'édifice fut également enregistrée;

(3) **les augmentations de CO_2-sol pré- ou syn-éruptives** (flèches violettes sur Fig. M26). Dans ce cas les augmentations de CO_2-sol sont synchrones de l'accélération de l'inflation de l'édifice et de la sismicité superficielle, mais également de l'accélération plus inhabituelle de la sismicité profonde centrale. Ce cas a été interprété comme traduisant une réactivation de l'ensemble de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise (Boudoire *et al.*, 2017b) et a été observé à trois reprises : (i) en avril-mai 2015 lors de la migration de la sismicité au sein de la partie crustale centrale de la plomberie (Lengliné *et al.*, 2016), (ii) lors de l'éruption d'août 2015, associé à la recharge syn-éruptive d'octobre 2015 et, (iii) lors de l'intrusion de mai 2017 sous le flanc est de l'édifice.

Via les résultats de cette étude, nous soulignons donc l'importance de la surveillance des flux de CO_2 à travers le sol au Piton de la Fournaise afin (1) d'identifier des processus magmatiques non détectables sur les réseaux géophysiques (notamment au sein de la partie profonde de la plomberie magmatique) et (2) de préciser la nature des processus magmatiques par complémentarité avec les enregistrements géophysiques (réactivation de l'ensemble de la plomberie magmatique, transferts de fluides magmatiques vers la partie centrale superficielle de l'édifice …).

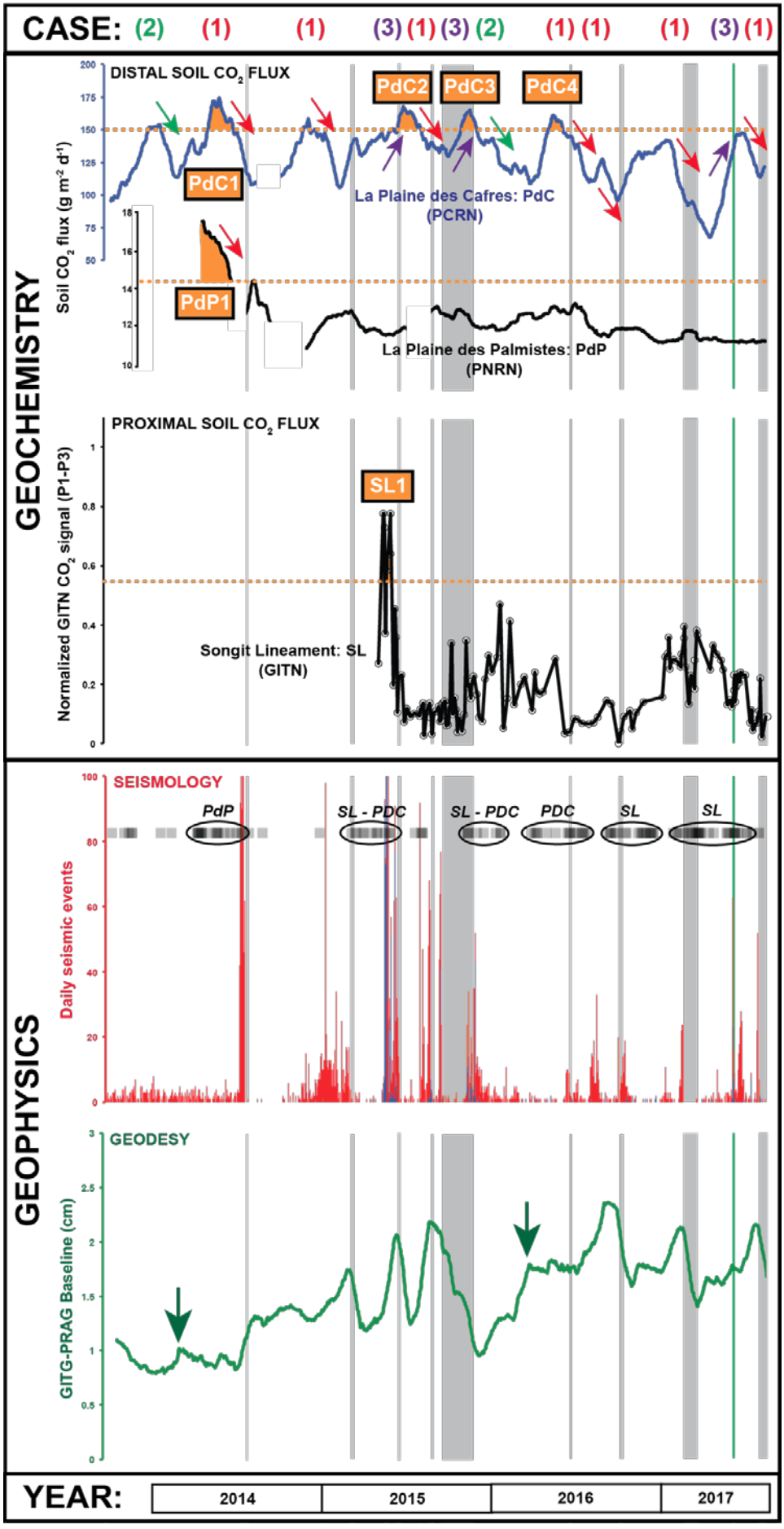

CASE: (2) (1) (1) (3) (1) (3) (2) (1) (1) (1) (3) (1)
GEOCHEMISTRY
DISTAL SOIL CO2 FLUX
Soil CO2 flux (g m-2 d-1)
PdC1
PdC2
PdC3
PdC4
La Plaine des Cafres: PdC (PCRN)
PdP1
La Plaine des Palmistes: PdP (PNRN)
PROXIMAL SOIL CO2 FLUX
Normalized GITN CO2 signal (P1-P3)
SL1
Songit Lineament: SL (GITN)
GEOPHYSICS
SEISMOLOGY
Daily seismic events
PdP
SL - PDC
SL - PDC
PDC
SL
SL
GEODESY
GITG-PRAG Baseline (cm)
YEAR:
2014
2015
2016
2017

Fig. M26 : Données continues géochimiques et géophysiques du réseau de surveillance de l'OVPF depuis 2013. Données CO_2-sol corrigées, filtrées et moyennées (30 jours) sur les stations distales (Boudoire *et al.*, 2017b). Données CO_2-sol normalisées sur les points de contrôle proximaux P1 et P3 (Chapitre 5). Les seuils de détection des anomalies positives de CO_2 (pointillés orange) ont été déterminés via l'algorithme de maximisation décrit dans Boudoire *et al.* (2017b). Activité sismique (en noir : périphérique profonde (i.e. mantellique, >11 km bsl); en bleu : centrale intermédiare (2-11 km bsl); en rouge : centrale superficielle (<2 km bsl)) et élongation de la ligne de base GITG-PRAG du réseau GNSS (Boudoire *et al.*, 2017b). Les flèches vertes soulignent les périodes de faux positifs, i.e. les périodes d'inflation et/ou de décroissance des flux de CO_2 non immédiatement suivies par une éruption (en gris) ou une intrusion (en vert). Les différentes anomalies de CO_2-sol et cas de figures sont décrits dans le texte.

6.3. Modèle fournaisien et comparaison avec d'autres édifices

Nous proposons ici un modèle schématique de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise compilant l'ensemble des résultats de ce travail de thèse (Fig. M27). Chaque partie principale de la plomberie magmatique ainsi que les processus magmatiques associés (1-4 sur Fig. M27) sont résumés, discutés et comparés aux résultats obtenus pour d'autres îles océaniques basaltiques.

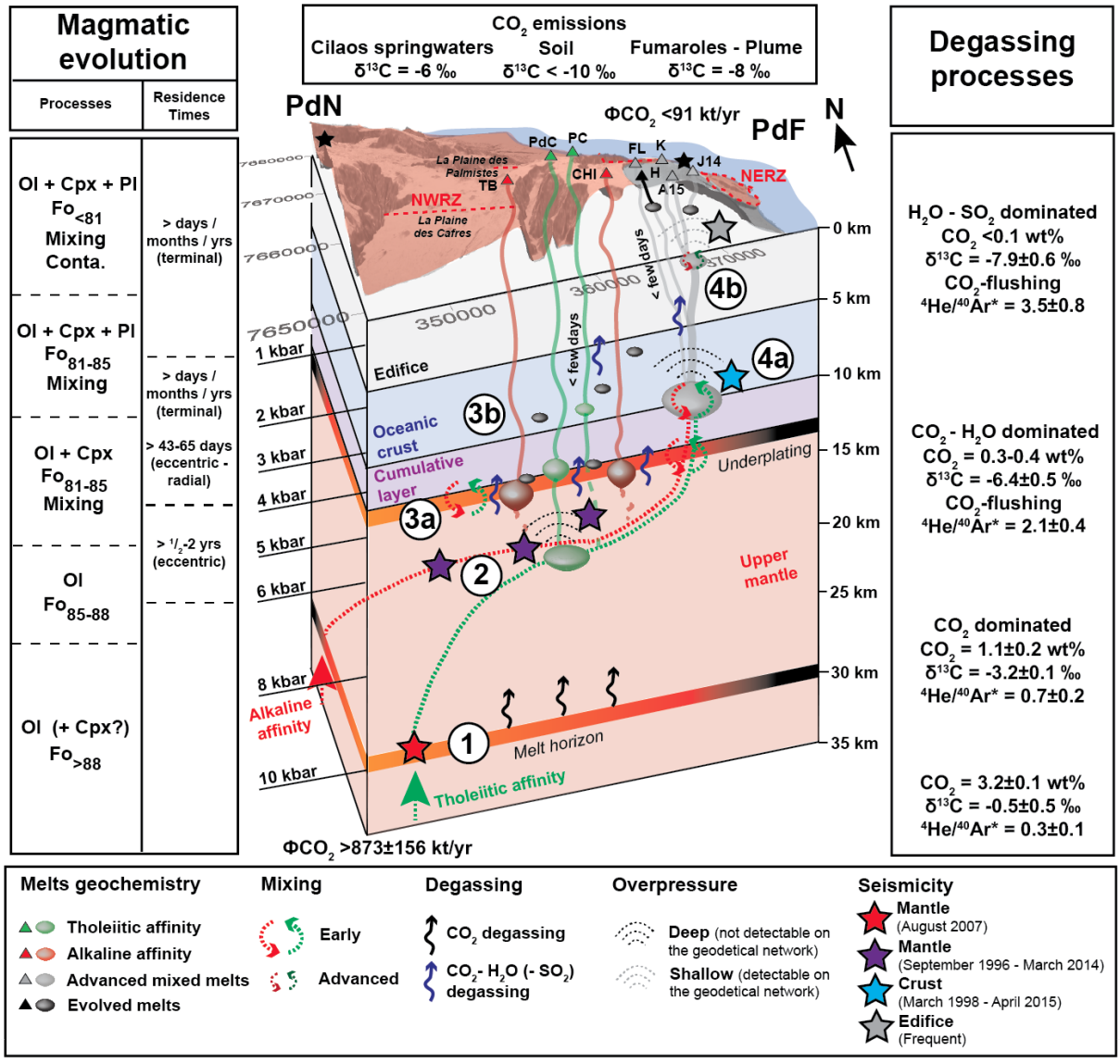


Fig. M27 : Modèle schématique de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise et des processus magmatiques associés, proposé en compilant l'ensemble des résultats de cette étude. TB : Trous Blancs; PdC : Piton de Caille; PC : Petit Cratère; CHI : Chisny; FL Formica Léo; H : Hudson 1998; K : Kapor 1998; J14 : June 2014; A2015 : August 2015.

6.3.1. Horizon magmatique mantellique profond

Cet horizon de faibles vitesses sismiques situé à environ 30 km de profondeur ((1) sur Fig. M27; Gallart *et al.*, 1999; Fontaine *et al.*, 2015) correspond à une zone d'équilibre des contraintes du fait du poids de l'édifice (Gerbault *et al.*, 2017). Il peut donc s'agir d'un horizon riche en liquide magmatique profond qui correspondrait à une zone de transfert magmatique similaire à celle proposée au Kilauea (Wright et Klein, 2006; Gonnermann *et al.*, 2012), à partir de laquelle le magma pourrait percoler verticalement au sein de la lithosphère mantellique (sous la SWRZ) sans transiter par le système central.

Ce niveau est caractérisé par l'activité sismique la plus profonde détectée sous l'île de La Réunion (à 25 km de distance du cône terminal, sous Le Tampon, entre le Piton des Neiges et le Piton de la Fournaise; Michon *et al.*, 2015; Boudoire *et al.*, 2017a). A l'issue de l'effondrement caldérique d'avril 2007, Massin (2009) nota une migration descendante de la sismicité depuis la partie centrale superficielle de l'édifice vers cette zone, suggérant une connexion entre les deux zones au sein de la plomberie magmatique (Michon *et al.*, 2015). La présence d'une telle sismicité profonde décentrée par rapport au système plus superficiel est fréquente sous les îles volcaniques basaltiques (Klügel *et al.*, 2015) et souvent associée à la partie la plus profonde de la plomberie magmatique. Au Kilauea, Aki et Koyanagi (1981) suggèrent en effet la présence d'une zone d'alimentation magmatique profonde décentrée, à 40 km du sommet, à l'extrémité de la SWRZ, marquée par la présence d'un trémor sismique permanent (40 km de profondeur). Cette théorie a récemment été corroborée par Wech *et al.* (2015) par la détection d'évènements sismiques de longue période (LPs) dans cette zone. A l'Etna, l'activité sismique profonde (de 20 à 30 km de profondeur) sous le flanc nord-ouest de l'édifice, serait également liée à la présence d'un réservoir profond décentré (Allard, 1997; Hirn *et al.*, 1997; Tanguy *et al*., 1997; Chiarabba *et al.*, 2000). Au Fogo, l'activité sismique la plus profonde (ca. ≈ 30 km de profondeur) est localisée sous le système Brava-Cadamosto, à 40 km au Sud-Ouest de l'île (Grevemeyer *et al.*, 2010).

Cependant, dans notre étude sur le Piton de la Fournaise (l'échantillonnage se focalisant sur les produits émis sur la NWRZ entre les Trous Blancs et l'Enclos Fouqué), nous n'avons pas identifié de produits éruptifs présentant des marqueurs pétrologiques et géochimiques traçant ce niveau profond. En revanche, en accord avec les premières hypothèses d'Albarède *et al.* (1997) et de Fretzdorff et Haase (2002), nous avons souligné la possibilité que cet horizon puisse constituer un premier niveau important (1) de différenciation précoce du magma primaire par cristallisation fractionnée du clinopyroxène et de l'olivine, expliquant l'absence d'olivine très magnésienne ($Fo_{>88}$) dans les produits éruptifs subaériens échantillonnés sur la NWRZ dans cette étude (modélisation AlphaMELTS; Chapitre 4) et (2) de dégazage (entre 64 et 74 % du CO_2 initialement dissous dans le liquide magmatique primaire serait exsolvé à ce niveau; Chapitre 4).

Ce niveau pourrait être alimenté, en proportions variables, par deux composantes mantelliques. L'une caractérisée par une affinité tholéiitique, appauvrie en ^{87}Sr et enrichie en ^{143}Nd (e.g. liquide du 5 avril 2007; Piton de Caille), l'autre caractérisée par une affinité alcaline, enrichie en ^{87}Sr et appauvrie en ^{143}Nd (e.g. Trous Blancs; Chisny) présentant des similarités géochimiques avec les rares données obtenues sur les laves les plus récentes

émises par le Piton des Neiges (Bosch *et al.*, 2008; Smietana, 2011). La distribution spatiale de ces marqueurs géochimiques sur l'édifice du Piton de la Fournaise n'a pas révélé de zones distinctes associées à ces deux composantes (Fig. M24). Cependant notons que depuis le déploiement du réseau sismique de l'OVPF sur l'ensemble du massif (1996; Michon *et al.*, 2015), trois périodes majeures de migration de la sismicité au sein du manteau ont été observées : (1) en 1996 et en 2014, sous la partie Nord de la NWRZ, en direction de la Plaine des Palmistes (Battaglia et al., 2005; Boudoire et al., 2017a) et, (2) en 2007, sous la partie Sud de la NWRZ, en direction de la Plaine des Palmistes (Massin, 2009). Dans le premier cas, les laves émises par la suite dans l'Enclos Fouqué ont été progressivement marquées par un enrichissement en ^{87}Sr (Di Muro *et al.*, 2014; Vlastelic, pers. com.). En revanche le second cas est à mettre en relation avec l'émission de laves dont la signature isotopique du strontium est la moins radiogénique documentée depuis 1998 (Di Muro *et al.*, 2014). La présence de deux zones spatialement distinctes d'extraction de liquides silicatés alimentant le Piton de la Fournaise ne peut donc pas être exclue.

6.3.2. Transferts au sein du manteau lithosphérique

La zone mantellique ((2) sur la Fig. M27) située entre l'horizon à 30 km de profondeur et le sous-plaquage magmatique à l'interface croûte-manteau ((3) sur Fig. M27) pourrait constituer une zone de transfert magmatique verticale sous la NWRZ et latérale vers la partie centrale de la plomberie magmatique (Michon *et al.*, 2015). La migration de la sismicité observée en 1996 et en 2014, pendant des périodes d'inactivité volcanique (1992-1998; 2010-2014), les fortes pressions enregistrées dans certaines inclusions magmatiques (Piton de Caille, Cratère Hudson; Bureau *et al.*, 1998, 1999; Chapitre 4), et les produits les plus magnésiens ($Fo_{>85}$) identifiés au sein de la NWRZ (Trous Blancs, Piton de Caille; Boudoire *et al.*, in prep) supportent cette idée.

La présence de structures régionales lithosphériques, pourrait favoriser un tel transfert magmatique latéral au Piton de la Fournaise comme cela a été proposé sur d'autres édifices. Au Kilauea, Wech *et al.* (2015) soulignent la présence d'une zone de failles mantelliques profondes (MFZ), liant la partie la plus profonde de la plomberie magmatique à sa partie la plus superficielle. Cette zone faciliterait le transport magmatique latéral au sein du manteau sous la SWRZ. Entre le système Brava-Cadamosto et le Fogo, Vales *et al.* (2014) soulignent également que les mécanismes au foyer des évènements sismiques mantelliques sont en accord avec la présence d'un réseau de failles normales régionales NO-SE entre les deux édifices (Vigia Falt séparant Fogo et Brava). Basé sur l'exemple d'El Hierro et sur les informations barométriques obtenues pour d'autres îles volcaniques dans l'Atlantique (La Palma, Desertas, Funchal Ridge, Madeira), Klügel *et al.* (2015) proposent que de telles migrations latérales de magma soient un processus relativement fréquent sous les îles volcaniques.

Au Piton de la Fournaise, nous avons vu que de tels transferts magmatiques latéraux au sein du manteau, en mars-avril 2014, pourraient avoir produit (1) des évènements sismiques profonds de faible magnitude ($M<1$) et (2) l'anomalie positive de CO_2-sol

principale sur la période 2013-2017 (Fig. M26; Boudoire *et al.*, 2017b). La possibilité que de tels transferts magmatiques aient lieu sous la NWRZ, i.e. sous-jacents aux zones peuplées de l'édifice, soulèvent d'importantes problématiques en terme de sécurité civile, pouvant mener à des remontées magmatiques ne transitant pas par la partie crustale centrale de la plomberie magmatique et alimentant des éruptions dynamiques (riches en gaz) et volumineuses (Michon *et al.*, 2015). En conséquence, nous encourageons, par les résultats de cette étude, la densification du réseau de surveillance sur le flanc ouest du Piton de la Fournaise et notamment celui du réseau de CO_2-sol sur l'ensemble de l'édifice.

Ces regains d'activité magmatique profonds décentrés semblent également anticiper la réactivation de la partie superficielle de la plomberie magmatique, de plusieurs mois à années comme observée à l'Etna en 2009-2010 (avant l'activité éruptive intense de 2011; Alparone *et al.*, 2012; Patane *et al.*, 2013), ou encore en 1994 et en 2007-2008 au Fogo (avant les épisodes éruptifs de 1995 et 2015; Grevemeyer *et al.*, 2010; Hildner *et al.*, 2011). Cependant, la relation de cause à effet entre réactivation sismique d'une zone profonde décentrée et celle de la partie superficielle centrale de l'édifice n'est pas toujours évidente. Dans un sens, sur la base de la composition en éléments traces et en Sr-Nd isotopes des laves de 1995 du Fogo et des données barométriques enregistrées dans les clinopyroxènes et les inclusions fluides associés, Hildner *et al.* (2011) proposent que le Brava et le Fogo sont alimentés par des systèmes magmatiques indépendants, hypothèse corroborée par la signature isotopique de l'hélium distincte entre les fumerolles des deux édifices (Dionis *et al.*, 2015). Dans d'autres cas, cette sismicité profonde est immédiatement suivie par un regain de l'activité sismique dans la partie superficielle centrale de l'édifice, suggérant une connexion hydraulique entre les deux parties de la plomberie magmatique et permettant la mise en pression de la partie centrale via un transfert de fluides magmatiques (Shapiro *et al.*, 2017). Ce fut par exemple le cas début 2011 à l'Etna, où un nouvel essaim de séismes profonds (jusqu'à 30 km de profondeur), fut suivi par deux mois de microsismicité superficielle (<10 km de profondeur) localisée sous la partie centrale et le flanc est de l'édifice (Patané *et al.*, 2013).

Au Piton de la Fournaise, la sismicité mantellique de 1996 et de 2014 fut rapidement suivie (de quelques mois) par une augmentation de la microsismicité superficielle (au dessus de niveau de la mer) au sein de l'édifice (Battaglia *et al.*, 2005; Boudoire *et al.*, 2017a). Cependant, la première éruption marquée par l'arrivée d'un magma moins différencié eut lieu 16 mois plus tard (mars 1998; Vlastelic *et al.*, 2007) dans le premier cas et 14 mois plus tard pour le second (mai 2015; Coppola *et al.*, 2017). Ces délais sont comparables avec les temps de résidence les plus longs rapportés dans cette étude, au sein des produits les plus primitifs de la NWRZ traçant ces niveaux mantelliques (12 à 17 mois en moyenne; Table M3; Piton de Caille, Below Petit Cratère), mais demeurent significativement plus courts que les temps de résidence moyens des magmas dans la zone centrale (i.e. 25 ans ; Sigmarsson *et al.*, 2005). En ce sens, un transfert de fluides (e.g. CO_2) lié à cette migration magmatique latérale mantellique pourrait (1) être à l'origine de l'augmentation de la microsismicité superficielle quasi-synchrone observée au-dessus du niveau de la mer et (2) déstabiliser des poches magmatiques résiduelles stockées dans la partie subaérienne de l'édifice comme lors de l'éruption de juin 2014, caractérisée essentiellement par des produits parmi les plus différenciés de la période récente (Gurioli *et al.*, soumis à G^3). De tels transferts d'éléments

volatils depuis les zones de stockage profondes de la plomberie magmatique sont également fréquents sous d'autres îles volcaniques basaltiques comme le Kilauea et l'Etna, en partie responsable des excès de CO_2 et de la positivation du $\delta^{13}C$ associée dans la phase gazeuse (Allard, 1997; Gerlach *et al.*, 2002; Poland *et al.*, 2014).

6.3.3. Sous-plaquage magmatique à l'interface croûte-manteau

Sous nombre d'îles océaniques basaltiques, la zone de sous-plaquage à l'interface croûte-manteau représente une discontinuité favorable à l'accumulation de magma (Stroncik *et al.*, 2009; Zanon et Frezzotti, 2013; Klügel *et al.*, 2015). Au Piton de la Fournaise, nous avons souligné par cette étude, l'importance de cette zone dans le dégazage et le stockage des magmas qui influencent la variabilité géochimique des magmas réunionnais ((3a) sur Fig. M27). La plupart des inclusions fluides dans les produits de la NWRZ enregistrent des pressions correspondant à ce niveau, traçant à la fois des phénomènes de cristallisation mais également de rééquilibrage des inclusions fluides (Chapitre 4).

Nous avons souligné que ce niveau correspondait à un important niveau de dégazage, non seulement de CO_2 (entre 88 et 90 % du CO_2 initialement dissout), mais également d'espèces s'exsolvant généralement du magma à plus basses pressions (H_2O, SO_2; Di Muro *et al.*, 2016). Ces phénomènes d'exsolution précoce seraient probablement liés à des arrivées de CO_2 d'origines plus profondes durant le transfert et le stockage magmatique au sein du manteau lithosphérique ((1) et (2) sur Fig. M27; Chapitre 4). Nous avons montré via nos simulations avec le logiciel AlphaMELTS, que la variation des teneurs en eau joue un rôle majeur dans les phénomènes de cristallisation/assimilation de clinopyroxène à ce niveau. Ce processus expliquerait la variabilité du rapport CaO/Al_2O_3 mesuré dans la majeure partie des produits émis sur la NWRZ (Fig. M24). Cependant, nous notons que dans les produits décrits dans cette étude, seuls les verres interstitiels et les compositions en roche totale sont marqués par l'effet du clinopyroxène. En effet, les inclusions vitreuses au sein des olivines les plus magnésiennes ($Fo_{>86}$) préservent la signature des hétérogénéités de source décrites ci-dessus, mais ne montrent pas de variations significatives du rapport CaO/Al_2O_3. En conséquence, dans notre étude, l'effet de la cristallisation du clinopyroxène dans les parties les plus profondes de la plomberie magmatique est restreint à une zone <6 kbar (Chapitre 4).

Jennings *et al.* (2017) ont montré que la zone de sous-plaquage magmatique à l'interface croûte-manteau, joue un rôle majeur dans le mélange et l'homogénéisation des magmas sous les îles océaniques Au Piton de la Fournaise, cette zone marque également une étape importante de mélange entre des magmas géochimiquement différents (hétérogénéités de sources, degré de différenciation) et de recyclage d'antécristaux, comme révélés par (1) la composition intermédiaire des inclusions vitreuses dans les olivines moins magnésiennes ($Fo_{<86}$) et (2) les zonations inverses des cristaux d'olivine faiblement magnésienne associés ($Fo_{81-82;}$ Longpré *et al.*, 2014; Chapitre 4). Les profils de diffusion associés nous ont permis d'estimer que les temps de résidence entre le moment du mélange magmatique et celui de l'éruption variaient de quelques mois à quelques années au minimum à ce niveau (e.g. Piton de Caille, Below Petit Cratère; Table M3).

6.3.4. Stockage et transferts crustaux

Des niveaux de stockage magmatique crustaux sont décrits au Kilauea, à l'Etna et au Piton de la Fournaise (Peltier *et al.*, 2009; Patané *et al.*, 2013; Poland *et al.*, 2014; pour une revue). En revanche, le développement de telles zones de stockages au sein de la croûte n'est pas systématique sous les îles océaniques basaltiques (Klügel *et al.*, 2015), dépendant principalement du taux d'alimentation magmatique (Clague and Dixon, 2000; Gonzales *et al.*, 2013) et de l'âge de la lithosphère (Hildner *et al.*, 2012). Par exemple, lors de l'éruption d'El Hierro en 2011-2012, les zonations des cristaux présents dans les produits éruptés suggèrent des temps de transfert magmatique courts (quelque heures à quelques jours) entre le manteau lithosphérique et le site éruptif (Longpré *et al.*, 2014).

Au Piton de la Fournaise, nous distinguons deux cas de figures selon que l'alimentation magmatique soit décentrée (éruptions « excentriques »; Annexe M13; (3) sur Fig. M27) ou à l'aplomb de la zone centrale (éruptions « radiales », « latérales » ou « sommitales »; Annexe M13; (4) sur la Fig. M27) :

(1) dans le cas d'une alimentation profonde décentrée (i.e. éruptions « excentriques »), représentée par la majorité des cônes périphériques de la NWRZ analysés dans cette étude, les intrusions magmatiques depuis la zone de sous-plaquage magmatique manteau-croûte semblent rarement caractérisées par le développement de zones de stockage crustales (e.g. Piton de Caille, Trous Blancs; (3a) sur Fig. M27) comme en témoigne l'absence de données barométriques associées au niveau crustal de la plomberie. Seuls quelques rares produits enregistrent des pressions crustales (e.g. Petit Cratère; (3b) sur Fig. M27). Cependant, ces produits sont caractérisés par des temps de résidence courts, n'excédant pas quelques semaines (48±23 jours) et remontant rapidement vers la surface (6±3 jours). Ces remontées rapides sont (i) suggérées par les textures de croissance rapide et (ii) nécessaires à la préservation des cristaux de clinopyroxènes (Chapitre 4);

(2) dans le cas d'une alimentation centrale, nous distinguons deux cas de figures :

(i) les éruptions « radiales » telles que celles du Formica Léo sur le Songit Lineament et d'Hudson en mars 1998 ((4a) sur Fig. M27). Les données barométriques (e.g. 2-3 kbar) pour le Formica Léo, suggèrent une zone située en base de croûte, zone marquée par l'activité sismique la plus profonde détectée sous la zone centrale (e.g. 6-9 km bsl; Battaglia *et al.*, 2005; Lengliné *et al.*, 2016). Ces éruptions sont similaires à celles du type Petit Cratère (3b), dans le sens où elles (i) ne transitent pas par le système d'alimentation centrale superficielle, (ii) présentent des textures de croissance rapide et (iii) sont caractérisées par des temps de résidence (43±16 et 65±19 jours pour Formica Léo et Hudson) et de remontée (14 et 1±1/2 jours) semblables. En revanche, elles s'en distinguent par leur signature géochimique soulignant d'importants

phénomènes de mélange (e.g. Sr-Nd isotopes et éléments traces; Formica Léo) et/ou de contamination (e.g. zonations multiples, Eu-anomalies; Hudson) favorisés au sein de la partie crustale centrale de la plomberie magmatique. A noter cependant, que malgré des temps de résidence relativement courts dans la partie crustale de la plomberie magmatique, ces magmas demeurent évolués ($Fo_{<84}$ Formica Léo), témoignant d'une étape de différenciation importante au sein du manteau lithosphérique. A ce titre, les macrocristaux d'olivine plus magnésiens du Formica Léo ($Fo_{>84}$) enregistrent des pressions plus importantes (e.g. 4 kbar) et des temps de résidence plus longs (160-941 jours; Table M3), similaires à ceux précédemment estimés pour les magmas résidant dans la zone de sous-plaquage magmatique à l'interface croûte-manteau;

(ii) les éruptions « terminales » pour lesquelles la remontée du magma suit une trajectoire plus « classique », remontant jusqu'à un potentiel réservoir situé au niveau de la mer ((4b) sur Fig. M27; Nercessian *et al.*, 1996; Peltier *et al.*, 2009) et/ou se stockant dans de petites poches magmatiques au sein de la partie subaérienne de l'édifice (Di Muro *et al.*, 2015). Ces éruptions sont soit « sommitales » (e.g. Kapor 1998, juin 2014, août 2015) ou « latérales » (e.g. 1977, 1986) selon leur localisation par rapport au Cône Central (Annexe M13). Cette alimentation magmatique classique de la partie centrale est favorable aux phénomènes de mélange (zonation en paliers) et d'homogénéisation de la signature géochimique des magmas (Di Muro *et al.*, 2014; Chapitre 4). Les basses pressions de ces niveaux de stockage sont également favorables à un dégazage encore plus avancé des magmas (92-94 % du CO_2 initialement dissous + H_2O + SO_2; Di Muro *et al.*, 2016 ; Chapitre 4) et à une étape de différentiation gabbroique ($Fo_{<85;}$ Famin *et al.*, 2009; Chapitre 4). Les temps de résidence associés peuvent être importants allant de plusieurs mois (215±63 jours pour les zonations normales en août 2015) à plusieurs années (e.g. juin 2014; Gurioli *et al.*, soumis à G^3). Sigmarsson *et al.* (2005) ont également mis en évidence, sur la base du déséquilibre des radionucléides, des temps de résidence pluriannuels pour les magmas stockés dans les réservoirs centraux superficiels (environ 25 ans). En revanche, les réalimentations magmatiques importantes favoriseraient la vidange de la partie superficielle de la plomberie magmatique (Coppola *et al.*, 2017), permettant l'émission de liquides silicatés ne présentant qu'un temps de résidence limité dans la partie la plus superficielle de l'édifice. Cela a été observé lors des trois éruptions récentes les plus volumineuses : (i) mars 1998 durant laquelle les magmas émis à Kapor ont progressivement acquis une signature *Hudsonienne*, enrichissement qui marquera l'ensemble de la période 1998-2007 (Villeneuve, 2000; Di Muro *et al.*, 2014); (ii) avril 2007 avec la signature particulière du liquide du 5 avril 2007 (Di Muro *et al.*, 2014); (iii) août 2015, durant laquelle en fin d'éruption, la signature Sr-isotopique des laves s'est inversée (Vlastelic, pers. com.) et les faibles zonations inverses des cristaux d'olivine indiquent des temps de résidence courts (18±9 jours, i.e. synchrones de l'augmentation des flux de CO_2 à travers le sol et du regain d'activité sismique profonde détectés en fin d'éruption; Boudoire *et al.*, 2017b).

Notons que contrairement aux études suggérant la présence d'une zone de stockage magmatique à l'interface croûte-édifice sous le système central (Nercessian *et al.*, 1996 ; Aki et Ferrazzini, 2000 ; Sigmarsson *et al.*, 2005), les données barométriques présentées dans notre étude (sous la NWRZ, mais également sous la zone centrale) enregistrent rarement des pressions traçant un tel horizon de stockage. En revanche, ce niveau pourrait constituer un palier d'arrêt lors de la propagation du magma vers la surface comme suggéré par (1) le rééquilibrage de certaines inclusions fluides (e.g. 1,5 kbar; 5 km sous le niveau de la mer; Chapitre 4) et (2) l'arrêt de la migration sismique à 5 km sous le niveau de la mer pendant six jours en avril 2015, avant de poursuivre son ascension jusqu'au niveau de la mer (Lengliné *et al.*, 2016).

Conclusion et perspectives

L'étude des produits éruptifs récents (<5 ka) émis en dehors de l'Enclos Fouqué, au sein de la sismologiquement active NO rift zone (NWRZ) du Piton de la Fournaise révèle une diversité géochimique et pétrologique recouvrant celle classiquement décrite par les produits actuellement émis dans l'Enclos Fouqué. Nous proposons par cette étude que cette variabilité est principalement liée à de petites hétérogénéités de sources et à des processus de cristallisation/assimilation polybariques. Les phénomènes de contamination ne semblent jouer qu'un rôle mineur et tardif dans la variabilité géochimique des magmas fournaisiens récents.

Cette étude souligne que les magmas fournaisiens récents, émis sur l'ensemble du massif, demeurent transitionnels (SSB). Nous soulignons ici que la terminologie AbG, telle que définie précédemment pour distinguer la signature particulière des produits de l'éruption de mars 1998 au Cratère Hudson, n'a vocation qu'à désigner des liquides SSB contaminés tardivement lors de la remontée du magma.

Le modèle proposé pour la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise apparaît comme un modèle hybride au regard d'autres systèmes volcaniques comme le Kilauea (Hawaii) ou El Hierro (Canaries). Nous avons confirmé le caractère décentré de la partie profonde mantellique de la plomberie magmatique du Piton de la Fournaise et le rôle des structures régionales dans les transferts magmatiques latéraux au sein du manteau lithosphérique sous la NWRZ. La présence de nombreuses zones de stockage au sein du manteau et de la croûte est à l'origine du caractère évolué et dégazé des magmas atteignant la partie centrale superficielle de la plomberie magmatique.

A ce titre, la zone de sous-plaquage magmatique manteau-croûte constitue un important niveau de dégazage et de différenciation des magmas fournaisiens. Les enregistrements géophysiques et géochimiques du réseau de surveillance ainsi que l'analyse pétrologique des produits émis au sein de la NWRZ suggèrent, qu'à ce niveau, les magmas puissent être stockés entre plusieurs mois et plusieurs années. Cependant, nous soulignons également que les transferts latéraux au sein du manteau lithosphérique peuvent générer (1) une réactivation de la zone centrale par connexions hydrauliques et (2) des intrusions magmatiques sous la NWRZ, avec peu, voire sans stockage crustal prolongé, i.e. remontant en quelques jours/semaines depuis le manteau lithosphérique (Songit Linament).

A contrario, les magmas atteignant la partie centrale superficielle de la plomberie magmatique peuvent résider plusieurs années dans des réservoirs magmatiques crustaux, au sein desquels les phénomènes de mélange magmatique tendent à homogénéiser la signature géochimique des laves émises. Seules les rares éruptions paroxymales semblent préserver en partie l'hétérogénéité de la signature géochimique originelle des magmas impliqués (1) par vidange de la partie la plus superficielle de la plomberie magmatique (août 2015) et/ou (2) en empruntant des conduits d'alimentation différents de ceux classiquement impliqués dans l'activité centrale du Piton de la Fournaise (mars 1998).

Au regard des produits analysés dans cette étude et des résultats, nous encourageons les futures études au Piton de la Fournaise à s'orienter sur :

(1) la caractérisation de l'horizon magmatique à 30 km de profondeur, pour lequel peu de contraintes pétrologiques existent. Y trouve-t-on des indices de la cristallisation précoce du clinopyroxène ? Cet horizon permet-il également des transferts magmatiques latéraux ? Des intrusions magmatiques peuvent-elles directement percoler verticalement depuis cet horizon ?

(2) l'activité magmatique sur les autres rift zones récentes (SVZ, NPRA …). Les éruptions associées sont-elles liées à des processus magmatiques similaires ? Ces zones aujourd'hui asismiques sont-elles susceptibles d'être réactivées ?

(3) la possible contribution de deux zones d'extraction magmatique au sein du manteau, géochimiquement et spatialement indépendantes. Peut-on confirmer cette hypothèse ? Quelles sont les conséquences au regard de l'activité du Piton des Neiges ? Quelle signification attribuer à l'activité sismique intense sous la Roche Ecrite, dans le prolongement du Songit Lineament ?

L'étude de la variabilité spatio-temporelle des flux de CO_2 à travers le sol au sein de la NWRZ et de la signature isotopique du carbone associé, nous a permis d'identifier les processus impliqués dans le dégazage à travers le sol du massif et de valider le développement d'une telle technique en milieu tropical afin (i) de tracer les transferts magmatiques profonds, mantelliques difficilement détectables par le réseau géophysique actuel et (ii) de préciser la nature de ces réactivations (transferts essentiellement crustaux, réactivation de l'ensemble de la plomberie …). Nous promouvons ainsi le développement d'une telle méthode de surveillance en complément des réseaux géophysiques afin d'améliorer notre capacité à détecter des changements de dynamisme syn-éruptif et à développer de nouveaux précurseurs sur l'ensemble du massif. A ce titre, nous encourageons au Piton de la Fournaise :

(1) le développement du réseau CO_2-sol près de l'édifice (GITN) et sur le flanc est de l'édifice (détachement du flanc, sismicité en mai 2017, éruptions latérales sur les rift zones NE et SE),

(2) l'automatisation des modèles de corrections sur les données continues afin de mettre à disposition de l'OVPF des données validées en temps-réel.

Références

Abchir, A.M., Semet, M.P., Boudon, G., Ildefonse, P., Bachèlery, P. and Clocchiatti, R., 1998. Huge hydrothermal explosive activity on Piton de la Fournaise, Réunion Island : The Bellecombe ash member, 2700 BC. In The European Laboratory Volcanoes, Proceedings of the 2nd workshop, Santorini, Greece, Casale R. et al.(eds), European Commission, Brussels (pp. 447-455).

Acocella, V. and Neri, M., 2003. What makes flank eruptions ? The 2001 Etna eruption and its possible triggering mechanisms. Bulletin of Volcanology, 65(7), pp.517-529.

Aiuppa, A., Caleca, A., Federico, C., Gurrieri, S. and Valenza, M., 2004. Diffuse degassing of carbon dioxide at Somma–Vesuvius volcanic complex (Southern Italy) and its relation with regional tectonics. Journal of volcanology and geothermal research, 133(1), pp.55-79.

Aiuppa, A., and Federico, C., 2004. Anomalous magmatic degassing prior to the 5th April 2003 paroxysm on Stromboli. Geophysical Research Letters, 31(14).

Aiuppa, A., Federico, F., Giudice, G., Gurrieri, S., Liuzzo, M., Shinohara, H., Favara, R. and Valenza, M., 2006. Rates of carbon dioxide plume degassing from Mount Etna volcano. J. Geophys. Res., 111, B09207, doi:10.1029/2006JB004307.

Aiuppa, A., Fiorani, L., Santoro, S., Parracino, S., D'Aleo, R., Liuzzo, M., Maio, G. and Nuvoli, M., 2017. New advances in Dial-LiDAR-based remote sensing of the volcanic CO2 flux. Frontiers in Earth Science, 5, p.15.

Aiuppa, A., Fiorani, L., Santoro, S., Parracino, S., Nuvoli, M., Chiodini, G., Minopoli, C. and Tamburello, G., 2015. New ground-based lidar enables volcanic CO2 flux measurements. Scientific reports, 5, p.13614.

Aiuppa, A., Moretti, R., Federico, C., Giudice, G., Gurrieri, S., Liuzzo, M., Papale, P., Shinohara, H. and Valenza, M., 2007. Forecasting Etna eruptions by real-time observation of volcanic gas composition. Geology, 35(12), pp.1115-1118.

Aiuppa, A., Robidoux, P., Tamburello, G., Conde, V., Galle, B., Avard, G., Bagnato, E., De Moor, J.M., Martínez, M. and Muñoz, A., 2014. Gas measurements from the Costa Rica–Nicaragua volcanic segment suggest possible along-arc variations in volcanic gas chemistry. Earth and Planetary Science Letters, 407, pp.134-147.

Aki, K. and Koyanagi, R., 1981. Deep volcanic tremor and magma ascent mechanism under Kilauea, Hawaii. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 86(B8), pp.7095-7109.

Aki, K. and Ferrazzini, V., 2000. Seismic monitoring and modeling of an active volcano for prediction. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 105(B7), pp.16617-16640.

Aki, K. and Ferrazzini, V., 2001. Comparison of Mount Etna, Kilauea, and Piton de la Fournaise by a quantitative modeling of their eruption histories. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 106(B3), pp.4091-4102.

Albarède, F., Luais, B., Fitton, G., Semet, M., Kaminski, E., Upton, B.G.J., Bachelery, P. and Cheminée, J.L., 1997. The geochemical regimes of Piton de la Fournaise volcano (Réunion) during the last 530 000 years. Journal of Petrology, 38(2), pp.171-201.

Albarede, F. and Tamagnan, V., 1988. Modelling the recent geochemical evolution of the Piton de la Fournaise volcano, Réunion Island, 1931–1986. Journal of Petrology, 29(5), pp.997-1030.

Allard, P., 1997. Endogenous magma degassing and storage at Mount Etna. Geophysical Research Letters, 24(17), pp.2219-2222.

Allard, P., Burton, M. and Muré, F., 2005. Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas. Nature, 433(7024), pp.407-410.

Allard, P., Carbonnelle, J., Dajlevic, D., Le Bronec, J., Morel, P., Robe, M.C., Maurenas, J.M., Faivre-Pierret, R., Martin, D., Sabroux, J.C. and Zettwoog, P., 1991. Eruptive and diffuse emissions of CO2 from Mount Etna. Nature, 351(6325), pp.387-391.

Allard, P., La Spina, A., Tamburello, G., Aiuppa, A., Burton, M., Di Muro, A. and Staudacher, T., 2011. First measurements of magmatic gas composition and fluxes during an eruption (October 2010) of Piton de la Fournaise hot spot volcano, La Réunion island. Geophys. Res. Abstr., EGU2011-13182, Oral Presentation, EGU General Assembly.

Alparone, S., Barberi, G., Cocina, O., Giampiccolo, E., Musumeci, C. and Patanè, D., 2012. Intrusive mechanism of the 2008–2009 Mt. Etna eruption : Constraints by tomographic images and stress tensor analysis. Journal of volcanology and geothermal research, 229, pp.50-63.

Amundson, R., Stern, L., Baisden, T. and Wang, Y., 1998. The isotopic composition of soil and soil-respired CO2. Geoderma, 82(1), pp.83-114.

Anderson, A.T. and Brown, G.G., 1993. CO2 contents and formation pressures of some Kilauean melt inclusions. Am. Mineral. 78, pp. 794–803.

Anderson, K.R. and Poland, M.P., 2017. Abundant carbon in the mantle beneath Hawai'i. Nature geoscience, doi: 10.1038/NGEO3007.

Andersen, T. and Neumann, E.R., 2001. Fluid inclusions in mantle xenoliths. Lithos, 55(1), pp.301-320.

Antoshechkina, P.M. and Asimow, P.D., 2010, December. AlphaMELTS 3.0 and the MAGMA website : educational and research tools for studying the petrology and geochemistry of plate margins. In American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco (pp. 13-17).

Antoshechkina, P.M., Asimow, P.D., Hauri, E.H. and Luffi, P.I., 2010, December. Effect of water on mantle melting and magma differentiation, as modeled using Adiabat_1ph 3.0. In AGU Fall Meeting Abstracts.

Arienzo, I., Carandente, A., Di Renzo, V., Belviso, P., Civetta, L., D'Antonio, M. and Orsi, G., 2013. Sr and Nd isotope analysis at the Radiogenic Isotope Laboratory of the Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Napoli—Osservatorio Vesuviano. Rapporti Tecnici INGV, 260, pp.1-18.

Ariskin, A.A. and Barmina, G.S., 1999. An empirical model for the calculation of spinel-melt equilibria in mafic igneous systems at atmospheric pressure : 2. Fe-Ti oxides. Contributions to Mineralogy and Petrology, 134(2), pp.251-263.

Asimow, P.D., Dixon, J.E. and Langmuir, C.H., 2003. A hydrous melting and fractionation model for mid-ocean ridge basalts : Application to the Mid- Atlantic Ridge near the Azores. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 5(1).

Asimow, P.D. and Ghiorso, M.S., 1998. Algorithmic modifications extending MELTS to calculate subsolidus phase relations. American Mineralogist, 83(9-10), pp.1127-1132.

Aster, E.M., Wallace, P.J., Moore, L.R., Watkins, J., Gazel, E. and Bodnar, R.J., 2016. Reconstructing CO2 concentrations in basaltic melt inclusions using Raman analysis of vapor bubbles. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 323, pp.148-162.

Aubaud, C., Pineau, F., Hékinian, R. and Javoy, M., 2005. Degassing of CO2 and H2O in submarine lavas from the Society hotspot. Earth and Planetary Science Letters, 235(3), pp.511-527.

Aubaud, C., Pineau, F., Hékinian, R. and Javoy, M., 2006. Carbon and hydrogen isotope constraints on degassing of CO2 and H2O in submarine lavas from the Pitcairn hotspot (South Pacific). Geophysical research letters, 33(2).

Aubaud, C., Pineau, F., Jambon, A. and Javoy, M., 2004. Kinetic disequilibrium of C, He, Ar and carbon isotopes during degassing of mid-ocean ridge basalts. Earth and Planetary Science Letters, 222(2), pp.391-406.

Aubinet, M., Vesala, T. and Papale, D. eds., 2012. Eddy covariance : a practical guide to measurement and data analysis. Springer Science & Business Media.

Augé, T., Lerebour, P. and Rançon, J.P., 1989. The Grand Brûlé exploration drilling : new data on the deep framework of the Piton de la Fournaise volcano. Part 3 : mineral chemistry of the cumulate rocks. Journal of volcanology and geothermal research, 36(1-3), pp.139-151.

Azzaro, R., Branca, S., Giammanco, S., Gurrieri, S., Rasà, R. and Valenza, M., 1998. New evidence for the form and extent of the Pernicana Fault System (Mt. Etna) from structural and soil–gas surveying. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 84(1), pp.143-152.

Bachèlery, P., 1981. Le Piton de la Fournaise (Île de la Réunion) : étude volcanique, structurale et pétrologique (Doctoral dissertation).

Bachèlery, P. and Mairine, P., 1990. Evolution volcano-structurale du Piton de la Fournaise depuis 0.53 Ma. Le volcanisme de la Réunion, Monographie. Cent. Rech. Volcanol., Clermont-Ferrand, France, pp.213-242.

Bacon, C.R., Newman, S. and Stolper, E., 1992. Water, CO [sub 2], Cl, and F in melt inclusions in phenocrysts from three Holocene explosive eruptions, Crater Lake, Oregon. American Mineralogist;(United States), 77.

Baker, D.R., 2008. The fidelity of melt inclusions as records of melt composition. Contributions to Mineralogy and Petrology, 156(3), pp.377-395.

Baker, D.R., Freda, C., Brooker, R.A. and Scarlato, P., 2005. Volatile diffusion in silicate melts and its effects on melt inclusions. Annals of Geophysics, 48(4-5).

Bakker, R.J. and Jansen, J.B.H., 1991. Experimental post-entrapment water loss from synthetic CO2-H2O inclusions in natural quartz. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(8), pp.2215-2230.

Baldocchi, D.D., 2003. Assessing the eddy covariance technique for evaluating carbon dioxide exchange rates of ecosystems : past, present and future. Global Change Biology, 9(4), pp.479-492.

Barde-Cabusson, S., Finizola, A., Peltier, A., Chaput, M., Taquet, N., Dumont, S., Duputel, Z., Guy, A., Mathieu, L., Saumet, S. and Sorbadère, F., 2012. Structural control of collapse events inferred by self-potential mapping on the Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 209, pp.9-18.

Barde-Cabusson, S., Finizola, A., Revil, A., Ricci, T., Piscitelli, S., Rizzo, E., Angeletti, B., Balasco, M., Bennati, L., Byrdina, S., Carzaniga, N., Crespy, A., Di Gangi, F., Morin, J., Perrone, A., Rossi, M., Roulleau, E., Suski, B. and Villeneuve, N., 2009. New geological insights and structural control on fluid circulation in La Fossa cone (Vulcano, Aeolian Islands, Italy). J. Volcanol. Geotherm. Res., 185, 231–245, doi: 10.1016/j.jvolgeores.2009.06.002.

Barnes, I., Evans, W.C. and White, L.D., 1988. The role of mantle CO2 in volcanism. Applied geochemistry, 3(3), pp.281-285.

Barry, P.H., Hilton, D.R., Füri, E., Halldórsson, S.A. and Grönvold, K., 2014. Carbon isotope and abundance systematics of Icelandic geothermal gases, fluids and subglacial basalts with implications for mantle plume-related CO2 fluxes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 134, pp.74-99.

Basile-Doelsch, I., Amundson, R., Stone, W.E.E., Borschneck, D., Bottero, J.Y., Moustier, S., Masin, F. and Colin, F., 2007. Mineral control of carbon pools in a volcanic soil horizon. Geoderma, 137(3), pp.477-489.

Basséguy, S., Nicolini, E., Staudacher, T., Klein, D., Delcher, E. and Bachelery, P., 2006. Parameters influencing radon content in groundwater of La Réunion Island. EGU General Assembly, 8, p.01148.

Battaglia, J., Ferrazzini, V., Staudacher, T., Aki, K. and Cheminée, J.L., 2005. Pre-eruptive migration of earthquakes at the Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). Geophysical Journal International, 161(2), pp.549-558.

Baubron, J.C. and Toutain, J.P., 1993. en relation avec l'activité volcanique et sismique sur les volcans de la Réunion. Projet.

Bell, D. and Rossman, G., 1992. Water in earth's mantle- The role of nominally anhydrous minerals. Science, 255(5050), pp.1391-1397.

Benaglia, T., Chauveau, D., Hunter, D. and Young, D., 2009. mixtools : An R package for analyzing finite mixture models. Journal of Statistical Software, 32(6), pp.1-29.

Bennati, L., Finizola, A., Walker, J.A., Lopez, D.L., Higuera-Diaz, I.C., Schütze, C., Barahona, F., Cartagena, R., Conde, V., Funes, R. and Rios, C., 2011. Fluid circulation in a complex volcano-tectonic setting, inferred from self-potential and soil CO2 flux surveys : the Santa María–Cerro Quemado–Zunil volcanoes and Xela caldera (northwestern Guatemala). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 199(3), pp.216-229.

Berkesi, M., Guzmics, T., Szabó, C., Dubessy, J., Bodnar, R.J., Hidas, K. and Ratter, K., 2012. The role of CO2-rich fluids in trace element transport and metasomatism in the lithospheric mantle beneath the Central Pannonian Basin, Hungary, based on fluid inclusions in mantle xenoliths. Earth and Planetary Science Letters, 331, pp.8-20.

Berkesi, M., Hidas, K., Guzmics, T., Dubessy, J., Bodnar, R.J., Szabo, C., Vajna, B. and Tsunogae, T., 2009. Detection of small amounts of H2O in CO2- rich fluid inclusions using Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 40(11), pp.1461-1463.

Bernard, A. and Munschy, M., 2000. Le bassin des Mascareignes et le bassin de Laxmi (Océan Indien occidental) se sont-ils formés à l'axe d'un même centre d'expansion ?. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science, 330(11), pp.777-783.

Bertagnini, A., Métrich, N., Landi, P. and Rosi, M., 2003. Stromboli volcano (Aeolian Archipelago, Italy) : An open window on the deep- feeding system of a steady state basaltic volcano. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 108(B7).

Bilham, R., 2009. The seismic future of cities. Bulletin of Earthquake Engineering, 7(4), pp.839-887.

Blundy, J. and Cashman, K., 2005. Rapid decompression-driven crystallization recorded by melt inclusions from Mount St. Helens volcano. Geology, 33(10), pp.793-796.

Bobrowski, N. and Platt, U., 2007. SO2/BrO ratios studied in five volcanic plumes. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 166(3), pp.147-160.

Bodnar, R.J., 2003a. Introduction to fluid inclusions. Fluid inclusions : Analysis and interpretation, 32, pp.1-8.

Bodnar, R.J., 2003b. Reequilibration of fluid inclusions. Fluid inclusions : Analysis and interpretation, 32, pp.213-230.

Bodnar, R.J., Binns, P.R. and Hall, D.L., 1989. Synthetic fluid inclusions- VI. Quantitative evaluation of the decrepitation behaviour of fluid inclusions in quartz at one atmosphere confining pressure. Journal of Metamorphic Geology, 7(2), pp.229-242.

Bohrson, W.A. and Clague, D.A., 1988. Origin of ultramafic xenoliths containing exsolved pyroxenes from Hualalai Volcano, Hawaii. Contributions to Mineralogy and Petrology, 100(2), pp.139-155.

Boivin, P. and Bachèlery, P., 2009. Petrology of 1977 to 1998 eruptions of Piton de la Fournaise, La Réunion Island. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 184(1), pp.109-125.

Bolder-Schrijver, L.J., Kriegsman, L.M. and Touret, J.L., 2000. Primary carbonate/CO~ 2 inclusions in sapphirine-bearing granulites from central Sri Lanka. Journal of Metamorphic Geology, 18(3), pp.259-270.

Bonaccorso, A., Bonforte, A., Guglielmino, F., Palano, M. and Puglisi, G., 2006. Composite ground deformation pattern forerunning the 2004–2005 Mount Etna eruption. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 111(B12).

Bonali, F.L., Corazzato, C. and Tibaldi, A., 2011. Identifying rift zones on volcanoes : an example from La Réunion island, Indian Ocean. Bulletin of volcanology, 73(3), pp.347-366.

Bonforte, A., Federico, C., Giammanco, S., Guglielmino, F., Liuzzo, M. and Neri, M., 2013. Soil gases and SAR measurements reveal hidden faults on the sliding flank of Mt. Etna (Italy). Journal of volcanology and geothermal research, 251, pp.27-40.

Bouhifd, M.A. and Jephcoat, A.P., 2006. Aluminium control of argon solubility in silicate melts under pressure. Nature, 439(7079), p.961.

Bory De Saint Vincent, J.B., 1804. Voyage dans les quatre principales îles des mers d'Afrique, fait par ordre du gouvernement, pendant les années 9 et 10 de la République (1801-1802). Paris, Buisson, 3 vol.in-8 et 1 atlas de 58 planches, 904 p.

Bosch, D., Blichert-Toft, J., Moynier, F., Nelson, B.K., Telouk, P., Gillot, P.Y. and Albarède, F., 2008. Pb, Hf and Nd isotope compositions of the two Réunion volcanoes (Indian Ocean) : A tale of two small-scale mantle "blobs" ?. Earth and Planetary Science Letters, 265(3), pp.748-765.

Bottinga, Y., 1969. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. Geochimica et Cosmochimica Acta, 33(1), pp.49-64.

Brenguier, F., Shapiro, N.M., Campillo, M., Nercessian, A. and Ferrazzini, V., 2007. 3- D surface wave tomography of the Piton de la Fournaise volcano using seismic noise correlations. Geophysical research letters, 34(2).

Brothelande, E., Finizola, A., Peltier, A., Delcher, E., Komorowski, J.C., Di Gangi, F., Borgogno, G., Passarella, M., Trovato, C. and Legendre, Y., 2014. Fluid circulation pattern inside La Soufrière volcano (Guadeloupe) inferred from combined electrical resistivity tomography, self-potential, soil temperature and diffuse degassing measurements. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 288, pp.105-122.

Brothelande, É., Lénat, J.F., Chaput, M., Gailler, L., Finizola, A., Dumont, S., Peltier, A., Bachèlery, P., Barde-Cabusson, S., Byrdina, S. and Menny, P., 2015. Structure and evolution of an active resurgent dome evidenced by geophysical investigations : The Yenkahe dome-Yasur volcano system (Siwi caldera, Vanuatu). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 322, pp.241-262.

Brugier, Y.A., 2016. Magmatologie du Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion) : approche volcanologique, pétrologique et expérimentale (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).

Brusca, L., Inguaggiato, S., Longo, M., Madonia, P. and Maugeri, R., 2004. The 2002–2003 eruption of Stromboli (Italy) : Evaluation of the volcanic activity by means of continuous monitoring of soil temperature, CO2 flux, and meteorological parameters. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 5(12).

Bucholz, C.E., Gaetani, G.A., Behn, M.D. and Shimizu, N., 2013. Post-entrapment modification of volatiles and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions. Earth and Planetary Science Letters, 374, pp.145-155.

Bureau, H., Métrich, N., Semet, M.P. and Staudacher, T., 1999. Fluid- magma decoupling in a hot- spot volcano. Geophysical Research Letters, 26(23), pp.3501-3504.

Bureau, H., Pineau, F., Métrich, N., Semet, M.P. and Javoy, M., 1998a. A melt and fluid inclusion study of the gas phase at Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). Chemical geology, 147(1), pp.115-130.

Bureau, H., Métrich, N., Pineau, F. and Semet, M.P., 1998b. Magma–conduit interaction at Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island) : a melt and fluid inclusion study. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 84(1), pp.39-60.

Burgisser, A. and Gardner, J.E., 2005. Experimental constraints on degassing and permeability in volcanic conduit flow. Bulletin of volcanology, 67(1), pp.42-56.

Burnard, P., 2004. Diffusive fractionation of noble gases and helium isotopes during mantle melting. Earth and Planetary Science Letters, 220(3), pp.287-295.

Burnard, P., Harrison, D., Turner, G. and Nesbitt, R., 2003. Degassing and contamination of noble gases in Mid- Atlantic Ridge basalts. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 4(1), pp.1-20.

Burnard, P., Reisberg, L. and Colin, A., 2014. An observed link between lithophile compositions and degassing of volatiles (He, Ar, CO2) in MORBs with implications for Re volatility and the mantle C/Nb ratio. Earth and Planetary Science Letters, 395, pp.159-167.

Burnham, K.P. and Anderson, D.R., 2004. Multimodel inference : understanding AIC and BIC in model selection. Sociological methods & research, 33(2), pp.261-304.

Burton, M., Neri, M. and Condarelli, D., 2004. High spatial resolution radon measurements reveal hidden active faults on Mt. Etna. Geophysical research letters, 31(7).

Burton, M.R., Sawyer, G.M. and Granieri, D., 2013. Deep carbon emissions from volcanoes. Rev. Mineral. Geochem, 75(1), pp.323-354.

Butz, A., Dinger, A.S., Bobrowski, N., Kostinek, J., Fieber, L., Fischerkeller, C., Giuffrida, G.B., Hase, F., Klappenbach, F., Kuhn, J. and Lübcke, P., 2017. Remote sensing of volcanic CO2, HF, HCl, SO2, and BrO in the downwind plume of Mt. Etna. Atmospheric Measurement Techniques, 10(1), pp.1-14.

Camarda, M., De Gregorio, S., Favara, R. and Gurrieri, S., 2007. Evaluation of carbon isotope fractionation of soil CO2 under an advective–diffusive regimen : a tool for computing the isotopic composition of unfractionated deep source. Geochimica et cosmochimica acta, 71(12), pp.3016-3027.

Camarda, M., De Gregorio, S. and Gurrieri, S., 2012. Magma-ascent processes during 2005–2009 at Mt Etna inferred by soil CO2 emissions in peripheral areas of the volcano. Chemical geology, 330, pp.218-227.

Camarda, M., Gurrieri, S. and Valenza, M., 2006. CO2 flux measurements in volcanic areas using the dynamic concentration method : Influence of soil permeability. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 111(B5).

Camarda, M., Gurrieri, S. and Valenza, M., 2006. In situ permeability measurements based on a radial gas advection model : Relationships between soil permeability and diffuse CO2 degassing in volcanic areas. pure and applied geophysics, 163(4), pp.897-914.

Campbell, I.H., 2002. Implications of Nb/U, Th/U and Sm/Nd in plume magmas for the relationship between continental and oceanic crust formation and the development of the depleted mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(9), pp.1651-1661.

Canil, D. and Fedortchouk, Y., 2001. Olivine–liquid partitioning of vanadium and other trace elements, with applications to modern and ancient picrites. The Canadian Mineralogist, 39(2), pp.319-330.

Cannata, A., Giudice, G., Gurrieri, S., Montalto, P., Alparone, S., Di Grazia, G., Favara, R., Gresta, S. and Liuzzo, M., 2010. Relationship between soil CO2 flux and volcanic tremor at Mt. Etna : Implications for magma dynamics. Environmental Earth Sciences, 61(3), pp.477-489.

Cannata, A., Spedalieri, G., Behncke, B., Cannavò, F., Di Grazia, G., Gambino, S., Gresta, S., Gurrieri, S., Liuzzo, M. and Palano, M., 2015. Pressurization and depressurization phases inside the plumbing system of Mount Etna volcano : Evidence from a multiparametric approach. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 120(9), pp.5965-5982.

Cannatelli, C., Doherty, A.L., Esposito, R., Lima, A. and De Vivo, B., 2015. Understanding a volcano through a droplet : A melt inclusion approach. Journal of Geochemical Exploration, 171, pp.4-19.

Capasso, G., Carapezza, M.L., Federico, C., Inguaggiato, S. and Rizzo, A., 2005. Geochemical variations in fluids from Stromboli volcano (Italy) : early evidences of magma ascent during 2002–2003 eruption. Bull. Volcanol, 68(2), pp.118-134.

Capasso, G., Favara, R. and Inguaggiato, S., 1997. Chemical features and isotopic composition of gaseous manifestations on Vulcano Island, Aeolian Islands, Italy : an interpretative model of fluid circulation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(16), pp.3425-3440.

Caracausi, A., Favara, R., Giammanco, S., Italiano, F., Paonita, A., Pecoraino, G., Rizzo, A. and Nuccio, P.M., 2003. Mount Etna : Geochemical signals of magma ascent and unusually extensive plumbing system. Geophysical Research Letters, 30(2).

Caracausi, A., Italiano, F., Paonita, A., Rizzo, A. and Nuccio, P.M., 2003. Evidence of deep magma degassing and ascent by geochemistry of peripheral gas emissions at Mount Etna (Italy) : assessment of the magmatic reservoir pressure. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 108(B10).

Carapezza, M.L., Inguaggiato, S., Brusca, L. and Longo, M., 2004. Geochemical precursors of the activity of an open- conduit volcano : The Stromboli 2002–2003 eruptive events. Geophysical Research Letters, 31(7).

Carapezza, M.L., Ricci, T., Ranaldi, M. and Tarchini, L., 2009. Active degassing structures of Stromboli and variations in diffuse CO2 output related to the volcanic activity. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 182(3), pp.231-245.

Carlson, R.L. and Raskin, G.S., 1984. Density of the ocean crust. Nature, 311(5986), pp.555-558.

Carn, S.A., Fioletov, V.E., McLinden, C.A., Li, C. and Krotkov, N.A., 2017. A decade of global volcanic SO2 emissions measured from space. Scientific Reports, 7.

Carroll, M.R. and Rutherford, M.J., 1988. Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state: Results from measured wavelength shifts of sulfur X-rays. Amer. Mineral., 73, pp.845-849.

Carroll, M.R. and Stolper, E.M., 1991. Argon solubility and diffusion in silica glass: Implications for the solution behavior of molecular gases. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(1), pp.211-225.

Carroll, M.R. and Stolper, E.M., 1993. Noble gas solubilities in silicate melts and glasses : New experimental results for argon and the relationship between solubility and ionic porosity. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57(23-24), pp.5039-5051.

Cartigny, P., De Corte, K., Shatsky, V.S., Ader, M., De Paepe, P., Sobolev, N.V. and Javoy, M., 2001. The origin and formation of metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan : a nitrogen and carbon isotopic study. Chemical Geology, 176(1), pp.265-281.

Cerling, T.E., Solomon, D.K., Quade, J.A.Y. and Bowman, J.R., 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(11), pp.3403-3405.

Chaigneau, M., 1968. Sur les gaz occlus dans des Laves émises par le Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion). Bulletin Volcanologique, 32(3), pp.515-520.

Chamorro-Perez, E., Gillet, P., Jambon, A., Badro, J. and McMillan, P., 1998. Low argon solubility in silicate melts at high pressure. Nature, 393(6683), p.352.

Chaput, M. 2013. Déformation et activité intrusive des volcans boucliers-Du terrain à la modélisation numérique (Piton des Neiges, La Réunion) (Doctoral dissertation, Université de la Réunion).

Chaput, M., Pinel, V., Famin, V., Michon, L., & Froger, J. L., 2014. Cointrusive shear displacement by sill intrusion in a detachment : A numerical approach. Geophysical Research Letters, 41(6), pp. 1937-1943.

Charvis, P., Laesanpura, A., Gallart, J., Hirn, A., Lépine, J.C., Voogd, B., Minshull, T.A., Hello, Y. and Pontoise, B., 1999. Spatial distribution of hotspot material added to the lithosphere under La Reunion, from wide‐ angle seismic data. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 104(B2), pp.2875-2893.

Chen, C.Y., Frey, F.A., Garcia, M.O., Dalrymple, G.B. and Hart, S.R., 1991. The tholeiite to alkalic basalt transition at Haleakala Volcano, Maui, Hawaii. Contributions to Mineralogy and Petrology, 106(2), pp.183-200.

Chen, Y. and Zhang, Y., 2009. Clinopyroxene dissolution in basaltic melt. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(19), pp.5730-5747.

Cheng, W., 1996. Measurement of rhizosphere respiration and organic matter decomposition using natural 13 C. Plant and Soil, 183(2), pp.263-268.

Chevallier, L., 1979. Structures et évolution du volcan Piton des neiges, île de la Réunion : leurs relations avec les structures du bassin des Mascareignes, Océan indien occidental (Doctoral dissertation, Université Scentifique et Médicale de Grenoble).

Chevallier, L. and Bachèlery, P., 1981. Evolution structurale du volcan actif du Piton de la Fournaise, Ile de la Réunion—Océan indien occidental. Bulletin of Volcanology, 44(4), pp.723-741.

Chiarabba, C., Amato, A., Boschi, E. and Barberi, F., 2000. Recent seismicity and tomographic modeling of the Mount Etna plumbing system. Journal of Geophysical Research, 105(10), pp.923-10.

Chiodini, G., Caliro, S., Cardellini, C., Avino, R., Granieri, D. and Schmidt, A., 2008. Carbon isotopic composition of soil CO2 efflux, a powerful method to discriminate different sources feeding soil CO2 degassing in volcanic-hydrothermal areas. Earth and Planetary Science Letters, 274(3), pp.372-379.

Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., Raco, B. and Marini, L., 1998. Soil CO2 flux measurements in volcanic and geothermal areas. Applied Geochemistry, 13(5), pp.543-552.

Chiodini, G., Frondini, F., Cardellini, C., Granieri, D., Marini, L. and Ventura, G., 2001. CO2 degassing and energy release at Solfatara volcano, Campi Flegrei, Italy. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 106(B8), pp.16213-16221.

Chiodini, G., Frondini, F. and Raco, B., 1996. Diffuse emission of CO2 from the Fossa crater, Vulcano Island (Italy). Bulletin of Volcanology, 58(1), pp.41-50.

Chiodini, G., Granieri, D., Avino, R., Caliro, S., Costa, A. and Werner, C., 2005. Carbon dioxide diffuse degassing and estimation of heat release from volcanic and hydrothermal systems. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 110(B8).

Chiodini, G., Todesco, M., Caliro, S., Del Gaudio, C., Macedonio, G. and Russo, M., 2003. Magma degassing as a trigger of bradyseismic events : The case of Phlegrean Fields (Italy). Geophysical Research Letters, 30(8).

Clague, D.A., 1987. Hawaiian xenolith populations, magma supply rates, and development of magma chambers. Bulletin of Volcanology, 49(4), pp.577-587.

Clague, D.A. and Dixon, J.E., 2000. Extrinsic controls on the evolution of Hawaiian ocean island volcanoes. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 1(4).

Clocchiatti, R., Havette, A. and Nativel, P., 1979. Relations pétrogénétiques entre les basaltes transitionnels et les océanites du Piton de la Fournaise (île de la Réunion, Océan Indien) à partir de la composition chimique des inclusions vitreuses des olivines et des spinelles. Bulletin de Minéralogie, 102, pp.511-525.

Clocchiatti, R., Weisz, J., Mosbah, M. and Tanguy, J.C., 1992. Coexistence de "verres" alcalins et tholéiitiques saturés en CO2 dans les olivines des hyaloclastites d'Aci Castello (Etna, Sicile, Italie). Arguments en faveur d'un manteau anormal et d'un réservoir profond. Acta Vulcanol, 2, pp.161-173.

Collins, S.J., Pyle, D.M. and Maclennan, J., 2009. Melt inclusions track pre-eruption storage and dehydration of magmas at Etna. Geology, 37(6), pp.571-574.

Coogan, L.A., Hain, A., Stahl, S. and Chakraborty, S., 2005. Experimental determination of the diffusion coefficient for calcium in olivine between 900 C and 1500 C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(14), pp.3683-3694.

Coppola, D., Di Muro, A., Peltier, A., Villeneuve, N., Ferrazzini, V., Favalli, M., Bachèlery, P., Gurioli, L., Harris, A.J.L., Moune, S. and Vlastélic, I., 2017. Shallow system rejuvenation and magma discharge trends at Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island). Earth and Planetary Science Letters, 463, pp.13-24.

Coppola, D., Piscopo, D., Staudacher, T. and Cigolini, C., 2009. Lava discharge rate and effusive pattern at Piton de la Fournaise from MODIS data. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 184(1), pp.174-192.

Coquet, A., 2011. Dynamique éruptive au Piton de la Fournaise (oct. 2010) : analyse couplée du tremor sismique et des emissions de gaz magmatiques (Master dissertation, IPGP – Université Paris Diderot).

Cornelius, R.R. and Voight, B., 1995. Graphical and PC-software analysis of volcano eruption precursors according to the Materials Failure Forecast Method (FFM). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 64(3-4), pp.295-320.

Correale, A., Paonita, A., Martelli, M., Rizzo, A., Rotolo, S.G., Corsaro, R.A. and Di Renzo, V., 2014. A two-component mantle source feeding Mt. Etna magmatism : Insights from the geochemistry of primitive magmas. Lithos, 184, pp.243-258.

Correale, A., Rizzo, A.L., Barry, P.H., Lu, J. and Zheng, J., 2016. Refertilization of lithospheric mantle beneath the Yangtze craton in south-east China: Evidence from noble gases geochemistry. Gondwana Research, 38, pp.289-303.

Costa, F. and Dungan, M., 2005. Short time scales of magmatic assimilation from diffusion modeling of multiple elements in olivine. Geology, 33(10), pp.837-840.

Courtillot, V., Davaille, A., Besse, J. and Stock, J., 2003. Three distinct types of hotspots in the Earth's mantle. Earth and Planetary Science Letters, 205(3), pp.295-308.

Courtillot, V., Feraud, G., Maluski, H., Vandamme, D., Moreau, M.G. and Besse, J., 1988. Deccan flood basalts and the Cretaceous/Tertiary boundary. Nature, 333(6176), pp.843-846.

Crank, J., 1975. The Mathematics of Diffusion : 2d Ed. Clarendon Press.

Danyushevsky, L.V., Della-Pasqua, F.N. and Sokolov, S., 2000. Re-equilibration of melt inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-related magmas : petrological implications. Contributions to Mineralogy and Petrology, 138(1), pp.68-83.

Danyushevsky, L.V. and Plechov, P., 2011. Petrolog3 : Integrated software for modeling crystallization processes. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 12(7).

Danyushevsky, L.V., Sokolov, S. and Falloon, T.J., 2002. Melt inclusions in olivine phenocrysts : using diffusive re-equilibration to determine the cooling history of a crystal, with implications for the origin of olivine-phyric volcanic rocks. Journal of Petrology, 43(9), pp.1651-1671.

Dasgupta, R. and Hirschmann, M.M., 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. Earth and Planetary Science Letters, 298(1), pp.1-13.

Dasgupta, R., Jackson, M.G. and Lee, C.T.A., 2010. Major element chemistry of ocean island basalts—conditions of mantle melting and heterogeneity of mantle source. Earth and Planetary Science Letters, 289(3), pp.377-392.

Davidson, J.P., Morgan, D.J., Charlier, B.L.A., Harlou, R. and Hora, J.M., 2007. Microsampling and isotopic analysis of igneous rocks : implications for the study of magmatic systems. Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 35, pp.273-311.

Davis, M.G., Garcia, M.O. and Wallace, P., 2003. Volatiles in glasses from Mauna Loa Volcano, Hawai'i : implications for magma degassing and contamination, and growth of Hawaiian volcanoes. Contributions to Mineralogy and Petrology, 144(5), pp.570-591.

Deegan, F.M., Troll, V.R., Freda, C., Misiti, V., Chadwick, J.P., McLeod, C.L. and Davidson, J.P., 2010. Magma–carbonate interaction processes and associated CO2 release at Merapi Volcano, Indonesia : insights from experimental petrology. Journal of Petrology, 51(5), pp.1027-1051.

d'Eguerty, P.A., 1755. Observations sur le volcan de l'isle Bourbon. Mémoires de la Société Royale des Sciences et Belles Lettres de Nancy, Antoine, Nancy, 3, pp. 218–235.

De Junet, A., Basile-Doelsch, I., Borschneck, D., Masion, A., Legros, S., Marol, C., Balesdent, J., Templier, J. and Derenne, S., 2013. Characterisation of organic matter from organo-mineral complexes in an Andosol from Reunion Island. Journal of analytical and applied pyrolysis, 99, pp.92-100.

Deines, P., 2002. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. Earth-Science Reviews, 58(3), pp.247-278.

De Maesschalck, R., Jouan-Rimbaud, D. and Massart, D.L., 2000. The mahalanobis distance. Chemometrics and intelligent laboratory systems, 50(1), pp.1-18.

Deniel, C., Kieffer, G. and Lecointre, J., 1992. New 230Th-238U and 14C age determinations from Piton des Neiges volcano, Reunion—a revised chronology for the differentiated series. Journal of volcanology and geothermal research, 51(3), pp.253-267.

Diaz, J.A., Giese, C.F. and Gentry, W.R., 2002. Mass spectrometry for in-situ volcanic gas monitoring. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 21(8), pp.498-514.

Diliberto, I., Gurrieri, S. and Valenza, M., 2002. Relationships between diffuse CO2 emissions and volcanic activity on the island of Vulcano (Aeolian Islands, Italy) during the period 1984-1994. Bulletin of Volcanology, 64(3), pp.219-228.

Di Martino, R.M., Camarda, M., Gurrieri, S. and Valenza, M., 2013. Continuous monitoring of hydrogen and carbon dioxide at Mt Etna. Chemical geology, 357, pp.41-51.

Di Muro, A., Arellano, S., Aiuppa, A., Bachelery, P., Boudoire, G., Coppola, D., Ferrazzini, V., Galle, B., Giudice, G., Gurioli, L. and Harris, A., 2016, April. Eruption and degassing dynamics of the major August 2015 Piton de la Fournaise eruption. In EGU General Assembly Conference Abstracts (Vol. 18, p. 5074).

Di Muro, A., Aiuppa, A., Burton, M., Metrich, N., Allard, P., Fougeroux, T., Giudice, G. and Guida, R., 2012, April. Intra-eruptive gas emissions and shallow magma storage after the 2007 summit caldera collapse of Piton de la Fournaise, Reunion island. In EGU General Assembly Conference Abstracts (Vol. 14, p. 2761).

Di Muro, A., Métrich, N., Allard, P., Aiuppa, A., Burton, M., Galle, B. and Staudacher, T., 2016. Magma degassing at Piton de la Fournaise volcano. In Active Volcanoes of the Southwest Indian Ocean (pp. 203-222). Springer Berlin Heidelberg.

Di Muro, A., Métrich, N., Vergani, D., Rosi, M., Armienti, P., Fougeroux, T., Deloule, E., Arienzo, I. and 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), pp.1287-1315.

Di Muro, A., Staudacher, T., Ferrazzini, V., Métrich, N., Besson, P., Garofalo, C. and Villemant, B., 2015. Shallow magma storage at Piton de la Fournaise volcano after 2007 summit caldera collapse tracked in Pele's hairs. Hawaiian volcanoes : from source to surface. Geophysical monograph series, 208, pp.189-212.

Dionis, S.M., Pérez, N.M., Hernández, P.A., Melián, G., Rodríguez, F., Padrón, E., Sumino, H., Barrrancos, J., Padilla, G.D., Fernandes, P. and Bandomo, Z., 2015. Diffuse CO2 degassing and volcanic activity at Cape Verde islands, West Africa. Earth, Planets and Space, 67(1), p.48.

Dixon, J.E., Clague, D.A. and Stolper, E.M., 1991. Degassing history of water, sulfur, and carbon in submarine lavas from Kilauea Volcano, Hawaii. The Journal of Geology, 99(3), pp.371-394.

Dohmen, R. and Chakraborty, S., 2007. Fe–Mg diffusion in olivine II : point defect chemistry, change of diffusion mechanisms and a model for calculation of diffusion coefficients in natural olivine. Physics and Chemistry of Minerals, 34(6), pp.409-430.

Doocy, S., Daniels, A., Packer, C., Dick, A. and Kirsch, T.D., 2013. The human impact of earthquakes : a historical review of events 1980-2009 and systematic literature review. PLoS currents, 5.

Droop, G.T.R., 1987. A general equation for estimating Fe3+ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. Mineralogical magazine, 51(361), pp.431-435.

Duan, X., 2014. A general model for predicting the solubility behavior of H2O–CO2 fluids in silicate melts over a wide range of pressure, temperature and compositions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 125, pp.582-609.

Dubacq, B., Bickle, M.J., Wigley, M., Kampman, N., Ballentine, C.J. and Lollar, B.S., 2012. Noble gas and carbon isotopic evidence for CO2-driven silicate dissolution in a recent natural CO2 field. Earth and Planetary Science Letters, 341, pp.10-19.

Duncan, R.A., Backman, J., Peterson, L. and Party, T.S.S., 1989. Reunion hotspot activitity through tertiary time : Initial results from the ocean drilling program, leg 115. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 36(1-3), pp.193-198.

Dvorak, J.J. and Dzurisin, D., 1993. Variations in magma supply rate at Kilauea Volcano, Hawaii. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 98(B12), pp.22255-22268.

Ebmeier, S.K., Biggs, J., Mather, T.A. and Amelung, F., 2013. Applicability of InSAR to tropical volcanoes : insights from Central America. Geological Society, London, Special Publications, 380(1), pp.15-37.

Elio, J., Ortega, M.F., Nisi, B., Mazadiego, L.F., Vaselli, O., Caballero, J. and Chacon, E., 2016. A multi-statistical approach for estimating the total output of CO2 from diffusive soil degassing by the accumulation chamber method. International Journal of Greenhouse Gas Control, 47, pp.351-363.

Escuder‐Viruete, J., Pérez‐Estaún, A., Contreras, F., Joubert, M., Weis, D., Ullrich, T.D. and Spadea, P., 2007. Plume mantle source heterogeneity through time : Insights from the Duarte Complex, Hispaniola, northeastern Caribbean. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 112(B4).

Esposito, R., Bodnar, R.J., Danyushevsky, L.V., De Vivo, B., Fedele, L., Hunter, J., Lima, A. and Shimizu, N., 2011. Volatile evolution of magma associated with the Solchiaro eruption in the Phlegrean Volcanic District (Italy). Journal of Petrology, 52(12), pp.2431-2460.

Evans, B.M. and Staudacher, T.H., 2001. In situ measurements of gas discharges across fissures associated with lava flows at Réunion Island. Journal of volcanology and geothermal research, 106(3), pp.255-263.

Exley, R.A., Mattey, D.P., Clague, D.A. and Pillinger, C.T., 1986. Carbon isotope systematics of a mantle "hotspot" : a comparison of Loihi Seamount and MORB glasses. Earth and Planetary Science Letters, 78(2-3), pp.189-199.

Famin, V., Welsch, B., Okumura, S., Bachelery, P. and Nakashima, S., 2009. Three differentiation stages of a single magma at Piton de la Fournaise volcano (Reunion hot spot). Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 10(1).

Faure, F. and Schiano, P., 2005. Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation. Earth and Planetary Science Letters, 236(3), pp.882-898.

Feder, F., 2013. Soil map update : Procedure and problems encountered for the island of Réunion. Catena, 110, pp.215-224.

Federico, C., Camarda, M., De Gregorio, S. and Gurrieri, S., 2011. Long‐term record of CO2 degassing along Mt. Etna's flanks and its relationship with magma dynamics and eastern flank instability. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 12(10).

Federico, C., Corso, P.P., Fiordilino, E., Cardellini, C., Chiodini, G., Parello, F. and Pisciotta, A., 2010. CO2 degassing at La Solfatara volcano (Phlegrean Fields) : Processes affecting δ13C and δ18O of soil CO2. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74(12), pp.3521-3538.

Finizola, A., Aubert, M., Revil, A., Schütze, C., Sortino, F., 2009. Importance of structural history in the summit area of Stromboli during the 2002–2003 eruptive crisis inferred from temperature, soil CO2, self-potential, and electrical resistivity tomography. J. Volcanol. Geotherm. Res., 183, pp.213–227, doi:10.1016/j.jvolgeores.2009.04.002.

Finizola, A., 2002. Etude de systemes hydrothermaux de volcans actifs : Misti (Pérou) et Stromboli (Italie); Approches géophysiques et géochimiques (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

Finizola, A., Lénat, J.F., Macedo, O., Ramos, D., Thouret, J.C. and Sortino, F., 2004. Fluid circulation and structural discontinuities inside Misti volcano (Peru) inferred from self-potential measurements. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 135(4), pp.343-360.

Finizola, A., Revil, A., Rizzo, E., Piscitelli, S., Ricci, T., Morin, J., Angeletti, B., Mocochain, L. and Sortino, F., 2006. Hydrogeological insights at Stromboli volcano (Italy) from geoelectrical, temperature, and CO2 soil degassing investigations. Geophysical Research Letters, 33(17).

Finizola, A., Ricci, T., Deiana, R., Cabusson, S.B., Rossi, M., Praticelli, N., Giocoli, A., Romano, G., Delcher, E., Suski, B. and Revil, A., 2010. Adventive hydrothermal circulation on Stromboli volcano (Aeolian Islands,

Italy) revealed by geophysical and geochemical approaches : implications for general fluid flow models on volcanoes. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 196(1), pp.111-119.

Finizola, A., Sortino, F., Lénat, J.F. and Valenza, M., 2002. Fluid circulation at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy) from self-potential and CO2 surveys. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 116(1), pp.1-18.

Froger, J.L., Cayol, V. and Famin, V., 2016. The March–April 2007 eruptions of Piton de la Fournaise as recorded by interferometric data. In Active Volcanoes of the Southwest Indian Ocean (pp. 271-286). Springer Berlin Heidelberg.

Fischer, E.M., Luterbacher, J., Zorita, E., Tett, S.F.B., Casty, C. and Wanner, H., 2007. European climate response to tropical volcanic eruptions over the last half millennium. Geophysical Research Letters, 34(5).

Fisk, M.R., Upton, B.G.J., Ford, C.E. and White, W.M., 1988. Geochemical and experimental study of the genesis of magmas of Reunion Island, Indian Ocean. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 93(B5), pp.4933-4950.

Fontaine, F.R., Barruol, G., Tkalčić, H., Wölbern, I., Rümpker, G., Bodin, T. and Haugmard, M., 2015. Crustal and uppermost mantle structure variation beneath La Réunion hotspot track. Geophysical Journal International, 203(1), pp.107-126.

France, L., Ildefonse, B., Koepke, J. and Bech, F., 2010. A new method to estimate the oxidation state of basaltic series from microprobe analyses. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 189(3), pp.340-346.

Francis, D., 1986. The pyroxene paradox in MORB glasses—A signature of picritic parental magmas ?. Nature, 319(6054), pp.586-589.

Fretzdorff, S. and Haase, K.M., 2002. Geochemistry and petrology of lavas from the submarine flanks of Réunion Island (western Indian Ocean) : implications for magma genesis and the mantle source. Mineralogy and Petrology, 75(3), pp.153-184.

Frezzotti, M.L., 2001. Silicate-melt inclusions in magmatic rocks : applications to petrology. Lithos, 55(1), pp.273-299.

Frezzotti, M.L., Tecce, F. and Casagli, A., 2012. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. Journal of Geochemical Exploration, 112, pp.1-20.

Frezzotti, M.L. and Touret, J.L., 2014. CO2, carbonate-rich melts, and brines in the mantle. Geoscience Frontiers, 5(5), pp.697-710.

Frost, B.R., 1991. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 25(1), pp.1-9.

Fukushima, Y., 2005. Transferts de magma au volcan du Piton de La Fournaise déterminés par la modélisation 3D de données d'interférométrie radar entre 1998 et 2000 (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

Fukushima, Y., Cayol, V. and Durand, P., 2005. Finding realistic dike models from interferometric synthetic aperture radar data : The February 2000 eruption at Piton de la Fournaise. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 110(B3).

Füri, E., Hilton, D.R., Murton, B.J., Hémond, C., Dyment, J. and Day, J., 2011. Helium isotope variations between Réunion Island and the Central Indian Ridge (17–21 S) : New evidence for ridge–hot spot interaction. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 116(B2).

Furman, T., Frey, F.A. and Park, K.H., 1991. Chemical constraints on the petrogenesis of mildly alkaline lavas from Vestmannaeyjar, Iceland : the Eldfell (1973) and Surtsey (1963–1967) eruptions. Contributions to Mineralogy and Petrology, 109(1), pp.19-37.

Gaetani, G.A. and Watson, E.B., 2002. Modeling the major-element evolution of olivine-hosted melt inclusions. Chemical Geology, 183(1), pp.25-41.

Gailler, L.S. and Lénat, J.F., 2012. Three‐dimensional structure of the submarine flanks of La Réunion inferred from geophysical data. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 115(B12).

Gale, A., Dalton, C.A., Langmuir, C.H., Su, Y. and Schilling, J.G., 2013. The mean composition of ocean ridge basalts. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 14(3), pp.489-518.

Gallart, J., Driad, L., Charvis, P., Sapin, M., Hirn, A., Diaz, J., Voogd, B. and Sachpazi, M., 1999. Perturbation to the lithosphere along the hotspot track of La Réunion from an offshore‐onshore seismic transect. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 104(B2), pp.2895-2908.

Garcia, M.O., Ho, R.A., Rhodes, J.M. and Wolfe, E.W., 1989. Petrologic constraints on rift-zone processes. Bulletin of Volcanology, 52(2), pp.81-96.

Gautheron, C., Cartigny, P., Moreira, M., Harris, J.W. and Allègre, C.J., 2005. Evidence for a mantle component shown by rare gases, C and N isotopes in polycrystalline diamonds from Orapa (Botswana). Earth and Planetary Science Letters, 240(3), pp.559-572.

Gavrilenko, M., Herzberg, C., Vidito, C., Carr, M.J., Tenner, T. and Ozerov, A., 2016. A Calcium-in-Olivine Geohygrometer and its Application to Subduction Zone Magmatism. Journal of Petrology, 57(9), pp.1811-1832.

Gennaro, M.E., Grassa, F., Martelli, M., Renzulli, A. and Rizzo, A.L. 2017. Carbon isotope composition of CO2-rich inclusions in cumulate-forming mantle minerals from Stromboli volcano (Italy). Journal of Volcanology and Geothermal Research, in press.

Gerbault, M., Fontaine, F.J., Rabinowicz, M. and Bystricky, M., 2017. Elastic flexure controls magma trajectories and explains the offset of primary volcanic activity upstream of mantle plume axis at la Réunion and Hawaii hotspot islands. Earth and Planetary Science Letters, 462, pp.142-156.

Gerlach, T.M., McGee, K.A., Elias, T., Sutton, A.J. and Doukas, M.P., 2002. Carbon dioxide emission rate of Kīlauea Volcano : Implications for primary magma and the summit reservoir. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 107(B9).

Gerlach, T.M. and Taylor, B.E., 1990. Carbon isotope constraints on degassing of carbon dioxide from Kilauea Volcano. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54(7), pp.2051-2058.

Gerlach, T.M., Westrich, H.R., Casadevall, T.J. and Finnegan, D.L., 1994. Vapor saturation and accumulation in magmas of the 1989–1990 eruption of Redoubt Volcano, Alaska. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 62(1-4), pp.317-337.

Ghiorso, M.S. and Evans, B.W., 2008. Thermodynamics of rhombohedral oxide solid solutions and a revision of the Fe-Ti two-oxide geothermometer and oxygen-barometer. American Journal of science, 308(9), pp.957-1039.

Ghiorso, M.S. and Sack, R.O., 1995. Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. Contributions to Mineralogy and Petrology, 119(2-3), pp.197-212.

Ghiorso, M.S., Hirschmann, M.M., Reiners, P.W. and Kress, V.C., 2002. The pMELTS : A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 3(5), pp.1-35.

Giammanco, S., Bellotti, F., Groppelli, G. and Pinton, A., 2010. Statistical analysis reveals spatial and temporal anomalies of soil CO2 efflux on Mount Etna volcano (Italy). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 194(1), pp.1-14.

Giammanco, S. and Bonfanti, P., 2009. Cluster analysis of soil CO2 data from Mt. Etna (Italy) reveals volcanic influences on temporal and spatial patterns of degassing. Bulletin of volcanology, 71(2), p.201.

Giammanco, S., Gurrieri, S. and Valenza, M., 1995. Soil CO2 degassing on Mt Etna (Sicily) during the period 1989–1993 : discrimination between climatic and volcanic influences. Bulletin of Volcanology, 57(1), pp.52-60.

Giammanco, S., Gurrieri, S. and Valenza, M., 1997. Soil CO2 degassing along tectonic structures of Mount Etna (Sicily) : the Pernicana fault. Applied Geochemistry, 12(4), pp.429-436.

Giammanco, S., Gurrieri, S. and Valenza, M., 2006. Fault-controlled soil CO2 degassing and shallow magma bodies : summit and lower east rift of Kilauea volcano (Hawaii), 1997. pure and applied geophysics, 163(4), pp.853-867.

Giggenbach, W.F. and Goguel, R.L., 1989. Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges. Department of Scientific and Industrial Research. Chemistry Division Report, No. CD, 2401.

Giammanco, S., Ottaviani, M., Valenza, M., Veschetti, E., Principio, E., Giammanco, G. and Pignato, S., 1998. Major and trace elements geochemistry in the ground waters of a volcanic area : Mount Etna (Sicily, Italy). Water Research, 32(1), pp.19-30.

Gilfillana, S., Haszedline, S., Stuart, F., Gyore, D., Kilgallon, R. and Wilkinson, M., 2014. The application of noble gases and carbon stable isotopes in tracing the fate, migration and storage of CO2. Energy Procedia, 63, pp.4123-4133.

Gillot, P.Y. and Nativel, P., 1982. K-Ar chronology of the ultimate activity of piton des neiges volcano, reunion island, Indian ocean. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 13(1-2), pp.131-146.

Gillot, P.Y. and Nativel, P., 1989. Eruptive history of the Piton de la Fournaise volcano, Réunion island, Indian Ocean. Journal of volcanology and geothermal research, 36(1-3), pp.53-65.

Girona, T. and Costa, F., 2013. DIPRA : A user‐friendly program to model multi‐element diffusion in olivine with applications to timescales of magmatic processes. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 14(2), pp.422-431.

Goldstein, R.H., 2003. Petrographic analysis of fluid inclusions. Fluid inclusions : Analysis and interpretation, 32, pp.9-53.

Goldstein, R.H. and Reynolds, T.J., 1994. Fluid inclusion microthermometry.

Gonnermann, H.M., Foster, J.H., Poland, M., Wolfe, C.J., Brooks, B.A. and Miklius, A., 2012. Coupling at Mauna Loa and Kilauea by stress transfer in an asthenospheric melt layer. Nature Geoscience, 5(11), pp.826-829.

Gonnermann, H.M. and Manga, M., 2005. Non equilibrium magma degassing : results from modeling of the ca. 1340 AD eruption of Mono Craters, California. Earth and Planetary Science Letters, 238(1), pp.1-16.

González, P.J., Samsonov, S.V., Pepe, S., Tiampo, K.F., Tizzani, P., Casu, F., Fernández, J., Camacho, A.G. and Sansosti, E., 2013. Magma storage and migration associated with the 2011–2012 El Hierro eruption :

implications for crustal magmatic systems at oceanic island volcanoes. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 118(8), pp.4361-4377.

Got, J.L., Peltier, A., Staudacher, T., Kowalski, P. and Boissier, P., 2013. Edifice strength and magma transfer modulation at Piton de la Fournaise volcano. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 118(9), pp.5040-5057.

Gouhier, M. and Coppola, D., 2011. Satellite- based evidence for a large hydrothermal system at Piton de la Fournaise volcano (Reunion Island). Geophysical Research Letters, 38(2).

Graham, D., Lupton, J., Albarede, F. and Condomines, M., 1990. Extreme temporal homogeneity of helium isotopes at Piton de la Fournaise, Réunion Island. Nature, 347(6293), pp.545-548.

Graham, D.W., Jenkins, W.J., Kurz, M.D. and Batiza, R., 1987. Helium isotope disequilibrium and geochronology of glassy submarine basalts. Nature, 326(6111), pp.384-386.

Granieri, D., Avino, R. and Chiodini, G., 2010. Carbon dioxide diffuse emission from the soil : ten years of observations at Vesuvio and Campi Flegrei (Pozzuoli), and linkages with volcanic activity. Bulletin of volcanology, 72(1), p.103.

Granieri, D., Carapezza, M.L., Chiodini, G., Avino, R., Caliro, S., Ranaldi, M., Ricci, T. and Tarchini, L., 2006. Correlated increase in CO2 fumarolic content and diffuse emission from La Fossa crater (Vulcano, Italy) : Evidence of volcanic unrest or increasing gas release from a stationary deep magma body ?. Geophysical Research Letters, 33(13).

Granieri, D., Chiodini, G., Marzocchi, W. and Avino, R., 2003. Continuous monitoring of CO2 soil diffuse degassing at Phlegraean Fields (Italy) : influence of environmental and volcanic parameters. Earth and Planetary Science Letters, 212(1), pp.167-179.

Grevemeyer, I., Helffrich, G., Faria, B., Booth-Rea, G., Schnabel, M. and Weinrebe, W., 2010. Seismic activity at Cadamosto seamount near Fogo Island, Cape Verdes—formation of a new ocean island ?. Geophysical Journal International, 180(2), pp.552-558.

Gudmundsson, A., 1995. Stress fields associated with oceanic transform faults. Earth and Planetary Science Letters, 136(3-4), pp.603-614.

Gurrieri, S., Liuzzo, M. and Giudice, G., 2008. Continuous monitoring of soil CO2 flux on Mt. Etna : The 2004–2005 eruption and the role of regional tectonics and volcano tectonics. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 113(B9).

Gurrieri, S. and Valenza, M., 1988. Gas transport in natural porous mediums : a method for measuring CO2 flows from the ground in volcanic and geothermal areas. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol, 43, pp.1151-1158.

Hall, D.L. and Sterner, S.M., 1995. Experimental diffusion of hydrogen into synthetic fluid inclusions in quartz. Journal of Metamorphic Geology, 13(3), pp.345-355.

Hammer, J., Jacob, S., Welsch, B., Hellebrand, E. and Sinton, J., 2016. Clinopyroxene in postshield Haleakala ankaramite : 1. Efficacy of thermobarometry. Contributions to Mineralogy and Petrology, 171(1), p.7.

Hansteen, T.H. and Klügel, A., 2008. Fluid inclusion thermobarometry as a tracer for magmatic processes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 69(1), pp.143-177.

Hansteen, T.H., Klügel, A. and Schmincke, H.U., 1998. Multi-stage magma ascent beneath the Canary Islands : evidence from fluid inclusions. Contributions to Mineralogy and Petrology, 132(1), pp.48-64.

Hanyu, T., Dunai, T.J., Davies, G.R., Kaneoka, I., Nohda, S. and Uto, K., 2001. Noble gas study of the Reunion hotspot : evidence for distinct less-degassed mantle sources. Earth and Planetary Science Letters, 193(1), pp.83-98.

Harris, A.J.L., Murray, J.B., Aries, S.E., Davies, M.A., Flynn, L.P., Wooster, M.J., Wright, R. and Rothery, D.A., 2000. Effusion rate trends at Etna and Krafla and their implications for eruptive mechanisms. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 102(3), pp.237-269.

Hart, S.R. and Gaetani, G.A., 2016. Experimental determination of Pb partitioning between sulfide melt and basalt melt as a function of P, T and X. Geochimica et Cosmochimica Acta, 185, pp.9-20.

Hartley, M.E., Morgan, D.J., Maclennan, J., Edmonds, M. and Thordarson, T., 2016. Tracking timescales of short-term precursors to large basaltic fissure eruptions through Fe–Mg diffusion in olivine. Earth and Planetary Science Letters, 439, pp.58-70.

Hansteen, T.H., Klügel, A. and Schmincke, H.U., 1998. Multi-stage magma ascent beneath the Canary Islands : evidence from fluid inclusions. Contributions to Mineralogy and Petrology, 132(1), pp.48-64.

Hanyu, T., Dunai, T.J., Davies, G.R., Kaneoka, I., Nohda, S. and Uto, K., 2001. Noble gas study of the Reunion hotspot : evidence for distinct less-degassed mantle sources. Earth and Planetary Science Letters, 193(1), pp.83-98.

Hartley, M.E., Maclennan, J., Edmonds, M. and Thordarson, T., 2014. Reconstructing the deep CO2 degassing behaviour of large basaltic fissure eruptions. Earth and Planetary Science Letters, 393, pp.120-131.

Harvey, M.C. and Harvey, C.C., 2015. Soil CO2 Flux Surveys : A Review of the Technique in Geothermal Exploration. In Proceedings World Geothermal Congress 2015, Melbourne, Australia, 19-25 April 2015 (paper accepted).

Hauri, E., 2002. SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2 : isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions. Chemical Geology, 183(1), pp.115-141.

Head, E.M., Shaw, A.M., Wallace, P.J., Sims, K.W. and Carn, S.A., 2011. Insight into volatile behavior at Nyamuragira volcano (DR Congo, Africa) through olivine- hosted melt inclusions. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 12(10).

Helz, R.T., Clague, D.A., Sisson, T.W. and Thornber, C.R., 2014. Petrologic insights into basaltic volcanism at historically active Hawaiian volcanoes. Characteristics of Hawaiian Volcanoes, pp.1-55.

Helz, R.T. and Thornber, C.R., 1987. Geothermometry of Kilauea Iki lava lake, Hawaii. Bulletin of volcanology, 49(5), pp.651-668.

Hernández, P.A., Notsu, K., Salazar, J.M., Mori, T., Natale, G., Okada, H., Virgili, G., Shimoike, Y., Sato, M. and Pérez, N.M., 2001. Carbon dioxide degassing by advective flow from Usu volcano, Japan. Science, 292(5514), pp.83-86.

Hernández, P.A., Salazar, J.M., Shimoike, Y., Mori, T., Notsu, K. and Pérez, N., 2001. Diffuse emission of CO2 from Miyakejima volcano, Japan. Chemical Geology, 177(1), pp.175-185.

Hibert, C., Mangeney, A., Polacci, M., Muro, A.D., Vergniolle, S., Ferrazzini, V., Peltier, A., Taisne, B., Burton, M., Dewez, T. and Grandjean, G., 2015. Toward continuous quantification of lava extrusion rate : Results from the multidisciplinary analysis of the 2 January 2010 eruption of Piton de la Fournaise volcano, La Réunion. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 120(5), pp.3026-3047.

Hildner, E., Klügel, A. and Hansteen, T.H., 2012. Barometry of lavas from the 1951 eruption of Fogo, Cape Verde Islands : Implications for historic and prehistoric magma plumbing systems. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 217, pp.73-90.

Hildner, E., Klügel, A. and Hauff, F., 2011. Magma storage and ascent during the 1995 eruption of Fogo, Cape Verde Archipelago. Contributions to Mineralogy and Petrology, 162(4), p.751.

Hinkle, M.E. and Dilbert, C.A., 1984. Gases and trace elements in soils at the North Silver Bell deposit, Pima County, Arizona. Journal of Geochemical Exploration, 20(3), pp.323-336.

Hirn, A., Lépine, J.C., Sapin, M. and Delorme, H., 1991. Episodes of pit-crater collapse documented by seismology at Piton de la Fournaise. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 47(1-2), pp.89-104.

Hirn, A., Nicolich, R., Gallart, J., Laigle, M., Cernobori, L. and ETNASEIS Scientific Group, 1997. Roots of Etna volcano in faults of great earthquakes. Earth and Planetary Science Letters, 148(1-2), pp.171-191.

Hoefs, J., 2015. Isotope fractionation processes of selected elements. In Stable Isotope Geochemistry (pp. 47-190). Springer International Publishing.

Huang, S., Frey, F.A., Blichert- Toft, J., Fodor, R.V., Bauer, G.R. and Xu, G., 2005. Enriched components in the Hawaiian plume : evidence from Kahoolawe Volcano, Hawaii. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 6(11).

Humphreys, E.R. and Niu, Y., 2009. On the composition of ocean island basalts (OIB) : The effects of lithospheric thickness variation and mantle metasomatism. Lithos, 112(1), pp.118-136.

Iacono-Marziano, G., Paonita, A., Rizzo, A., Scaillet, B. and Gaillard, F., 2010. Noble gas solubilities in silicate melts : new experimental results and a comprehensive model of the effects of liquid composition, temperature and pressure. Chemical Geology, 279(3), pp.145-157.

Ingebritsen, S.E. and Manning, C.E., 2010. Permeability of the continental crust : dynamic variations inferred from seismicity and metamorphism. Geofluids, 10(1- 2), pp.193-205.

Irwin, W.P. and Barnes, I., 1980. Tectonic relations of carbon dioxide discharges and earthquakes. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 85(B6), pp.3115-3121.

Ishizuka, O., Geshi, N., Itoh, J.I., Kawanabe, Y. and TuZino, T., 2008. The magmatic plumbing of the submarine Hachijo NW volcanic chain, Hachijojima, Japan : Long- distance magma transport ?. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 113(B8).

Iwasaki, I., Ozawa, T., Yoshida, M., Katsura, T., Iwasaki, B. and Kamada, M., 1963. Nature of volcanic gases and volcanic eruption. Bulletin of Volcanology, 26(1), pp.73-81.

Jackson, M.G. and Dasgupta, R., 2008. Compositions of HIMU, EM1, and EM2 from global trends between radiogenic isotopes and major elements in ocean island basalts. Earth and Planetary Science Letters, 276(1), pp.175-186.

Jambon, A., Weber, H. and Braun, O., 1986. Solubility of He, Ne, Ar, Kr and Xe in a basalt melt in the range 1250–1600 C. Geochemical implications. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50(3), pp.401-408.

Jaupart, C., 1998. Gas loss from magmas through conduit walls during eruption. Geological Society, London, Special Publications, 145(1), pp.73-90.

Javoy, M., Pineau, F. and Iiyama, I., 1978. Experimental determination of the isotopic fractionation between gaseous CO2 and carbon dissolved in tholeiitic magma. Contributions to Mineralogy and Petrology, 67(1), pp.35-39.

Jenner, F.E. and O'Neill, H.S.C., 2012. Major and trace analysis of basaltic glasses by laser- ablation ICP- MS. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 13(3).

Jennings, E.S., Gibson, S.A., Maclennan, J. and Heinonen, J.S., 2017. Deep mixing of mantle melts beneath continental flood basalt provinces : Constraints from olivine-hosted melt inclusions in primitive magmas. Geochimica et Cosmochimica Acta, 196, pp.36-57.

Jochum, K.P., Hofmann, A.W., Ito, E., Seufert, H.M. and White, W.M., 1983. K, U and Th in mid-ocean ridge basalt glasses and heat production, K/U and K/Rb in the mantle. Nature, 306(5942), pp.431-436.

Johnson, E.R., Wallace, P.J., Cashman, K.V. and Granados, H.D., 2010. Degassing of volatiles (H2O, CO2, S, Cl) during ascent, crystallization, and eruption at mafic monogenetic volcanoes in central Mexico. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 197(1), pp.225-238.

Jugo, P.J., Luth, R.W. and Richards, J.P., 2005. Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts. Geochim. Cosmochim. Acta, 69, pp.497-503.

Kamenetsky, V. and Clocchiatti, R., 1994. Melt inclusions as potential guide into Mt. Etna magmas chemistry. Fluid Inclusions in Minerals, Methods and Applications. Virginia Polytechnic Institute and State Univ., Blacksburg, pp.363-376.

Kamenetsky, V.S., Elburg, M., Arculus, R. and Thomas, R., 2006. Magmatic origin of low-Ca olivine in subduction-related magmas : co-existence of contrasting magmas. Chemical Geology, 233(3), pp.346-357.

Kamenetsky, V.S., Pompilio, M., Métrich, N., Sobolev, A.V., Kuzmin, D.V. and Thomas, R., 2007. Arrival of extremely volatile-rich high-Mg magmas changes explosivity of Mount Etna. Geology, 35(3), pp.255-258.

Kawakami, Y., Yamamoto, J. and Kagi, H., 2003. Micro-Raman densimeter for CO2 inclusions in mantle-derived minerals. Applied spectroscopy, 57(11), pp.1333-1339.

Kawamoto, T., Yoshikawa, M., Kumagai, Y., Mirabueno, M.H.T., Okuno, M. and Kobayashi, T., 2013. Mantle wedge infiltrated with saline fluids from dehydration and decarbonation of subducting slab. Proceedings of the National Academy of Sciences, 110(24), pp.9663-9668.

Kendrick, M.A., Jackson, M.G., Kent, A.J., Hauri, E.H., Wallace, P.J. and Woodhead, J., 2014. Contrasting behaviours of CO2, S, H2O and halogens (F, Cl, Br, and I) in enriched-mantle melts from Pitcairn and Society seamounts. Chemical Geology, 370, pp.69-81.

Kendrick, M.A. and Phillips, D., 2009. New constraints on the release of noble gases during in vacuo crushing and application to scapolite Br–Cl–I and 40 Ar/39 Ar age determinations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(19), pp.5673-5692.

Kieffer, G. and Vincent, P.M., 1978. L'éruption d'octobre-novembre 1977 du Piton de la Fournaise (île de la Réunion) : une éruption terminale sans cratère terminal. CR Acad Sci Paris, 286(II), pp.1767-1770.

Kilinc, A., Carmichael, I.S.E., Rivers, M.L. and Sack, R.O., 1983. The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. Contributions to Mineralogy and Petrology, 83(1), pp.136-140.

Kleinefeld, B. and Bakker, R.J., 2002. Fluid inclusions as microchemical systems : evidence and modelling of fluid–host interactions in plagioclase. Journal of Metamorphic Geology, 20(9), pp.845-858.

Klügel, A., Longpré, M.A., García-Cañada, L. and Stix, J., 2015. Deep intrusions, lateral magma transport and related uplift at ocean island volcanoes. Earth and Planetary Science Letters, 431, pp.140-149.

Kluska, J.M., 1997. Evolution magmatique et morpho-structurale du Piton des Neiges au cours des derniers 500 000 ans (Doctoral dissertation).

Kornprobst, J., Boivin, P. and Bachèlery, P., 1979. L'alimentation des éruptions récentes du Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion, Océan Indien) : degré d'évolution et niveau de ségrégation des laves émises. CR Acad Sci, 288, pp.1691-1694.

Kouchi, A., Sugawara, Y., Kashima, K. and Sunagawa, I., 1983. Laboratory growth of sector zoned clinopyroxenes in the system CaMgSi2O6-CaTiAl2O6. Contributions to Mineralogy and Petrology, 83(1), pp.177-184.

Krafft, M. and Chaigneau, M., 1980. Les gaz occlus dans les bombes volcaniques de l'activité du Piton de la Fournaise en 1975–1976 (Ile de la Réunion). Bulletin of Volcanology, 43(1), pp.225-232.

Kress, V.C. and Carmichael, I.S., 1991. The compressibility of silicate liquids containing Fe 2 O 3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. Contributions to Mineralogy and Petrology, 108(1), pp.82-92.

Kress, V.C. and Ghiorso, M.S., 2004. Thermodynamic modeling of post-entrapment crystallization in igneous phases. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 137(4), pp.247-260.

Kucera, C. and Kirkham, D.R., 1971. Soil respiration studies in tallgrass prairie in Missouri. Ecology, 52(5), pp.912-915.

Kurz, M.D., 1986. In situ production of terrestrial cosmogenic helium and some applications to geochronology. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50(12), pp.2855-2862.

Lacroix, A., 1923. Océanites. Minéralogie de Madagascar, 3, pp.49-50.

Lacroix, A., 1925. Succession des éruptions et bibliographie du volcan actif de la Réunion. Bulletin volcanologique, 1(3), pp.20-56.

Lacroix, A.F.A., 1936. Le volcan actif de l'île de la Réunion et ses produits. Gauthier.

Lacroix, A., 1940. Sur la production de basalte et d'océanite au cours d'une éruption du volcan actif (Piton de la Fournaise) de l'île de la Réunion. Bulletin of Volcanology, 7(1), pp.67-70.

Lamadrid, H.M., Lamb, W.M., Santosh, M. and Bodnar, R.J., 2014. Raman spectroscopic characterization of H2O in CO2-rich fluid inclusions in granulite facies metamorphic rocks. Gondwana Research, 26(1), pp.301-310.

Lamadrid, H.M., Moore, L.R., Moncada, D., Rimstidt, J.D., Burruss, R.C. and Bodnar, R.J., 2016. Reassessment of the Raman CO2 densimeter. Chemical Geology, 450, pp.210-222.

Lange, R.A., Frey, H.M. and Hector, J., 2009. A thermodynamic model for the plagioclase-liquid hygrometer/thermometer. American Mineralogist, 94(4), p.494.

Larson, L.T., Miller, J.D., Nadeau, J.E., Roedder, E., 1973. Two sources of error in low temperature inclusion homogenization determination, and corrections on published temperatures for the East Tennessee and Laisvall deposits. Econ. Geol, 68, pp. 113-116.

Lee, H., Muirhead, J.D., Fischer, T.P., Ebinger, C.J., Kattenhorn, S.A., Sharp, Z.D. and Kianji, G., 2016. Massive and prolonged deep carbon emissions associated with continental rifting. Nature Geoscience.

Lee, K., Wang, Y. and Cao, G., 2005. Dependence of electrochemical properties of vanadium oxide films on their nano-and microstructures. The Journal of Physical Chemistry B, 109(35), pp.16700-16704.

Le Friant, A., Lebas, E., Clément, V., Boudon, G., Deplus, C., de Voogd, B. and Bachèlery, P., 2011. A new model for the evolution of La Réunion volcanic complex from complete marine geophysical surveys. Geophysical Research Letters, 38(9).

Le Guern, F., Giggenbach, W., Tazieff, H. and Zettwoog, P., 1975. Etude des Fluctuations de la Phase Gazeuse à l'etang de Lava Erta Ale (Ethiopia)(Janvier 1973). CR Acad. Sci, 280.

Le Guern, F., Morel, P., Tazieff, H. and Vavasseur, C., 1982. Volcanic plume thermal radiation: 1972 eruption of piton de la fournaise, Réunion Island. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 12(1-2), pp.167-175.

Le Losq, C., Neuville, D.R., Moretti, R. and Roux, J., 2012. Determination of water content in silicate glasses using Raman spectrometry : Implications for the study of explosive volcanism. American Mineralogist, 97(5-6), pp.779-790.

Lénat, J.F., 2016. Construction of La Réunion. In Active Volcanoes of the Southwest Indian Ocean (pp. 31-44). Springer Berlin Heidelberg.

Lénat, J.F., Bachèlery, P., Bonneville, A. and Hirn, A., 1989. The beginning of the 1985–1987 eruptive cycle at Piton de la Fournaise (La Réunion); new insights in the magmatic and volcano-tectonic systems. Journal of volcanology and geothermal research, 36(1-3), pp.209-232.

Lenat, J.F., Bachelery, P. and Desmulier, F., 2001. Genese du champ de lave de l'Enclos Fouque; une eruption d'envergure exceptionnelle du Piton de la Fournaise (Reunion) au 18 e siecle. Bulletin de la Société Géologique de France, 172(2), pp.177-188.

Lénat, J.F., Bachèlery, P. and Merle, O., 2012. Anatomy of Piton de la Fournaise volcano (La Réunion, Indian Ocean). Bulletin of volcanology, 74(9), pp.1945-1961.

Lénat, J.F., Gibert- Malengreau, B. and Galdéano, A., 2001. A new model for the evolution of the volcanic island of Reunion (Indian Ocean). Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 106(B5), pp.8645-8663.

Lénat, J.F., Merle, O. and Lespagnol, L., 2009. La Réunion : an example of channeled hot spot plume. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 184(1), pp.1-13.

Lénat, J.F. and Labazuy, P., 1990. Morphologies et structures sous-marines de la Reunion. Le volcanisme de la Réunion. Monographie. Centre de Recherches Volcanologiques, Clermont-Ferrand, pp.43-74.

Lengliné, O., Duputel, Z. and Ferrazzini, V., 2016. Uncovering the hidden signature of a magmatic recharge at Piton de la Fournaise volcano using small earthquakes. Geophysical Research Letters, 43(9), pp.4255-4262.

Lépine, J.C., 1987. Repartition de la sismicite dans la zone d'extension de djibouti (1972-1986) : relation entre activite sismique et eruptions volcaniques au piton de la fournaise (reunion, 1985-1986) (Doctoral dissertation, Paris 6).

Lerebour, P., 1987. Étude du forage du Grand Brûlé (Piton de la Fournaise, île de la Réunion) : lithostratigraphie, pétrologie, minéralogies primaire et secondaire : conséquences sur l'évolution volcano-structurale du massif du Piton de la Fournaise (Doctoral dissertation, Paris 11).

le Roex, A.P., Frey, F.A. and Richardson, S.H., 1996. Petrogenesis of lavas from the AMAR Valley and Narrowgate region of the FAMOUS Valley, 36–37 N on the Mid-Atlantic Ridge. Contributions to Mineralogy and Petrology, 124(2), pp.167-184.

Levresse, G., Cervantes-de la Cruz, K.E., Aranda-Gómez, J.J., Dávalos-Elizondo, M.G., Jiménez-Sandoval, S., Rodríguez-Melgarejo, F. and Alba-Aldave, L.A., 2016. CO2 fluid inclusion barometry in mantle xenoliths from central Mexico : A detailed record of magma ascent. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 310, pp.72-88.

Lewicki, J.L. and Brantley, S.L., 2000. CO2 degassing along the San Andreas fault, Parkfield, California. Geophysical Research Letters, 27(1), pp.5-8.

Lewicki, J.L., Evans, W.C., Hilley, G.E., Sorey, M.L., Rogie, J.D. and Brantley, S.L., 2003. Shallow soil CO2 flow along the San Andreas and Calaveras faults, California. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 108(B4).

Liuzzo, M., Di Muro, A., Giudice, G., Michon, L., Ferrazzini, V. and Gurrieri, S., 2015. New evidence of CO2 soil degassing anomalies on Piton de la Fournaise volcano and the link with volcano tectonic structures. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 16(12), pp.4388-4404.

Liuzzo, M., Gurrieri, S., Giudice, G. and Giuffrida, G., 2013. Ten years of soil CO2 continuous monitoring on Mt. Etna : Exploring the relationship between processes of soil degassing and volcanic activity. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 14(8), pp.2886-2899.

Loke, M.H., 2014. Electrical imaging surveys for environmental and engineering studies. A Practical Guide to 2-D and 3-D Surveys (www.geotomosoft.com).

Loke, M.H. and Barker, R.D., 1996. Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-Newton method. Geophysical prospecting, 44(1), pp.131-152.

Longpré, M.A., Klügel, A., Diehl, A. and Stix, J., 2014. Mixing in mantle magma reservoirs prior to and during the 2011–2012 eruption at El Hierro, Canary Islands. Geology, 42(4), pp.315-318.

Longpré, M.A., Stix, J., Klügel, A. and Shimizu, N., 2017. Mantle to surface degassing of carbon-and sulphur-rich alkaline magma at El Hierro, Canary Islands. Earth and Planetary Science Letters, 460, pp.268-280.

López, C., Blanco, M.J., Abella, R., Brenes, B., Cabrera Rodríguez, V.M., Casas, B., Domínguez Cerdeña, I., Felpeto, A., Villalta, M.F., Fresno, C. and García, O., 2012. Monitoring the volcanic unrest of El Hierro (Canary Islands) before the onset of the 2011–2012 submarine eruption. Geophysical Research Letters, 39(13).

Lorion, D., 2008. Endiguements et risques d'inondation en milieu tropical. L'exemple de l'île de la Réunion. Norois. Environnement, aménagement, société, (201), pp.45-66.

Lovell, J.S., Hale, M. and Webb, J.S., 1983. Soil air carbon dioxide and oxygen measurements as a guide to concealed mineralization in semi-arid and arid regions. Journal of Geochemical Exploration, 19(1-3), pp.305-317.

Lowenstern, J.B., 1994. Dissolved volatile concentrations in an ore-forming magma. Geology, 22(10), pp.893-896.

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

Luais, B., 2004. Temporal changes in Nd isotopic composition of Piton de la Fournaise magmatism (Réunion Island, Indian Ocean). Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 5(1).

Lucic, G., Stix, J. and Wing, B., 2015. Structural controls on the emission of magmatic carbon dioxide gas, Long Valley Caldera, USA. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 120(4), pp.2262-2278.

Ludden, J.N., 1978. Magmatic evolution of the basaltic shield volcanoes of Reunion Island. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 4(1-2), pp.171-198.

Maclennan, J., 2017. Bubble formation and decrepitation control the CO2 content of olivine- hosted melt inclusions. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 18(2), pp.597-616.

Macpherson, C. and Mattey, D., 1994. Carbon isotope variations of CO2 in Central Lau Basin basalts and ferrobasalts. Earth and planetary science letters, 121(3-4), pp.263-276.

Mahoney, J.J., Graham, D.W., Christie, D.M., Johnson, K.T.M., Hall, L.S. and Vonderhaar, D.L., 2002. Between a hotspot and a cold spot : isotopic variation in the Southeast Indian Ridge asthenosphere, 86 E–118 E. Journal of Petrology, 43(7), pp.1155-1176.

Manga, M., Beresnev, I., Brodsky, E.E., Elkhoury, J.E., Elsworth, D., Ingebritsen, S.E., Mays, D.C. and Wang, C.Y., 2012. Changes in permeability caused by transient stresses : Field observations, experiments, and mechanisms. Reviews of Geophysics, 50(2).

Mangan, M. and Sisson, T., 2000. Delayed, disequilibrium degassing in rhyolite magma : decompression experiments and implications for explosive volcanism. Earth and Planetary Science Letters, 183(3), pp.441-455.

Marrocchi, Y. and Toplis, M.J., 2005. Experimental determination of argon solubility in silicate melts: An assessment of the effects of liquid composition and temperature. Geochimica et cosmochimica acta, 69(24), pp.5765-5776.

Martelli, M., Rizzo, A.L., Renzulli, A., Ridolfi, F., Arienzo, I. and Rosciglione, A., 2014. Noble-gas signature of magmas from a heterogeneous mantle wedge : the case of Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy). Chemical Geology, 368, pp.39-53.

Marty, B., 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. Earth and Planetary Science Letters, 313, pp.56-66.

Marty, B., Alexander, C.M.D. and Raymond, S.N., 2013. Primordial origins of Earth's carbon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 75(1), pp.149-181.

Marty, B. and Jambon, A., 1987. C/3He in volatile fluxes from the solid Earth : implications for carbon geodynamics. Earth and Planetary Science Letters, 83(1-4), pp.16-26.

Marty, B., Meynier, V., Nicolini, E., Griesshaber, E. and Toutain, J.P., 1992. Geochemistry of gas emanations : a case study of the Réunion Hot Spot, Indian Ocean. Applied geochemistry, 8(2), pp.141-152.

Mason, E., Edmonds, M. and Turchyn, A.V., 2017. Remobilization of crustal carbon may dominate volcanic arc emissions. Science, 357(6348), pp.290-294.

Massare, D., Métrich, N. and Clocchiatti, R., 2002. High-temperature experiments on silicate melt inclusions in olivine at 1 atm : inference on temperatures of homogenization and H2O concentrations. Chemical Geology, 183(1), pp.87-98.

Massin, F., 2009. Transferts et Stockages Magmatiques au Piton de la Fournaise (Doctoral dissertation, Université de la Réunion).

Massin, F., Ferrazzini, V., Bachèlery, P., Nercessian, A., Duputel, Z. and Staudacher, T., 2011. Structures and evolution of the plumbing system of Piton de la Fournaise volcano inferred from clustering of 2007 eruptive cycle seismicity. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 202(1), pp.96-106.

Matsuda, J.I. and Marty, B., 1995. The 40Ar/36Ar ratio of the undepleted mantle; a reevaluation. Geophysical research letters, 22(15), pp.1937-1940.

Mattey, D.P., 1991. Carbon dioxide solubility and carbon isotope fractionation in basaltic melt. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(11), pp.3467-3473.

Mattsson, H.B. and Oskarsson, N., 2005. Petrogenesis of alkaline basalts at the tip of a propagating rift : Evidence from the Heimaey volcanic centre, south Iceland. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 147(3), pp.245-267.

Maurel, C. and Maurel, P., 1982. Experimental study of the solubility of chromium in basic silicate baths and of its distribution between liquid and coexistant minerals conditions of existence of chromian spinel. Bulletin de Mineralogie, 105(6), pp.640-647.

Mazot, A., 2005. CO2 degassing and fluid geochemistry at Papandayan and Kelud volcanoes, Java Island, Indonesia (Doctoral dissertation, Ph. D. thesis, Universite Libre de Bruxelles, Brussels).

McCarthy, J.H. and Reimer, G.M., 1986. Advances in soil gas geochemical exploration for natural resources : some current examples and practices. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 91(B12), pp.12327-12338.

McDonough, W.F. and Sun, S.S., 1995. The composition of the Earth. Chemical geology, 120(3-4), pp.223-253.

McDougall, I., 1971. The geochronology and evolution of the young volcanic island of Réunion, Indian Ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta, 35(3), pp.261-288.

Meletlidis, S., Di Roberto, A., Cerdeña, I.D., Pompilio, M., Bertagnini, A., Benito-Saz, M.A., Del Carlo, P. and Aparicio, S.S.M., 2015. New insight into the 2011-2012 unrest and eruption of El Hierro Island (Canary Islands) based on integrated geophysical, geodetical and petrological data. Annals of Geophysics, 58(5), p.S0546.

Mercier, M., Di Muro, A., Giordano, D., Métrich, N., Lesne, P., Pichavant, M., Scaillet, B., Clocchiatti, R. and Montagnac, G., 2009. Influence of glass polymerisation and oxidation on micro-Raman water analysis in alumino-silicate glasses. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(1), pp.197-217.

Mercier, M., Di Muro, A., Métrich, N., Giordano, D., Belhadj, O. and Mandeville, C.W., 2010. Spectroscopic analysis (FTIR, Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass inclusions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74(19), pp.5641-5656.

Merle, O., Mairine, P., Michon, L., Bachèlery, P. and Smietana, M., 2010. Calderas, landslides and paleo-canyons on Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island, Indian Ocean). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 189(1), pp.131-142.

Métrich, N., Allard, P., Aiuppa, A., Bani, P., Bertagnini, A., Shinohara, H., Parello, F., Di Muro, A., Garaebiti, E., Belhadj, O. and Massare, D., 2011. Magma and volatile supply to post-collapse volcanism and block resurgence in Siwi Caldera (Tanna Island, Vanuatu Arc). Journal of Petrology, 52(6), pp.1077-1105.

Métrich, N., Allard, P., Spilliaert, N., Andronico, D. and Burton, M., 2004. 2001 flank eruption of the alkali-and volatile-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution in the last three decades. Earth and Planetary Science Letters, 228(1), pp.1-17.

Métrich, N., Bertagnini, A. and Di Muro, A., 2010. Conditions of magma storage, degassing and ascent at Stromboli : new insights into the volcano plumbing system with inferences on the eruptive dynamics. Journal of Petrology, 51(3), pp.603-626.

Metrich, N. and Clocchiatti, R., 1996. Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(21), pp.4151-4160.

Metrich, N., Clocchiatti, R., Mosbah, M. and Chaussidon, M., 1993. The 1989–1990 activity of Etna magma mingling and ascent of H2O-Cl-S-rich basaltic magma. Evidence from melt inclusions. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 59(1-2), pp.131-144.

Metrich, N., Sigurdsson, H., Meyer, P.S. and Devine, J.D., 1991. The 1783 Lakagigar eruption in Iceland : geochemistry, CO2 and sulfur degassing. Contributions to Mineralogy and Petrology, 107(4), pp.435-447.

Métrich, N. and Wallace, P.J., 2008. Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt inclusions. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 69(1), pp.363-402.

Michael, P.J. and Graham, D.W., 2015. The behavior and concentration of CO2 in the suboceanic mantle: inferences from undegassed ocean ridge and ocean island basalts. Lithos, 236, pp.338-351.

Michael, P.J. and Schilling, J.G., 1989. Chlorine in mid-ocean ridge magmas : evidence for assimilation of seawater-influenced components. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53(12), pp.3131-3143.

Michel, S. and Zlotnicki, J., 1998. Self- potential and magnetic surveying of La Fournaise volcano (Réunion Island) : Correlations with faulting, fluid circulation, and eruption. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 103(B8), pp.17845-17857.

Michon, L., Cayol, V., Letourneur, L., Peltier, A., Villeneuve, N. and Staudacher, T., 2009. Edifice growth, deformation and rift zone development in basaltic setting : Insights from Piton de la Fournaise shield volcano (Réunion Island). Journal of volcanology and geothermal research, 184(1), pp.14-30.

Michon, L., Di Muro, A., Villeneuve, N., Saint-Marc, C., Fadda, P. and Manta, F., 2013. Explosive activity of the summit cone of Piton de la Fournaise volcano (La Réunion island) : a historical and geological review. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 264, pp.117-133.

Michon, L., Ferrazzini, V., Di Muro, A., Villeneuve, N. and Famin, V., 2015. Rift zones and magma plumbing system of Piton de la Fournaise volcano : How do they differ from Hawaii and Etna ?. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 303, pp.112-129.

Michon, L., Lénat, J.F., Bachèlery, P. and Di Muro, A., 2016. Geology and morphostructural evolution of Piton de la Fournaise. In Active Volcanoes of the Southwest Indian Ocean (pp. 45-59). Springer Berlin Heidelberg.

Michon, L., Saint- Ange, F., Bachèlery, P., Villeneuve, N. and Staudacher, T., 2007. Role of the structural inheritance of the oceanic lithosphere in the magmato- tectonic evolution of Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island). Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 112(B4).

Miyazaki, A., Hiyagon, H., Sugiura, N., Hirose, K. and Takahashi, E., 2004. Solubilities of nitrogen and noble gases in silicate melts under various oxygen fugacities: implications for the origin and degassing history of nitrogen and noble gases in the Earth. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(2), pp.387-401.

Moldrup, P., Yoshikawa, S., Olesen, T., Komatsu, T. and Rolston, D.E., 2003. Gas diffusivity in undisturbed volcanic ash soils. Soil Science Society of America Journal, 67(1), pp.41-51.

Mollo, S., Del Gaudio, P., Ventura, G., Iezzi, G. and Scarlato, P., 2010. Dependence of clinopyroxene composition on cooling rate in basaltic magmas : implications for thermobarometry. Lithos, 118(3), pp.302-312.

Mook, W.G., Bommerson, J.C. and Staverman, W.H., 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. Earth and Planetary Science Letters, 22(2), pp.169-176.

Moore, L.R., Gazel, E., Tuohy, R., Lloyd, A.S., Esposito, R., Steele-MacInnis, M., Hauri, E.H., Wallace, P.J., Plank, T. and Bodnar, R.J., 2015. Bubbles matter : An assessment of the contribution of vapor bubbles to melt inclusion volatile budgets. American Mineralogist, 100(4), pp.806-823.

Morandi, A., Di Muro, A., Principe, C., Michon, L., Leroi, G., Norelli, F. and Bachèlery, P., 2016. Pre-historic (< 5 kiloyear) explosive activity at Piton de la Fournaise volcano. In Active Volcanoes of the Southwest Indian Ocean (pp. 107-138). Springer Berlin Heidelberg.

Moretti, R. and Papale, P., 2004. On the oxidation state and volatile behavior in multicomponent gas–melt equilibria. Chemical Geology, 213(1), pp.265-280.

Morimoto, N., 1988. Nomenclature of pyroxenes. Mineralogy and Petrology, 39(1), pp.55-76.

Morgan, W.J., 1981. 13. Hotspot tracks and the opening of the Atlantic and Indian Oceans. The oceanic lithosphere, 7, p.443.

Mori, T. and Burton, M., 2006. The SO2 camera : A simple, fast and cheap method for ground‐based imaging of SO2 in volcanic plumes. Geophysical research letters, 33(24).

Mori, T., Notsu, K., Tohjima, Y. and Wakita, H., 1993. Remote detection of HCl and SO2 in volcanic gas from Unzen volcano, Japan. Geophysical research letters, 20(13), pp.1355-1358.

Mörner, N.A. and Etiope, G., 2002. Carbon degassing from the lithosphere. Global and Planetary Change, 33(1), pp.185-203.

Monnin, M. and Seidel, J.L., 1998. An automatic radon probe for earth science studies. Journal of applied geophysics, 39(4), pp.209-220.

Moune, S., 2005. Volatils mineurs (S, Cl, F) et éléments traces dans les magmas pré-éruptifs et les gaz volcaniques (Doctoral dissertation, Clermont-Ferrand 2).

Müller, T., Dohmen, R., Becker, H.W., Ter Heege, J.H. and Chakraborty, S., 2013. Fe–Mg interdiffusion rates in clinopyroxene : experimental data and implications for Fe–Mg exchange geothermometers. Contributions to Mineralogy and Petrology, 166(6), pp.1563-1576.

Myers, M.L., Geist, D.J., Rowe, M.C., Harpp, K.S., Wallace, P.J. and Dufek, J., 2014. Replenishment of volatile-rich mafic magma into a degassed chamber drives mixing and eruption of Tungurahua volcano. Bulletin of Volcanology, 76(11), p.872.

Naumann, T.R. and Geist, D.J., 1999. Generation of alkalic basalt by crystal fractionation of tholeiitic magma. Geology, 27(5), pp.423-426.

Nercessian, A., Hirn, A., Lépine, J.C. and Sapin, M., 1996. Internal structure of Piton de la Fournaise volcano from seismic wave propagation and earthquake distribution. Journal of volcanology and geothermal research, 70(3-4), pp.123-143.

Neri, M., Acocella, V., Behncke, B., Giammanco, S., Mazzarini, F. and Rust, D., 2011. Structural analysis of the eruptive fissures at Mount Etna (Italy). Annals of Geophysics, 54(5).

Newman, S. and Lowenstern, J.B., 2002. VolatileCalc : a silicate melt–H2O–CO2 solution model written in Visual Basic for Excel. Computers & Geosciences, 28(5), pp.597-604.

Nikolaev, G.S., Ariskin, A.A., Barmina, G.S., Nazarov, M.A. and Almeev, R.R., 2016. Test of the Ballhaus–Berry–Green Ol–Opx–Sp oxybarometer and calibration of a new equation for estimating the redox state of melts saturated with olivine and spinel. Geochemistry International, 54(4), pp.301-320.

Norman, J.M., Kucharik, C.J., Gower, S.T., Baldocchi, D.D., Crill, P.M., Rayment, M., Savage, K. and Striegl, R.G., 1997. A comparison of six methods for measuring soil surface carbon dioxide effluxes. J. Geophys. Res. I, 2, pp.28-771.

Notsu, K., Sugiyama, K., Hosoe, M., Uemura, A., Shimoike, Y., Tsunomori, F., Sumino, H., Yamamoto, J., Mori, T. and Hernández, P.A., 2005. Diffuse CO2 efflux from Iwojima volcano, Izu-Ogasawara arc, Japan. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 139(3), pp.147-161.

Nuccio, P.M. and Paonita, A., 2000. Investigation of the noble gas solubility in H2O–CO2 bearing silicate liquids at moderate pressure II : the extended ionic porosity (EIP) model. Earth and Planetary Science Letters, 183(3), pp.499-512.

Oehler, J.F., Lénat, J.F. and Labazuy, P., 2008. Growth and collapse of the Reunion Island volcanoes. Bulletin of Volcanology, 70(6), pp.717-742.

O'Leary, J.A., Gaetani, G.A. and Hauri, E.H., 2010. The effect of tetrahedral Al 3+ on the partitioning of water between clinopyroxene and silicate melt. Earth and Planetary Science Letters, 297(1), pp.111-120.

Oppenheimer, C., 2015. Eruption politics. Nature Geoscience, 8(4), pp.244-245.

Oppenheimer, C., Scaillet, B. and Martin, R.S., 2011. Sulfur degassing from volcanoes : source conditions, surveillance, plume chemistry and earth system impacts. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 73(1), pp.363-421.

Ort, M.H., Di Muro, A., Michon, L. and Bachèlery, P., 2016. Explosive eruptions from the interaction of magmatic and hydrothermal systems during flank extension : the Bellecombe Tephra of Piton de La Fournaise (La Réunion Island). Bulletin of Volcanology, 78(1), p.5.

Ozima, M. and Podosek, F.A., 1983. Rare gas geochemistry.

Padilla, G.D., Hernández, P.A., Padrón, E., Barrancos, J., Pérez, N.M., Melián, G., Nolasco, D., Dionis, S., Rodríguez, F., Calvo, D. and Hernández, I., 2013. Soil gas radon emissions and volcanic activity at El Hierro (Canary Islands) : The 2011- 2012 submarine eruption. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 14(2), pp.432-447.

Padrón, E., Melián, G., Marrero, R., Nolasco, D., Barrancos, J., Padilla, G., Hernández, P.A. and Pérez, N.M., 2008. Changes in the diffuse CO2 emission and relation to seismic activity in and around El Hierro, Canary Islands. In Terrestrial Fluids, Earthquakes and Volcanoes : The Hiroshi Wakita Volume III (pp. 95-114). Birkhäuser Basel.

Paonita, A., 2005. Noble gas solubility in silicate melts : a review of experimentation and theory, and implications regarding magma degassing processes. Annals of Geophysics, 48(4-5).

Paonita, A., Caracausi, A., Iacono-Marziano, G., Martelli, M. and Rizzo, A., 2012. Geochemical evidence for mixing between fluids exsolved at different depths in the magmatic system of Mt Etna (Italy). Geochimica et Cosmochimica Acta, 84, pp.380-394.

Paonita, A., Gigli, G., Gozzi, D., Nuccio, P.M. and Trigila, R., 2000. Investigation of the He solubility in H2O–CO2 bearing silicate liquids at moderate pressure: a new experimental method. Earth and Planetary Science Letters, 181(4), pp.595-604.

Paonita, A. and Martelli, M., 2007. A new view of the He–Ar–CO2 degassing at mid-ocean ridges: homogeneous composition of magmas from the upper mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(7), pp.1747-1763.

Papale, P., 1999. Modeling of the solubility of a two-component H2O+ CO2 fluid in silicate liquids. American Mineralogist, 84(4), pp.477-492.

Papale, P., Moretti, R. and Barbato, D., 2006. The compositional dependence of the saturation surface of H2O+ CO2 fluids in silicate melts. Chemical Geology, 229(1), pp.78-95.

Parks, M.M., Caliro, S., Chiodini, G., Pyle, D.M., Mather, T.A., Berlo, K., Edmonds, M., Biggs, J., Nomikou, P. and Raptakis, C., 2013. Distinguishing contributions to diffuse CO2 emissions in volcanic areas from magmatic degassing and thermal decarbonation using soil gas 222 Rn–δ 13 C systematics: Application to Santorini volcano, Greece. Earth and Planetary Science Letters, 377, pp.180-190.

Patanè, D., Aiuppa, A., Aloisi, M., Behncke, B., Cannata, A., Coltelli, M., Di Grazia, G., Gambino, S., Gurrieri, S., Mattia, M. and Salerno, G., 2013. Insights into magma and fluid transfer at Mount Etna by a multiparametric

approach : A model of the events leading to the 2011 eruptive cycle. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 118(7), pp.3519-3539.

Pearson, S.C.P., Kiyosugi, K., Lehto, H.L., Saballos, J.A., Connor, C.B. and Sanford, W.E., 2012. Integrated geophysical and hydrothermal models of flank degassing and fluid flow at Masaya volcano, Nicaragua. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 13(5).

Peltier, A., 2007. Suivi, modélisation et évolution des processus d'injections magmatiques au Piton de La Fournaise (Réunion) à partir d'une analyse croisée des données de déformation, géochimiques et structurales (Doctoral dissertation, Université de la Réunion).

Peltier, A., Bachèlery, P. and Staudacher, T., 2009. Magma transport and storage at Piton de La Fournaise (La Réunion) between 1972 and 2007 : A review of geophysical and geochemical data. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 184(1), pp.93-108.

Peltier, A., Beauducel, F., Villeneuve, N., Ferrazzini, V., Di Muro, A., Aiuppa, A., Derrien, A., Jourde, K. and Taisne, B., 2016. Deep fluid transfer evidenced by surface deformation during the 2014–2015 unrest at Piton de la Fournaise volcano. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 321, pp.140-148.

Peltier, A., Famin, V., Bachèlery, P., Cayol, V., Fukushima, Y. and Staudacher, T., 2008. Cyclic magma storages and transfers at Piton de La Fournaise volcano (La Réunion hotspot) inferred from deformation and geochemical data. Earth and Planetary Science Letters, 270(3), pp.180-188.

Peltier, A., Poland, M. and Staudacher, T., 2015. Are Piton de la Fournaise (La Réunion) and Kīlauea (Hawai ʻi) really “analog volcanoes”. Hawaiian volcanoes : from source to surface. Geophysical monograph series, 208, pp.507-531.

Peltier, A., Villeneuve, N., Di Muro, A., Ferrazzini, V. and Boudoire, G., 2016. Quick unrest and renew of eruptive activity at Piton de la Fournaise in 2014-2016. Cities on Volcanoes 9, Abstract.

Pérez, N.M., Hernández, P.A., Padrón, E., Cartagena, R., Olmos, R., Barahona, F., Melián, G., Salazar, P. and López, D.L., 2006. Anomalous diffuse CO2 emission prior to the January 2002 short-term unrest at San Miguel volcano, El Salvador, Central America. Pure and Applied Geophysics, 163(4), pp.883-896.

Pérez, N.M., Padilla, G.D., Padrón, E., Hernández, P.A., Melián, G.V., Barrancos, J., Dionis, S., Nolasco, D., Rodríguez, F., Calvo, D. and Hernández, Í., 2012. Precursory diffuse CO2 and H2S emission signatures of the 2011–2012 El Hierro submarine eruption, Canary Islands. Geophysical Research Letters, 39(16).

Peters, B.J., Day, J.M. and Taylor, L.A., 2016. Early mantle heterogeneities in the Réunion hotspot source inferred from highly siderophile elements in cumulate xenoliths. Earth and Planetary Science Letters, 448, pp.150-160.

Peterson, D.W. and Moore, R.B., 1987. Volcanism in Hawaii. Geological Survey Professional Paper, 1350(1), p.149.

Pichavant, M., Brugier, Y. and Di Muro, A., 2016. Petrological and Experimental Constraints on the Evolution of Piton de la Fournaise Magmas. In Active Volcanoes of the Southwest Indian Ocean (pp. 171-184). Springer Berlin Heidelberg.

Pichavant, M., Di Carlo, I., Rotolo, S.G., Scaillet, B., Burgisser, A., Le Gall, N. and Martel, C., 2013. Generation of CO2-rich melts during basalt magma ascent and degassing. Contributions to Mineralogy and Petrology, 166(2), pp.545-561.

Pietruszka, A.J., Hauri, E.H. and Blichert-Toft, J., 2009. Crustal contamination of mantle-derived magmas within Piton de la Fournaise Volcano, Réunion Island. Journal of Petrology, 50(4), pp.661-684.

Pietruszka, A.J., Keyes, M.J., Duncan, J.A., Hauri, E.H., Carlson, R.W. and Garcia, M.O., 2011. Excesses of seawater-derived 234 U in volcanic glasses from Loihi Seamount due to crustal contamination. Earth and Planetary Science Letters, 304(1), pp.280-289.

Pinel, V., Hooper, A., De la Cruz-Reyna, S., Reyes-Davila, G., Doin, M.P. and Bascou, P., 2011. The challenging retrieval of the displacement field from InSAR data for andesitic stratovolcanoes : Case study of Popocatepetl and Colima Volcano, Mexico. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 200(1), pp.49-61.

Poland, M.P., Miklius, A. and Montgomery-Brown, E. K., 2014. Magma supply, storage, and transport at shield-stage Hawaiian volcanoes. In Poland, M.P., Takahashi, T.J. & Landowski, C.M. (eds) Characteristics of Hawaiian Volcanoes, U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1801, pp.179-234, U.S. Geol. Surv., Reston, Va., doi :10.3133/pp18015.

Poreda, R.J. and Farley, K.A., 1992. Rare gases in Samoan xenoliths. Earth and Planetary Science Letters, 113(1-2), pp.129-144.

Prôno, E., Battaglia, J., Monteiller, V., Got, J.L. and Ferrazzini, V., 2009. P-wave velocity structure of Piton de la Fournaise volcano deduced from seismic data recorded between 1996 and 1999. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 184(1), pp.49-62.

Putirka, K., 2008a. Excess temperatures at ocean islands : Implications for mantle layering and convection. Geology, 36(4), pp.283-286.

Putirka, K.D., 2008b. Thermometers and barometers for volcanic systems. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 69(1), pp.61-120.

Putirka, K.D., Mikaelian, H., Ryerson, F. and Shaw, H., 2003. New clinopyroxene-liquid thermobarometers for mafic, evolved, and volatile-bearing lava compositions, with applications to lavas from Tibet and the Snake River Plain, Idaho. American Mineralogist, 88(10), pp.1542-1554.

Qin, Z., Lu, F. and Anderson, A.T., 1992. Diffuse reequilibration of melt and fluid inclusions. The American mineralogist, 77(5-6), pp.565-576.

Quidelleur, X., Holt, J.W., Salvany, T. and Bouquerel, H., 2010. New K-Ar ages from La Montagne massif, Réunion Island (Indian Ocean), supporting two geomagnetic events in the time period 2.2–2.0 Ma. Geophysical Journal International, 182(2), pp.699-710.

Rae, A.S., Edmonds, M., Maclennan, J., Morgan, D., Houghton, B., Hartley, M.E. and Sides, I., 2016. Time scales of magma transport and mixing at Kīlauea Volcano, Hawai'i. Geology, 44(6), pp.463-466.

Ray, M.C., Hilton, D.R., Muñoz, J., Fischer, T.P. and Shaw, A.M., 2009. The effects of volatile recycling, degassing and crustal contamination on the helium and carbon geochemistry of hydrothermal fluids from the Southern Volcanic Zone of Chile. Chemical Geology, 266(1), pp.38-49.

Rançon, J.P., Lerebour, P. and Augé, T., 1989. The Grand Brule exploration drilling : New data on the deep framework of the Piton de la Fournaise volcano. Part 1 : Lithostratigraphic units and volcanostructural implications. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 36(1-3), pp.113-127.

Reiners, P. and Nelson, B., 1998. Temporal-compositional-isotopic trends in rejuvenated-stage magmas of Kauai, Hawaii, and implications for mantle melting processes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(13), pp.2347-2368.

Reubi, O., Blundy, J. and Varley, N.R., 2013. Volatiles contents, degassing and crystallisation of intermediate magmas at Volcan de Colima, Mexico, inferred from melt inclusions. Contributions to Mineralogy and Petrology, 165(6), pp.1087-1106.

Revil, A., Finizola, A., Piscitelli, S., Rizzo, E., Ricci, T., Crespy, A., Angeletti, B., Balasco, M., Barde Cabusson, S., Bennati, L. and Bolève, A., 2008. Inner structure of La Fossa di Vulcano (Vulcano Island, southern Tyrrhenian Sea, Italy) revealed by high- resolution electric resistivity tomography coupled with self-potential, temperature, and CO2 diffuse degassing measurements. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 113(B7).

Revil, A., Finizola, A., Ricci, T., Delcher, E., Peltier, A., Barde-Cabusson, S., Avard, G., Bailly, T., Bennati, L., Byrdina, S. and Colonge, J., 2011. Hydrogeology of Stromboli volcano, Aeolian Islands (Italy) from the interpretation of resistivity tomograms, self-potential, soil temperature and soil CO2 concentration measurements. Geophysical Journal International, 186(3), pp.1078-1094.

Revil, A., Finizola, A., Sortino, F. and Ripepe, M., 2004. Geophysical investigations at Stromboli volcano, Italy. Implications for ground water flow and paroxysmal activity. *Geophys. J. Int.*, 157, pp.426-440, doi:10.1111/j.1365-246X.2004.02181.x.

Rhodes, J.M., 1996. Geochemical stratigraphy of lava flows sampled by the Hawaii Scientific Drilling Project. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 101(B5), pp.11729-11746.

Riker, J., 2005. The 1859 Eruption of Mauna Loa Volcano, Hawai'i : Controls on the Development of Long Lava Channels (Doctoral dissertation, University of Oregon).

Rinaldi, A.P., Vandemeulebrouck, J., Todesco, M. and Viveiros, F., 2012. Effects of atmospheric conditions on surface diffuse degassing. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 117(B11).

Rivalta, E., Taisne, B., Bunger, A.P. and Katz, R.F., 2015. A review of mechanical models of dike propagation : Schools of thought, results and future directions. Tectonophysics, 638, pp.1-42.

Rizzo, A.L., Barberi, F., Carapezza, M.L., Di Piazza, A., Francalanci, L., Sortino, F. and D'Alessandro, W., 2015. New mafic magma refilling a quiescent volcano : Evidence from He- Ne- Ar isotopes during the 2011–2012 unrest at Santorini, Greece. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 16(3), pp.798-814.

Rizzo, A., Caracausi, A., Favara, R., Martelli, M., Paonita, A., Paternoster, M., Nuccio, P.M. and Rosciglione, A., 2006. New insights into magma dynamics during last two eruptions of Mount Etna as inferred by geochemical monitoring from 2002 to 2005. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 7(6).

Rizzo, A., Grassa, F., Inguaggiato, S., Liotta, M., Longo, M., Madonia, P., Brusca, L., Capasso, G., Morici, S., Rouwet, D. and Vita, F., 2009. Geochemical evaluation of observed changes in volcanic activity during the 2007 eruption at Stromboli (Italy). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 182(3), pp.246-254.

Rizzo, A.L., Jost, H.J., Caracausi, A., Paonita, A., Liotta, M. and Martelli, M., 2014. Real- time measurements of the concentration and isotope composition of atmospheric and volcanic CO2 at Mount Etna (Italy). Geophysical Research Letters, 41(7), pp.2382-2389.

Roberts, T.J., Braban, C.F., Oppenheimer, C., Martin, R.S., Freshwater, R.A., Dawson, D.H., Griffiths, P.T., Cox, R.A., Saffell, J.R. and Jones, R.L., 2012. Electrochemical sensing of volcanic gases. Chemical Geology, 332, pp.74-91.

Robidoux, P., Aiuppa, A., Rotolo, S.G., Rizzo, A.L., Hauri, E.H. and Frezzotti, M.L., 2017. Volatile contents of mafic-to-intermediate magmas at San Cristóbal volcano in Nicaragua. Lithos, 272, pp.147-163.

Rocher, P., and Westercamp, D., 1989. The Salazie Cirque ignimbrite (Piton des Neiges volcano, Réunion Island) : chronostratigraphy, description and significance of lithic fragments and eruptive mechanisms. Journal of volcanology and geothermal research, 36(1), 177-191.

Roedder, P.L., and Emslie, R.F., 1970. Olivine–liquid equilibrium. Contrib. Miner. Petrol. 29, pp.275–289.

Roedder, E., 1984. Fluid inclusion evidence bearing on the environments of gold deposition. In Gold (Vol. 82, pp. 129-163).

Rohrbach, A., Schuth, S., Ballhaus, C., Münker, C., Matveev, S. and Qopoto, C., 2005. Petrological constraints on the origin of arc picrites, New Georgia Group, Solomon Islands. Contributions to Mineralogy and Petrology, 149(6), pp.685-698.

Roman, A. and Jaupart, C., 2014. The impact of a volcanic edifice on intrusive and eruptive activity. Earth and Planetary Science Letters, 408, pp.1-8.

Roulia, M., Chassapis, K., Kapoutsis, J.A., Kamitsos, E.I. and Savvidis, T., 2006. Influence of thermal treatment on the water release and the glassy structure of perlite. Journal of materials science, 41(18), pp.5870-5881.

Roult, G., Peltier, A., Taisne, B., Staudacher, T., Ferrazzini, V. and Di Muro, A., 2012. A new comprehensive classification of the Piton de la Fournaise activity spanning the 1985–2010 period. Search and analysis of short-term precursors from a broad-band seismological station. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 241, pp.78-104.

Rousset, D., Bonneville, A. and Lenat, J.F., 1987. Detailed gravity study of the offshore structure of Piton de la Fournaise volcano, Réunion Island. Bulletin of volcanology, 49(6), pp.713-722.

Rousset, D., Lesquer, A., Bonneville, A. and Lénat, J.F., 1989. Complete gravity study of Piton de la Fournaise volcano, Réunion Island. Journal of volcanology and geothermal research, 36(1-3), pp.37-52.

Rutz, F., Rehm, R., Wörl, A., Schmitz, J., Wauro, M., Niemasz, J., Masur, M., Walther, M., Scheibner, R. and Ziegler, J., 2012. Imaging detection of CO2 using a bispectral type-II superlattice infrared camera. In Proceedings of the 11th International Conference on Quantitative InfraRed Thermography, Naples, Italy (pp. 1-7).

Ryan, M.P., 1988. The mechanics and three- dimensional internal structure of active magmatic systems : Kilauea Volcano, Hawaii. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 93(B5), pp.4213-4248.

Saar, M.O. and Manga, M., 1999. Permeability-porosity relationship in vesicular basalts. Geophys. Res. Lett, 26(1), pp.111-114.

Salaün, A., Villemant, B., Semet, M.P. and Staudacher, T., 2010. Cannibalism of olivine-rich cumulate xenoliths during the 1998 eruption of Piton de la Fournaise (La Réunion hotspot) : implications for the generation of magma diversity. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 198(1), pp.187-204.

Salazar, J.M.L., Pérez, N.M., Hernández, P.A., Soriano, T., Barahona, F., Olmos, R., Cartagena, R., López, D.L., Lima, R.N., Melián, G. and Galindo, I., 2002. Precursory diffuse carbon dioxide degassing signature related to a 5.1 magnitude earthquake in El Salvador, Central America. Earth and Planetary Science Letters, 205(1), pp.81-89.

Salvany, T., Lahitte, P., Nativel, P. and Gillot, P.Y., 2012. Geomorphic evolution of the Piton des Neiges volcano (Réunion Island, Indian Ocean) : competition between volcanic construction and erosion since 1.4 Ma. Geomorphology, 136(1), pp.132-147.

Sano, Y. and Marty, B., 1995. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. Chemical Geology, 119(1), pp.265-274.

Sarda, P. and Guillot, B., 2005. Breaking of Henry's law for noble gas and CO2 solubility in silicate melt under pressure. Nature, 436(7047), p.95.

Sarda, P. and Moreira, M., 2002. Vesiculation and vesicle loss in mid-ocean ridge basalt glasses: He, Ne, Ar elemental fractionation and pressure influence. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(8), pp.1449-1458.

Sato, T., Goto, T., Okabe, T. and Lawson, F., 1984. The oxidation of iron (II) sulfate with sulfur dioxide and oxygen mixtures. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 57(8), pp.2082-2086.

Scarpa, R., 2001. Predicting volcanic eruptions. Science, 293(5530), pp.615-616.

Schiano, P., Clocchiatti, R., Shimizu, N., Weis, D. and Mattielli, N., 1994. Cogenetic silica-rich and carbonate-rich melts trapped in mantle minerals in Kerguelen ultramafic xenoliths : implications for metasomatism in the oceanic upper mantle. Earth and Planetary Science Letters, 123(1-3), pp.167-178.

Schiano, P., David, K., Vlastélic, I., Gannoun, A., Klein, M., Nauret, F. and Bonnand, P., 2012. Osmium isotope systematics of historical lavas from Piton de la Fournaise (Réunion Island, Indian Ocean). Contributions to Mineralogy and Petrology, 164(5), pp.805-820.

Schiavi, F., Rosciglione, A., Kitagawa, H., Kobayashi, K., Nakamura, E., Nuccio, P.M., Ottolini, L., Paonita, A. and Vannucci, R., 2015. Geochemical heterogeneities in magma beneath Mount Etna recorded by 2001–2006 melt inclusions. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 16(7), pp.2109-2126.

Schipper, C.I., Jakobsson, S.P., White, J.D., Palin, J.M. and Bush-Marcinowski, T., 2015. The Surtsey magma series. Scientific reports, 5, p.11498.

Schipper, C.I., Le Voyer, M., Moussallam, Y., White, J.D., Thordarson, T., Kimura, J.I. and Chang, Q., 2016. Degassing and magma mixing during the eruption of Surtsey Volcano (Iceland, 1963–1967) : the signatures of a dynamic and discrete rift propagation event. Bulletin of Volcanology, 78(4), pp.1-19.

Schmidt, B.C. and Keppler, H., 2002. Experimental evidence for high noble gas solubilities in silicate melts under mantle pressures. Earth and Planetary Science Letters, 195(3), pp.277-290.

Schlich, R., 1982. The Indian Ocean : aseismic ridges, spreading centers, and oceanic basins. In The ocean basins and margins (pp. 51-147). Springer US.

Schütze C., Vienken, T., Werban, U., Dietrich, P., Finizola, A. and Leven, C., 2012. Joint application of geophysical methods and Direct Push-soil gas surveys for the improved delineation of buried fault zones. J. Appl. Geophys., 82, pp.129-136, doi: 10.1016/j.jappgeo.2012.03.002.

Schwarz, S., Klügel, A. and Wohlgemuth-Ueberwasser, C., 2004. Melt extraction pathways and stagnation depths beneath the Madeira and Desertas rift zones (NE Atlantic) inferred from barometric studies. Contributions to Mineralogy and Petrology, 147(2), pp.228-240.

Scoates, J.S., Cascio, M.L., Weis, D. and Lindsley, D.H., 2006. Experimental constraints on the origin and evolution of mildly alkalic basalts from the Kerguelen Archipelago, Southeast Indian Ocean. Contributions to Mineralogy and Petrology, 151(5), pp.582-599.

Severs, M.J., Beard, J.S., Fedele, L., Hanchar, J.M., Mutchler, S.R. and Bodnar, R.J., 2009. Partitioning behavior of trace elements between dacitic melt and plagioclase, orthopyroxene, and clinopyroxene based on laser ablation ICPMS analysis of silicate melt inclusions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(7), pp.2123-2141.

Shapiro, N.M., Droznin, D.V., Droznina, S.Y., Senyukov, S.L., Gusev, A.A. and Gordeev, E.I., 2017. Deep and shallow long-period volcanic seismicity linked by fluid-pressure transfer. Nature Geoscience, 10(6), pp.442-445.

Shaw, C.S. and Dingwell, D.B., 2008. Experimental peridotite–melt reaction at one atmosphere : a textural and chemical study. Contributions to Mineralogy and Petrology, 155(2), pp.199-214.

Shaw, A.M., Hilton, D.R., Macpherson, C.G. and Sinton, J.M., 2004. The CO2-He-Ar-H2O systematics of the Manus back-arc basin : Resolving source composition from degassing and contamination effects. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(8), pp.1837-1855.

Shibata, T., Takahashi, E. and Matsuda, J.I., 1996. Noble gas solubility in binary CaO- SiO2 System. Geophysical research letters, 23(22), pp.3139-3142.

Shibata, T., Takahashi, E. and Matsuda, J.I., 1998. Solubility of neon, argon, krypton, and xenon in binary and ternary silicate systems: a new view on noble gas solubility. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(7), pp.1241-1253.

Shindell, D.T., Schmidt, G.A., Mann, M.E. and Faluvegi, G., 2004. Dynamic winter climate response to large tropical volcanic eruptions since 1600. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 109(D5).

Shinohara, H., 2005. A new technique to estimate volcanic gas composition : plume measurements with a portable multi-sensor system. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 143(4), pp.319-333.

Shinohara, H., 2008. Excess degassing from volcanoes and its role on eruptive and intrusive activity. Reviews of Geophysics, 46(4).

Shinohara, H., Aiuppa, A., Giudice, G., Gurrieri, S. and Liuzzo, M., 2008. Variation of H2O/CO2 and CO2/SO2 ratios of volcanic gases discharged by continuous degassing of Mount Etna volcano, Italy. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 113(B9).

Shinohara, H., Kazahaya, K. and Lowenstern, J.B., 1995. Volatile transport in a convecting magma column : Implications for porphyry Mo mineralization. Geology, 23(12), pp.1091-1094.

Shishkina, T.A., Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Almeev, R.R., Jazwa, A.M. and Jakubiak, A.A., 2014. Compositional and pressure effects on the solubility of H2O and CO2 in mafic melts. Chemical Geology, 388, pp.112-129.

Seidel, J.L., Bonneville, A. and Lenat, J.F., 1988. Radon measurements related to Piton de la Fournaise (Réunion) from 1983 to 1987. C. R. Acad. Sci. Paris, 306, pp.89–92.

Sigmarsson, O., Condomines, M. and Bachèlery, P., 2005. Magma residence time beneath the Piton de la Fournaise Volcano, Reunion Island, from U-series disequilibria. Earth and Planetary Science Letters, 234(1), pp.223-234.

Sigmundsson, F., Durand, P. and Massonnet, D., 1999. Opening of an eruptive fissure and seaward displacement at Piton de la Fournaise volcano measured by RADARSAT satellite radar interferometry. Geophysical Research Letters, 26(5), pp.533-536.

Sigvaldason, G.E., 1989. International conference on Lake Nyos disaster, Yaoundé, Cameroon 16–20 March, 1987 : conclusions and recommendations. Journal of volcanology and geothermal research, 39(2), pp.97-107.

Sinclair, A.J., 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. Journal of Geochemical Exploration, 3(2), pp.129-149.

Smets, B., Kervyn, M., d'Oreye, N. and Kervyn, F., 2015. Spatio-temporal dynamics of eruptions in a youthful extensional setting : Insights from Nyamulagira Volcano (DR Congo), in the western branch of the East African Rift. Earth-Science Reviews, 150, pp.305-328.

Smietana, M., 2011. Pétrologie, géochronologie (K-Ar) et géochimie élémentaire et isotopique (Sr, Nd, Hf, Pb) de laves anciennes de La Réunion : Implications sur la construction de l'édifice volcanique (Doctoral dissertation, La Réunion).

Smith, P.M. and Asimow, P.D., 2005. Adiabat_1ph : A new public front- end to the MELTS, pMELTS, and pHMELTS models. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 6(2).

Sobolev, A.V., 1996. Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information. Petrology, 4(3), pp.209-220.

Sobolev, A.V. and Nikogosian, I.K., 1994. Petrology of long-lived mantle plume magmatism : Hawaii, Pacific and Reunion Island, Indian Ocean. Petrology, 2(2), pp.111-144.

Sorby, H. C., 1858. On themicroscopical, structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. Q. J. Geol. Soc. Lond., 14(1–2), pp.453–500.

Spallanzani, R., 2016. Modélisation du système de dégazage au Piton de la Fournaise, La Réunion. (Master dissertation, Clermont-Ferrand).

Spilliaert, N., Allard, P., Métrich, N. and Sobolev, A.V., 2006. Melt inclusion record of the conditions of ascent, degassing, and extrusion of volatile‐rich alkali basalt during the powerful 2002 flank eruption of Mount Etna (Italy). Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 111(B4).

Sobolev, A.V. and Chaussidon, M., 1996. H2O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges : implications for H2O storage and recycling in the mantle. Earth and Planetary Science Letters, 137(1-4), pp.45-55.

Sobolev, V.S. and Kostyuk, V.P., 1975. Magmatic crystallization based on a study of melt inclusions. Fluid Inclusion Research, 9, pp.182-253.

Sparks, R.S.J., 1997. Causes and consequences of pressurisation in lava dome eruptions. Earth and Planetary Science Letters, 150(3-4), pp.177-189.

Spilliaert, N., Allard, P., Métrich, N. and Sobolev, A.V., 2006. Melt inclusion record of the conditions of ascent, degassing, and extrusion of volatile‐rich alkali basalt during the powerful 2002 flank eruption of Mount Etna (Italy). Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 111(B4).

Staudacher, T., Aki, K., Bachèlery, P., Catherine, P., Ferrazzini, V., Hochard, D., Kowalski, P., Ricard, L.P., Villeneuve, N. and Cheminée, J.L., 2001. Piton de la Fournaise volcano, Réunion island, starts a new cycle of high eruptive activity. In Journal of Conference Abstracts (Vol. 6, p. 825).

Staudacher, T., Ferrazzini, V., Peltier, A., Kowalski, P., Boissier, P., Catherine, P., Lauret, F. and Massin, F., 2009. The April 2007 eruption and the Dolomieu crater collapse, two major events at Piton de la Fournaise (La Réunion Island, Indian Ocean). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 184(1), pp.126-137.

Staudacher, T., Peltier, A., Ferrazzini, V., Di Muro, A., Boissier, P., Catherine, P., Kowalski, P., Lauret, F. and Lebreton, J., 2016. Fifteen years of intense eruptive activity (1998–2013) at Piton de La Fournaise volcano : a review. In Active Volcanoes of the Southwest Indian Ocean (pp. 139-170). Springer Berlin Heidelberg.

Staudacher, T., Sarda, P. and Allègre, C.J., 1990. Noble gas systematics of Réunion island, Indian Ocean. Chemical geology, 89(1-2), pp.1-17.

Sterner, S.M. and Bodnar, R.J., 1991. Synthetic fluid inclusions; X, Experimental determination of PVTX properties in the CO2-H2O system to 6 kb and 700 degrees C. American Journal of Science, 291(1), pp.1-54.

Stroncik, N.A., Klügel, A. and Hansteen, T.H., 2009. The magmatic plumbing system beneath El Hierro (Canary Islands) : constraints from phenocrysts and naturally quenched basaltic glasses in submarine rocks. Contributions to Mineralogy and Petrology, 157(5), p.593.

Sun, S.S. and McDonough, W.S., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts : implications for mantle composition and processes. Geological Society, London, Special Publications, 42(1), pp.313-345.

Symonds, R.B., Gerlach, T.M. and Reed, M.H., 2001. Magmatic gas scrubbing : implications for volcano monitoring. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 108(1), pp.303-341.

Tait, S., 1992. Selective preservation of melt inclusions in igneous phenocrysts. American Mineralogist, 77(1-2), pp.146-155.

Tamburello, G., 2015. Ratiocalc : software for processing data from multicomponent volcanic gas analyzers. Computers & Geosciences, 82, pp.63-67.

Tang, C., 1997. Numerical simulation of progressive rock failure and associated seismicity. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 34(2), pp.249-261.

Tanguy, J.C., Condomines, M. and Kieffer, G., 1997. Evolution of the Mount Etna magma : constraints on the present feeding system and eruptive mechanism. Journal of Volcanology and Geothermal research, 75(3), pp.221-250.

Tazieff, H. and Tonani, F., 1963. Fluctuations rapides et importantes de la phase gazeuse éruptive, C.R. Acad. Sci., 257, pp.3985-3987.

Thompson, R.N., Riches, A.J.V., Antoshechkina, P.M., Pearson, D.G., Nowell, G.M., Ottley, C.J., Dickin, A.P., Hards, V.L., Nguno, A.K. and Niku-Paavola, V., 2007. Origin of CFB magmatism : multi-tiered intracrustal picrite–rhyolite magmatic plumbing at Spitzkoppe, western Namibia, during early Cretaceous Etendeka magmatism. Journal of Petrology, 48(6), pp.1119-1154.

Titarenko, S. and McCaig, A.M., 2013. December. The permeability of gabbro in oceanic core complexes. In AGU Fall Meeting Abstracts.

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), pp.22-39.

Tort, A. and Finizola, A., 2005. Structural survey of Misti volcanic cone (southern Peru) combining elliptical Fourier function analysis of the volcano morphology and self-potential measurements. J. Volcanol. Geotherm. Res., 141, pp.283-297, doi: 10.1016/j.jvolgeores.2004.11.005.

Toutain, J.P., Aloupogiannis, P., Delorme, H., Person, A., Blanc, P. and Robaye, G., 1990. Vapor deposition of trace elements from degassed basaltic lava, Piton de la Fournaise volcano, Reunion Island. Journal of volcanology and geothermal research, 40(3), pp.257-268.

Toutain, J.P. and Baubron, J.C., 1999. Gas geochemistry and seismotectonics : a review. Tectonophysics, 304(1), pp.1-27.

Toutain, J.P., Baubron, J.C. and François, L., 2002. Runoff control of soil degassing at an active volcano. The case of Piton de la Fournaise, Réunion Island. Earth and Planetary Science Letters, 197(1), pp.83-94.

Toutain, J.P., Sortino, F., Baubron, J.C., Richon, P., Sumarti, S. and Nonell, A., 2009. Structure and CO2 budget of Merapi volcano during inter-eruptive periods. Bulletin of Volcanology, 71(7), pp.815-826.

Troll, V.R., Hilton, D.R., Jolis, E.M., Chadwick, J.P., Blythe, L.S., Deegan, F.M., Schwarzkopf, L.M. and Zimmer, M., 2012. Crustal CO2 liberation during the 2006 eruption and earthquake events at Merapi volcano, Indonesia. Geophysical Research Letters, 39(11).

Trull, T., Nadeau, S., Pineau, F., Polve, M. and Javoy, M., 1993. C-He systematics in hotspot xenoliths : Implications for mantle carbon contents and carbon recycling. Earth and Planetary Science Letters, 118(1), pp.43-64.

Tulet, P. and Villeneuve, N., 2011. Large scale modeling of the transport, chemical transformation and mass budget of the sulfur emitted during the April 2007 eruption of Piton de la Fournaise. Atmospheric Chemistry and Physics, 11(9), pp.4533-4546.

Tuohy, R.M., Wallace, P.J., Loewen, M.W., Swanson, D.A. and Kent, A.J., 2016. Magma transport and olivine crystallization depths in Kīlauea's east rift zone inferred from experimentally rehomogenized melt inclusions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 185, pp.232-250.

Upton, B.G.J., Semet, M.P. and Joron, J.L., 2000. Cumulate clasts in the Bellecombe Ash Member, Piton de la Fournaise, Réunion Island, and their bearing on cumulative processes in the petrogenesis of the Réunion lavas. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 104(1), pp.297-318.

Upton, B.G. and Wadsworth, W.J., 1966. The basalts of Reunion Island, Indian Ocean. Bulletin of Volcanology, 29(1), pp.7-23.

Valer, M., 2016. Caractérisation des stockages magmatiques profonds sous les volcans de La Réunion : apports de la pétro-géochimie des inclusions magmatiques (Doctoral dissertation, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand, France).

Valer, M., Bachèlery, P. and Schiano, P., 2017. The petrogenesis of plagioclase-ultraphyric basalts from La Réunion Island. Journal of Petrology, 58(4), pp.675-698.

Valer, M., Schiano, P. and Bachèlery, P., 2017. Geochemical characteristics of La Réunion mantle plume source inferred from olivine-hosted melt inclusions from the adventive cones of Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island). Contribution. Mineral. Petrol., 172(74).

Vales, D., Dias, N.A., Rio, I., Matias, L., Silveira, G., Madeira, J., Weber, M., Carrilho, F. and Haberland, C., 2014. Intraplate seismicity across the Cape Verde swell : A contribution from a temporary seismic network. Tectonophysics, 636, pp.325-337.

Van den Kerkhof, A.M. and Olsen, S.N., 1990. A natural example of superdense CO2 inclusions : microthermometry and Raman analysis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54(3), pp.895-901.

Velain, C., 1878. Description géologique de la presqu'ile d'Aden, de l'ile de la Réunion, des iles Saint-Paul et Amsterdam. Hennuyer, Paris.

Vernier, J.P., Thomason, L.W., Pommereau, J.P., Bourassa, A., Pelon, J., Garnier, A., Hauchecorne, A., Blanot, L., Trepte, C., Degenstein, D. and Vargas, F., 2011. Major influence of tropical volcanic eruptions on the stratospheric aerosol layer during the last decade. Geophysical Research Letters, 38(12).

Vidal, C.M., Métrich, N., Komorowski, J.C., Pratomo, I., Michel, A., Kartadinata, N., Robert, V. and Lavigne, F., 2016. The 1257 Samalas eruption (Lombok, Indonesia) : the single greatest stratospheric gas release of the Common Era. Scientific reports, 6, p.34868.

Vigouroux, N., Williams-Jones, A.E., Wallace, P. and Staudacher, T., 2009. The November 2002 eruption of Piton de la Fournaise, Réunion : tracking the pre-eruptive thermal evolution of magma using melt inclusions. Bulletin of volcanology, 71(9), p.1077.

Villemant, B., Salaün, A. and Staudacher, T., 2009. Evidence for a homogeneous primary magma at Piton de la Fournaise (La Réunion) : a geochemical study of matrix glass, melt inclusions and Pélé's hairs of the 1998–2008 eruptive activity. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 184(1), pp.79-92.

Villeneuve, N., 2000. Apports multi-sources à une meilleure compréhension de la mise en place des coulées de lave et des risques associés au Piton de la Fournaise (Doctoral dissertation, Université de Clermont Ferrand).

Villeneuve, N. and Bachèlery, P., 2006. Revue de la typologie des éruptions au Piton de La Fournaise, processus et risques volcaniques associés. Cybergeo : European Journal of Geography.

Viti, C. and Frezzotti, M.L., 2000. Re-equilibration of glass and CO2 inclusions in xenolith olivine : A TEM study. American Mineralogist, 85(10), pp.1390-1396.

Viveiros, F., Cardellini, C., Ferreira, T., Caliro, S., Chiodini, G. and Silva, C., 2010. Soil CO2 emissions at Furnas volcano, São Miguel Island, Azores archipelago : Volcano monitoring perspectives, geomorphologic studies, and land use planning application. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 115(B12).

Viveiros, F., Ferreira, T., Vieira, J.C., Silva, C. and Gaspar, J.L., 2008. Environmental influences on soil CO2 degassing at Furnas and Fogo volcanoes (São Miguel Island, Azores archipelago). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 177(4), pp.883-893.

Vlastélic, I., Deniel, C., Bosq, C., Télouk, P., Boivin, P., Bachèlery, P., Famin, V. and Staudacher, T., 2009. Pb isotope geochemistry of Piton de la Fournaise historical lavas. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 184(1), pp.63-78.

Vlastélic, I., Lewin, E. and Staudacher, T., 2006. Th/U and other geochemical evidence for the Réunion plume sampling a less differentiated mantle domain. Earth and Planetary Science Letters, 248(1), pp.379-393.

Vlastélic, I., Peltier, A. and Staudacher, T., 2007. Short-term (1998–2006) fluctuations of Pb isotopes at Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island) : origins and constraints on the size and shape of the magma reservoir. Chemical Geology, 244(1), pp.202-220.

Vlastélic, I. and Pietruszka, A.J., 2016. A Review of the Recent Geochemical Evolution of Piton de la Fournaise Volcano (1927–2010). In Active Volcanoes of the Southwest Indian Ocean (pp. 185-201). Springer Berlin Heidelberg.

Vlastélic, I., Staudacher, T. and Semet, M., 2005. Rapid change of lava composition from 1998 to 2002 at Piton de la Fournaise (Réunion) inferred from Pb isotopes and trace elements : evidence for variable crustal contamination. Journal of Petrology, 46(1), pp.79-107.

Voogd, B., Deplus, C., Sisavath, E., Depuiset, F. and Mercier, M., 2009, April. Vertical movements of the oceanic lithosphere above La Reunion hotspot. In EGU General Assembly Conference Abstracts (Vol. 11, p. 5754).

Wade, J.A., Plank, T., Hauri, E.H., Kelley, K.A., Roggensack, K. and Zimmer, M., 2008. Prediction of magmatic water contents via measurement of H2O in clinopyroxene phenocrysts. Geology, 36(10), pp.799-802.

Wallace, P.J., 2001. Volcanic SO2 emissions and the abundance and distribution of exsolved gas in magma bodies. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 108(1), pp.85-106.

Wallace, P.J., Anderson, A.T. and Davis, A.M., 1999. Gradients in H2O, CO2, and exsolved gas in a large-volume silicic magma system : Interpreting the record preserved in melt inclusions from the Bishop Tuff. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 104(B9), pp.20097-20122.

Wallace, P.J. and Gerlach, T.M., 1994. Magmatic vapor source for sulfur dioxide released during volcanic eruptions : evidence from Mount Pinatubo. Science, 265(5171), pp.497-499.

Wallace, P.J., Kamenetsky, V.S. and Cervantes, P., 2015. Melt inclusion CO2 contents, pressures of olivine crystallization, and the problem of shrinkage bubbles. American Mineralogist, 100(4), pp.787-794.

Wanamaker, B.J., Wong, T.F. and Evans, B., 1990. Decrepitation and crack healing of fluid inclusions in San Carlos olivine. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 95(B10), pp.15623-15641.

Wang, C.Y., 1970. Density and constitution of the mantle. Journal of Geophysical Research, 75(17), pp.3264-3284.

Wanless, V.D., Garcia, M.O., Rhodes, J.M., Weis, D. and Norman, M.D., 2006. Shield-stage alkalic volcanism on Mauna Loa volcano, Hawaii. Journal of volcanology and geothermal research, 151(1), pp.141-155.

Watson, E.B., 1976. Glass inclusions as samples of early magmatic liquid : determinative method and application to a South Atlantic basalt. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 1(1), pp.73-84.

Wech, A.G. and Thelen, W.A., 2015. Linking magma transport structures at Kīlauea volcano. Geophysical Research Letters, 42(17), pp.7090-7097.

Weiss, R.F., 1971. Solubility of helium and neon in water and seawater. Journal of Chemical & Engineering Data, 16(2), pp.235-241.

Welsch, B., Faure, F., Bachèlery, P. and Famin, V., 2009. Microcrysts record transient convection at Piton de la Fournaise volcano (La Réunion hotspot). Journal of Petrology, 50(12), pp.2287-2305.

Welsch, B., Faure, F., Famin, V., Baronnet, A. and Bachèlery, P., 2013. Dendritic crystallization : A single process for all the textures of olivine in basalts ?. Journal of Petrology, 54(3), pp.539-574.

Werner, C. and Brantley, S., 2003. CO2 emissions from the Yellowstone volcanic system. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 4(7).

Werner, C., Brantley, S.L. and Boomer, K., 2000. CO2 emissions related to the Yellowstone volcanic system : 2. Statistical sampling, total degassing, and transport mechanisms. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 105(B5), pp.10831-10846.

Wessel, P. and Smith, W.H., 1998. New, improved version of Generic Mapping Tools released. Eos, Transactions American Geophysical Union, 79(47), pp.579-579.

White, S.P. and Mroczek, E.K., 1998. Permeability changes during the evolution of a geothermal field due to the dissolution and precipitation of quartz. Transport in porous media, 33(1), pp.81-101.

Williams-Jones, G., Stix, J., Heiligmann, M., Charland, A., Lollar, B.S., Arner, N., Garzón, G.V., Barquero, J. and Fernandez, E., 2000. A model of diffuse degassing at three subduction-related volcanoes. Bulletin of Volcanology, 62(2), pp.130-142.

Witham, F., 2011. Conduit convection, magma mixing, and melt inclusion trends at persistently degassing volcanoes. Earth and Planetary Science Letters, 301(1), pp.345-352.

Witter, J.B., Kress, V.C., Delmelle, P. and Stix, J., 2004. Volatile degassing, petrology, and magma dynamics of the Villarrica Lava Lake, Southern Chile. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 134(4), pp.303-337.

Woods, S., Mackwell, S. and Dyar, A., 2000. Hydrogen in diopside : Diffusion profiles. American Mineralogist, 85(3-4), pp.480-487.

Workman, R.K. and Hart, S.R., 2005. Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). Earth and Planetary Science Letters, 231(1), pp.53-72.

Wright, T.L. and Klein, F.W., 2006. Deep magma transport at Kilauea volcano, Hawaii. Lithos, 87(1), pp.50-79.

Wright, T.L., and Klein, F.W., 2008. Dynamics of magma supply to Kilauea volcano, Hawaii : integrating seismic, geodetic, and eruption data, in Dynamics of Crustal Magma Transfer, Storage, and Differentiation, edited by Annen, C. and G. F. Zellmer, pp.83–116, Geological Society, London Special Publications.

Yamamoto, J. and Burnard, P.G., 2005. Solubility controlled noble gas fractionation during magmatic degassing : implications for noble gas compositions of primary melts of OIB and MORB. Geochimica et cosmochimica acta, 69(3), pp.727-734.

Yamamoto, J., Nishimura, K., Sugimoto, T., Takemura, K., Takahata, N. and Sano, Y., 2009. Diffusive fractionation of noble gases in mantle with magma channels : origin of low He/Ar in mantle-derived rocks. Earth and Planetary Science Letters, 280(1), pp.167-174.

Yoshimura, S., 2015. Diffusive fractionation of H2O and CO2 during magma degassing. Chemical Geology, 411, pp.172-181.

Young, D.S. and Hunter, D.R., 2010. Mixtures of regressions with predictor-dependent mixing proportions. Computational Statistics & Data Analysis, 54(10), pp.2253-2266.

Zanon, V. and Frezzotti, M.L., 2013. Magma storage and ascent conditions beneath Pico and Faial islands (Azores archipelago) : A study on fluid inclusions. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 14(9), pp.3494-3514.

Zanon, V. and Pimentel, A., 2015. Spatio-temporal constraints on magma storage and ascent conditions in a transtensional tectonic setting : the case of the Terceira Island (Azores). American Mineralogist, 100(4), pp.795-805.

Zimmer, M.M., Plank, T., Hauri, E.H., Yogodzinski, G.M., Stelling, P., Larsen, J., Singer, B., Jicha, B., Mandeville, C. and 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), pp.2411-2444.

Annexes

Annexe M1 : Méthodologie Raman

Comparaison spectrométrie Raman et spectrométrie infrarouge de Fourier (FTIR) : principes, avantages, limitations et précautions

Raman et FTIR sont deux techniques spectrométriques basées sur l'interaction entre photons et molécules, engendrant des transitions de niveaux d'énergie et résultant dans l'émission de photons dont la longueur d'onde d'émission est caractéristique de chaque espèce chimique (Fig. 1a). La molécule impactée peut réagir de manière élastique (onde Rayleigh) caractérisée par l'absorption et l'émission de photons de même longueur d'onde ou de manière inélastique (ondes Stokes ou anti-Stokes) traduisant, respectivement, le gain ou la perte d'énergie associé à l'interaction entre le faisceau incident et la molécule (Fig. 1b). Les ondes induites forment ainsi un spectre dans l'infrarouge caractéristique de chaque espèce chimique.

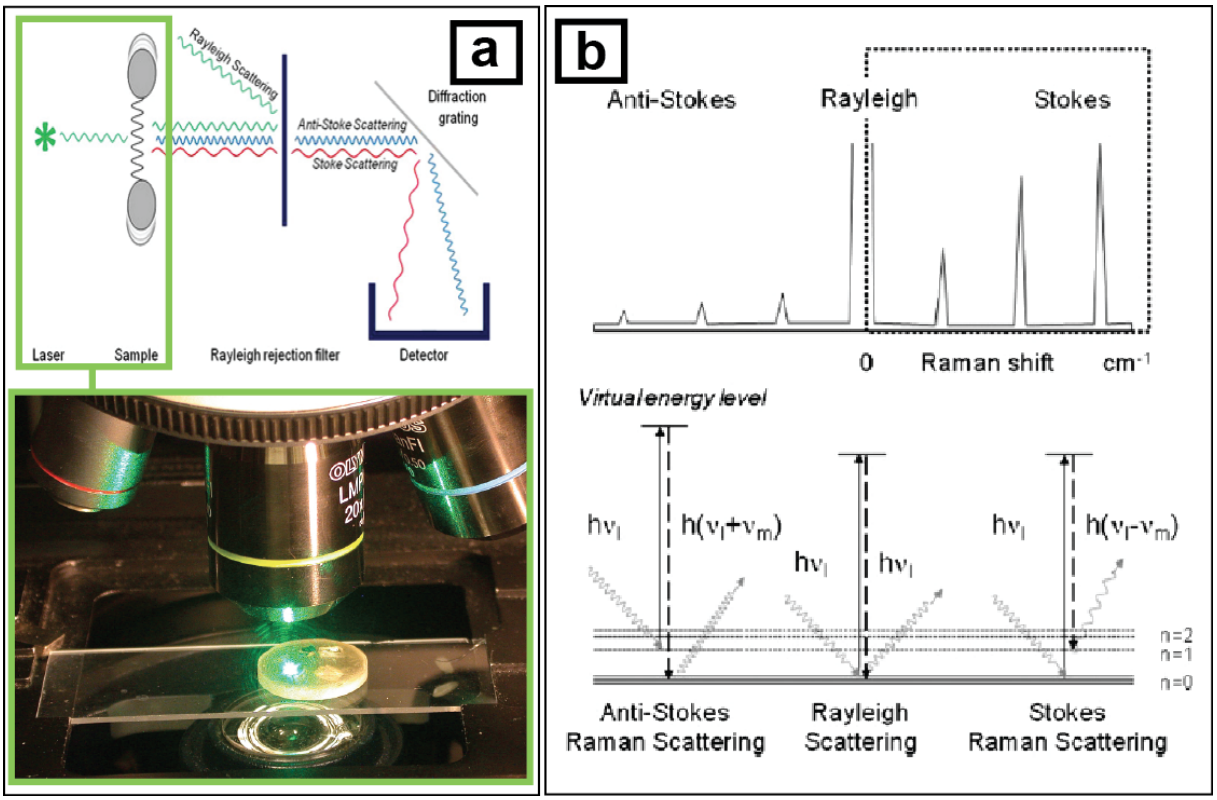


Fig. 1 : Principe de la spectrométrie Raman (Frezzotti *et al.*, 2012). (a) Source d'émission (laser) et interaction avec l'échantillon. (b) Propagation des ondes Rayleigh, Stokes et anti-Stokes et changements d'énergie associés.

La différence principale entre Raman et FTIR réside dans la nature de la transition énergétique engendrée par le photon incident. Si ce dernier induit un changement de polarisation (modification du cortège électronique), la transition est dite Raman active alors que dans le cadre du FTIR, la molécule subit un changement du moment dipôlaire. La différence est majeure, puisque dans le cas de molécules possédant un centre de symmétrie,

les vibrations qui sont Raman actives seront inactives au FTIR et réciproquement (principe d'exclusion mutuel). Ce phénomène est lié à la caractéristique électronique de la vibration. En effet, si un pont électronique est fortement polarisé, la vibration aura un effet minime sur sa polarisation (Raman inactif) mais induira un mouvement de charge modifiant considérablement le moment dipôlaire (IR actif). Ainsi spectrométrie Raman et FTIR sont deux techniques complémentaires. Une autre différence entre les deux techniques réside dans la nature du spectre obtenu. En effet dans le cas du FTIR, il s'agit de données d'absorbance ou de transmittance, basées sur la loi de Beer Lambert. Par exemple pour l'eau :

$$C_{H2O} = Abs_{3550} \times 18{,}0152 / d * p * \varepsilon_{3550}$$

Où Abs_{3550} représente l'absorption mesurée après soustraction de la ligne de base sur la bande spectrale de l'eau à 3550 cm^{-1}, *18,0152* représente la masse moléculaire de l'eau ($OH^- + H_2O$), *d* l'épaisseur de l'échantillon, *p* la densité du verre (Lange et Carmichael, 1987) et ε_{3550} l'absorptivité qui dépend de la nature du verre et des conditions de refroidissement (Pandya *et al.*, 1992). En revanche, la spectrométrie Raman, consiste à mesurer la distance entre la longueur d'onde de la Rayleigh (via l'utilisation d'une lumière monochromatique : laser) et celles des Stokes et anti-Stokes. Un spectre Raman est donc la mesure d'une intensité de signal versus la fréquence des ondes inélastiques (Stokes et anti-Stokes) émises, suivant la loi :

$$I(\upsilon)_i = I_0 \times N_i \times (\delta\sigma)_i \times K(\upsilon)$$

Où I_0 est l'intensité du laser, N_i la concentration molaire du volume excité, $K(\upsilon)$ un paramètre dépendant du jeu d'optiques utilisées et des caractéristiques du spectromètre et $(\delta\sigma)_i$ un facteur marquant la dépendance de l'intensité du signal pour une espèce précise à la température, à l'absorptivité, à la fréquence vibrationnelle υ_i et à la longueur de passage du laser.

En conséquence, le FTIR présente deux inconvénients majeurs. Le premier est lié à la dépendance de l'absorptivité et de la densité du verre à la composition du verre et notamment à la teneur en eau, paramètre que l'on souhaite déterminer. Le Losq *et al.* (2012) ont ainsi récemment montré que les teneurs en eau supérieures à 3 pds% sont généralement surestimées au FTIR, du fait de la présence de verres enrichis en fer dont les conditions rédox et l'effet matrice influencent fortement le spectre IR. Le second inconvénient est lié à la préparation des échantillons, nécessitant des inclusions vitreuses doublement-polies et de grande taille (plus de 30 µm). A l'inverse, la spectrométrie Raman fournit une distance entre la raie Rayleigh et les raies Stokes et anti-Stokes, nécessitant une importante stabilité de la source laser et une instrumentation conséquente afin d'amplifier le signal. Cette méthode nécessite une préparation plus simple des échantillons (polissage sur une face) et s'affranchit de la taille des inclusions (pouvant analyser des inclusions jusqu'à 1-2 µm). Cependant, jusqu'à récemment, la technique a rarement été utilisée pour quantifier les teneurs en volatils piégés au sein des inclusions vitreuses du fait de nombreux phénomènes pouvant fortement impacter les spectres comme : (1) la focalisation, (2) la fluorescence, (3) la surchauffe de l'échantillon et les problèmes d'oxydation induits, et (4) l'effet matrice particulièrement marqué dans les

verres mafiques et intermédiaires, riches en fer (Di Muro *et al.*, 2006; Mercier *et al.*, 2009). Dans le premier cas (1), les possibles effets microtopographiques entre le cristal hôte et le verre ou entre une bulle et le verre hôte peuvent en effet fausser les spectres. Un polissage rigoureux et une focalisation précise à la surface de l'échantillon permettent de limiter le phénomène. Le second cas (2) est souvent associé à la résine de l'échantillon ou à un mauvais nettoyage de l'échantillon. Une solution consiste à effectuer des spectres de la résine ou dans l'air afin de déterminer le bruit de fond sur les spectres et éventuellement les soustraire. Parfois la présence de certains fluides (hydrocarbures), de minéraux ou de verre riches en fer peut également engendrer un phénomène de fluorescence. Afin de palier à cet effet, il est possible d'accroître la longueur d'onde du laser (Carey, 1999) ou de réitérer les analyses en limitant l'exposition continue (photo-bleaching). Di Muro *et al.* (2006) recommandent également de ne conserver que les inclusions vitreuses plus grandes que 20 µm afin de limiter l'influence du milieu hôte et des cristaux d'épaisseur >100 µm pour limiter les effets de fluorescence. Une focalisation précise à la surface du verre et une diminution de la puissance du laser permettent de minimiser les effets de surchauffe (3) et d'oxydation (Di Muro *et al.*, 2006; Mercier *et al.*, 2009). Enfin l'effet matrice (4) est un phénomène particulièrement présent dans les verres riches en fer et affectant tout particulièrement la calibration interne des mesures en eau du fait de la superposition du pic Fe_2O_3 avec la bande LF des aluminosilicates (voir ci-dessous). Dans le cas des basaltes, une normalisation sur la bande HF permet de minimiser ce problème (Neuville et Mysen, 1996). La comparaison avec la calibration externe permet également de quantifier et éventuellement de corriger cet effet (Mercier *et al.*, 2009).

Quantifier l'H_2O dans les inclusions vitreuses

Le calcul de la concentration en H_2O dans les inclusions vitreuses (limite de détection 0,1 pds%; Di Muro *et al.*, 2006), est basé sur la corrélation entre la bande H_2O_T de l'eau à 3550 cm^{-1} et la bande des aluminosilicates (protocole semblable à celui de la SIMS sur le SiO_2). Comme suggéré précédemment, deux bandes sont présentes au sein des aluminosilicates : les bandes de hautes fréquences (HF) et de basses fréquences (LF) qui n'interfèrent pas avec les bandes de l'eau (sauf pour les concentrations >6 pds%). Mercier *et al.* (2009) ont étudié l'effet de la composition du verre, de son état d'oxydation et de la concentration en eau sur les spectres. Ils en concluent que l'état d'oxydation a une influence négligeable sur le calcul de l'eau pour des liquides basaltiques. En revanche les bandes LF et HF sont fortement dépendantes de la composition du liquide silicaté (substitutions de Fe^{3+} et Al^{3+} pour Si^{4+}) et de son état de polymérisation (Fig. 2a). Afin de prendre en compte cet effet et déterminer avec précisions les concentrations en H_2O, nous détaillons ci-dessous les différentes approches classiquement utilisées pour traiter les spectres.

(1) La correction de Long

La correction de Long (Long, 1977) est généralement la première correction appliquée aux spectres Raman. Cette correction permet de supprimer l'effet de la température et de l'excitation du laser sur l'intensité du signal Raman, via l'équation :

$$I = I_{obs} \times (\upsilon_0 \times (1 - \exp^{(-hc\upsilon/kT)} \times \upsilon / (\upsilon_0 - \upsilon)^4))$$

Où *h* est la constante de Planck, *k* la constante de Boltzmann, *T* la température absolue, υ_0 la longueur d'onde du faisceau incident et υ la longueur d'onde liée à l'intensité I_{obs} du signal.

(2) Soustraction du "background"

De nombreuses approches sont utilisées pour soustraire le bruit de fond du signal, aboutissant jusqu'à 35% de différence dans le calcul des aires associées aux pics (Di Muro *et al.*, 2006). Parmi les plus utilisées, on retrouve :

(1) une soustraction à partir du pic de plus faible intensité (Zhang *et al.*, 2010) ou la soustraction des lignes de base linéaires (Thomas, 2000);

(2) des soustractions multilinéaires (Robinet *et al.*, 2008);

(3) la soustraction d'un polynôme du second degré se basant sur les bandes du spectre non affectées par l'effet Raman, limitant les phénomènes de fluorescence (Di Muro *et al.*, 2006). Mercier *et al.* (2009) préconisent l'utilisation d'une ligne de base cubique (basée sur les bandes 180-280 cm^{-1} et 1230-1600 cm^{-1} bands, plus 600-650 cm^{-1} pour les verres riches en fer);

(4) l'utilisation d'une ligne de base cubique basée sur 9 points de contrôle (1300-1480 cm^{-1}, 2400-2800 cm^{-1}, 3850-4000 cm^{-1} (bandes invariables), 500 cm^{-1} (variable dans les verres polymérisés) et 1000 cm^{-1} (variable dans les verres dépolymérisés)). Cette méthode (0,2 pds% d'erreur : Behrens *et al.*, 2006) est valable pour des teneurs en eau jusqu'à 13 pds% et des concentrations en SiO_2 de 40-50 wt%. Le Losq *et al.* (2012) utilisent également une ligne de base cubique avec 9 points de contrôle, se basant sur un code FORTRAN prenant en compte le spectre Raman corrigé de Long, l'erreur standard estimée sur la mesure du spectre et le shift Raman par rapport à la longueur d'onde d'excitation du laser. Cela leur permet de définir des points de contrôle variables, fonction de la teneur en SiO_2 (<55 pds%, 55-67 pds% et >67 pds%).

Dans tous les cas une attention particulière doit être portée à l'utilisation de lignes de base d'ordre inférieur à 5 afin d'éviter les phénomènes oscillatoires (Tarcea et Popp, 2012). Après soustraction de la ligne de base, un spectre plat dans la région 1200-1350 cm^{-1} est un bon indicateur de l'efficacité de la soustraction (Morizet *et al.*, 2013).

(3) Utilisation des aires ou des intensités

Les corrélations entre bandes de l'eau et des aluminosilicates peuvent être déterminées via les intensités (Thomas, 2000) ou les aires (Behrens *et al.*, 2006). La méthodologie basée sur l'utilisation des aires varie en fonction des études. Behrens *et al.* (2006) utilisent une plage 20-1500 cm^{-1} alors que Zajacz *et al.* (2005) travaillent avec une bande 850-1300 cm^{-1} par

déconvolution. Cependant Di Muro *et al.* (2006) notent que travailler avec les aires est fortement influencé par les performances du spectromètre et par la composition du verre analysé. Ces auteurs recommandent en conséquence l'utilisation des intensités. Le Losq *et al.* (2012) soulignent également que l'état d'oxydation du verre influence fortement les aires et privilégient les intensités lorsque la focalisation est bonne.

(4) Calibrations externes et internes

Deux principales techniques sont utilisées pour déterminer les concentrations en eau dans les verres à partir des intensités de pic : la calibration externe (Behrens *et al.*, 2006; Di Muro *et al.*, 2006; Mercier *et al.*, 2009) et la calibration interne (Thomas, 2000; Zajacz *et al.*, 2005; Le Losq *et al.*, 2012).

La calibration externe est basée sur l'utilisation de standards de calibration pour lesquels la composition en eau est bien définie (Fig. 2b). La comparaison entre l'intensité des pics des standards et leur composition en eau permet de déterminer une équation liant intensité du signal à teneur en eau :

$$I_{H2OT} = k \times C_{H2OT} + q$$

Où *q* est l'erreur systématique associée à la focalisation et $k = Io \times K(\upsilon) \times \sigma$ avec *Io* la puissance du laser, $K(\upsilon)$ fonction des paramètres instrumentaux (optiques et spectromètre) et, σ la dispersion de puissance liée à l'interaction avec les molécules d'eau. En l'absence d'erreur de focalisation (q=0) la calibration externe permet de comparer I_{sample} et $I_{standard}$ via l'équation :

$$I_{sample}/I_{standard} = (\sigma_{sample}/\sigma_{standard}) \times (C_{sample}/C_{standard})$$

Ainsi la calibration externe permet de s'affranchir des bandes LF et HF mais est fortement dépendante à la spéciation de l'eau (H_2O_m ou OH^-) dont les liaisons H^+ sont dépendantes de la composition du liquide silicaté. Dans cette étude, la calibration externe a été réalisée via l'utilisation de verres standards de l'Etna dont la composition est proche des verres du Piton de la Fournaise (Mercier *et al.*, 2009, 2013) et pour la première fois de verres expérimentaux du Piton de la Fournaise (Brugier, 2016). Ces verres standards sont analysés de manière récurrente au cours de chaque séance afin de détecter toute déviation instrumentale lors des mesures.

La calibration interne est quant à elle basée sur le ratio entre intensité du pic de l'eau et intensité du pic de référence (RB) des aluminosilicates (LF ou HF) via l'équation (Fig. 2b) :

$$I_{H2OT}/I_{RB} = (k \times C_{H2OT} + q) / (I°_{RB} + m_1 \times C_{H2OT})$$

Où $I°_{RB}$ est l'intensité de référence de la bande RB et, m_1 un paramètre sensible à la teneur en eau (ou à la polymérisation du verre). Concernant le choix de la bande de référence, Mercier *et al.* (2009) soulignent que l'intensité de la bande LF croît pour les produits mafiques (du fait de l'augmentation de NBO/T) et recommandent son utilisation pour de tels produits, minimisant ainsi l'erreur liée à la soustraction de la ligne de base (Fig. 2a). En

revanche l'utilisation de la bande HF est recommandée pour les produits intermédiaires et acides, mais l'intensité du pic reste soumise aux effets d'oxydation. La calibration interne présente l'avantage (Le Losq *et al.*, 2012) d'être indépendante des conditions d'acquisition (temps, nombre de cycles, puissance du laser) et des standards, mais reste fortement dépendante au bruit de fond lié à la fluorescence, à l'effet matrice (moins présent pour les liquides mafiques) et, à la présence de contaminants tels que le cristal hôte ou des microlithes internes à l'inclusion.

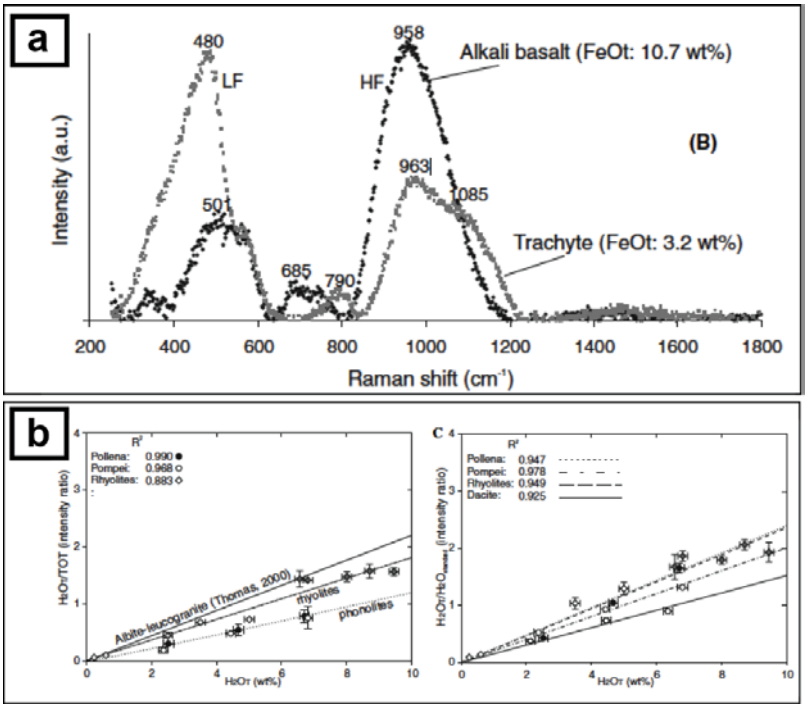


Fig. 2 : (a) Comparaison des spectres Raman obtenus pour un basalte (en noir) et une trachyte (en gris) d'après Di Muro *et al.* (2006). (b) Exemple de calibrations externe (à gauche) et interne (à droite) d'après Di Muro *et al.* (2006).

Récemment Mercier *et al.*, (2009, 2010) ont développé une nouvelle calibration, "la paramétrisation" utilisant des constantes expérimentales afin de prendre en compte l'influence du degré de polymérisation du verre :

$$C_{H2O} = (TOT_N \times I_{H2ON}) / k$$

Où TOT_N est le ratio I_{LF}/I_{HF} calculé à partir des paramètres NBO/T et SM, I_{H2ON} est la hauteur de la bande H_2O calibrée sur la bande de référence et, k la réponse linéaire du spectromètre de la bande H_2O_T.

Le problème de la quantification du CO_2 dans les inclusions vitreuses

Actuellement il n'existe pas de mesures directes des concentrations en CO_2 dissous dans les inclusions vitreuses par Raman. Cela résulte de l'interférence importante entre la bande HF des aluminosilicates et $CaCO_3$. Morizet *et al.* (2013) ont récemment proposé une calibration

basée sur l'étude de CO_2 dissous comme carbonate dans des verres naturels et synthétiques, sur des fenêtres de 200-1350 cm^{-1} et de 1062-1092 cm^{-1}, permettant d'établir l'équation :

$$CO_2 \text{ (pds\%)} = 15{,}17 \times CO_3/HF$$

Où *CO_3/HF* représente l'aire du pic du carbonate (1062-1092 cm^{-1}) sur l'aire de l'enveloppe HF des aluminosilicates (700-1200cm^{-1}). Cependant la précision de cette calibration est au minimum de $^{+}/_{-}$ 0,4 pds% CO_2 encore trop faible pour développer la méthode en routine (au Piton de la Fournaise les concentrations en CO_2 mesurées dans les inclusions sont inférieures à 0,4 pds%). De plus la longueur d'onde associée au pic du carbonate n'est pas constante et dépend fortement de la densité du verre. Il est certain que le développement de protocoles permettant de mesurer par Raman les concentrations en CO_2 dans les inclusions vitreuses (et également les isotopes du carbone) sont des champs d'investigation d'avenir en magmatologie.

Quantifier le CO_2 dans les inclusions fluides

La quantification de la densité de CO_2 piégé dans les inclusions fluides peut également être faite par spectrométrie Raman en se basant sur la dyad de Fermi, i.e. sur la distance séparant les pics de basse (1285 cm^{-1}) et de haute (1388 cm^{-1}) fréquences du CO_2 (Δ; Fig. 3a; Frezzotti *et al.*, 2012). Il existe en effet des équations expérimentales reliant espacement des pics (Δ) et densité de CO_2 (van den Kerkhof et Olsen, 1990; Frezzotti *et al.*, 2012). Cependant Lamadrid *et al.* (2016) ont récemment mis en évidence une forte dépendance entre conditions analytiques et équations expérimentales induites (Fig. 3b; >0.1 $g.cm^{-3}$ de différence avec l'équation de Kawakami *et al.* (2003) par exemple). Si la longueur d'onde du laser incident n'induit qu'une légère erreur sur l'estimation de la densité du CO_2 (0,01 $g.cm^{-3}$ entre des faisceaux de 514 and 532 nm), l'acquisition multifenêtres et le « gratings » (grooves.mm^{-1}) ont une influence plus importante. En conséquence, dans notre étude, la densité de CO_2 (ρ) piégé dans les inclusions fluides a été estimée à partir de l'équation de Lamadrid *et al.* (2016) la plus adaptée aux conditions analytiques que nous avons utilisées, en l'occurrence celles à 514 nm et 1800 grooves.mm^{-1} :

$$\rho_{CO2} = -\,36{,}635(0{,}293) + 0{,}357(0{,}003)\Delta_{Fermi}$$

Si cette équation a été calibrée sur de faibles densités (Δ_{max} = 103,23 cm^{-1}), Lamadrid *et al.* (2016) ont démontré une quasi-linéarité des équations expérimentales jusqu'à 105 cm^{-1} (Fig. 3c). L'ensemble des mesures réalisées dans cette étude n'excédant pas 104,5 cm^{-1}, nous avons donc extrapolé les équations de Lamadrid *et al.* (2016) pour notre base de données. De plus la comparaison entre densité prédite par ces équations et densité déterminée par microthermométrie sur les mêmes inclusions a révélé une différence <0,01 $g.cm^{-3}$.

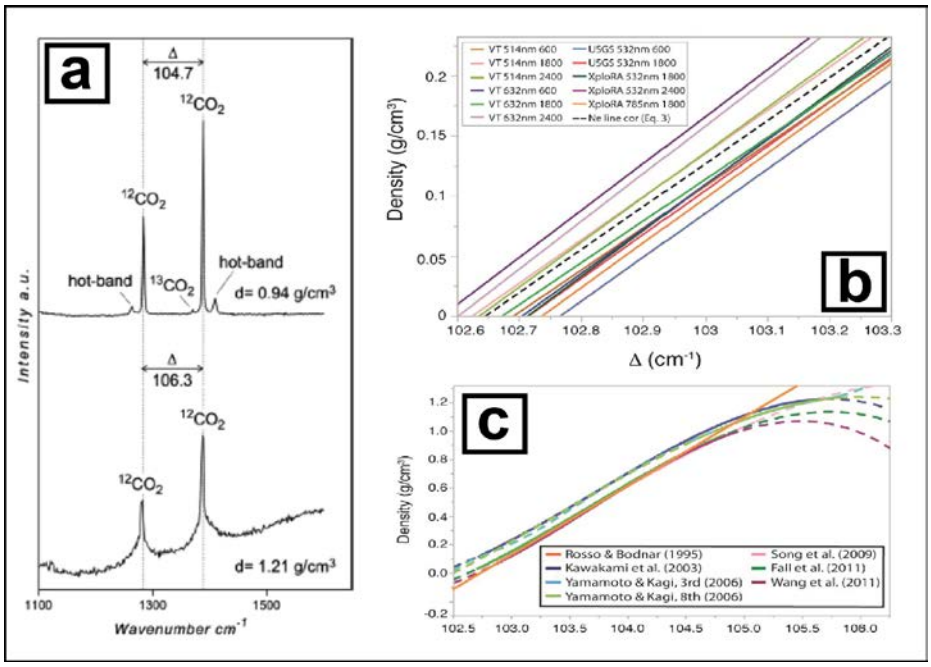


Fig. 3 : (a) Exemple de dyads de Fermi obtenus par spectrométrie Raman d'inclusions fluides (Frezzotti *et al.*, 2012). (b) Dépendance analytique des équations liant dyad de Fermi et densité de CO_2 (Lamadrid *et al.*, 2016). (c) Linéarité des équations expérimentales jusqu'à $\Delta = 105$ cm^{-1}.

Sur l'ensemble des données présentées dans cette étude, les spectres ont préalablement subi une soustraction linéaire de la ligne de base si nécessaire (induisant au maximum une variation négligeable de 0,01 cm^{-1} par rapport à l'absence de soustraction). Plusieurs tests ont également été réalisés afin de comparer l'influence des temps de comptage (variation n'excédant pas 0,01 cm^{-1}). Enfin si Kawakami *et al*. (2003) préconisent de n'utiliser que les pics dont l'intensité excède 500 coups, l'utilisation d'un spectromètre Raman Horiba T64000 par Jobin-Yvon, offrant une excellente résolution spectrale (<1 cm^{-1}), nous a permis de noter une absence de corrélation entre l'espacement des pics, la position des pics et leur intensité, permettant ainsi d'utiliser avec confiance les spectres de faible intensité (souvent associés aux inclusions fluides les plus petites, mais les plus à même de ne pas être rééquilibrées). Au final, l'erreur associé à l'ensemble des ces considérations est <0,05 g.cm^{-3} dans notre étude (i.e. <0,7 kbar). De plus nous soulignons que l'étude systématique des phases secondaires présentes dans les inclusions fluides n'a révélé aucune corrélation notable entre présence de phases secondaires et décroissance des densités de CO_2 associées.

Références complémentaires

Behrens, H., Roux, J., Neuville, D.R. and Siemann, M., 2006. Quantification of dissolved H2O in silicate glasses using confocal microRaman spectroscopy. Chemical Geology, 229(1), pp.96-112.

Carey, P.R., 1999. Raman spectroscopy, the sleeping giant in structural biology, awakes. Journal of Biological Chemistry, 274(38), pp.26625-26628.

Di Muro, A., Giordano, D., Villemant, B., Montagnac, G., Scaillet, B. and Romano, C., 2006. Influence of composition and thermal history of volcanic glasses on water content as determined by micro-Raman spectrometry. Applied geochemistry, 21(5), pp.802-812.

Lange, R.A. and Carmichael, I.S., 1987. Densities of Na2O-K2O-CaO-MgO-FeO-Fe2O3-Al2O3-TiO2-SiO2 liquids : new measurements and derived partial molar properties. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(11), pp.2931-2946.

Long, D.A. and Long, D.A., 1977. Raman spectroscopy (p. 276). New York : McGraw-Hill.

Mercier, M., Di Muro, A., Giordano, D., Métrich, N., Lesne, P., Pichavant, M., Scaillet, B., Clocchiatti, R. and Montagnac, G., 2009. Influence of glass polymerisation and oxidation on micro-Raman water analysis in alumino-silicate glasses. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(1), pp.197-217.

Morizet, Y., Brooker, R.A., Iacono-Marziano, G. and Kjarsgaard, B.A., 2013. Quantification of dissolved CO2 in silicate glasses using micro-Raman spectroscopy. American Mineralogist, 98(10), pp.1788-1802.

Neuville, D.R. and Mysen, B.O., 1996. Role of aluminium in the silicate network : In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO 2-NaAlO2. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(10), pp.1727-1737.

Pandya, N., Muenow, D.W. and Sharma, S.K., 1992. The effect of bulk composition on the speciation of water in submarine volcanic glasses. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(5), pp.1875-1883.

Robinet, L., Bouquillon, A. and Hartwig, J., 2008. Correlations between Raman parameters and elemental composition in lead and lead alkali silicate glasses. Journal of Raman spectroscopy, 39(5), pp.618-626.

Tarcea, N. and Popp, J., 2012. Raman data analysis. Raman spectroscopy applied to earth sciences and cultural heritage, PPT.

Thomas, R., 2000. Determination of water contents of granite melt inclusions by confocal laser Raman microprobe spectroscopy. American Mineralogist, 85(5-6), pp.868-872.

Zajacz, Z., Halter, W., Malfait, W.J., Bachmann, O., Bodnar, R.J., Hirschmann, M.M., Mandeville, C.W., Morizet, Y., Müntener, O., Ulmer, P. and Webster, J.D., 2005. A composition-independent quantitative determination of the water content in silicate glasses and silicate melt inclusions by confocal Raman spectroscopy. Contributions to Mineralogy and Petrology, 150(6), pp.631-642.

Zhang, Z.M., Chen, S., Liang, Y.Z., Liu, Z.X., Zhang, Q.M., Ding, L.X., Ye, F. and Zhou, H., 2010. An intelligent background‐correction algorithm for highly fluorescent samples in Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 41(6), pp.659-669.

Annexe M2 : Traitement et validation des données CO_2-sol

Les mesures spatiales

Lors des campagnes réalisées à des fins cartographiques, plusieurs étapes permettent d'identifier et d'extraire la composante magmatique des flux de CO_2 dans le sol. La première étape consiste à identifier la composante biologique du CO_2 mesuré. Cette étape est d'autant plus importante dans les zones où le dégazage est faible (Harvey et Harvey, 2015). Ces auteurs décrivent trois méthodes différentes afin d'identifier la composante biologique : (1) la méthode la plus courante est de discriminer les populations et leurs contributions via une approche statistique graphique (GSA) basée sur la distribution log-normale des populations (Chiodini *et al.*, 1998; Sinclair, 1974). L'estimation des populations est donnée via les points d'inflexion apparaissant sur les probabilités cumulées. Il est alors possible de définir graphiquement à partir de probabilités cumulées les différentes populations en vérifiant que Σ P_i x f_i soit égale à la probabilité du mélange (où P_i et f_i sont la probabilité et la proportion de la population i). On peut alors déterminer l'intervalle de mesures correspondant à chaque population mais également leur moyenne arithmétique à 50%, les valeurs à 16% et 84% dont la différence correspond à deux fois l'écart type. Ces données sont particulièrement utilisées lors des calculs de bilan de dégazage et lors de l'estimation de l'erreur associée (Mazot, 2002). La seconde méthode (2) consiste à analyser le dégazage sur un site éloigné de toute activité magmatique et de considérer les valeurs mesurées comme représentatives du bruit de fond (Chiodini *et al.*, 2007, Viveiros *et al.*, 2010). Enfin la dernière méthode (3), consiste à mesurer la signature du $\delta^{13}C$ qui met en exergue (entre autres) la composante biologique liée aux mesures. C'est une méthode efficace (Chiodini *et al.*, 2008) mais engageant des moyens techniques, humains et économiques supplémentaires. Giammanco *et al.* (2010) soulignent que les méthodes GSA et $\delta^{13}C$ aboutissent généralement à des résultats similaires. A ce titre Chiodini *et al.* (2008) ont identifié à la Solfatara (Italie) : (1) une source hydrothermale caractérisée par un $\delta^{13}C$ de -2,3±0,9 ‰ (proche de la composition isotopique des fumerolles de -1,48±0,22‰) et des flux en moyenne de 2875 $g.m^{-2}.d^{-1}$ et, (2) une source biologique caractérisée par un $\delta^{13}C$ de -19,4±2,1 ‰ pour des flux moyens de 26 $g.m^{-2}.d^{-1}$. Le bruit de fond organique est généralement prépondérant dans les flux <40 g.m-2.d-1 (<19 $g.m^{-2}.d^{-1}$ au Vésuve, Chiodini *et al.* (2001); <30 $g.m^{-2}.d^{-1}$ aux Champs Phlégréens, Granieri *et al.* (2003); <36 $g.m^{-2}.d^{-1}$ à l'Etna, Giammanco *et al.* (2010)). Camarda *et al.* (2012) soulignent que les valeurs liées à la respiration du sol ont classiquement été rapportées dans les tranches 0,2-21 $g.m^{-2}.d^{-1}$.

La seconde étape, consiste à extrapoler les résultats aux zones non analysées. La mesure du pas d'échantillonnage dépend des utilisateurs et de la finalité de l'étude. Par exemple Liuzzo *et al.* (2015) ont réalisé une campagne basée sur un pas d'échantillonnage de 100 m à La Réunion, permettant d'avoir une vision à grande échelle des hétérogénéités sur une province volcanique (comme c'est le cas sur l'ensemble de l'île). En revanche pour des études structurales fines, telles celles réalisées sur les systèmes hydrothermaux volcaniques, certains auteurs préconisent un pas n'excédant pas 20 m (Finizola *et al.*, 2002). En effet les

flux de CO_2 peuvent présenter une large variabilité même sur des petites surfaces d'investigation, ceci étant lié à la microfracturation du sol (Carapezza et Granieri, 2004; Granieri *et al.*, 2010). L'extrapolation des résultats se fait via une étude géostatistique des données. Deux méthodes sont couramment utilisées (Harvey et Harvey, 2015) : (1) le krigeage qui estime les valeurs sur une grille en lissant les valeurs extrêmes (perte de qualité), modifiant les points de mesures et ne permettant pas d'estimer l'erreur associée et (2) l'interpolation basée sur une simulation séquentielle gaussienne (SGS) qui est une technique de simulation stochastique reproduisant la variabilité spatiale des données et l'erreur associée en comparant les différences entre les simulations équiprobables (en changeant la trajectoire aléatoirement). A La Réunion, la principale difficulté repose sur l'absence de terrain favorable à une cartographie précise à pas constant (relief, nombreuses coulées de lave, zones urbaines, végétation tropicale). Pour cette raison, aucune extrapolation n'a été réalisée dans cette étude, seuls des profils parallèles (mais non équidistants) ont été réalisés dans cette étude avec un pas de 40 m pour les profils longs et un pas de 5 m pour les profils détaillés.

Généralement de telles campagnes de mesures ponctuelles à finalité cartographique ne sont pas corrigées de l'influence des paramètres environnementaux du fait de la période de temps restreinte durant leur acquisition. Chiodini *et al.* (1998) recommandent d'effectuer les campagnes de mesures pendant les saisons sèches afin de limiter les effets de l'humidité et de la pluviométrie. Certains auteurs recommandent de traiter indépendamment les profils réalisés (1) du fait de la variabilité météorologique et volcanique qui peut affecter le signal lors des campagnes sur plusieurs jours (Giammanco *et al.*, 1997), et (2) de la distance entre les profils induisant des changements de perméabilités et de lithologies importants (Giammanco *et al.*, 1995). A l'Etna, afin de vérifier la comparabilité de bases de données issues de différentes campagnes étalées sur plusieurs périodes de l'année, Giammanco *et al.* (2010) utilise un « t-test » (Snedecor and Cochran, 1989). Si la « null hypothesis » est remplie alors les bases de données ne sont pas statistiquement différentes et peuvent être considérées ensemble pour une étude statistique. Les données peuvent également être transformées en utilisant la « standard normal form » (Davis, 1986) qui consiste à soustraire la moyenne d'une population à chaque valeur et à diviser le tout par la déviation standard permettant ainsi de filtrer les conditions environnementales d'acquisition.

Les mesures temporelles

Contrairement aux mesures spatiales, les mesures temporelles sont donc davantage soumises à l'influence environnementale (Aiuppa *et al.*, 2004). L'influence des paramètres environnementaux est propre à chaque édifice volcanique et à chaque station et requiert le développement d'un modèle de correction et de filtrage adapté (Liuzzo *et al.*, 2013). Les principaux paramètres environnementaux influençant les flux de CO_2 à travers le sol sont la température de l'air (Giammanco *et al.*, 1995, 2010; Salazar *et al.*, 2002; Camarda *et al.*, 2012; Liuzzo *et al.*, 2013) et la pression atmosphérique (Chiodini *et al.*, 1996; Cannata *et al.*, 2009). L'augmentation de la pression et de la température a tendance à diminuer le flux de CO_2. Ce phénomène est particulièrement observable sur les cycles saisonniers et journaliers, (Rinaldi *et al.*, 2012; Di Martino *et al.*, 2013), et dans certains cas sur des périodicités de 7, 14,5 et 29 jours liées aux marées solaires (Padilla *et al.*, 2013). Il existe généralement une

corrélation inverse avec la pression du fait de la viscosité du gaz dans le milieu (Granieri *et al.*, 2003). A contrario, l'augmentation de la pression et de la température peuvent dans certains cas être responsables de changements de perméabilité importants du sol menant à des flux plus importants. Granieri *et al.* (2003) notent ainsi une augmentation des flux pendant l'été (activité biologique plus importante, augmentation de la perméabilité due à l'évaporation d'eau et abaissement des nappes phréatiques). A noter que pression et température sont souvent des paramètres interdépendants pouvant induire une multicolinéarité dans les modèles de correction. A ce titre, Hinkle (1994) a mis en évidence que les variations de température de l'air influent sur la densité de l'air et donc sur la pression des couches atmosphériques de manière journalière et annuelle. Déterminer le VIF (Variance Inflation Factor) permet de déterminer si certaines variables exogènes ne sont pas interdépendantes (Viveiros *et al.*, 2008). Cette méthode mesure l'augmentation de la variance des coefficients de régression en comparant les variables exogènes indépendamment. Ces auteurs recommandent que tout VIF supérieur à 10 implique des relations fortes entre les variables exogènes.

L'humidité du sol liée aux précipitations et à l'humidité de l'air peut également avoir un effet non négligeable sur les flux de CO_2 à travers le sol. Ce phénomène reste généralement ponctuel, n'excédant pas quelques jours, comme observé au Vésuve (Granieri *et al.*, 2003) et à Vulcano (Camarda *et al.*, 2006). Cependant, à Sao Miguel (Açores), la pluie (et l'humidité du sol) joue un rôle plus important dans les variations de flux de CO_2. Lors de faibles précipitations, les flux tendent à augmenter du fait de la protection des stations ou des effets topographiques qui permettent au gaz de se concentrer et de s'échapper préférentiellement au niveau des stations (sol plus sec ou drainage; Viveiros *et al.*, 2010). Carapezza *et al.* (2009) notent également un phénomène similaire sur Stromboli (Italie). En revanche, lors des fortes précipitations le sol est saturé en eau diminuant ainsi le dégazage. Chiodini *et al.* (1998) notent ainsi des perturbations importantes des flux du fait de l'accumulation de particules fines dans la microfracturation du sol. Enfin d'autres paramètres environnementaux peuvent également affecter le signal, comme le vent pouvant entraîner (1) une baisse du fait de la dilution du CO_2 dans l'air infiltré (Viveiros *et al.*, 2008), ou (2) une augmentation résultant de l'effet Venturi du fait de l'infiltration d'air dans l'édifice, comme observée à Stromboli (par Analyse en Composantes Principales (ACP); Carapezza *et al.*, 2009).

En utilisant le simulateur numérique TOUGH2, Rinaldi *et al.* (2012) ont modélisé l'influence de la porosité et de la perméabilité du sol sur l'amplitude de la réponse des flux de CO_2 aux perturbations atmosphériques. Ces auteurs notent l'absence de délai temporel entre variations de l'humidité de l'air et flux de CO_2. Inversement, la température de l'air et la vitesse du vent influent avec un décalage de 10-11 h sur la composante à 24 h et de 6 h sur la composante à 12 h. Ces auteurs soulignent également que pour de faibles variations de pression le système est affecté sur la composante à 12 h alors que pour de plus importantes variations, la composante à 24 h est affectée.

Afin de corriger ces effets, plusieurs protocoles ont été proposés. Il n'existe à priori pas de modèle de correction unique, chacune étant spécifique à un site donné. Nous présentons ici l'ensemble des protocoles existants :

(1) l'absence de traitement spécifique est parfois choisie si les tendances sont regardées sur plusieurs années (Federico *et al.*, 2011). L'utilisation de longues moyennes glissantes permet alors de s'affranchir des fluctuations périodiques saisonnières. La mise en place de moyenne glissante est similaire à l'utilisation d'un filtre passe-bas;

(2) une des méthodes de correction principale consiste à utiliser une régression linéaire multiple (MRA) basée sur la méthode des moindres carrés sur les paramètres environnementaux dont la contribution est la plus importante. Granieri *et al.* (2010) ne sélectionnent que les variables exogènes qui font varier la somme des R^2, faisant référence à la « best-subset-search » procédure de (Garside, 1971). A noter que la régression linéaire multiple n'est possible qu'à condition que les populations de variables décrivent des distributions normales (Draper et Smith, 1981) ou log-normale ce qui n'est pas toujours le cas des données géochimiques et environnementales (Reimann et Filzmoser, 2000; Viveiros *et al.*, 2008). Cependant les variables exogènes indépendantes sont régies par le théorème central limite (TCL) impliquant que les populations de variables approchent la normalité (Viveiros *et al.*, 2008). Afin de mieux discriminer l'influence environnementale sur le signal, Viveiros *et al.* (2008) proposent de baser la détermination des paramètres de correction sur des périodes de quiescence volcanique avant d'extrapoler le modèle de correction à l'ensemble des données. A noter que parfois les corrélations ne sont pas linéaires mais polynomiales invitant à considérer à la fois la variable exogène mais également son carré dans les modèles de régression (Viveiros *et al.*, 2008);

(3) sur les séries temporelles longues, il est également possible de filtrer les longues périodes (cycles saisonniers) via l'utilisation de FFT (Fast Fourier Transformation; Padron *et al.*, 2008; Liuzzo *et al.*, 2013) permettant ainsi d'éliminer les composantes périodiques supérieures à 7 $jour^{-1}$ (filtre passe-bas) et les fréquences entre 300 et 400 $jour^{-1}$ (filtre coupe-bande).

Une fois les données filtrées et/ou corrigées, les anomalies de flux de CO_2 sur les séries temporelles peuvent être identifiées via une analyse GSA (1) propre à chaque station (Camarda *et al.*, 2012; Liuzzo *et al.*, 2013) ou (2) sur un signal unique obtenu en normalisant et moyennant les flux de CO_2 de chaque station (Liuzzo *et al.*, 2013). Cette dernière approche permet de prendre en compte la distribution géographique des stations, souvent localisées sur des structures tectoniques distinctes, à des altitudes variables et /ou sur des sols avec des perméabilités différentes (Giammanco *et al.*, 1995) et impliquant des comportements différents des flux de CO_2. Par exemple, sur l'Etna, Federico *et al.* (2011) notent que le dégazage enregistré sur les stations de basse altitude est contrôlé par le volume de magma injecté et par les mouvements tectoniques et la sismicité induite liée au mouvement du flanc est. A contrario lorsque les flux de CO_2 chutent sur les stations de basse altitude, Liuzzo *et al.* (2013) notent généralement une augmentation sur les stations situées à haute altitude, traduisant la migration de fluides dans la partie supérieure de l'édifice (Federico *et al.*, 2011).

Références complémentaires

Chiodini, G., Baldini, A., Barberi, F., Carapezza, M.L., Cardellini, C., Frondini, F., Granieri, D. and Ranaldi, M., 2007. Carbon dioxide degassing at Latera caldera (Italy) : evidence of geothermal reservoir and evaluation of its potential energy. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 112(B12).

Draper, N. and Smith, H., 1981. Applied regression analysis. Series in probability and mathematical statistics. Wiley.

Garside, M.J., 1971. Some computational procedures for the best subset problem. Applied Statistics, pp.8-15.

Hinkle, M.E., 1994. Environmental conditions affecting concentrations of He, CO2, O2 and N2 in soil gases. Applied Geochemistry, 9(1), pp.53-63.

Reimann, C. and Filzmoser, P., 2000. Normal and lognormal data distribution in geochemistry : death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. Environmental geology, 39(9), pp.1001-1014.

Snedecor, G.W. and Cochran, W.G., 1989. Analysis of variance : the random effects model.

Annexe M3 : Gurioli *et al.* (soumis à G^3)

Integrating field, textural and geochemical monitoring to track eruptive triggers and dynamics : the case-study of Piton de la Fournaise 2014 opening eruption

L. GURIOLI[(1)], A. DI MURO[(2)], I. VLASTELIC[(1)], S. MOUNE[(1)], N. VILLENEUVE[(2)], P. BACHELERY[(1)], M. VALER[(1)], S. THIVET[(1)], **G. BOUDOIRE[(2,3)]**, A. PELTIER[(2)], V. FERRAZZINI[(2)], N. METRICH[(2)], M. BENBAKKAR[(1)], C. CONSTANTIN[(1)], N. CLUZEL[(1)], J.L. DEVIDAL[(1)], C. FONQUERNIE[(1)], J.M HENOT[(1)]

(1) Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France

(2) Institut de Physique du Globe (IPGP), Sorbonne Paris-Cite, CNRS UMR-7154, Université Paris Diderot, Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF), Bourg Murat, France,

(3) Laboratoire Géosciences Réunion, Université de La Réunion, Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, F-97715 Saint-Denis, France

Corresponding author : L Gurioli, Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, LMV Campus Universitaire des Cézeaux 6 Avenue Blaise Pascal 63178 Aubière Cedex (lucia.guriolica.fr)

Key points

- Multidisciplinary work for volcano monitoring
- Trigger mechanisms of small, shallow basaltic eruptions
- Processes leading to the transition from low intensity Hawaiian to Strombolian activities
- Mechanic-thermal stratifications of shallow reservoir evidences by clasts texture and geochemistry

Abstract

The 2014 eruption at Piton de La Fournaise (PdF), la Reunion, although occurred after 41 months of quiescence, began with surprisingly little precursors and it was one of the smallest so far observed at PdF, in terms of duration (less than 2 days), and volume (less than 0.4 Mm^3). The pyroclast material was formed by spiny-opaque, spiny-iridescent, and fluidal scoria along with golden pumice. Density analyses performed on 200 lapilli reveal that the spiny-opaque clasts are the densest (1600 kg/m^3) and richest in crystals (54 vol%) and the golden pumices are the lightest (400 kg/m^3) and the poorest in crystals (14 vol%). The connectivity data indicate that the fluidal and golden (Hawaiian-like) clasts have more isolated vesicles (up to 40%) than the spiny (strombolian-like) clasts (0-5%). These textural variations are linked to primary pre-eruptive magma storage conditions. The golden and

fluidal fragments track the hotter portion of the melt, in contrast the spiny fragments mirror the cooler portion of the shallow reservoir. Progressive tapping of these distinct portions leads to a decrease in the explosive intensity from early fountaining to strombolians. The geochemical results confirm the absence of new hot input of magma and confirm the involvement of a single, shallow and differentiated magmatic source, possibly related to the November 2009 eruption magma left behind. We found that the eruption is triggered by water exsolution favoured by the shallow depth of the reservoir rather than cooling and chemical evolution of the stored magma.

Key words : Piton de La Fournaise, Hawaiian activity, Strombolian activity, shallow reservoire, texture, petrology, geochemistry

1. Introduction

A detailed characterization and understanding of eruptive dynamics and of processes driving and modulating volcano unrest is crucial in monitoring active volcanoes and fundamental for forecasting volcanic eruptions [*Sparks*, 2003]. Many studies suggest that eruptive phenomena are strongly dependent on the physico-chemical properties of magma ascending in the conduit (e.g., temperature, viscosity, porosity, and permeability) [e.g. *Sparks*, 1978; *Rust and Cashman*, 2011; *Gonnermann and Manga*, 2013; *Polacci et al*., 2014]. Integrating petrographic, chemical and textural data can thus provide critical information to constrain both the pre-eruptive storage conditions, and the processes related to magma ascent, degassing and cooling [e.g., reference in Table 1 in *Gurioli et al*., 2015]. This multidisciplinary approach becomes increasingly important in the monitoring of volcanoes emitting relatively little changing magma compositions over time, like basaltic volcanoes [e.g. *Di Muro et al*., 2014; *Gurioli et al*., 2015; *Coppola et al*., 2017]. As a result, monitoring of textures, and petrochemical properties of lava fragments and pyroclasts is now a daily routine at active volcanoes such as Kilauea, Etna, and Stromboli [e.g., *Thornber et al.*, 2003; *Polacci et al*., 2006; *Swanson et al*., 2009; *Tadeucci et al*., 2002; *Colo' et al*., 2010; *Houghton et al*., 2011; 2013; 2016; *Carey et al*., 2012; 2013; *Lautze et al.*, 2012; *Andronico et al*., 2013a; b; 2014; *Corsaro and and Miraglia*, 2014; *Di Muro et al*., 2014; *Eychienne et al*., 2015*; Gurioli et al*.; 2014; *Leduc et al*., 2015; *Le Pennec and Leibrandt*, 2015; *Kahl et al*., 2015]. In the past, time series of petrographic and geochemical data have been measured for Piton de la Fournaise (PdF) basalts and mostly on effusive products. The aim of these datasets was to constrain magma potential evolution for one of the most active basaltic volcanoes of the world [e.g. *Albarède et al., 1997*; *Vlastélic et al.*, 2005; 2007, 2009; *Vlastèlic and Pietruszka*, 2016; *Schiano et al.*, 2012; *Boivin and Bachèlery*, 2009; *Peltier et al*., 2009; *Lénat et al.*, 2012; *Di Muro et al.*, 2014; 2015]. However, this type of approach has seldom been coupled with detailed textural studies at PdF and it was mostly focused on crystal textures and crystal size distribution [*Welsch et al.*, 2009; 2013; *Di Muro et al.*, 2014; 2015]. Moreover, only sporadic data exist on the textures of pyroclasts ejected by the PdF [*Villemant et al.*, 2009; *Famin et al.*, 2009; *Michon et al.*, 2013; *Vlastelic et al.*, 2013; *Welsch et al.*, 2009; 2013; *Morandi et al.*, 2015; *Di Muro et al.*, 2015; *Ort et al.*, 2016].

Within this paper, we present a multidisciplinary textural, chemical and petrological

approach to quantify and understand the short-lived 2014 PdF eruption. This project combines detailed study of the pyroclastic deposit (grainsize and componentry), with bulk texture analysis (density, vesicularity, connectivity, morphology, vesicle distribution and crystals content) and petro-chemical study (bulk rocks, glasses, minerals, melt inclusions) of the same clasts. This integrated approach has now been formalized within the National Observation Service for Volcanology (SNOV) as routine observational systems (Dynamics of Volcanoes, http ://wwwobs.univ-bpclermont.fr/SO/televolc/dynvolc/ and GazVolc : Observation des gaz volcaniques, http ://wwwobs.univ-bpclermont.fr/SO/televolc/gazvolc) to provide data for the on-going activity at PdF [*Harris et al.,* 2017].

In spite of being the first of a series of eruptions, the June 2014 event was preceded by only weak inflation and by a fast increasing of number of shallow (< 2 km below volcano summit) volcano tectonic earthquakes that happened only 11 days before the eruption [*Peltier et al.,* 2016]. The eruptive event was dominantly effusive, lasted only 20 hours and emitted a very small volume of magma [ca. 0.4 Mm^3, *Peltier et al.,* 2016], which makes this event one of the smallest, in terms of duration and volume, so far observed at PdF. In addition, the eruption started during the night and only little direct observation exists of the first hours of the activity, when the lava effusion was associated with very weak fountaining activity and strombolian explosions.

This eruption occurred just outside the southern border of the summit Dolomieu caldera, at the top of the central cone of PdF (Fig. 1). This is a sector of high risk because of the important touristic frequentation. The identification of precursors of this kind of activity represents an important challenge for the monitoring system [*Bachélery et al.,* 2016].

Therefore this eruption represents an ideal playground to apply our multidisciplinary approach with the aim to address the following key questions :

(i) why such a small volume of magma erupted instead of forming an intrusion ?
(ii) what caused the fast trigger and the rapid end of this small volume eruption ?
(iii) which was the source of the eruption (shallow versus deep, single versus multiple small magma batches) ?
(iv) how was the ascent and degassing history of the magma ?
(v) how was the time and space evolution of the eruptive event ?

Furthermore, this eruption provides an exceptional opportunity to study processes leading to the transition from very low intensity Hawaiian (<20 m high fountains, following the nomenclature proposed by *Stovall et al.* [2011]) to Strombolian activities, whose products are little modified by post-fragmentation processes [e.g. *Parcheta et al.,* 2013 and reference therein].

Finally, with these results we want to stress how combined textural and petro-chemical quantification of the eruptive products can be usefully used to characterize on-going activity, and provide valuable information to understand both the causes and the dynamics of potentially harmful eruptions.

2 The 2014 activity

2.1 Precursory activity

The June 20st, 2014 summit eruption represents the first eruption of PdF after 41 months of quiescence, being the December 9, 2010 the previous eruption and the February 2, 2011, the last shallow (above sea level) intrusion before the reawakening of the volcano [*Roult et al.*, 2012]. Since 2011, the deformation at PdF was constant with two distinct behaviours : (i) a summit contraction of a few centimetres every year; (ii) a preferential displacement of the east flank with a rate of 1-3 centimetres per year [*Brenguier et al.*, 2012; Staudacher and Peltier, 2015]. Microseismic background was very low (< 5 shallow events/day below volcano summit) and low-temperature summit intracaldera fumaroles emitted only very little sulphur (H_2S or SO_2) and carbon (CO_2) [*Di Muro et al.*, 2012; 2016]. After 41 months of rest, a new intense cycle of activity (June 2014, February 2015, May 2015, July 2015, August-October 2015; May 2016; September 2016; January 2017) began with surprisingly little precursors.
The 2014 summit eruption started in the night of June 20, at 21h35 GMT (0h35 local time) and ended on June 21 at 17h09 GMT (21h09 local time), after less than 20 hours of dominantly effusive activity. On the long term, the volcano reawakening was preceded, in March and April 2014, by deep (15-20 km below the sea level) eccentric seismicity and soil CO_2 fluxes increase below the western volcano flank, 15 km NW of the volcano summit [*Liuzzo et al.*, 2015; *Boudoire et al.*, 2017]. Microseismic background and inflation of the central cone increased progressively starting on June 9th 2014. The 13, 17 and 20 June, three shallow (above sea level) intense seismic crises occurred below the summit Dolomieu caldera (Figure 1), with hundreds of events located in a narrow depth range between 1100 and 2100 metres below the volcano summit. These seismic crises consisted in swarms of low magnitude (M : 1-2) volcano tectonic events and were formed by an increasing number of events from the first to the third crisis. On June 20, seismicity increased progressively and a final seismic crisis started at 20h20 GMT, only 75 minutes before the eruption. This seismic crisis was coupled with acceleration of the deformation of the summit area, which began only 60 minutes before the eruption. Interestingly, only slight inflation of the central cone (< 2 cm of dilatation) was detected 11 days before the 2014 eruption with a maximum of 1 cm and 1.6 cm of enlargement at the summit and at the base of the cone, respectively [*Peltier et al.*, 2016]. A moderate increase in CO_2 and in H_2S emissions from summit intracaldera fumaroles was detected starting on June 2nd, but only very little SO_2 emissions occurred before the eruption (mostly on June 7th and 15th, unpublished data). Therefore, the acceleration of both geophysical and geochemical parameters was mostly related to the late phase of injection of the dyke towards the surface. Following the end of the June 20-21 eruption, a long-term continuous inflation of the edifice began, with a moderate rate and mostly at the base of the volcano. After more than one year from this first eruption, the long-term deformation trends showed that the 2014 eruption marked a kink between the deflation trend which followed the caldera forming 2007 eruption [*Staudacher et al.*, 2009] and the currently still ongoing continuous inflation trend [*Peltier et al.*, 2016; *Coppola et al.*, 2017].

2.2 Chronology of the events and sampling strategies

We reconstructed the chronology of the events by combining the distribution map of the fissures, pyroclastic deposits and lava flows (Figure 1) with a review of available images (visible and IR) and videos extracted from the observatory data base, the local newspapers, and web sites (Figure 2). The 2014 eruption occurred at the summit and on the SE slopes

(Figures 2a and 2b) of the central cone and evolved quickly and continuously during 20 hours. The full set of fractures opened in a brief time lapse (minutes) and emitted short (<1.7 km long) lava flows (Figure 1 and Figures 2c and 2d). Feeding vents were scattered along a 0.6 km long fissure set (Figure 1) and producing very weak (low) hawaiian to strombolian activity (Figure 2).

Fissures opened from west to east, initially sub-parallel to the southern border of Dolomieu caldera and then propagated at lower altitude (Figure 1). The summit part of the fractures (ca. 2500 m asl, Western Fracture, Figure 1) emitted only small volumes of lava and pyroclasts. This part of the fracture set was active only at night time, during the first few hours of the eruption. The eastern part of the fractures (Upper Fracture, Figure 1) descended to lower altitude (between 2400 and 2300 m asl, Middle Fracture, Figure 1) along the SE flank of the summit cone and emitted most of the erupted volume (Figures. 2a and 2b). As often observed in PdF eruption, the activity progressively focused on a narrow portion of the fractures at low altitude and finally on a single vent located at the lower tip of the fracture system (Main Vent, at 2336 m asl, Figures 1, 2). The first in situ observations in the morning of June 21th (ca. 04h00 GMT) showed that weak strombolian activity was focused on a narrow segment of the lower fractures and that a'a lavas had already attained the elevation of 1983 m asl (0.2 km before maximum runout) at the time. A weak and small gas plume was also blowing northwards. A single sample of partially molten lava was collected from the still active lava front and partially water quenched. During most of June 21st, the activity consisted of lava effusion in three parallel lava streams merging in a single lava flow and mild-weak "strombolian" explosions along several spots, closely spaced along the lower part of the feeding fracture. At 13.00 (GMT), only weak explosions were observed within a single small spatter cone (Figures 2e and 2f). Most of the lava field was formed by open channel a'a lavas. The total volume of lava was estimated by MIROVA service (https ://www.sites.google.com/site/mirovaweb/home), with the use of the MODIS images and the analyses of the flux from the spectral properties, to be within 0.34 (+/- 0.12) million of m^3, [*Coppola et al.*, 2017]. Satellite derived volume estimations are consistent with independent photogrammetric estimates [0.4 ± 0.2 Mm^3; *Peltier et al.*, 2016] and rank the 2014 eruption to the lower end of the volume range typically emitted by Piton de la Fournaise [*Roult et al.*, 2012].

Apart the sample from the front of the still active lava flow, all other samples were collected in two phases : 3 days after the eruption (pyroclasts on June 24th, Figure 3a; lavas on July 02) and three months later (pyroclasts from the Main Vent; November 18th) (Table S1). June 24th samples were collected both from the main fractures, the Main Vent and the active lava flow (Figure 1 and Table S1). Scattered scoriaceous bombs and lapilli were collected from the discontinuous deposits emplaced close to the Western Fracture, active only at the beginning of the eruptive event (Figures 3c and 3d). In contrast, the sustained and slightly more energetic activity at the lower tip of the fractures built a small spatter cone and accumulated a small volume of inversely graded scoria fallout. This deposit is 10 cm thick at 2 m from the vent and covers an area of about ~1000 m^2 (Main Vent, Figure 1). For this fall deposit we collected two bulk samples, one from the base (within the first 5 cm) and the other from the top (within the last 5 cm), for the grain size and componentry analyses. The sample at the base was collected in November because on June 24 the loose proximal lapilli blanket

was still very hot (405 °C; thermocouple measurement, Figure 3a) and fumaroles with outlet temperatures in the range 305-60 °C were observed all along the fractures several weeks after the eruption. Both in June and in October, more than 200 clasts of similar size (maximum diameter between 16 and 32 mm, see *Gurioli et al*. [2015]) were collected, both close to the Main Vent and in the 'distal' area (30 metres away from the vent) for density, connectivity, permeability, petrological and geochemical analysis.

3. Methodology

3.1 Grain size, componentry and ash morphology

We performed grain size analyses on the two bulk samples collected from the Main Vent, following *Jordan et al.* [2015] procedure (Table S2). The samples were dried in the oven at 90°C and sieved at ½ phi intervals in the range of -5 φ to 4 φ (Figure 3c), the data are also shown in full phi for allowing comparison with the deposits of the 2010 PdF fountaining episode [*Hibert et al.*, 2015; Figure 3f]. Sieving was carried out by hand and for not longer than three minutes to avoid breaking and abrasion of the very vesicular and fragile clasts. For the scattered scoria sampled from the Western Fracture (Figures 1, 3c and 3d), we followed the grain size strategy proposed in *Gurioli et al.* [2013]. Within this procedure we sampled each fragment and we recorded the weight and the three main axes (a being the largest, b, c). To allow comparison with the sieving grain size analyses [*Inman*, 1952], we used the intermediate b axis dimension to obtain $\varphi = -\log_2 b$.

Following the nomenclature of *White and Houghton* [2006] the componentry analysis is the subdivision of the sample into three broad components : i) juvenile, ii) non-juvenile particles and iii) composite clasts. The juvenile components are vesicular or dense fragments, as well as crystals, that represent the primary magma involved in the eruption; non-juvenile material includes accessory and accidental fragments, as well as crystals that predate the eruption from which they are deposited. Finally, the composite clasts are mechanical mixtures of juvenile and non-juvenile (and/or recycled juvenile) clasts. In these mild basaltic explosions, the non-juvenile component is very scarce, so we focused on the juvenile component that is characterized by three groups of scoria : (i) spiny-opaque, (ii) spiny-glassy, and (iii) fluidal, along with golden pumice (Figure 4). The componentry quantification was performed for each grain size fraction between -5 φ to 0.5 φ (Figures 5a and 5b), where a binocular microscope was used for the identification of grains smaller than -1 phi (Table S2). For the coarse ash fraction (precisely for the 250-300 µm size) of the two bulk deposits collected at the Main Vent, we also performed a morphological quantification using the Morphologi G3 at Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) of Clermont-Ferrand following the procedure of *Leibrandt and la Pennec* [2015] to distinguish between smooth versus spiny clasts within the coarse ash (Figure 5c).

In the following, we will use the crystal nomenclature of *Welch et al.* [2009], with the strictly descriptive terms of macrocrysts (> 3 mm in diameter) mesocrysts (from 0.3 to 3 mm in diameter), and microcrysts (<0·3 mm in diameter).

3.2 Particle bulk texture (density, porosity, connectivity) and microtexture

For each sampling site, we selected 27 to 146 juvenile particles within the 8-32 mm fraction for density and pycnometry measurements (Table S3). This is the smallest granulometric fraction assumed to be still representative of the larger size class in term of density [*Houghton and Wilson,* 1989; *Gurioli et al.,* 2015], and has been used in previous textural studies [e.g., *Shea et al.,* 2010]. In addition, this size range is ideal for vesicle connectivity measurements [e.g. *Formenti and Druitt,* 2003; *Giachetti et al.,* 2010; *Shea et al.,* 2012; *Colombier et al.,* 2017a, b]. Textural measurements (density/porosity, connectivity) were performed at the LMV. Densities of juvenile particles were measured by the water-immersion technique of *Houghton and Wilson* [1989], which is based on Archimede's principle. A mean value for the vesicle-free rock density was determined by powdering clasts of varying bulk densities, measuring the volumes of known masses using an Accupyc 1340 Helium Pycnometer, then averaging. The same pycnometer was also used to measure vesicle interconnectivity for each clast using the method of *Formenti and Druitt* [2003] and *Colombier et al.* [2017a]. Vesicle size distributions and crystal content were performed following the method of *Shea et al.* [2010], on nine clasts picked up from each component-density distribution mode (Figure 6c). These data are presented in Figure 4, and a fully description of the vesicle and crystal size distributions is in *Thivet et al* [submitted].

A full description of the protocol for density and connectivity measurements is available at http ://wwwobs.univ-bpclermont.fr/SO/televolc/dynvolc/index.php, while the textural data are available at http ://wwwobs.univ-bpclermont.fr/SO/televolc/dynvolc/bdd.php.

3.3 Bulk geochemistry

For the determination of the bulk chemistry (Table S4 and Figure 7) of the different pyroclasts we selected the largest pyroclasts of golden pumice and the largest fluidal, spiny glassy and spiny opaque scoriae. We also analyzed two fragments of lava, from the beginning and the end of the eruption. Samples were crushed into coarse chips using a steel jaw crusher and powdered with an agate mortar. Major and trace element compositions were analyzed on powder (whole rock composition). In addition, for a sub-set of pyroclasts, glass chips (2-5 mm in size) were hand-picked under a binocular microscope and analyzed separately for trace elements. For major element analysis, powdered samples were mixed with $LiBO_2$, placed in a graphite crucible and melted in an induction oven at 1050 °C for 4.5 minutes, resulting in a homogeneous glass bead. The glass was then dissolved in a solution of deionized water and nitric acid (HNO_3), and finally diluted by a factor of 2000. The final solutions were analyzed by ICP-AES. Trace element concentrations were analysed following a method modified from Vlastelic et al. [2013]. About 100 mg of sample (powder and chip) were dissolved in 2 ml of 28M HF and 1 ml of 14M HNO_3 in teflon beaker for 36 hours at 70°C. Solutions were evaporated to dryness at 70°C. The fluorides residues were reduced by adding and evaporating repeatedly a few drops of concentrated HNO_3, before being fully dissolved in ca. 20 ml of 7M HNO_3. These solutions were diluted by a factor of 15 with 0.05M HF (to reach rock dilution factor of ca. 4000) and trace element abundances were determined by quadrupole ICPMS (Agilent 7500). The analyses were performed in plasma robust mode (1550 W). The reaction cell (He mode) was used to reduce interferences on masses ranging

from 45 (Sc) to 75 (As). The signal was calibrated externally (every 4 samples) with a reference basaltic standard (USGS BHVO-2) dissolved as samples and using the GeoRem recommended values (http ://georem.mpch-mainz.gwdg.de/). For elements that are not well-characterized in literature (As, Bi, Tl), or which show evident heterogeneity (e.g. Pb) in BHVO-2 powder, the signal was calibrated using the certified concentrations of a synthetic standard, which was also repeatedly measured. The external reproducibility (2σ error) of the method is 6% or less for lithophile elements and 15% or less for chalcophile elements.

3.4 Glass and crystal chemistry

Spot analyses of matrix glass and crystal composition (Table S5) were carried out using a Cameca SX100 electron microprobe (LMV), with a 15 kV acceleration voltage of 4 nA beam current and a beam of 5 μm diameter for glass analyses. However, for the spiny opaque scoria, characterized by abundant crystals with rapid growth textures, a voltage of 8 nA beam current and a beam of 10 μm diameter were used. For this latter sample, 10 analyses per sample were performed due to the heterogeneity within the highly crystallised glass (Figure 8a), while for the other samples 6 analyses per sample permitted to characterize their homogeneous clean glass. For crystal analysis, a focused beam was used. For the characterization of the meso- and microcrysts, due to the small size of them, only two measurements were performed, one at the edge and one at the core of the crystals, to check for possible zonation.

3.5 Melt inclusion

Melt inclusion (Table S6, Figures 8b and 9) were characterized in the olivine mesocrysts from the three groups of scoriae (fluidal, spiny glassy and spiny opaque). Crystals in the pumice group were too rare and small to be studied for melt inclusions.

Olivine crystals were handpicked under a binocular microscope from the 100– 250 and 250– 600 μm grain size fractions of crushed tephra. Crystals with MIs were washed with acetone, embedded in epoxy and polished individually to generate adequate exposure of the MIs for in situ electron probe microanalysis. The MIs are spherical to oblate in shape and range in size from 10 to 200 μm. Some of the MIs contain shrinkage bubbles but all studied MIs are totally deprived of daughter minerals. Major elements were measured on a Cameca SX-100 microprobe at LMV (Table S6). For major elements, the largest MIs were analyzed with a spot diameter of 10-20 **μ**m and sample current of 8 nA, whereas the smallest MIs were analyzed with a beam of 5 **μ**m and a sample current of 4 nA. The results are given in Table S6, and analytical details and uncertainties are listed in *Óladóttir et al.* [2011] and *Moune et al.* [2012].

4 Results

4.1 Deposit texture (grain size, componentry, morphology) and petrological description of the samples

The pyroclastic deposits at the Western and Upper fractures sites (Figure 1a) are formed by scattered homogeneous smooth fluidal (Figures 3d) bombs and lapilli. The average dimension

of the fragments is around 4 cm (maximum axis) with bombs up to 10 cm and scoria lapilli up to 2 cm.

At the Main Vent, the reversely graded deposit is made of lapilli and bombs, with only minor coarse ash (Figure 3c). The first 5 cm at the base are very well-sorted and show a perfect Gaussian distribution with a mode at 4 mm. In contrast, the grain size distribution of the last 5 centimetres is asymmetrical with a main mode coarser than 22 cm and a second mode at 8 mm. This upper deposit is negatively skewed due to the abundance of coarse clasts. The dataset show a similarity between the grain size distributions of the basal tephra ejected from the 2014 main vent and the ones for the lava fountaining of 2010 summit event [*Hibert et al.,* 2015]. On the contrary, the top of the 2014 fall differs from fountain deposits being coarser and polymodal and it is ascribed to a dominantly strombolian activity.

In terms of componentry of the deposits, four types of clasts were distinguished (Figure 4) : (i) golden pumice (ii) smooth or rough fluidal scoriae, (iii) spiny glassy scoria, (iv) spiny opaque scoria. The pumices are vesicular, light fragments, characterized by a golden to light brown color, with sometimes a shiny outer surface (Figure 4a). They are usually rounded in shape. Golden clasts studied for textures contain a few microcrysts of plagioclase (up to 0.1 mm in diameter), clinopyroxene up to 0.05-0.06 mm in diameter and small olivine up to 0.03 mm in diameter (Figure 4), together with large pools of clean, light brown glass. The fluidal scoria fragments have dark, smooth or rough shiny surfaces (Figure 4b). They can be more or less elongated in shape and have spindle as well as flattened shapes. The fluidal fragments are characterized by rare mesocrysts of plagioclase and clinopyroxene and microcrysts of plagioclase, clinopyroxene and olivine (Figure 4b). The spiny glassy fragments are dark, spiny scoria that range in shape from subrounded to angular (Figure 4c). These fragments contain abundant glassy areas, while the spiny opaque fragments lack a glassy, iridescent surface. Both groups of spiny clasts are characterized by the presence of dark and light brown glass. The spiny opaque fragments are the densest fragments and have the largest amount of crystals. They contain, as the most abundant phase, relatively large meso- and microcrysts of plagioclase, up to 3 mm long, together with meso and microcrysts of clinopyroxene and olivine (Figures 4c and 4d). In the dark portions of their matrix, tiny fibrous microcrysts of olivine + clinopyroxene + plagioclase + Fe-Ti oxides occur. The spiny glassy fragment has the same crystals population of the spiny opaque, but their plagioclases are much smaller and attain a maximum length of only 0.3 mm. Clusters of plagioclase and clinopyroxene are present in both the spiny opaque and the spiny glassy fragments, as well as rare macrocrysts of olivine. The olivine macrocrysts exhibit the typical compositional (Fo 84.2) and petrographic features of olivine phenocrysts described in previous studies [*Clocchiatti et al.,* 1979; *Albarede and Tamagnan,* 1988; *Bureau et al.,* 1998a and b; *Famin et al.,* 2009; *Welsch et al.,* 2013]. They are automorphic, fractured with oxides (mostly chromite) and melt inclusions (Figure 4c). Fluidal and pumice fragments studied for textures contain rare macrocrysts and mesocrysts of olivine, and they crystals are essentially microlites. The pumice and some fluidal fragments have lower content in microlites than some fluidal and spiny fragments, being the spiny opaque the ones with the highest microlite content (Table S4).

The componentry results are reported in Figure 5 for the Main Vent deposits, being the deposits from the Fractures characterized exclusively by fluidal clasts (Figure 3). At the base

of the Main Vent deposit, the coarse fraction of the deposit is rich in golden and fluidal components that represent more than 60-70vol% (Figures 5a and 5b). The proportion of the two groups is similar. If we look at the Morphologi G3 results (Figure 5c) for the coarse ash fragments, this population is formed exclusively by smooth fragments that correspond to fluidal and golden pumice. In contrast, in the upper, coarse grained fall deposit, the clasts bigger than 8 mm are dominated by the spiny scoria fragments, while the fraction smaller than 8 mm show a dramatic increase in the golden and fluidal fragments, with the fluidal being always more abundant than the golden (Figures 5a and 5b). The small amount of coarse ash fraction in the top deposit, however, is dominated by the presence of spiny fragments (Figure 5c). Abundant light golden coarse lapilli pumice and bombs have been found scattered laterally up to 30 metres from the main axis and were not found in the proximal deposit. On the basis of the high amount of pumices in the lower part of the deposit, we correlate the light large clasts with the base of the proximal deposit, and consequently we interpreted them as material emitted at the beginning of the June 2014 eruptive event.

4.2 Particle density, porosity connectivity and texture

Density analyses performed on 200 coarse lapilli (Table S3) reveal a bimodal distribution, with a main population of light fragments having a mode at 800 kg/m^{-3}, and a second and denser population centered at 1400 kg/m^{-3} (Figure 6a). The fluidal fragments mostly collected at the Western Fracture (Figure 1a), have a density range from 600 to 1400 kg/m^{-3} and a mode at 1000 kg/m^{-3} (Figure 6b). The bulk deposit collected close to the Main Vent has a bimodal density distribution, with the golden and fluidal fragments forming the lighter-density population and the spiny fragments being dominant in the denser population (Figure 6c). For these samples there is a marked correlation between porosity and morphology, so that the spiny-opaque clasts are the densest (up to 1600 kg m^{-3}, with a vesicularity of 45 vol%) and the golden pumice are the lightest (minimum density of 400 kg m^{-3} with a vesicularity of up to 86 vol%; with a Dense Rock Equivalent density of 2.88 x 10^3 kg m^{-3}). The increase in vesicularity correlates with an increase in the amount of small (0.1 mm), medium (0.5-1 mm) and large (up to 4 mm) vesicles. In the fluidal clasts, these vesicles have a regular rounded or elliptical shape and are scattered in the sample. The lightest pumices are often characterized by the presence of a single, large central vesicle (10 – 15 mm) with the little vesicles and a few medium vesicles distributed all around it (Figure 4). The spiny glassy texture is characterized by a lower amount of large vesicles than in the pumice and by the presence of mostly medium sized vesicles, while the spiny opaque has more irregular shape, very large (up to 10 mm) vesicles within a small and a medium sized bubble population. In the spiny glassy samples, the glass is more or less brown, being the dark brown portions the ones with the lowest content in vesicles and the highest content in microlites. The opaque samples have a central, very dark glass portion, with low vesicle content, and a more vesicular glassy portion at the outer edges (Figure 4).

The connectivity data (Figure 6d) also indicate that the fluidal and golden clasts have a larger amount of isolated vesicles (up to 40% in volume), being the fluidal clasts from the Western Fracture the most homogeneous with an average percentage of isolated vesicles around 30% in volume. Both the pumice and the fluidal fragments with high vesicularity are

characterized by fewer amounts of isolated vesicles. Finally the spiny fragments are the ones with the lowest content of isolated vesicles (0-5% in volume).

4.3 Chemistry and geochemistry signature of the products

Bulk rock

Major and trace element concentrations of whole-rock and hand-picked glass samples are reported in Table S4. Whole rock major element composition is very uniform (e.g., 6.5<MgO<6.7 wt%) and well within the range of Steady State Basalts (SSB), the most common type of basalts erupted at Piton de la Fournaise [Albarède et al., 1997]. However, compatible trace elements, such as Ni and Cr, are in the low concentration range of SSB (<100ppm) indicating that June 2014 eruption sampled relatively evolved melts. Ni and Cr generally show higher concentrations in 2014 bulk rocks (79<Ni<92ppm and 71<Cr <87ppm) compared to the 2014 glass chips (66<Ni<73ppm and 54<Cr <59ppm for all but two chips). In the Cr vs Ni plot (Fig. 7a), whole rocks plot to the right of the main, clinopyroxene +/- plagioclase–controlled, melt differentiation trend. This trend is controlled by addition of Ni-rich olivine [*Albarède and Tamagnan,* 1988]. We estimate that the Ni excess results from the occurrence of a low amount (0.7 to 1.3 wt%) of cumulative olivine in whole rocks, consistently with the thin section observations. The composition of olivine macrocrysts (ca. Fo84) is too magnesian to be in equilibrium with the low-MgO evolved composition of 2014 magma. Using our estimation of the amounts of cumulative olivine, we recalculate the olivine–corrected MgO content of the 2014 magma at 6.2 wt%. The June 2014 melt is thus only moderately depleted in compatible elements compared to the last eruption of December 2010 (MgO~6.6 wt%, Ni~80 ppm, Cr~120 ppm) preceding the 2010-2014 pause in eruptive activity. Conversely, the June 2014 melt is significantly depleted in compatible elements compared to the earlier November 2009 eruption, which sampled relatively primitive magmas (average MgO~7.7 wt%, Ni~135 ppm, Cr~350 ppm) (Fig. 7a). The 2014 evolved composition plots at the low-Ni-Cr end of Piton de la Fournaise historical differentiation trend [*Albarède and Tamagnan,* 1988], near the composition of lavas erupted on March 9th 1998 after 5.5 years of quiescence (1992-1998). Note that, at PdF, olivine accumulation generally occurs in melt having ca.100 ppm Ni [*Albarède and Tamagnan,* 1988]. Olivine accumulation in evolved melts (Ni < 70 ppm) seems to be a distinctive feature of many post-2007 small eruptions (e.g. this event and the three 2008 eruptions [*Di Muro et al.,* 2015]).

A closer inspection of Ni-Cr variability in June 2014 whole rock samples (Figure 7b) reveals that scoria from the Western Fracture (140624-9b-6, Table S4) and early erupted lavas (1406-21-1, Table S4) have the lowest amount of olivine (<0.9%) whereas scoria from the Upper Fracture (140624-13a) and late erupted lavas (140324-12) have a slightly higher amount of olivine (>1.2%). This is consistent with the general trends observed at PdFof olivine increase from the beginning to the end of an eruption [*Peltier et al.,* 2009].

The so called “olivine control trend” in Ni-Cr space cannot be explained neither by addition of pure olivine (which contains less than 500 ppm Cr [*Salaün et al.,* 2010; *Di Muro et al.,* 2015; *Welsch et al.,* 2009]), nor by the addition of olivine plus pyroxene (which would require ca. 50% pyroxene with 970 ppm Ni and 4800 ppm Cr, see Figure 7 caption). Instead, addition of olivine hosting ca. 1% Cr-spinel (with 25 wt.% Cr) accounts for data and observations, and

is consistent with crystallization of olivine and Cr-spinel in cotectic proportions [*Roeder et al.*, 2006]. The fact that some samples (golden pumice) plot off the main, well-defined array, can be explained either by addition of more or less evolved olivine crystals (with the range of Fo 80-85 measured in June 2014 samples) and/or slight variations (± 0.02%) in the proportion of Cr-spinels (Figure 7b).

The glass chemistry of the four clast types allows us to correlate porosity and oxide contents evidencing an increase in MgO from the spiny opaque to fluidal and golden fragments (Figure 8a). Consistently with petrological and textural observations, the spiny opaque is the most heterogeneous type of clast in terms of glass composition (Figure 8). The glassy portion at the edge of the clast is similar to the spiny glassy, while the interior, characterized by dark areas rich in tiny fibrous microcrysts, shows scattered glass compositions with very low content in MgO and decrease in CaO as well (Figure 8). We attribute the significant variation in glass composition within the different components to variable degrees of micro-crystallisation as the bulk chemistry of all clasts is very similar and globally homogeneous.

4.4 Melt inclusions

MI analyses must be corrected for post-entrapment host crystallisation at the MI - crystal interface. We used a Kd = $(FeO/MgO)_{ol}$ / $(FeO/MgO)_{melt}$ = 0.306 [*Fisk et al.*, 1988; *Brugier*, 2016] and an average $Fe^{3+}/\Sigma Fe_{total}$ ratio of 0.11 [*Bureau et al.*, 1998a; *Di Muro et al.*, 2016 and references therein] defined for PdF magmas. For the June 2014 melt inclusions, the post entrapment crystallization (PEC) ranges from 2.9 to 10.5 wt%. Raw and corrected major and volatile element concentrations of MIs are reported in Table S6.

Host olivines span a large compositional range from Fo_{80} to Fo_{86}. Despite the evolved bulk composition of the magma, most olivines are quite magnesian (Fo_{83-85}) and are not in equilibrium with the evolved carrying magma. On the contrary, Mg-poor olivines (Fo_{80-81}) can be considered in equilibrium with the bulk rock composition. The corrected compositions of MIs in phenocrysts from the different samples partly overlap with the evolved bulk rocks (MgO_{wr} : 6.1-7.2 wt%) and extend to higher MgO contents up to 8.8 wt% (Table S6). MIs display a narrow range of transitional basaltic compositions (K_2O= 0.5-0.9 wt%) and show no significant difference between the three types of scoriae. The major element composition of melt inclusions correlates with that of the host olivines. Melt inclusions in the high Fo-olivines have the highest MgO, CaO and TiO_2 and lowest K_2O concentrations (Table S6).

Noteworthy, June 2014 products carry two populations of magnesian ($Fo_{>83}$) olivines hosting melt inclusions with two distinct Ca contents. Most of the magnesian olivines contain MIs with unusually high CaO contents (11.6 – 12.9 wt%) and high CaO/Al_2O_3 ratios (0.8-0.9), higher than that of the bulk rocks (0.8) (Fig 8). The occurrence of olivines with “high Ca” melt inclusions has been observed in all the three different types of scoriae. A few magnesian olivines and all Mg-poor olivines ($Fo_{80.5-83.6}$) host MIs with lower CaO content (11.4 wt%). This latter composition overlaps with that of the bulk rock (Fig 8). The “high Ca” population of inclusions is also enriched in TiO_2 and Al_2O_3 and depleted in MgO, FeO_T and Na_2O for a given olivine Fo content with respect to the “low Ca” population. Both low- and high-Ca populations of melt inclusions have similar K_2O contents and total alkali content

increases from 3 wt% at 12.6 wt% CaO, to 3.5 wt% at 10.8 wt% CaO. However, we remark that high Ca melt inclusions of June 2014 record a significant scattering in K_2O contents, which range from 0.55 to 0.9 wt%.

MIs in olivines of June 2014 can best be compared with those of other recent small-volume and short-lived eruptions having emitted basalts with low phenocryst contents, like March 2007 (0.6 Mm^3) and November 2009 (0.1 Mm^3) [*Roult et al.,* 2012]. March 2007 aphyric basalt has a bulk homogeneous composition with intermediate MgO content (MgOwr : 7.33 wt%; K_2O : 0.67 wt%). Their olivines (Fo 81) are in equilibrium with the bulk rock and their composition is unimodal [*Di Muro et al.,* 2014]. November 2009 products are the most magnesian lavas emitted in the 2008-2014 period, slightly zoned (MgOwr : 7.6-8.3 wt%; K_2O : 0.75 – 0.62 wt%) and contain a few percent of normally zoned olivine macrocrysts with bimodal composition (Fo81 and Fo83.5 [*Di Muro et al.,* 2016]). June 2014 bulk rocks (MgOwr : 6.7 wt%; K_2O : 0.75 wt%) and melt inclusions in $Fo_{80\text{-}81}$ olivines are quite evolved. Their composition is close to that of products emitted by summit intracaldera eruptions in 2008, ca. 1.5 years after the large 2007 caldera forming eruption [*Di Muro et al.,* 2015] (Fig. 8). As already reported for 2008 products, many olivine macrocrysts of 2014 are clearly too magnesian to be in equilibrium with the relatively evolved carrying melts. As a whole, MgO content in 2007-2014 melt inclusions tends to decrease with decreasing Fo content of the hosting olivines. MIs in olivines exhibit also a trend of linear decrease in MgO and increase in FeO from April 2007 to 2009-2014 products (Figure 9). Melt inclusions in March 2007, November 2009 and June 2014 follow the same trend of FeO enrichment (Figure 9). In the large-volume and olivine-rich April 2007 products, MIs in magnesian olivines with $Fo_{>82}$ have distinctly higher MgO, FeO and lower SiO_2 and Al_2O_3 than MIs in 2009-2014 products. The distinctive FeO enrichment of many of the MIs from the April 2007 oceanite has been interpreted by *Di Muro et al.* [2014] as a result of post-trapping modification during long lasting magma storage.

Two populations of low- and high-Ca melt inclusions are found also in the November 2009 olivines. Low-Ca melt inclusion of November 2009 and June 2014 eruptions permit to identify a single trend of chemical evolution (Figure 8), consistently with bulk rock compositions. June 2014 have lower MgO and CaO contents than those of November 2009. Significant scattering in K_2O content (0.6-0.9 wt%) is found in low-Ca inclusions of 2009, as observed in high-Ca inclusions of 2014 eruption, but they share similar K_2O contents. In 2009 and 2014 products, K_2O content of melt inclusion is partly anti-correlated with the olivine Fo content. This observation has been attributed to moderate heterogeneity of primary melts feeding the plumbing system of PdF. Rapid temporal changes of K_2O content in PdF basalts have been reported [*Boivin and Bachelery,* 2009].

4.5 Mineral composition and glass – plagioclase equilibrium

All 2014 scoriae (spiny, fluidal, golden) contain the same paragenesis of olivine, clinopyroxene and plagioclase. The composition of minerals found in golden, fluidal and spiny scoriae is indistinguishable.

In olivines, average MgO content decreases from macrocrysts ($Fo_{84.1}$), to mesocrysts ($Fo_{79.6}$) to microlites. Olivine microlites (Table S5) are normally zoned. Their composition ranges from $Fo_{78.0\text{-}75.3}$ in the cores to $Fo_{74.3\text{-}70..5}$ in the rims. As a whole, olivines in 2014

products span the full range of typical Fo contents of recent Piton de la Fournaise magmas [*Boivin and Bachèlery,* 2009; *Di Muro et al.,* 2014; 2015]. Clinopyroxene composition (augites) ranges from $En_{53}Fs_{15}Wo_{32}$ to $En_{41}Fs_{14}Wo_{45}$. Their average composition ($En_{45}Fs_{14}Wo_{41}$) is consistent with that found in other recent evolved melts like those emitted by the 2008 eruptions [*Di Muro et al.,* 2015] and more generally in recent Piton de la Fournaise products [*Boivin and Bachèlery,* 2009]. Clinopyroxenes are unzoned, the composition of cores and rims is very similar and close to that found in microcrysts and mesocrysts. Plagioclase composition ranges from $An_{79.5}Ab_{19.9}Or_{0.6}$ to $An_{63.1}Ab_{35.7}Or_{1.2}$ with a bimodal distribution ($An_{76.5\text{-}79.5}$ and $An_{63.1\text{-}72.9}$). Similar bimodal distribution was observed in the evolved 2008 products, in particular from the November 2008 eruption [*Di Muro et al.,* 2015]. Mesocrysts ($An_{75.5}Ab_{23.8}Or_{0.7}$ on average) are more calcic with respect to microcrysts ($An_{65.7}Ab_{33.1}Or_{1.2}$ on average). Normal zonings is commonly found between plagioclase cores and rims and that contrast with complex zoning patters previously reported in 2008 products [*Di Muro et al.,* 2015].

Plagioclase-melt equilibrium and melt composition in pyroclastic rocks and water-quenched lavas were used to estimate both temperature and water content dissolved within the melt (Table S5). Temperature estimation is based on the equation of *Helz and Thornber* [1987] modified by *Putirka* [2008]. Water content was calculated from the plagioclase hygrometer of *Lange et al.* [2009] at 50 MPa corresponding to the maximum CO_2-H_2O pressure estimation (recalculated with *Papale et al.,* 2006), typically recorded in melt inclusions from central products at PdF (e.g. 1931 eruption; [*Di Muro et al.,* 2016] and references therein). Such a pressure roughly corresponds to the sea level depth, which is inferred to be the place of the potential main shallow magmatic reservoir [*Peltier et al.,* 2009; *Lengliné et al.,* 2016; *Coppola et al.,* 2017]. The application of the hydrous thermometer of *Putirka* [2008] allows estimating the dissolved water contents in the melts with a nominal uncertainty of 0.15 wt% and is only slightly dependent on pressure. Plagioclase compositions not at the equilibrium with the melt (glass or bulk rock) are those mesocryst cores with the highest ($An_{>76.5}$) anorthitic content (Table S5). Such compositions are in equilibrium with CaO-richer magnesian melts than measured in matrix glasses and bulk rocks of 2014 eruption.

In order to determine pre-eruptive conditions, calculations were performed only on couples of plagioclase rims and matrix glasses in equilibrium, using the plagioclase-melt equilibrium constant of *Putirka* [2008] calibrated for melts whose temperature exceeds 1050°C ($Kd_{An\text{-}Ab}$ = 0.27±0.05). Our review of published and unpublished data show that melt temperature progressively decreases from April 2007 (1188+/-16 °C) to January-October 2010 (1147+/-9°C) and positively correlates with K_2O content in melts that increases from 0.70 to 0.96 wt% (Figure 10). The melts of June 2014 eruption records the lowest temperatures in post-2007 eruptions (1131±15 °C) together with the highest K_2O-enrichment (K_2O : 0.90±0.12 wt%). The lowest temperatures are recorded by spiny scoriae, while the temperature of golden scoriae overlaps with that of 2010 products emitted before the 2010-2014 phase of quiescence. In spite of the large variability in melt composition and temperature, average pre-eruptive water content dissolved in the melts (0.5 +/- 0.2 wt%) is quite homogeneous for the whole 2008-2014 period. In 2014, the lowest dissolved water content (down to 0.38 wt%) is estimated for the golden and some fluidal scoriae, while the maximum amount (0.68 wt%) is estimated for the spiny opaque scoriae. However, water

content estimated from core-bulk rocks equilibrium (0.3±0.1 wt%) are slightly lower than those estimated from rim and microlite-matrix glasses equilibrium (0.5±0.2 wt%), but the difference broadly overlaps the nominal uncertainty related to calculations. Dissolved water contents in melts of the pyroclasts are thus lower than those measured in 2007 melt inclusions (H_2O : 0.8 +/- 0.15 wt% and up to 1.1 wt%) and higher than typically found in degassing matrices of lava and Pele's hairs of 2007 (Figure 10; 0.2 wt%; [*Di Muro et al.*, 2015; 2016]).

5 Discussions

5.1 The activity

The activity fed by the uppermost Western Fractures (Figure 1) was very short-lived, as shown by only the presence of scattered bombs and coarse lapilli (Figures 3c and 3d). The homogeneity of these clasts, their coarse grained nature and the fluidal smooth texture are in agreement with very short-lived fire-fountaining/magma jets. Glassy outer surfaces of clasts have been interpreted as a late-stage product of fusion by hot gases streaming past the ejecta within the jet/fountaining [*Thordarson et al.,* 1996; *Stovall et al.,* 2011]. However, the occurrence of this process is not supported by the homogeneous glass composition in our fluidal clasts.

At lower altitude and close to the Main Vent (Figure 1), the 5 cm at the base of the fall deposit are fine-grained (Figure 3b), rich in fluidal and golden fragments, with a perfect Gaussian grain size curve (Figure 5), and similar to that reported for the weak 2010 fountaining event (Figure 3e; [*Hibert et al.,* 2015]). Therefore we interpret this deposit as due to a weak Hawaiian like fountaining (sustained, but short-lived) activity. The top of the same deposit is coarse grained, bimodal, has a lower content in coarse ash (Table S2) and is rich in spiny opaque and spiny glassy fragments. The reverse grain size likely records the transition from early continuous fountaining to late discrete strombolian activity, typical of many eruptions at PdF (Figures 2a and 2b; [*Hibert et al.,* 2015]). The reverse grading of the whole deposit (Figure 3b) is thus not correlated with an increase of the energy of the event, but with two different eruptive dynamics and fragmentation processes. The decrease in coarse ash, correlates with the decrease in energy of the event, highlights the most efficient fragmentation process within the Hawaiian fountaining in respect to the slow gas ascent and explosion of the Strombolian activity. These conclusions are consistent with (i) the continuous and progressive decrease in intensity of Real time Seismic Amplitude Measurement recorded by the OVPF seismic network (unpublished data), and (ii) satellite derived TADR [*Coppola et al.,* 2017] which suggest continuous decay of magma output rate after an initial short-lived intense phase.

5.2 Interpretation of the different textural signature and the meaning of the 4 typologies of clasts.

The first microtextural analysis of Hawaiian ejecta was performed by *Cashman and Mangan* [1994] and *Mangan and Cashman* [1996] on pyroclasts from 1984 to 1986 Pu‘u ‘Ō‘ō fountainings. The authors defined two clast types : 1) ‘scoria’ consists of closed-cell foam of ≤85% vesicularity, with round, undeformed, broadly-sized vesicles and 2) ‘reticulite’ is an open-cell polyhedral foam with ~1 μm thick vesicle walls with >95% vesicularity. They stated

that the scoria to reticulite transition is a consequence of Ostwald ripening, where larger bubbles grow at the expense of smaller bubbles due to post-fragmentation expansion of clasts within the fountain. According to this model, scoria preserves textures closer to conditions upon fragmentation, whereas continued vesiculation and clast expansion in the thermally-insulated core of the fountain results in reticulate. This model was confirmed on lava fountain at Etna [*Polacci et al.*, 2006], Villarrica [*Gurioli et al.*, 2008], Kīlauea Iki, [*Stovall et al.*, 2011 and 2012], Mauna Ulu [*Parcheta et al.*, 2013] and Al Madinah [*Kawabata et al.*, 2015]. These last authors measured also the connected and isolated porosity in the AD1256 Al-Madinah Hawaiian fountaining eruptions. They found that the reticulite-like textures from the central part of these very high fountains show isolated vesicles in agreement with low shear rates and low viscosity melts, where bubbles may grow spherically and remain isolated. In contrast, at margins of the fountains, high shear may lead to stretching and mechanical coalescence of bubbles, forming the common, fluidal types of particles seen also in the deposits. They also stated that lower vesicularity and greater isolated porosity were found in some tephra interpreted as Strombolian eruptive phases.

The data that we found in our study of the typical activity of PdF agree only partially with all these interpretations. The reason is that we sampled and measured products of very weak Hawaiian to Strombolian activities. If we plot the approximate durations and mass of these events on *Houghton et al.* [2016] diagram, the 2014 activity of PdF falls in the two fields for transient and fountaining activity, but at the base of the diagram. We here show for the first time that short lived and weak fountaining can preserve textures of the pyroclasts that can be considered as a valid approximation to magma ascent and fragmentation conditions before the explosions. The occurrence of variable in time ascent conditions is also reflected in the time evolution of explosion dynamics, being the golden and fluidal emitted from the low fountaining and the spiny fragments from the Strombolian-like explosions. This is quite evident when, following *Stovall et al.* (2011), we use a plot of vesicle-to-melt ratio (Vg/Vl, after *Gardner et al.* [1996]) and vesicle number density (Nv). As explained by *Stovall et al.* [2011], addition of small bubbles leads to increase Nv and only a slight increase in Vg/Vl. Bubble growth by some combination of diffusion and decompression leads to increase Vg/Vl at constant Nv. Nv decreases while Vg/Vl increases during bubble coalescence, whereas loss of bubbles via collapse or buoyant rise leads to a reduction in both parameters. Intermediate trends on the diagram reflect combinations of more than one of these processes. The pumice and the scoria from the Main Vent of PdF show the highest Vg/Vl, but also the highest Nv, suggesting preservation of small vesicles and growth by some combination of diffusion and decompression. The presence of the small vesicles confirms that the weak PdF activity leads to only limited post-fragmentation expansion inside the hot portions of the short-lived fountains. These data contrasts with the data from the more energetic fountaining events observed at Kilauea or elsewhere, where pre-eruptive information is basically erased because pumice textures are dominated by expansion effect due to their longer permanence within the long-lived fountaining. In contrast, the densest, spiny scoriae and the scoria from the Fractures activity show the lowest values of Nv and Vg/Vl, due to incipient coalescence and/or loose/lack of small bubbles.

The golden and fluidal fragments, from the Main Vent, show the highest vesicularity, variable proportions of isolated vesicles and high, but variables, Nv numbers (Figures 4, 6d

and 11). They are also characterized by a uniform vesicle population with clear evidence of an incipient expansion (Figure 4). From the connectivity graph, it is evident the decrease in isolated vesicles with the increase in vesicularity that we interpret as an increase in expansion of the clast and a reduction in volume of the isolated vesicles. We interpret the fluidal and golden fragments, at the Main Vent, to be the fastest and less degassed magma, which experience only a very short residence time in the magma transport system (dyke+vent). According to previous works, these fragments should be the one derived by the central part of the fountains, but they do not show the strong post expansion signatures reported in the literature (Figure 11). Indeed they can represent the gas-rich magma due to foam accumulation. In contrast, the spiny fragments from the Main Vent and the fluidal fragments from the Fractures show low Nv and low Vg/Vl. However, the presence of large amount of isolated vesicles, within the fluidal scoria from the Fractures, agrees with their provenance from a fast hot ejection of magma relatively degassed (low Nv). The higher percentage of microlites, the lack of isolated vesicles, the coalescence signature and the low Nv values of the spiny fragments (Figure 4) are indicative of a extensively degassed and cooled magma. These clasts likely record the slowest ascent velocity and the longest residence time in the reservoir+dyke+vent system in respect to the golden/fluidal counterpart (as suggested by similar clasts found also at Kilauea Iki, [*Stovall et al.,* 2011]).

Our findings are in full agreement with the recent review of *Colombier et al.* [2017b]. According to these authors, connectivity values can be used as a useful tool to discriminate between the basaltic scoria from Hawaiian (fire fountaining) and Strombolian activity. The broad range of connectivity for pumice and scoria from fire fountaining is interpreted simply by variations in time available before quenching due to differences in location and residence time inside the fountain. The fluidal fragments from the Western Fractures are the richest in isolated vesicles because they are transported by very short lived hot lava jets. In contrast, the higher connectivity observed for scoria from Strombolian activity is probably related to their higher average crystallinity, and more extensive degassing prior to the eruption, [*Colombier et al.,* 2017b]. The spiny surface of these Strombolian fragments is due to the fact that these weak explosions emit only a small solid mass fraction and the partially quenched dense clasts land quickly after a short cooling path in the surrounding atmosphere [e.g. *Bombrun et al.,* 2015].

Among spiny fragments, the opaque ones are the densest, they lack a uniform glassy surface, and they are characterized by i) very high content in microlites, ii) strong coalescence signature (Figure 4), iii) glass chemistry heterogeneity and iv) mingling with hotter magma at the edges (Figure 8a). All these features reveal the composite nature of these clasts. We interpret the spiny opaque as spiny glassy fragments recycled inside the eruptive vent during the explosions, being the densest portion of the magma prone to fall back in the vent/fracture (Figure 2b).

Longitudinal variation of the eruptive style along the fracture system produces a spatial variability in the proportions of the four typologies of clasts. The uppermost fractures are characterized solely by fluidal fragments; they lack both the spiny and the golden components. In addition, these fluidal clasts are the ones showing the smoothest surface (indicative of rapid quenching in a very hot environment), the lowest vesicularity, the highest content in isolated vesicles, but also by low vesicles numbers, comparable to the spiny

fragments. These features are related to the emissions of only small amount of partially degassed magma by short lived jets, which are clearly different from the sustained activity occurring at the Main Vent. The scoriae from the Fractures underwent a rapid quench in a very hot environment (jet of magma) that prevented any expansion or further vesiculation and preserved a very high number of isolated vesicles (Figure 6d).

The four typologies of clasts were instead found at the Main Vent, but with variations in abundance from the base to the top, reflecting the variation in intensity and dynamics of the activity. It is interesting to note that the fluidal fragments at the Main Vent are less smooth (Figure 4), more vesiculated, and with less content of isolated vesicles than the fluidal scoria from the uppermost Fractures (Figure 6). Therefore fluidal fragments at the Main Vent could indeed represent clasts partly modified during their residence in the external part of the fountains, while the golden samples could come from the central part [*Stovall et al.,* 2011 and 2012]. However, the slight differences in crystallinity and glass chemistry between the fluidal and the golden fragments support the idea that each of these fragments has an imprint from the pre-fragmentation setting. The spiny fragments are the most degassed, densest and the most crystal rich magma that was emitted from low-energy activity by strombolian explosion, where recycling phenomena were also very frequent (Figure 2f).

5.3 Integration between the physical and textural characteristic of the products and their geochemical signature : insight of the feeding system

According to *Peltier et al.* [2016], the June 2014 eruption emitted magma from a shallow pressurized source located only 1.4-1.7 km below the volcano summit. *Coppola et al.* [2017] suggest that 2014 event was fed by one shallow and small volume magma pocket stored in the uppermost part of the PdF central plumbing system. All 2014 clasts show homogeneous and evolved bulk composition, irrespective of their textural features. June 2014 products are among the most evolved products erupted since at least 1998 and are moderately evolved with respect to those emitted in 2010, just before the 2010-2014 quiescence. The different type of scoria and pumice show significant variation in glass composition (Figure 8b) due to variable degrees of micro-crystallization. In theory, microlites and microphenocrysts can reflect late stage (during magma ascent and post-fragmentation) crystallization. In this case, their variable amount within, for instance, the glassy and opaque parts of the spiny scoria can reflect slower ascent velocity/or longer residence time in the system [e.g. *Hammer et al.,* 1999, *Stovall et al.,* 2012; *Gurioli et al.,* 2014] in agreement with the signature of the vesicle as well. However, the four typologies of clasts differ in terms of mesocryst content (from rare to 5 vol% from the golden to the fluidal to 14-23 vol% from the glassy spiny to the spiny opaque respectively). Equilibrium plagioclase-melt pairs record an almost constant and moderate dissolved water content, intermediate between that expected for melts sitting in the main shallow reservoir (located close to sea level) and the degassed matrix of lavas. Dissolved water contents are thus consistent with pre-eruptive magma water degassing at shallow level as suggested by geophysical data and suggest that the plagioclase mesocryst and part of the microlites of spiny scoria grew during magma storage. Melt composition records a potential pre-eruptive thermal gradient of cc ~30 °C between the hotter (pumice and fluidal) and the cooler (spiny) magma.

Tait et al. [1989] suggest that magma evolution can lead to oversaturation of volatile species within a shallow reservoir and trigger a volcanic eruption. At PdF, the golden and the fluidal clasts might represent the portion of magma sitting in the shallow reservoir and accumulating bubbles of water rich fluids, released by the cooler, crystallizer and degasser "spiny" magma. The small volume of magma, its constant bulk composition and the very small inflation recorded prior to the eruption can be consistent with an internal source of pressure related to volatile exsolution. Larger inflation rates on a broader area are expected when reservoir pressurization is related to a new magma input from a deeper source. Textural heterogeneity of 2014 products partly reflects a pre-eruptive thermal gradient recorded by variability in crystal and bubble contents in the shallow reservoir feeding this eruption. Our results are consistent with processes of mechanical reservoirs/dyke stratification, as already observed experimentally by *Menand and Phillips* [2007]. The golden and fluidal fragments are the bubble richer and hotter portion of the melt. The spiny fragments are the degassed and cooler portion of the reservoir, whose progressive tapping lead to a decrease in explosive intensity (from fountaining to strombolian). The spiny opaque clasts can be considered as recycled material that fall back in the system. Accumulation of olivine crystals not in equilibrium with the hosting magma produce minor variations in phenocryst contents as observed within the same type of clasts sampled at different times/locations during the eruption, being the scoria from the Western Fracture and early erupted lava the ones with the lowest amount of olivine (Table S4 and Figure 7b). Again, this temporal variation is supportive of a slightly increase of heavy crystals within the most degassed magma emitted toward the end of activity, as observed as general trend at PdF [*Peltier et al.,* 2009].

Melt inclusion results allow us to confirm the involvement of a single and only slightly heterogeneous magmatic source in 2014, possibly related to cooling and fractional crystallisation of an older magma input (November 2009). Interestingly, this latter summit short lived eruption was also characterized by the same large range of pyroclastic products in spite of the less evolved magmatic composition. The main difference with respect to 2014 is that 2009 products contain a slightly larger amount of mm-sized olivine macrocrysts in lava, scoriae and pumices. That observations suggest that bubble accumulation and source pressurisation is mostly controlled by the shallow storage depth, which allows water exsolution [*Di Muro et al.,* 2016], rather than by trend of magma cooling and evolution [*Tait et al.,* 1989].

6. Conclusions

Within this paper we show that combining textural and petro-chemical quantification of the eruptive products can be used to characterize the on-going activity at PdF and provide valuable information to understand both the causes and the dynamics of these very short-lived and small-volume eruptions.

The June 2014 summit eruption occurred after a relatively long phase of quiescence and was preceded by only weak and short geophysical precursors. This multidisciplinary approach brings new constrains on the mechanisms triggering such short-lived and small eruptions. First, we found that this kind of eruptions can be triggered by solely bubble accumulation and source pressurisation at the very shallow storage depth. We suggest that it is the shallow depth of the reservoir itself that allow exsolution, rather than magma cooling and

evolution or recharge from a deep source. Second, these small, summit eruptions are usually related to small pockets of magma left behind by previous eruptions. Third, the thermal-mechanical stratification at the reservoir level between the bubble rich portion and the more degassed and cooler one, modulate the style of the explosions. Therefore, in terms of ascent and degassing history of the magma (fourth question) the golden and fluidal fragments are the bubble richer and hotter portion of the melt with faster ascent rate, while the spiny fragments are the degassed, cooler portion of the reservoir, whose progressive tapping lead to a decrease in explosive intensity (from fountaining to strombolian). Finally, accumulation of olivine crystals not in equilibrium with the hosting magma produce minor variations in phenocryst contents with a slightly increase of heavy crystals within the most degassed magma emitted toward the end of activity, as observed as general trend at PdF [*Peltier et al.,* 2009].

To conclude, these results highlight the importance of the petrological monitoring that can provide complemental information regarding the ongoing volcanic activity with respect to other geophysical and geochemical monitoring tools commonly used on volcanoes.

Acknowledgement

OVPF team and T. Lecocq for monitoring and fieldwork. We thank the STRAP project funded by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-14-CE03-0004-04). This research was financed by the French Government Laboratory of Excellence initiative no. ANR-10-LABX-0006, the Région Auvergne, and the European Regional Development Fund. This is Laboratory of Excellence Clervolc contribution number XXXX

References

Albarède, F., and V. Tamagnan (1988), Modelling the recent geochemical evolution of the Piton de la Fournaise volcano, Réunion island, 1931-1986, *J. Petrol., 29*, 997-1030.

Albarède, F., B. Luais, G. Fitton, M.P. Semet, E. Kaminski, B.G.J Upton, P. Bachèlery, and J.L. Cheminée (1997), The geo-chemical regimes of Piton de la Fournaise Volcano Réunion. during the last 530,000 years, *J. Petrol., 38*, 171–201.

Andronico, D., M.D. Lo Castro, M. Sciotto, and L. Spina (2013a), The 2010 ash emissions at the summit craters of Mt Etna : relationship with seismo-acoustic signals, *J. Geophys. Res., 118*, 51–70, doi :10.1029/2012JB009895.

Andronico, D., J. Taddeucci, A. Cristaldi, L. Miraglia, P. Scarlato, and M. Gaeta (2013b), The 15 March 2007 paroxysm of Stromboli : video-image analysis, and textural and compositional features of the erupted deposit, Bull. Volcanol., 75, 733, doi :10.1007/s00445-013-0733-2.

Andronico, D., S. Scollo, M.D. Lo Castro, A. Cristaldi, L. Lodato, and J. Taddeucci (2014), Eruption dynamics and tephra dispersal from the 24 November 2006 paroxysm at South-East Crater, Mt Etna, Italy, *J. Volcanol. Geotherm. Res., 274*, 78–91, doi :10.1016/j.jvolgeores.2014.01.009.

Bachèlery, P., J.F. Lénat, A. Di Muro, and L. Michon (2016), Active Volcanoes of the Southwest Indian Ocean : Piton de la Fournaise and Karthala. Active Volcanoes of the World. Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg, 1-428, DOI 10.1007/978-3-642-31395-0_12.

Boivin, P., and P. Bachèlery (2009), Petrology of 1977 to 1998 eruptions of Piton de la Fournaise, La Réunion Island, *J. Volcanol. Geotherm. Res., 184*, 109–125.

Boudoire, G., M. Liuzzo, A. Di Muro, V. Ferrazzini, L. Michon, F. Grassa, A. Derrien, N. Villeneuve, A. Bourdeu, C. Brunet, G. Giudice, and S. Gurrieri (2017), Investigating the deepest part of a volcano plumbing system : evidence for an active magma path below the western flank of Piton de la Fournaise (La Réunion Island), *J. Volcanol. Geotherm. Res*., doi : 10.1016/j.jvolgeores.2017.05.026.

Brenguier, F., P. Kowalski, T. Staudacher, V. Ferrazzini, F. Lauret, P. Boissier, A. Lemarchand, C. Pequegnat, O. Meric, C. Pardo, A. Peltier, S. Tait, N.M. Shapiro, M. Campillo, and A. Di Muro (2012), First Results from the UnderVolc High Resolution Seismic and GPS network deployed on Piton de la Fournaise Volcano, *Seismo. Res. Lett. 83*(7), doi :10.1785/gssrl.83.1.97.

Brugier, Y.A. (2016), Magmatologie du Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion) : approche volcanologique, pétrologique et expérimentale. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, NNT : 2016ORLE2007, pp. 251.

Bureau, H., F. Pineau, N. Métrich, P.M. Semet, and M. Javoy (1998a), A melt and fluid inclusion study of the gas phase at Piton de la Fournaise volcano (Reunion Island), *Chem. Geol. 147*, 115–130.

Bureau, H., N. Métrich, F. Pineau, and M.P. Semet (1998b), Magma-conduit interaction at Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island) : a melt and fluid inclusion study, *J. Volcanol. Geotherm. Res. 84*, 39–60.

Carey, R.J., M. Manga, W. Degruyter, D. Swanson, B. Houghton, T. Orr, and M. Patrick (2012), Externally triggered renewed bubble nucleation in basaltic magma : the 12 October 2008 eruption at Halema'uma'u Overlook vent, Kīlauea, Hawai'i, USA, *J. Geophys. Res., 117*, B11202. doi :10.1029/2012JB009496.

Carey, R.J., M. Manga, W. Degruyter, H. Gonnermann, D. Swanson D, B. Houghton, T. Orr, and M. Patrick (2013), Convection in a volcanic conduit recorded by bubbles, *Geology, 41*(4), 395–398.

Cashman, K.V., and M.T. Mangan (1994) Physical aspects of magmatic degassing II : constraints on vesiculation processes from textural studies of eruptive products, In : Carroll MR, Holloway JR (eds) Volatiles in magmas, Reviews in mineralogy. *Miner. Soc. Am.*, Fredricksberg, pp 447–478.

Clocchiatti, R., A. Havette, and P. Nativel (1979), Relations pétrogénétiques entre les basaltes transitionnels et les océanites du Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion, océan Indien) à partir e la composition chimique des inclusions vitreuses des olivines et des spinelles, *Bull. Minér., 102*, 511–525.

Colombier, M., L. Gurioli, T.H. Druitt, T. Shea, P. Boivin, D. Miallier, and N. Cluzel (2017a), Textural evolution of magma during the 9.4-ka trachytic explosive eruption at Kilian Volcano, Chaîne des Puys, France, *Bull. Volcanol., 79*(2), 1-24. doi :10.1007/s00445-017-1099-7.

Colombier, M., F.B. Wadsworth, L. Gurioli, B. Scheu, U. Kueppers, A. Di Muro, and D.B. Dingwel (2017b), The evolution of pore connectivity in volcanic rocks, *Earth Planet. Sci. Lett., 462*, 99-109. DOI : 10.1016/j.epsl.2017.01.011.

Colò, L., M. Ripepe, D.R. Baker, and M. Polacci (2010), Magma vesiculation and infrasonic activity at Stromboli open conduit volcano, *Earth Planet. Sc. Lett. 292*(3–4) :274–280.

Coppola, D., N. Villeneuve, A. Di Muro, V. Ferrazzini, A. Peltier, M. Favalli, P. Bachèlery, L. Gurioli, A. Harris, S. Moune, I. Vlastélic, B. Galle, S. Arellano, and A. Aiuppa (2017), A Shallow system rejuvenation and magma discharge trends at Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island), *Earth Planet. Sci. Lett. 463*, 13-24.

Corsaro, R., and L. Miraglia (2014), The transition from summit to flank activity at Mt. Etna, Sicily (Italy) : Inferences from the petrology of products erupted in 2007–2009, *J. Volcanol. Geother. Res., 275*, 51– 60.

Di Muro, A., Métrich, N., Vergani, D., Rosi, M., Armienti, P., Fougeroux, T., Deloule, E., Arienzo, I., Civetta, L. (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*, 1287-1315.

Di Muro, A., T. Staudacher, V. Ferrazzini, N. Métrich, P. Besson, C. Garofalo, and B. Villemant (2015), Shallow magma storage at Piton de la Fournaise volcano after 2007 summit caldera collapse tracked in Pele's hairs, chap 9 of Carey, R. J., V. Cayol, M. P. Poland, and D. Weis (eds.), Hawaiian Volcanoes : From Source to Surface, *American Geophysical Union Monograph 208*, pp 189–212, doi :10.1002/9781118872079.ch9.

Di Muro, A., N. Métrich, P.Allard, A. Aiuppa, M. Burton, B. Galle, and T. Staudacher (2016), Magma degassing at Piton de la Fournaise volcano, Active Volcanoes of the World, series, Springer, Bachelery, P., Lenat, J.F, Di Muro, A., Michon L., Editors. Pg. 203-222.

Eychenne, J., B.F. Houghton, D.A. Swanson, R.J. Carey, and L; Swavely (2015), Dynamics of an open basaltic magma system : the 2008 activity of the Halema'uma'u Overlook vent, Kīlauea Caldera. *Earth Planet. Sci. Lett., 409*, 49–60.

Famin, V., B. Welsch, S. Okumura, P. Bachèlery, and S. Nakashima (2009), Three differentiation stages of a single magma at Piton de la Fournaise (Réunion hotspot). *Geoch. Geoph. Geos. 10*, Q01007. doi :10. 1029/2008GC002015.

Fisk, M.R., B.G.J Upton, C.E. Ford, and W.M. White (1988), Geochemical and experimental study of the genesis of magmas of Reunion island, Indian Ocean, *J. Geophys. Res., 93*, 4933-4950.

Formenti, Y, and T.H. Druitt (2003), Vesicle connectivity in pyroclasts and implications for the fluidisation of fountain-collapse pyroclastic flows, Montserrat (West Indies), *Earth Planet. Sci. Lett., 214*, 561–574.

Gardner, J.E., R.M.E. Thomas, C. Jaupart, and S. Tait (1996), Fragmentation of magma during Plinian volcanic eruptions, *Bull. Volcanol., 58*, 144–162.

Giachetti, T., T.H. Druitt, A. Burgisser, L. Arbaret, and C. Galven (2010), Bubble nucleation and growth during the 1997 Vulcanian explosions of Soufrière Hills Volcano, Montserrat, *J. Volcanol. Geotherm. Res., 193*(3–4) :215–231. doi :10.1016/j.jvolgeores.2010.04.001.

Gonnermann, H.M., and M. Manga (2013) Dynamics of magma ascent in the volcanic conduit. In : Fagents, S.A., Gregg, T.K.P., Lopes, R.M.C. (Eds.), Modeling Volcanic Processes : The Physics and Mathematics of Volcanism. Cambridge University Press, Cambridge.

Gurioli, L., A.J.L. Harris, L. Colo, J. Bernard, M. Favalli, M. Ripepe, and D. Andronico (2013), Classification, landing distribution and associated flight parameters for a bomb field emplaced during a single major explosion at Stromboli, Italy, *Geology*, *41*, 559-562, DOI 10.1130/G33967.1.

Gurioli, L., L. Colo', A.J. Bollasina, A.J.L. Harris, A. Whittington, and M. Ripepe (2014), Dynamics of strombolian explosions : inferences from inferences from field and laboratory studies of erupted bombs from Stromboli volcano, *J. Geophys. Res., 119*(1), DOI :10.1002/2013JB010355.

Gurioli, L., D. Andronico, P. Bachelery, H. Balcone-Boissard, J. Battaglia, G. Boudon, A. Burgisser, S.B. M.R. Burton, K. Cashman, S. Cichy, R. Cioni, A. Di Muro, L. Dominguez, C. D'Oriano, T. Druitt, A.J.L Harris, M. Hort, K. Kelfoun, J.C. Komorowski, U. Kueppers, J.L. Le Pennec, T. Menand, R. Paris, L. Pioli, M. Pistolesi, M. Polacci, M. Pompilio, M. Ripepe, O. Roche, E. Rose-Koga, A. Rust, L. Scharff, F. Schiavi, R. Sulpizio, J. Taddeucci, and T. Thordarson (2015), MeMoVolc consensual document : a review of cross-disciplinary approaches to characterizing small explosive magmatic eruptions, *Bull. Volcanol., 77*, 49. DOI : 10.1007/s00445-015-0935-x.

Helz, R.T., and C.R. Thornber (1987), Geothermometry of Kilauea Iki lava lake, Hawaii, *Bull. Volcanol., 49*, 651–668.

Hibert, C, A. Mangeney, M. Polacci, A. Di Muro, S. Vergniolle, V. Ferrazzini, B. Taisne, M. Burton, T. Dewez, G. Grandjean, A. Dupont, T. Staudacher, F. Brenguier, N.M. Shapiro, P. Kowalski, P. Boissier, P. Catherine, and

F. Lauret (2015), Multidisciplinary monitoring of the January 2010 eruption of Piton de la Fournaise volcano, La Réunion island, *J. Geophis. Res., 120*(5), 3026-3047

Houghton, B.F., and C.J.N. Wilson (1989), A vesicularity index for pyroclastic deposits, *Bull. Volcanol., 51*, 451–462. doi :10.1007/BF01078811

Houghton, B.F., D.A. Swanson, R.J. Carey, J Rausch., and A.J Sutton (2011), Pigeonholing pyroclasts, insights from the 19 March 2008 explosive eruption of Kīlauea volcano, *Geology,39*, 263–266, doi :10.1130/G31509.1.

Houghton, B.F., D.A. Swanson, J. Rausch, R.J. Carey, Fagents S.A., and T.R. Orr (2013), Pushing the volcanic explosivity index to its limit and beyond : constraints from exceptionally weak explosive eruptions at Kılauea in 2008, *Geology*, *41*(6) :627–630

Houghton, B.F., J. Taddeucci, D. Andronico, H.M. Gonnermann, M. Pistolesi, M.R. Patrick, T.R. Orr, D.A. Swanson, M.Edmonds, D. Gaudin, R.J. Carey and P. Scarlato (2016), Stronger or longer : Discriminating between Hawaiian and Strombolian eruption styles, *Geology* doi : 10.1130/G37423.1

Kahl, M., S.Chakraborty, M. Pompilio, and F. Costa (2015), Constraints on the nature and evolution of the magma plumbing system of Mt. Etna Volcano (1991–2008) from a combined thermodynamic and kinetic modelling of the compositional record of minerals, *J.Petrol., 56*, 2025–2068, doi :10.1093/petrology/egv063.

Kawabata, E., S.J. Cronin, M.S. Bebbington, M.R.H. Moufti, N. El-Masry, and T. Wang (2015), Identifying multiple eruption phases from a compound tephra blanket : an example of the AD1256 Al-Madinah eruption, Saudi Arabia, *Bull. Volcanol., 77*, 6 DOI 10.1007/s00445-014-0890-y.

Lange, A.L., H.M. Frey, and J. Hector (2009), A thermodynamic model for the plagioclase-liquid hygrometer/thermometer, *Am. Mineral., 94*, 494–506.

Lautze, N., J. Taddeucci, D. Andronico, C. Cannata, L. Tornetta, P. Scarlato, B. Houghton, and D. Lo Castro (2012), SEM-based methods for the analysis of basaltic ash from weak explosive activity at Etna in 2006 and the 2007 eruptive crisis at Stromboli, *Phys. Chem. Earth 45*,46, 113–127, doi :10.1016/j.pce.2011.02.001.

Leduc, L., L. Gurioli, A.J.L. Harris, L. Colo', and E. Rose-Koga (2015), Types and mechanisms of strombolian explosions : characterization of a gas-dominated explosion at Stromboli, *Bull. Volcanol., 77*, 8, DOI : 10.1007/s00445-014-0888-5

Leibrandt, S, and J.L. Le Pennec (2015), Towards fast and routine analyses of volcanic ash morphometry for eruption surveillance applications, *J. Volcanol. Geotherm. Res., 297*, 11–27.

Lénat, E.F., P.B. Bachelery, and O. Merle (2012), Anatomy of Piton de la Fournaise volcano (La Réunion, Indian Ocean), *Bull. Volcanol. 74*, 1945–1961.

Lengliné, O, Z. Duputel, and V. Ferrazzini (2016), Uncovering the hidden signature of a magmatic recharge at Piton de la Fournaise volcano using small earthquakes, *Geophys. Res. Lett., 43*, doi : 10.1002/2016GL068383

Mangan, M.T., and K.V. Cashman (1996), The structure of basaltic scoria and reticulite and inferences for vesiculation, foam formation, and fragmentation in lava fountains. *J. Volcanol. Geotherm. Res., 73*, 1–18.

Menand, T., and J.C. Phillips (2007), Gas segregation in dykes and sills. *J. Volcanol. Geother. Res., 159*(4), 393–408. https ://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.08.003.

Michon, L., A. Di Muro, N. Villeneuve, C. Saint-Marc, P. Fadda, and F. Manta (2013), Explosive activity of the summit cone of Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island) : a historical and geological review, *J. Volcanol. Geotherm. Res. 263*, 117-133.

Moune, S., O. Sigmarsson, P. Schiano, T. Thordarson, 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.

Morandi, A., C. Principe, A. Di Muro, G. Leroi, L. Michon, and P. Bachèlery (2016), Pre-historic explosive activity at Piton de La Fournaise volcano. In : Bachèlery P, Lénat JF, Di Muro A, Michon L (eds) Active Volcanoes of the Southwest Indian Ocean : Piton de la Fournaise and Karthala. Active Volcanoes of the World. Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg, pp 107–138

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.

Ort, M.H., A. Di Muro, L. Michon, and P. Bachèlery (2016), Explosive eruptions from the interaction of magmatic and hydrothermal systems during flank extension : the Bellecombe Tephra of Piton de La Fournaise (La Réunion Island), *Bull. Volcanol. 78*, 5, doi :10.1007/s00445-015-0998-8.

Papale P., R. Moretti, and D. Barbato (2006), The compositional dependence of the saturation surface of H2O + CO2 fluids in silicate melts, *Chemical Geology*, 229, 1/3, 78-95, doi :10.1016/j.chemgeo.2006.01.013.

Parcheta, C.E., B.F. Houghton, and D.A. Swanson (2013), Contrasting patterns of vesiculation in low, intermediate, and high Hawaiian fountains : a case study of the 1969 Mauna Ulu eruption, *J. Volcanol. Geotherm. Res., 255*, 79–89

Peltier, A., F. Beauducel, N. Villeneuve, V. Ferrazzini, A. Di Muro, A. Aiuppa, A. Derrien, K. Jourde, and B. Taisne (2016), Deep fluid transfer evidenced by surface deformation during the 2014–2015 unrest at Piton de la Fournaise volcano, *J. Volcanol. Geotherm. Res., 321*, 140–148. http ://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.04.031.

Peltier, A., P. Bachèlery, and T. Staudacher (2009), Magma transport and storage at Piton de la Fournaise (La Réunion) between 1972 and 2007 : A review of geophysical and geochemical data. *J. Volcanol.Geother. Res., 184*, 93-108.

Polacci, M., R. Corsaro, and D. Andronico (2006a), Coupled textural and compositional characterization of basaltic scoria : insights into the transition from Strombolian to fire fountain activity at Mount Etna, Italy, *Geology, 34*(3), 201–204. doi :10.1130/G223181.1.

Polacci, M., C. Bouvet de Maisonneuve, D. Giordano, M. Piochi, L. Mancini L., W. Degruyter, and O. Bachmanng (2014), Permeability measurements of Campi Flegrei pyroclastic products : an example from the Campanian Ignimbrite and Monte Nuovo eruptions. *J. Volcanol. Geotherm. Res. 272*, 16–22.

Putirka, K.D. (2008), Thermometers and barometers for volcanic systems, *Rev. Mineral. Geochem. 69*, 61-120.

Roeder, P., E. Gofton, and C. Thornber (2006), Cotectic proportions of olivine and spinel in olivine-tholeiitic basalt and evaluation of pre-eruptive processes, *J. Petrol., 47*, 883-900.

Roult, G., A. Peltier, T. Staudacher, V. Ferrazzini, B. Taisne, A. Di Muro, and The OVPF Team (2012), A comprehensive classification of the Piton de la Fournaise eruptions (La Réunion Island) spanning the 1986–2010 period. Search for eruption precursors from the broad-band GEOSCOPE RER station analysis and interpretation in terms of volcanic processes, *J. Volcanol. Geotherm. Res., 241*, 78–104.

Rust, A.C., and K.V. Cashman (2011), Permeability controls on expansion and size distributions of pyroclasts, *J. Geophys. Res., 116*, B11202.

Salaün, A., Villemant, B., Semet, M.P., and T. Staudacher (2010), Cannibalism of olivine-rich cumulate xenoliths during the 1998 eruption of Piton de la Fournaise (La Réunion hotspot) : Implications for the generation of magma diversity. *J.Volcanol. Geother. Res., 198*, 187-204.

Schiano, P., K. David, I. Vlastélic, A. Gannoun, M. Klein, F. Nauret, and Bonnand P. (2012), Osmium isotope systematics of historical lavas from Piton de la Fournaise (Réunion Island, Indian Ocean), *Contrib. Mineral. Petrol.*, http ://dx.doi.org/10.1007/s00410-012-0774-0.

Shea, T., B.F. Houghton, L. Gurioli, K.V. Cashman, J.E. Hammer, and B. Hobden (2010), Textural studies of vesicles in volcanic rocks : an integrated methodology, *J. Volcanol. Geotherm. Res., 190*, 271–289.

Shea, T., L. Gurioli, and B.F. Houghton (2012), Transitions between fall phases and pyroclastic density currents during the AD 79 eruption at Vesuvius : building a transient conduit model from the textural and volatile record, *Bull. Volcanol., 74*, 2363–2381, doi :10.1007/s00445-012-0668-z.

Sparks, R.S.J. (1978), The dynamics of bubble formation and growth in magmas : a review and analysis, *J. Volcanol. Geotherm. Res., 3*, 1–37.

Sparks, R.S.J. (2003). Forecasting volcanic eruptions, *Earth Planet. Sci. Lett., 210*, 1–15.

Staudacher, T., and A. Peltier (2015), Ground deformation at Piton de la Fournaise (La Réunion Island), a review from 20 years of GNSS monitoring, In : Bachèlery P, Lénat, JF, Di Muro A, Michon L (ed) Active volcanoes of the Southwest Indian Ocean : Piton de la Fournaise and Karthala. Active volcanoes of the world. Springer, Berlin, 139-170. doi :10.1007/978-3-642-31395-0_9

Staudacher, T., V. Ferrazzini, A. Peltier, P. Kowalski, P. Boissier, P. Catherine, F. Lauret, and F. Massin (2009), The April 2007 eruption and the Dolomieu crater collapse, two major events at Piton de la Fournaise (La Re¤union Island, Indian Ocean). *J. Volcanol. Geother. Res. 184*, 126-137, doi :10.1016/j.jvolgeores.2008.11.005.

Stovall, W.K., B.F. Houghton, H.M. Gonnermann, S.A. Fagents, and D.A. Swanson (2011), Eruption dynamics of Hawaiian-style fountains : the case study of episode 1 of the Kīlauea Iki 1959 eruption, *Bull. Volcanol. 73*, 511–529. doi :10.1007/s00445-010-0426-z.

Stovall, W.K., B.F. Houghton, J.E. Hammer, S.A. Fagents, and D.A. Swanson (2012), Vesiculation of high fountaining Hawaiian eruptions : episodes 15 and 16 of 1959 Kīlauea Iki, *Bull. Volcanol., 74*, 441–455, doi :10.1007/s00445-011-0531-7.

Swanson, D.A., K. Wooten, and T. Orr (2009), Buckets of ash track tephra flux from Halema‘uma‘u crater, Hawai’i. *Eos Trans. AGU, 90*, 427–428. doi :10.1029/2009EO460003.

Taddeucci, J., M. Pompilio, and P. Scarlato (2002), Monitoring the explosive activity of the July–August 2001 eruption of Mt. Etna (Italy) by ash characterization, *Geophys. Res. Lett., 29*(8), 1029–1032. doi :10. 1029/2001GL014372.

Tait, S., C. Jaupart, and S. Vergniolle (1989), Pressure, gas content and eruption periodicity of a shallow, crystallising magma chamber, *Earth Planet. Sci. Lett., 92*, 107-123.

Thornber, C.R., K. Hon, C. Heliker, and D.A. Sherrod (2003), A Compilation of Whole-Rock and Glass Major-Element geochemistry of Kīlauea Volcano, Hawai'i, near-vent eruptive products : January 1983 through September 2001 : *U.S.G.S. Open File Report, 03*-477.

Thordarson, T, S Self, N Óskarsson, 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.

Thivet, S., L. Gurioli, A. Di Muro, A.J.L. Harris (submitted), Syn-eruptive extraction of a stratified sill : insight from the July 2015 eruption at Piton de La Fournaise, Réunion, to *Earth Planet. Sci. Lett.*,

Villemant, B., A. Salaün, and T. Staudacher (2009), Evidence for a homogeneous primary magma at Piton de la Fournaise (La Réunion) : A geochemical study of matrix glass, melt inclusions and Pélé's hairs of the 1998–2008 eruptive activity, *J. Volcanol. Geotherm. Res., 184*, 79–92.

Vlastélic, I., and A.J. Pietruszka (2016), A review of the recent geochemical evolution of Piton de la Fournaise Volcano (1927–2010). In : Bachèlery, P., Lénat, J.F., Di Muro, A., Michon, L. (Eds.), Active Volcanoes of the Southwest Indian Ocean. In : Active Volcanoes of the World, pp.185–201.

Vlastélic, I., T. Staudacher, and M. Semet (2005), Rapid change of lava composition from 1998 to 2002 at Piton de la Fournaise (Réunion) inferred from Pb isotopes and trace elements : evidence for variable crustal contamination, *J. Petrol. 46*, 79-107.

Vlastélic, I., A. Peltier, and T. Staudacher (2007), Short-term (1998^2006) fluctuations of Pb isotopes at Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island) : origins and constraints on the size and shape of the magma reservoir, *Chem. Geology, 244*, 202-220.

Vlastélic, I., C. Deniel, C. Bosq, P. Telouk, P. Boivin, P. Bachèlery, V. Famin,. and T. Staudacher (2009), Pb isotope geochemistry of Piton de la Fournaise historical lavas, *J. Volcanol. Geother. Res., 184*, 63-78.

Vlastélic, I., G. Menard, M. Gannoun, J.-L Piro., T Staudacher, and V. Famin (2013), Magma degassing during the April 2007 collapse of Piton de la Fournaise : the record of semi-volatile trace elements (Li, B, Cu, In, Sn, Cd, Re, Tl, Bi), *J. Volcanol. Geother. Res., 254*, 94-107.

Vlastélic, I., A. Gannoun, A. Di Muro, L. Gurioli, P. Bachèlery, and J.M. Henot (2016), Origin and fate of sulfide liquids in hotspot volcanism (La Réunion) : Pb isotope constraints from residual Fe–Cu oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta, 194*, 179-192.

Welsch, B., F. Faure, P. Bachèlery, and V. Famin (2009), Microcrysts record transient convection at Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Hotspot), *J. Petrol., 50*, 2287-2305.

Welsch, B., V. Famin, A. Baronnet, and P. Bachèlery (2013), Dendritic crystallization : a single process for all textures of olivine in basalts ? *J. Petrol., 54*, 539-574.

White, J.D.L., and B.F. Houghton (2006), Primary volcaniclastic rocks, *Geology, 34*, 677–680, doi :10.1130/G22346.1.

Figures

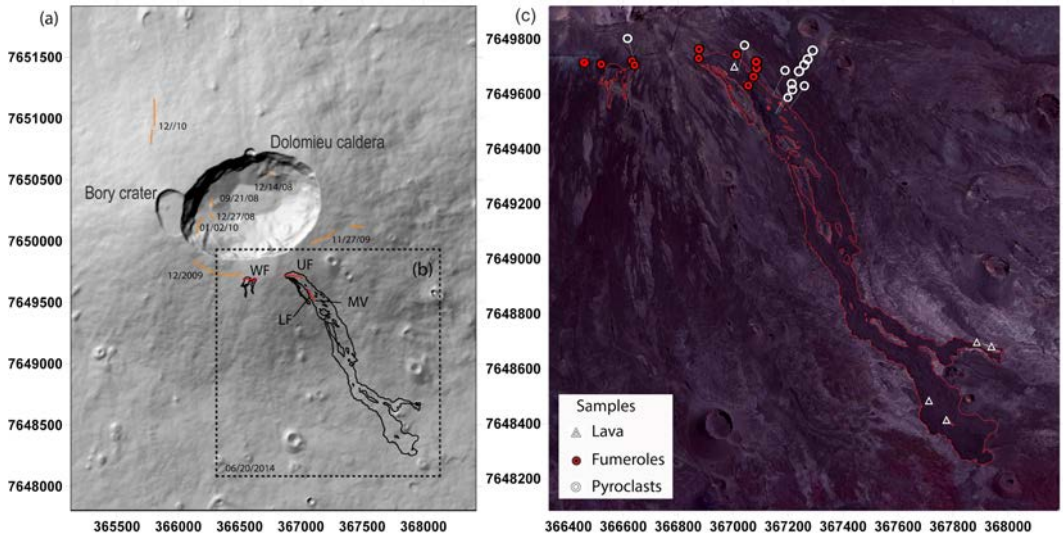


Figure 1 a) Digital elevation model of the summit craters area at Piton de La Fournaise, la Réunion, France; orange = fractures generated by pre-2014 eruptions; b) red = fractures active during the 2014 eruption : WF (western fracture), UF (upper fracture), LF (lower fracture), MV (Main Vent). Black= outline of the 2014 lava field; c) sample collection points map

Figure 2 Photo collection found from the web site. From a to f is the activity evolution from early morning, June the 21 to the evening. All the photos are from the Main Vent (see Fig. 1). The images in a, b and the inset in b are from Laurent Perrier; c) http ://www.rtl.fr/actu/sciences-environnement/la-reunion-eruption-du-piton-de-la-fournaise-apres-4-ans-de-sommeil-7772778861; d) http ://www.ipreunion.com/volcan/reportage/2014/06/21/eruption-du-piton-de-la-fournaise-actualise-a-17h-la-lave-coule-sur-1-5-kilometre,26023.html; e) http ://www.zinfos974.com/L-eruption-du-Piton-de-la-Fournaise-Le-point-de-17h_a72981.html; f) http ://nancyroc.com/eruption-a-la-reunion

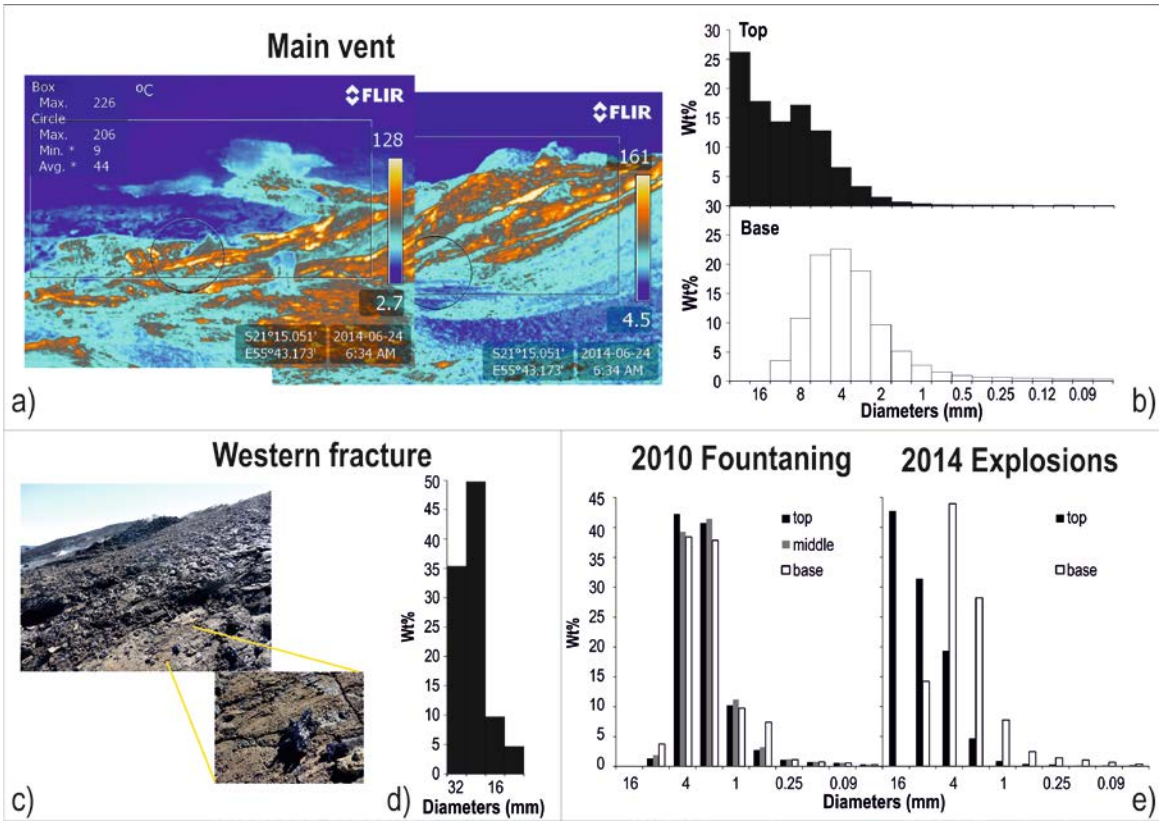


Figure 3 a) Thermal photo of the scoria fall out area in proximity of the Main Vent (see Fig. 1 for the location); b) grain size histograms of the base and top deposit of the Main Vent; c) scattered scoria from the Western Fracture (see Fig. 1 for the location); d) grain size histogram of the scoria deposit at the Western Fracture; e) comparison between the grain size histograms from the 2010 Hawaiian fountaining and the 2014 Main vent activity

Type	Clast	Thin section	Microscope	SEM (25X)	VSD (%; mm)	%cry	N,
Golden Pumice (a)			0.02 mm			Meso = (rare) Micro = (14-15)	$2x10^7$ $9x10^6$
Fluidal Scoria (b)			0.02 mm			Meso = (0-5) Micro = (14-29)	$2x10^7$ $5x10^6$ $3x10^6$
Spiny glassy scoria (c)			0.02 mm			Meso = (14) Micro = (25)	$6x10^6$
Spiny opaque scoria (d)	1 cm	1 cm	0.02 mm	1 mm		Meso = (23) Micro = (31)	$4x10^6$

Figure 4 Textural features of the 2014 pyroclasts. Clast = photo of the different type of juvenile pyroclasts. Thin section = thin section imaged with a desktop scanner. Microscope = photo taken at the optical microscope with natural light; SEM (25X) = photo captured through scanning electron microscopy (SEM), in BSE mode at 25 magnification : black are vesicles, white is glass, grey are crystals. VSD = vesicle volume distributions histograms, where the diameter, in mm, is plotted versus the volume percentage. %Cry = is the total percentage of crystals corrected for the vesicularity. Nv = number density

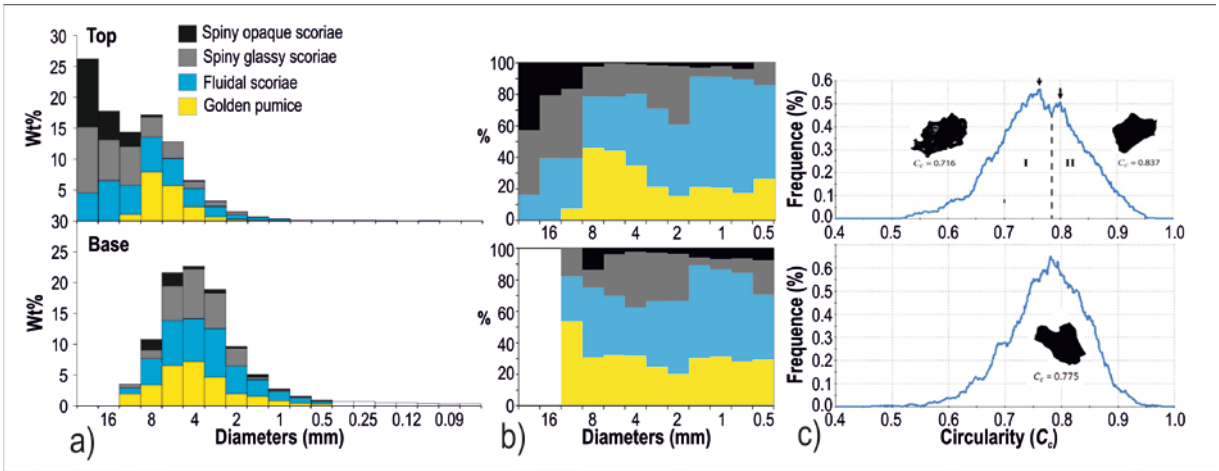


Figure 5 Proportion of each type of clast measured from the Main Cone for the 2014 eruption : (a) componentry within the different grain size classes from the base to the top of 10 cm thick scoria deposit; b) normalized componentry composition from the base to the top of the deposits; (c) Morphologi G3 results for the coarse ash fragments of 350 micron, where the population is formed exclusively by smooth fragments that correspond to fluidal and golden pumice.

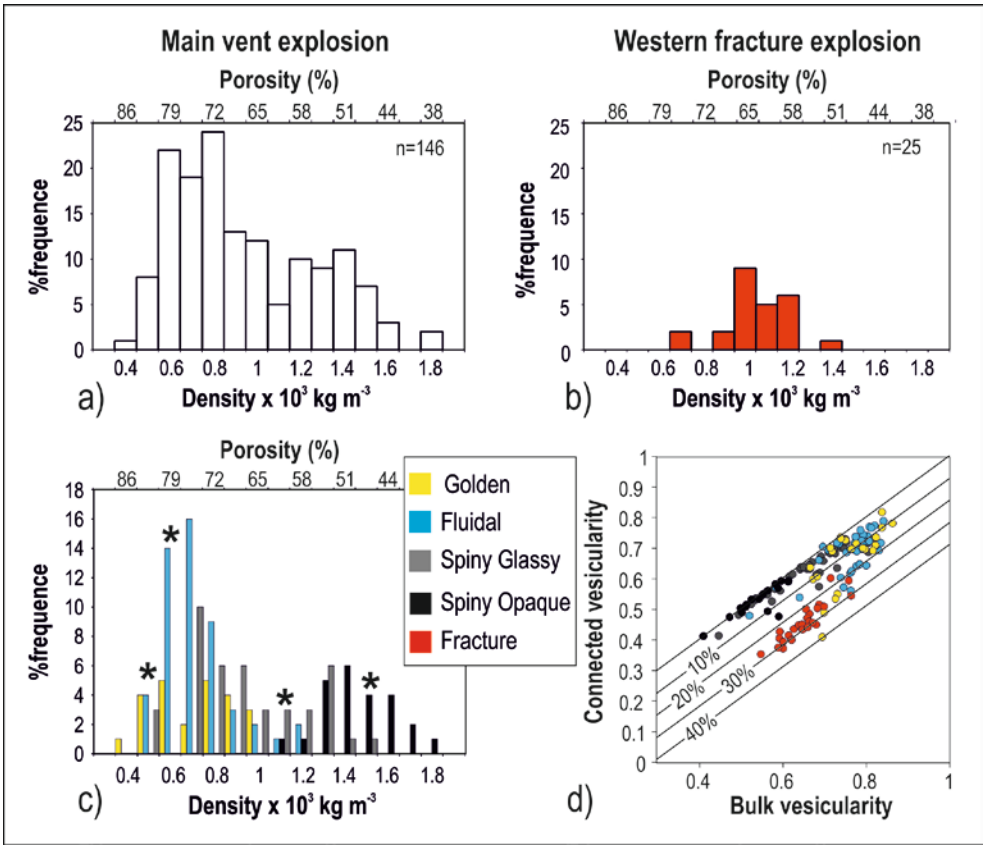


Figure 6 Density and connectivity data of the 2014 pyroclast fragments : a) density distribution histogram for the whole pyroclast fragments measured for the 2014 activity from the Main Vent; b) for the Western fracture; and c) for different typologies of clasts from the Main Vent; d) graph of connected vesicularity versus total vesicularity. The diagonal line represents equality between the connectivity and vesicularity, beneath this line the samples have isolated vesicles

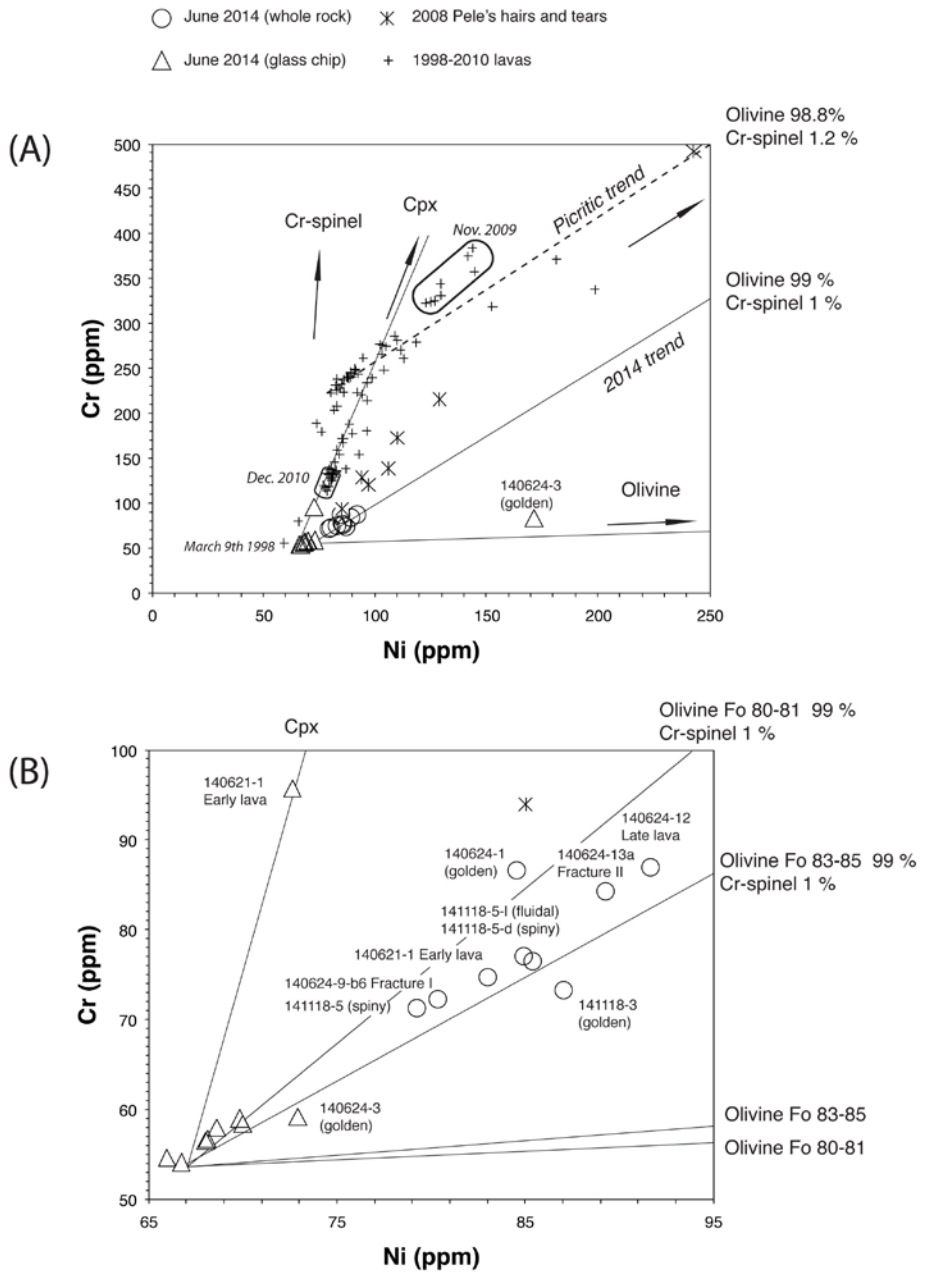


Figure 7 Ni-Cr concentration plot. (a) Ni-Cr signature of the June 2014 lavas compared to that of recent eruptions (Di Muro et al. (2015) and unpublished data). Whole-rock (circles) and glass (triangles) compositions are shown for the June 2014 eruption. Olivine controlled lines are indicated for olivine hosting 1.2 and 0.6 wt.% Cr-spinel. Compositions used for olivine (Ni=1900 ppm, Cr=300ppm), clinopyroxene (Ni=970 ppm, Cr=4800 ppm), and Cr spinel (Ni=1500 ppm, Cr=25%) are inferred from Salaün et al. (2010), Di Muro et al. (2015) and Welsch et al. (2009). (b) Close-up on the Ni-Cr relationship between glass (triangles) and whole-rock (circles) samples from the June 2014 eruption. Fracture I = Western fracture, Fracture II = Upper fracture

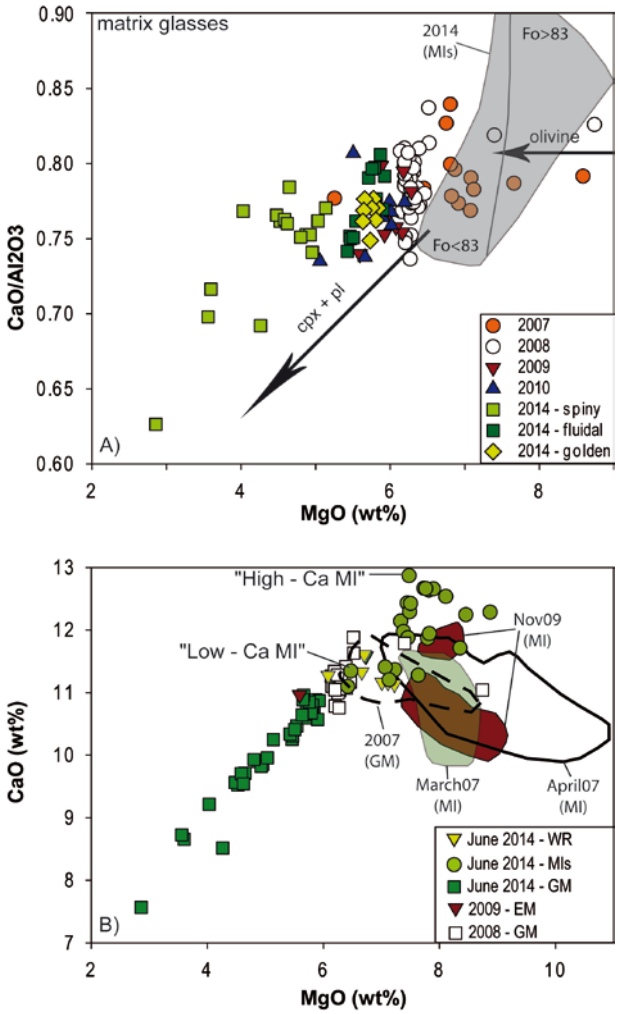


Fig. 8 (a) Evolution of CaO/Al_2O_3 ratio in the matrix glasses of recent eruptions at Piton de la Fournaise as a function of MgO content (directly proportional to melt temperature). MI = Melt inclusions (grey area for the 2014 samples). (b) CaO versus MgO content at Piton de la Fournaise products. WR = whole rock, GM = ground mass; MI = melt inclusion, EM = embayment glass

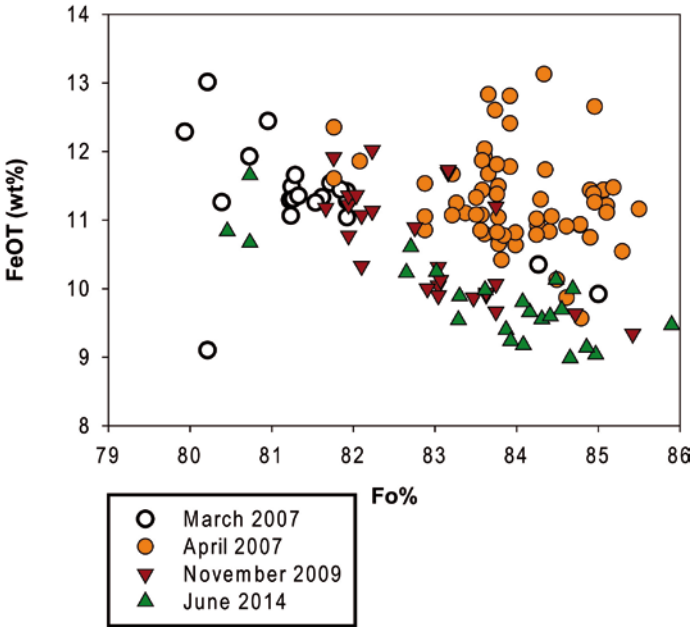


Figure 9 FeOT in melt inclusions as function of Fo content of the olivine host of recent eruptions at Piton de La Fournaise

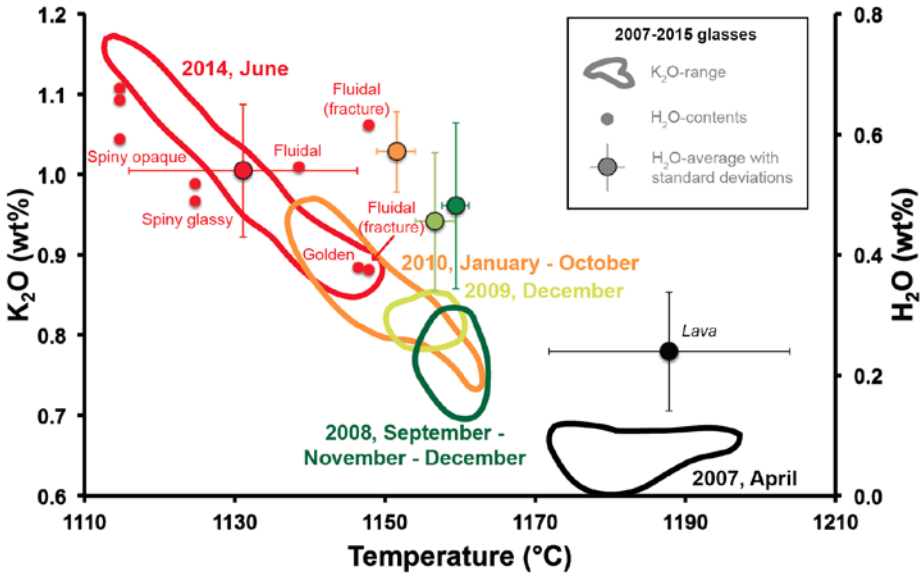


Figure 10 Temperature, composition (K2O) and dissolved water content (H2O) in evolution of 2007-2014 melts from glasses. Temperature estimation based on the MgO-thermometer of Helz and Thornber (1987) modified by Putirka (2008). Water content from the plagioclase hygrometer of Lange et al. (2009). Only plagioclases in equilibrium with melts are considered, following the procedure described by Putirka (2008) for >1050°C melts (Kd = 0.27±0.05).

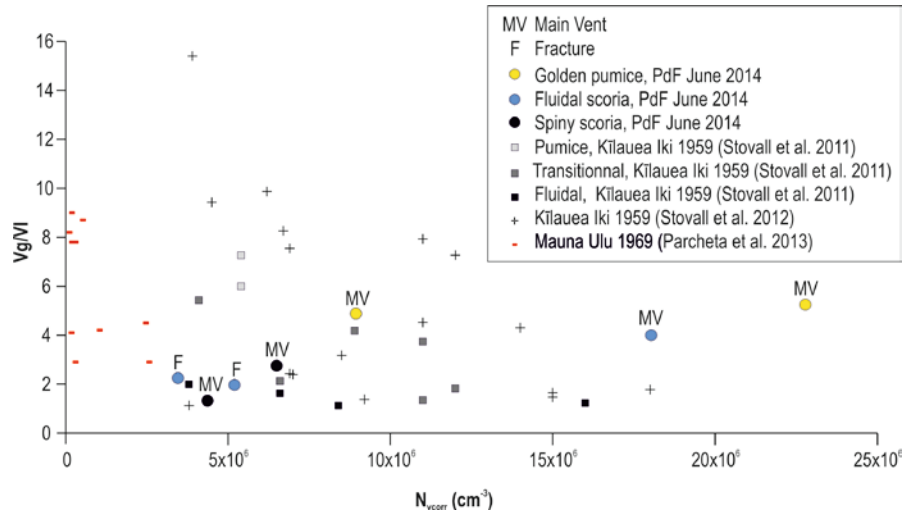


Figure 11 Volumetric ratio of vesicles to melt (VG/VL) versus vesicle number density

Appendix

Du fait de leur taille volumineuse les annexes ne sont pas ajoutées dans ce mémoire mais seront disponibles sur le site de l'AGU si l'article est publié.

Annexe M4 : Tulet *et al.* (2017)

First results of the Piton de la Fournaise STRAP 2015 experiment : multidisciplinary tracking of a volcanic gas and aerosol plume

P. TULET (1)*, A. DI MURO (2), A. COLOMB (3), C. DENJEAN (4), V. DUFLOT (1), S. ARELLANO (5), B. FOUCART (1,3), J. BRIOUDE (1), K. SELLEGRI (3), A. PELTIER (2), A. AIUPPA (6,7), C. BARTHE (1), C. BHUGWANT (8), S. BIELLI (1), P. BOISSIER (2), **G. BOUDOIRE (2)**, T. BOURRIANNE (4), C. BRUNET (2), F. BURNET (4), J.P. CAMMAS (1,9), F. GABARROT (9), B. GALLE (5), G. GIUDICE (7), C. GUADAGNO (8), F. JEAMBLU (1), P. KOWALSKI (2), J.L. de BELLEVUE (1), N. MARQUESTAUT (9), D. MEKIES (1), J.M. METZGER (9), J. PIANEZZEL (1), T. PORTAFAIX (1), J. SCIARE (10), A. TOURNIGAND (8), N. VILLENEUVE (2)

(1) LACy, Laboratoire de l'Atmosphère et des Cyclones, UMR8105 CNRS, Université de La Réunion, Météo-France,

Saint-Denis de La Réunion, France

(2) OVPF, Institut de Physique du Globe de Paris, UMR7154, CNRS, Université Sorbonne Paris-Cité, Université Paris Diderot, Bourg-Murat, La Réunion, France

(3) LaMP, Laboratoire de Météorologie Physique, UMR6016, CNRS, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France

(4) CNRM, Centre National de la Recherche Météorologique, UMR3589, CNRS, Météo-France, Toulouse, France

(5) DESS, Department of Earth and Space Sciences, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden

(6) Dipartimento DiSTeM, Universitá di Palermo, Italy

(7) INGV, Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo, Italy

(8) ORA, Observatoire Réunionais de l'Air, Saint-Denis de La Réunion, France

(9) OSU-R, Observatoire des Sciences de l'Univers de la Réunion, UMS3365 CNRS, Université de La Réunion,

Saint-Denis de La Réunion, France

(10) Energy, Environment, Water, Research Center, The Cyprus Institute, Nicosia, Cyprus

*Correspondence to : Pierre Tulet (pierre.tulet@univ-reunion.fr)

Abstract

The STRAP (Synergie Transdisciplinaire pour Répondre aux Aléas liés aux Panaches volcaniques)campaign was conducted over the entire year of 2015 to investigate the volcanic plumes of Piton de La Fournaise (La Réunion, France). For the first time, measurements at the local (near the vent) and at the regional scales were conducted around the island. The STRAP 2015 campaign has become possible thanks to strong cross-disciplinary collaboration between volcanologists and meteorologists. The main observations during four eruptive periods (85 days) are summarised. They include the estimates of SO2, CO2 and H2O emissions, the altitude of the plume at the vent and over different areas of La Réunion Island, the evolution of the SO2 concentration, the aerosol size distribution and the aerosol extinction profile. A climatology of the volcanic plume dispersion is also reported. Simulations and measurements show that the plumes formed by weak eruptions have a stronger interaction with the surface of the island. Strong SO2 mixing ratio and particle concentrations above 1000 ppb and 50 000 cm−3 respectively are frequently measured over a distance of 20 km from Piton de la Fournaise. The measured aerosol size distribution shows the predominance of small particles in the volcanic plume. Several cases of strong nucleation of sulfuric acid have been observed within the plume and at the distal site of the Maïdo observatory. The STRAP 2015 campaign provides a unique set of multi-disciplinary data that can now be used by modellers to improve the numerical parameterisations of the physical and chemical evolution of the volcanic plumes.

1. Introduction

The 2010 eruption of Eyjafjalläjökull (Iceland) showed how a relatively small volcanic event can directly impact the life of millions of people. Volcanic plumes can cause environmental, economic and societal impacts, and better knowledge of their physics, chemistry and time evolution are of paramount importance to improving the quality of our predictions and forecasts. Improving our ability to quantify and model the genesis, dispersion and impact of a volcanic plume is thus a key challenge for scientists and societal stakeholders. Furthermore, mitigation of volcanic crises relies on efficient and effective communication and interaction between multidisciplinary scientific actors in geology, physics, chemistry and remote sensing. The ultimate goal of the multidisciplinary approach is to couple a precise and real-time quantification of the volcanic source terms with accurate and fast modelling of physical and chemical processes to predict the ascent, dispersion and impact of volcanic plumes. The Eyjafjällajökull eruption has demonstrated, in an emblematic way, the challenges of forecasting the temporal evolution of volcanic source parameters for volcanic plumes, as well as of accurately assessing the ash and gas content, composition and size distribution of the drifting mass (Kaminski et al., 2011; Bursik et al., 2012; Folch et al., 2012). One major source of uncertainty is the lack of accurate measurements of basic and essential parameters, such as plume height and mass discharge rate (Ripepe et al., 2013). The models also still need major improvements if we aim to adequately take into account the complexity and rapidly changing dynamics of a volcanic cloud. The improvement of our understanding of processes controlling the formation and evolution of volcanic clouds will represent a major step forward for the

scientific community, as well as for sociopolitical stakeholders. Volcanic emission is also an important factor for climate change due to the enhancement of albedo by volcanogenic sulfates, among other things. In spite of its importance, the rate of SO2 degassing remains a poorly constrained source of sulfate particles through nucleation and/or condensation on preexisting aerosol (Robock, 2000; Mather et al., 2005; Rose et al., 2006; Martin et al., 2008). Aerosols, in general, play an important role in the radiative budget both by scattering and absorbing radiation and by modifying the cloud microphysics, including their radiative properties and lifetime (Hobbs et al., 1982; Albrecht, 1989; Stevens et al., 1998; Ackerman et al., 2004; Sandu et al., 2009). The volcanic contribution of cloud condensation nuclei (CCN) or ice forming nuclei (IFN) through gas-to-particle conversion is estimated to 5–10 Tg y−1 (Halmer et al., 2002). This source is comparable to the biogenic sulfides (25 Tg y−1) and anthropogenic SO2 (79 Tg y−1) contributions (Penner et al., 2001). Recently, Ebmeier et al. (2014) have shown that passive degassing and weak eruptions increase the aerosol optical depth and decrease the average cloud droplet effective radius downwind of the eruptive vent. For all these reasons, the atmospheric science community is now focused on a better estimate of the volcanic source of CCN and IFN for climate models. The achievement of these goals requires (i) the improvement of the quantification of volcanic degassing (mainly H2O, CO2 and SO2) during and between eruptions, and (ii) the parameterisation of the aerosols nucleation inside volcanic plumes presenting specific conditions of temperature, humidity and concentration. High-frequency quantification of gas emissions during weak to moderate volcanic events can be achieved by the integration of multiple ground-based techniques (e.g. DOAS, MultiGAS, FTIR) (Conde et al., 2014, and references therein). Specifically, this approach permits us to track gas emissions with a high spatial and temporal resolution and to take into account the strong atmospheric background of some of them (e.g. CO2, H2O). Concerning aerosols, Boulon et al. (2011) provided the first observational evidence of the occurrence of aerosol nucleation within a volcanic plume. These authors demonstrated that the classical binary nucleation scheme (H2SO4-H2O) used in meteorological models underestimates the observed particle formation rates in volcanic plumes by 7 to 8 orders of magnitude. These preliminary results suggest that nucleation schemes for volcanic plumes must be revised.

In this context, the French National Research Agency has funded the transdisciplinary programme named STRAP (Stratégie Transdisciplinaire pour Répondre aux Aléas liés aux Panaches Volcaniques) for the period 2014–2019. The objectives of the STRAP experiment were to perform the tracking and sounding of volcanic plumes with the aim of integrating complex physico-chemical processes governing their temporal and spatial evolution. The programme traces volcanic plumes from their source (high temperature, concentrated) to the regional scale during their dispersion and deposition. The STRAP experiment is based on two observation periods in 2015 (Piton de la Fournaise, France) and 2016 (Etna, Italy). The 2015 STRAP experiment has been performed on the Piton de la Fournaise (PdF) volcano and has benefited of a strong cross-disciplinary collaboration between European scientists from 10 laboratories (France, Italy, Sweden, Cyprus). Piton de la Fournaise was selected as it is a well-known, very active volcano (four eruptions in 2015) and emits lava flows and gas plumes carrying negligible amounts of ash (Roult et al., 2012; Michon et al., 2013). Very few data exist on the composition and fluxes of high-temperature volcanic gases emitted by PdF

eruptions (see Di Muro et al. (2016a) for a recent review). The gas plumes of PdF have been targeted to (i) estimate the day-by-day emission rates of SO2, H2O and CO2, (ii) measure and model the altitude and direction of buoyant plume above the source area, (iii) quantify the formation of new particles to improve the parameterisation of nucleation in the models, and (iv) study and model the transport, ageing, dry and wet deposition of the volcanic plumes around La Réunion island. The purpose of this paper is twofold : (i) to present the methodological approach developed for the first time on this source to the distal area, and (ii) to summarise the preliminary quantification of gaseous emission budget, plume location, height and dispersion as well as gas-particle conversion.

2. Description of the 2015 STRAP campaign on Piton de la Fournaise

2.1. Topography and climate of La Réunion island

La Réunion (21◦ S, 55◦ E) is a volcanic island located in the south-western part of the Indian Ocean. The topography of La Réunion island is complex, with deep valleys, steep slopes and high peaks. Piton des Neiges, located in the north-central region of La Réunion, is the highest point on the island and reaches 3070 m a.s.l. (above sea level). Located in the southeastern sector of La Réunion Island, Piton de la Fournaise (2631 m) is one of the world's most active volcanoes (Michon et al., 2015). Three cirques (Salazie, Mafate and Cilaos) surround the peak of Piton de Neiges (Fig. 1). They have been formed by old volcanic activity which collapsed a once tall volcanic edifice and were then scoured out by intense erosion (Lenat, 2016). La Réunion benefits from a tropical climate under the influence of sea breezes and night katabatic flow in the valleys. The island is affected by south-easterly trade winds near the ground and westerlies in the free troposphere (Lesouëf et al., 2011). The eastern and western parts of the island are wet and dry respectively. Clouds develop daily on the summits and on the flanks of the island, with a well-established diurnal cycle (formation in the late morning, dissipation at the end of the afternoon or at the beginning of the night). Durand et al. (2014) have shown that air quality during volcanic eruptions is strongly dependent on mesoscale atmospheric circulation on La Réunion Island.

2.2. Geological context of Piton de la Fournaise

Piton de la Fournaise is a very active intraplate basaltic volcano, the youngest tip of the 5000 km-long hotspot chain that fed the Deccan Trap flood basalt 65 M years ago (e.g. Duncan, 1981). About 97 % of the recent eruptive activity occurred in the 5465–2971-year-old Enclos Fouqué caldera (Fig. 1), an approximately 8.5 × 13 km2-wide structure, which is an uninhabited seaward open natural depression (Villeneuve and Bachèlery, 2006; Michon et al., 2015; Ort et al., 2016). This intracaldera activity has contributed to the formation of the 400 m high summit cone with a top consisting of two depressions, the Dolomieu caldeira and the Bory crater, to the east and west respectively. According to the location of the eruptive fissures, three types of eruptions have been defined (Peltier et al., 2009) : (i) summit eruptions located at the volcano summit, (ii) proximal eruptions located on the flank of the summit cone (Michon et al., 2007, 2015; Bonali et al., 2010) and (iii) distal eruptions located outside of the summit cone. According to this classification, eruptions studied in May and August 2015 by the STRAP teams are classified as proximal (Fig. 1). Over the last few decades, the degassing of Piton de la Fournaise was negligible outside the eruption periods (Di Muro et al., 2016b).

2.3. Recent historical activity of Piton de la Fournaise

During the 1998–2010 period of sustained activity, the Piton de la Fournaise volcano produced 2.6 eruptions per year, on average, spanning a large range of emitted volume of lava, between < 1 and 210 M m3 (Peltier et al., 2009; Staudacher et al., 2009; Roult et al., 2012). Even if phreatic and phreatomagmatic eruptions have been described in the 18th and 19th centuries (Peltier et al., 2012; Michon et al., 2013), since the end of the 18th century the eruptive activity has mostly consisted of dominantly effusive or weakly explosive eruptions. A characteristic of Piton de la Fournaise eruptions consists of the opening of en echelon fissures, with an activity rapidly declining in intensity and focusing on the lowest point of the feeding fissure and forming a small cone from the accumulation of ejecta (Hibert et al., 2015). The main erupted volume is represented by the lava flows (Michon et al., 2015). The associated volcanic plumes are often loaded with little ash. The last major ash emissions occurred during the major caldera forming April 2007 event, when the Dolomieu summit caldera collapsed (Staudacher and Peltier, 2015). In 2007, a major pulse of deep magma triggered the expulsion of 210 M m3 of magma mostly stored in the shallow part of the volcano plumbing system. It provoked the collapse of the Dolomieu summit caldera to a depth of 320 m (Staudacher et al., 2009; Di Muro et al., 2014). During this major historical eruption, a total SO2 mass of 230 kt was released, of which about 60 kt were transformed into H2SO4, while 27 kt of SO2 and 21 kt of H2SO4 were deposited at the surface by dry deposition (Tulet and Villeneuve, 2011). During the shortest-lived eruptions, lava and gas emission rates are linearly correlated and both decline quickly after an initial intense phase (Hibert et al., 2015). Periods of intense eruptive activity (e.g. 1972–1992, 1998–2010, mid-2014–today) alternate with relatively long periods of rest (e.g. 1966–1972, 1992–1998, 2011–mid-2014; (Peltier et al., 2009; Roult et al., 2012). From 2007 to 2010, the volcanic activity was relatively weak, with several short lived, small volume eruptions and intrusions mostly located close to the central cone (Peltier et al., 2010; Roult et al., 2012; Staudacher et al., 2015). It was followed by a relatively long phase of quiescence of 41 months (February 2011–June 2014) before a fast reawakening in June 2014 (Peltier et al., 2016). During the phase of quiescence, the volcano deflated. Daily micro-seismicity was limited to a few shallow volcano–tectonic events, and summit intracaldera fumaroles emitted low-temperature S- and CO2-poor water-vapour-dominated fluids (Di Muro et al., 2016a). In 2014–2015, the OVPF recorded an increasing rate of activity in terms of deformation, seismicity, gas emissions and eruption rate, culminating in five eruptions (Peltier et al., 2016).

2.4. Description of the eruptions during the 2015 STRAP campaign

Like most eruptions of the recent historical activity, they all occurred inside the Enclos Fouqué caldera (Fig. 1). This last sequence of eruptions showed a progressive increase in the output rates (Coppola et al., 2017). The different eruptive event, located with respect to the central cone of PdF, include 4–15 February 2015 (west–south-west; 1.5 ± 0.2 M m3 of erupted products), 17–30 May 2015 (south–south-east; 4.6 ± 0.6 M m3 of erupted products), 31 July–2 August 2015 (north; 2 ± 0.3 M m3 of erupted products) and 24 August–31 October 2015 (west–south-west; 35.7 ± 3 M m3 of erupted products in three successive stages : 24 August–18 October, 22–24 October and 29–31 October). The renewal of eruptive activity in

2015 was associated with long-term continuous edifice inflation measured by GNSS (global navigation satellite system). The time evolution of monitoring parameters has revealed that the volcano reawakening was associated with continuous pressurisation of the shallowest parts of its plumbing system, triggered by progressive upwards transfer of magma from a greater depth (Peltier et al., 2016). Coppola et al. (2017) conclude that, in 2015, both a pulse in deep refilling, as well as perturbation of the hydrothermal system and the weakening of the edifice's strength, would have favoured the occurrence of frequent and increasingly large eruptive activity at Piton de la Fournaise, leading to reservoir rejuvenation.

3. Methods, models and measurements

3.1. 2015 STRAP campaign management

The Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF/IPGP) manages the monitoring networks on the island, allowing the observatory to follow eruptive and specific volcanic events and to describe their time and space evolution. In the frame of the STRAP programme, the OVPF, NOVAC (Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change, Chalmers University) and INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia) teams were in charge of the quantification of volcanic gas emissions close to the vent and the sampling of solid products. OVPF has implemented four permanent ground-based networks : (i) imagery, (ii) seismological, (iii) geodetical and (iv) geochemical. Multispectral satellite imagery and ground-based and drone visible and thermal imagery complement these data sets. The Observatoire de Physique de l'Atmosphère de la Réunion (OPAR) coordinated the observations of volcanic plumes at regional scale across the island. During the STRAP campaign, the OPAR has coordinated different laboratories specialised in atmospheric science. The Maïdo atmospheric observatory (Baray et al., 2013) located at 2200 m altitude and at 43 km north-west of the Piton de La Fournaise (Fig. 1) is the main observation site of the OPAR. From the air base of Saint-Paul, the OPAR has operated an ultralight aircraft equipped with on-board instruments to measure the SO2 molar concentration, the particle number and the size distribution of aerosols. In addition, a mobile aerosol lidar was installed on a pick-up truck to study the altitude, thickness and optical properties of the volcanic plumes (Fig. 1). The ORA (Observatoire Réunionnais de l'Air) has also participated through their air quality network on La Réunion island.

3.2. Flexpart modelling

The Flexfire forecasting tool is based on the coupling between the FLEXPART Lagrangian particle dispersion model (Stohl et al., 2005) and the AROME mesoscale weather forecasting model (Seity et al., 2011). To calculate Lagrangian trajectories, we used version 9 of the FLEXPART model modified to be coupled with AROME output. In the AROME forecast outputs, 3-D fields of meteorological parameters such as wind, humidity and temperature are available on 12 Cartesian vertical levels up to 3000 m altitude and on a dozen pressure levels up to 100 hPa. The vertical levels from AROME were used as the 12 first vertical levels following the vertical grid of the FLEXPART model. For altitudes higher than 3000 m a.g.l., a vertical interpolation was performed to project the AROME pressure levels onto the

FLEXPART vertical coordinates. The Hanna turbulent scheme (Hanna, 1982) was used to represent turbulent mixing in the boundary layer. In order to run the model with an accurate representation of the turbulent mixing in the planetary boundary layer, the time step in FLEXPART is calculated depending on the values of a Lagrangian timescale, vertical velocity and mixing height at each trajectory position. An upper limit was fixed at 180 s for horizontal mixing and 36 s for vertical mixing. Since the Eulerian meteorological fields were available at 0.025◦ × 0.025◦ resolution, the mesoscale meandering term in the FLEXPART model was removed. A tracer emitted at the vent was used in the FLEXPART simulation to represent the transport and dispersion of the volcanic SO2. To avoid biases due to uncertainties in the precipitation field from AROME, this tracer has been introduced as passive (i.e. without rain scavenging). During the field campaign, forward FLEXPART trajectories were simulated over 36 h using the AROME forecasts. Each trajectory carried an equal mass of a passive tracer based on an arbitrary surface flux. Overall, 40 000 trajectories were released per FLEXPART forecast. These forecasts were used day-by-day to manage the strategy of the STRAP observations (e.g. ultralight aircraft flight plan, lidar location, portable DOAS measurements).

3.3. Measurements near the plume source

In the framework of the STRAP project, permanent scanning and mobile remote DOAS measurements of the SO2 mass emission rate, in situ MultiGAS measurements of the molar concentrations of H2O, CO2, H2S and SO2 (Table 1) and rock sampling (Appendix Table A1) were performed. In the proximal area, close to the eruptive vents, regular surveys and visible and thermal imagery have allowed us to follow the time and space evolution of eruptive dynamics and to constrain the evolution of the degassing source. The temporal and spatial evolution of lava emissions were constrained by detailed mapping of the lava field combined with satellite imagery (Coppola et al., 2017). The gas geochemical network of OVPF groups three techniques : DOAS (differential optical absorption spectroscopy), MultiGAS (multicomponent gas analyzer system) and diffuse CO2 soil flux. Gas data interpretation is constrained by the geochemical and petrological analysis of the composition of the eruptive products (naturally or water quenched), performed at LMV (Laboratoire Magmas et Volcans) and IPGP (Di Muro et al., 2016b). Time series analysis of gas geochemical data are correlated with geophysical (seismicity, deformation) data series to assess the time and space evolution of the eruptions, the dynamics of the magma and fluids storage zone(s) and to put constraints on their volume and pressure (depth), as well as to make inferences on the rate and timing of magma and fluid transfer and accumulation at depth (Coppola et al., 2017). The output budget of the main components of the vent gas emissions has been quantified by integrating the SO2 fluxes (DOAS) with the ratios of the main species (H2O / SO2, CO2 / SO2), measured in situ close to the eruptive vent by portable MultiGAS. The three permanent scanning DOAS stations of OVPF (Partage in the north, Enclos in the west, Bert in the south) are installed close to the rim of Enclos Fouqué caldera (Fig. 1) and have worked continuously during the 2015 eruptions. Details of the instrument and evaluation procedure are given in Galle et al. (2010). The three stations have acquired up to 115 scans of the plume every day (on average 34 scans every day or one complete plume scan per 13 min), which allow for the estimation of SO2 column density, plume height and dispersion direction

and quantification of the total SO2 emission rate. Individual DOAS scan measurements were validated by selecting only completely sampled plumes. Under this geometrical condition, the plume is well elevated above the ground level and its transport corresponds to a given range of wind directions for each station. Poor quality data sets were acquired on 13 September and 3 October due to rainy conditions. Transects of the plume were periodically acquired by portable DOAS in order to validate data acquired by portable stations or to guarantee a better coverage of unusual plume geometries. Portable DOAS data have been treated following the Salerno et al. (2009) procedure. For DOAS data sets, SO2 fluxes have been obtained by integrating the column densities across the plume cross section and scaling with wind speed data kindly provided by the Météo-France station located at Bellecombe, in between the Partage and Enclos stations. Wind data are acquired hourly and on a mast at 10 m a.g.l. The plume height and direction were obtained by triangulation from the scans of two DOAS stations (Galle et al., 2010). Lava output rates have been estimated on the basis of SO2 fluxes using the Hibert et al. (2015) approach, which has been calibrated on the low-intensity January 2010 eruption. This procedure requires some assumptions of the pre-eruptive magma S content, S speciation and phase partitioning, as well as on the density of the emitted lava. This approach is clearly an oversimplification of a complex long-lasting eruption like that of August 2010.

For instance, magma chemical zoning potentially translates to highly changing initial SO2 contents and can produce a high error in the estimate. In situ analysis of gas emissions have been performed using a mobile MultiGAS device (5 sets of measurements in May and 12 in August–October) during both eruptions targeted by the STRAP project. A MultiGAS portable station has been installed or carried downwind and close to the eruptive vent (at a distance of tens to hundreds of metres from the degassing sources) for acquisition times of 15–96 min (0.1 Hz sampling rate). On 19 May the measurements were performed from a helicopter during a flight close to the main high-temperature degassing source. The purpose of the experiment was to measure the relative molar concentration of the main components of the gas phase emitted by several sources (eruptive vent, fumaroles and lavas). The MultiGAS device integrates a dual beam IR spectrometer (CO2), electrochemical sensors (H2S and SO2), a hygrometer, and pressure and temperature sensors. A more complete description of the MultiGAS system used in our experiments can be found in Aiuppa et al. (2009). Water vapour content is recalculated from hygrometric measurements. Subtraction of the atmospheric background permits the quantification of the elemental molar ratios (e.g. H2O / SO2, CO2 / SO2 molar ratios) in the volcanic emissions. Here, correlation of these ratios with the SO2 fluxes (4.8 ± 1.1 kt in May and 33.8 ± 7.4 kt in August; Coppola et al., 2017) measured by DOAS permit a first estimation of the syn-eruptive fluxes of H2O and CO2 released by the eruptive vent(s). In May and August 2015, the OVPF team sampled 10 and 50 rock samples for geochemical analyses respectively (Table A1). Bulk rock, crystal and melt inclusion composition are under study to constrain the pre-eruptive storage conditions of the magma (pressure, temperature, gas content and composition) and to identify the possible involvement of several magma sources.

3.4. Measurements of the physical and chemical properties of the plume

At the Maïdo observatory, gases such as SO2, NOx, CO, O3, the size distribution and the extinction of aerosols, and the CCN (cloud condensation nuclei) size distribution are measured continuously. A proxy of the sulfuric acid concentration was calculated from the concentration of SO2 and radiation measured with a pyranometer. During the 2015 STRAP campaign, an AIS (air ion spectrometer) and a nano CPC (condensation particle counter) have been added to estimate the aerosol nucleation. The size distribution of the 10–500 nm aerosol particles were measured with a differential mobility particle sizer (DMPS) while the 0.8–42 nm size distribution of the naturally charged fraction of aerosols were measured with the AIS. The AIS is developed by Airel Ltd (Estonia), for in situ high time resolution measurements of ions and charged particles (Mäkelä et al., 1996). In the STRAP campaign we use ion size distributions below 10 nm as tracers for the presence of neutral sub-10 nm particles which could not be directly detected. The DMPS is custom-built with a TSI-type differential mobility analyser (DMA) operating in closed loop and a condensation particle counter (CPC, TSI model 3010). The quality of the DMPS measurements was checked for flow rates and relative humidity according to the ACTRIS (Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure Network) recommendations (Wiedensohler et al., 2012). DMPS measurements were performed down a whole air inlet of a higher size cut of 25 µm (under average wind speed conditions of 4 m s−1). The device consists of two DMA arranged in parallel which allow for the simultaneous measurement of both negatively and positively charged particles (Gagné et al., 2011). The AIS was directly connected to ambient air through a 30 cm copper tubing of 2.5 cm in diameter in order to limit cluster ion losses along the sampling line. The AIS measurements allow for the calculation of the growth rate (Hirsikko et al., 2007) of newly formed particle. Both instruments operated simultaneously over the three eruptive periods from 9 May to 18 October 2015 (Fig. 2), together with SO2 measurements operated by ORA (model Thermo Scientific 43i). A mobile aerosol lidar in synergy with a handheld sun photometer has been installed on a truck coupled with a set of batteries. This flexible system enabled us to move under the aerosol plume in order to measure the aerosol optical properties, the thickness and the horizontal extension of the plume. The area of the truck measurement and the flight trajectory were planned every day during a briefing using forecasts from the French Meteorological Office (DIROI / Météo-France) and FLEXPART simulations of the dispersion of the volcanic plume. The lidar system used in this study is a LEOSPHERE®ALS450 based on a Nd : Yag laser, producing pulses with a mean energy of 16 mJ at 355 nm and a frequency of 20 Hz. Lidar measurements have been averaged over 2 min with a vertical resolution of 15 m. The lidar profiles enable us to retrieve atmospheric structures (boundary layer heights, aerosol layers and clouds) and optical properties (lidar ratio, LR, and extinction coefficient profiles) in synergy with sun photometer measurements. Its full overlap height is reached at 150 m which makes it particularly well-adapted to planetary boundary layer (PBL) studies. For the STRAP campaign, the system was installed in an air conditioned box adapted for use in severe conditions. Depending on the FLEXPART forecast simulations, the lidar system was either set at a fixed position at the OVPF site in Bourg Murat (21.12◦ S, 55.34◦ E; 1560 m a.s.l.), or attached on a pick-up truck platform to per- form mobile observations of the volcanic plume. In this last case, the energy was supplied by six batteries connected to a power inverter, which gave approximately 3 h autonomy to the system. Aerosol optical thickness (AOT) measurements were performed in

clear-sky conditions using a MICROTOPS II sun photometer instrument (Solar Light, Inc.). The instrument field of view is about 1◦. The AOT is measured at five wavelengths (440, 500, 675, 870 and 1020 nm). The instrument was calibrated at the NASA Goddard Space Flight Center against the AERONET reference CIMEL sun/sky radiometer. The data presented here have been quality and cloud screened following the methodology of Smirnov et al. (2000) and Knobelspiesse et al. (2003) and the mean uncertainty of the AOT measurements equals 0.015 (Pietras et al., 2002). The AOT at the lidar wavelength of 355 nm (AOT355) was calculated from AOT440 using the Ångström exponent (Ångström, 1964) between 440 and 675 nm. The uncertainty of the retrieved AOT355 has been computed following the approach showed by Hamonou et al. (1999). The synergetic approach between lidar and sun photometer measurements to calibrate the lidar system, retrieve aerosol optical properties and evaluate the uncertainties can be found in Duflot et al. (2011). It is noteworthy that this method gives access to a height-independent LR value. In our case, the contributions of the aerosols trapped in the PBL (sea salts, aerosols originating from anthropogenic activities such as fossil fuel combustion) and of the volcanic aerosols can not be set apart. The aerosol optical properties given hereafter are therefore valid for the encountered mixtures of aerosols. An ultralight aircraft equipped with on-board instruments permitted in situ measurements of the SO2 molar concentration, the particle number and size distribution of aerosols in the volcanic plume. The ultralight aircraft was located at the air base of Saint-Paul (Fig. 1). The operating range (1.5 h) of the instruments was sufficient to reach the area of the Piton de la Fournaise and to make several transects through the volcanic plume. The ultralight aircraft (FK9 ELA) equipped with on-board instruments conducted 18 flights from 19 May to 18 September 2015 over La Réunion. Details of the flights are compiled in Table 2. The eruptive events were probed extensively, including horizontal and vertical volcanic plume structures. The aircraft conducted measurements up to an altitude of 6 km a.s.l. and was equipped with a piston engine (ROTAX 912) that allowed it to fly inside the plume at a minimum distance of 2 km from the eruption vent. The aircraft payload included meteorological sensors for temperature, pressure and relative humidity. Gas phase measurements of sulfur dioxide were made using a UV Fluorescence SO2 Analyzer (Teledyne, model T100U), which relies on pulsed fluorescence and has a detection limit of 50 ppt (i.e. 0.05 ppb). During the campaign we chose a range of 0–3000 ppb. The integrated number concentration of particles larger than 7 nm in diameter was measured using a butanol- based condensation particle counter (MCPC, Brechtel model 1720). A customised version of MetOne OPC (Profiler 212 without heater) was used to measure aerosol size distributions between 500 nm and 10 µm in 8 size classes. The particle loaded air was fed through an isokinetic inlet into the CPC and the OPC. Data were recorded during the flights by a processor-based Mbed microprocessor board and stored on microSD card.

4. Results

4.1. Simulation of the regional plume distribution in 2015

After the field experiments, FLEXPART was rerun as a postprocessing tool with the aim of simulating the atmospheric transport during the eruptive events. The temporal mean of the tracer load was modelled for the two main eruptive events of May 2015 (14 days of

simulation) and August–October 2015 (70 days of simulation). Figures 3 and 4 show the probability of occurrence of the tracer load integrated over all model levels and normalised at 00:00, 06:00, 12:00 and 18:00 UTC (local time, LT, is UTC+4) respectively for the two main periods. The normalisation was performed for each hour during the simulation period by dividing the charge field of the tracer by the load modelled above the vent. In this way, the emission area is normalised to 1 (100 % of presence of the tracer plume above the vent). Thus, the field plotted in Figs. 3 and 4 also represents the percentage of dilution of the tracer load during the plume dispersion. During the May eruption period (Fig. 3), the tracer plume was highly dispersed due to an important variability of the wind field. The modelled diurnal evolution of the tracer load shows a strong influence of the evolution of the boundary layer and of the local circulation related to the topography close to the source area. At night and in the morning (18 :00 to 06 :00 UTC), the model forecasts local maxima of the tracer load to the west (Valley of the Rivière des Ramparts), to the north-west (Tampon-Bourg-Murat) and to the north (Plaine des Palmistes) of the vent (Fig. 1). These maxima reveal the potential occurrence of zones of strong SO2 accumulation at night-time formed by a downwind density current and generated by the difference in air density between the summit and the valleys. These results are consistent with visual observation from the ultralight aircraft, showing a bluish plume over the cirque of Cilaos, the Tampon area and the Ramparts valley, which is typical of significant sulfur concentration. At 06:00 UTC (10 h LT), the boundary layer thickness had in creased and the tracer was modelled high above the surface, generally between 2500 and 3000 m a.s.l. As a consequence, the occurrence of the tracer load up to 2 % is more homogeneous and is simulated from the south-west to the east of the vent. In this case, the mean distance of the tracer load presence does not exceed 20 km from the vent. A strong plume occurrence (load up to 20 %) was modelled at 06 :00 UTC north of the vent above the Plaine des Palmistes. In the afternoon (12:00 UTC, 16 h LT) the altitude of the plume was generally simulated up to 3000 m a.s.l. and was less influenced by the topography. At this altitude, horizontal winds are stronger and vertically sheared due to the trade wind inversion. This can be observed on Fig. 3 where the tracer plume is advected over longer distances. Four zones with up to 2 % of tracer load are simulated to the west, north, north-east and east of the vent and attain up 50 km of distance. This location of the tracer plume is not typical with regards to the mean regime of the trade winds over La Réunion island (Fig. 1). It also reveals that the transport of gas emitted inside the caldera of the PdF is strongly influenced by local circulation. Figure 4 gives the occurrence of the tracer load between 24 August and 31 October modelled by FLEXPART. The field is quite different from the one simulated in May. The significant differences in forecasted plume dispersion, in spite of the close location of the sources and of the similar injection height of the modelled plume, are attributed to a significant evolution of the weather conditions between the two periods. Overall, the sulfur load is simulated west of the vent and to a lesser extent to the north. At night (18 :00 and 00 :00 UTC) a maximum of the tracer presence (up to 20 %) is modelled west of the volcano above the Rivière des Ramparts valley. The field of the tracer concentration (not shown) suggests that this local maximum is due to an accumulation of nocturnal pollution trapped within deep valleys. In the morning (06:00 UTC, 10 h LT) the distribution of the tracer load occurrence is close to that simulated at 00 :00 UTC. However, the field is more homogeneous and has a greater horizontal extension, showing that the

boundary layer thickness has increased. The tracer plume is located at a higher altitude which makes it less influenced by the topography. In the afternoon (12:00 UTC, 16 h LT), this process is more marked and the fields are homogeneous around the vent except at the south-east where the presence of the tracer is low. The presence of the tracer load is mainly modelled to the west and south-west from the vent above the area of the cities of Le Tampon and Saint-Pierre. This well-marked distribution shows that, during the period, the trade winds were essentially zonally oriented near the vent. According to the FLEXPART model, the number of days on which the plume of the tracer could interact directly with the Maïdo observatory is less frequent over the August–October period (not shown).

4.2. Plume geometry and gas emissions at the volcanic vent

Plume geometry (height, direction) and SO2 emission rates (t d−1) are presented in Figs. 5 and 6. They have been compared along with daily rain data measured at the OVPF Châteaufort station, near the south-eastern base of the summit cone in order to give an indication of the quality of the results. DOAS sessions are acquired with a sampling rate of typical on flux measurement every 5–10 min, and correspond on average to 1/3 of the total daytime, because the DOAS stations use ultraviolet light as the source of radiation. Extrapolation of the average SO2 fluxes measured during this time window to the whole day duration may cause an ob- servational bias. Nevertheless, interesting comparison with independent data sets is still possible. Plume directions were mostly blowing south-westwards during the daytime (wind direction = 57 ± 25 ◦, n = 780), consistent with FLEXPART simulations (Fig. 5). Plume directions are only partially consistent with wind directions measured close to the ground at the Bellecombe station, possibly reflecting a wind rotation with elevations, since the plume height was up to 4–5 km above sea level. Differences in directions are increasingly consistent with increasing plume height and increasing wind speed (Fig. 5). The plume height varies during the eruption, reflecting the eruptive intensity and modulation by local meteorological conditions. It was consistently above the level of the volcano summit and on several occasions above the boundary layer. The SO2 flux is reported on Fig. 6 as daily mean values and standard errors. On 18 May, the mean SO2 emission measured by DOAS reached 1870 t d−1. In relation to this strong emission period, high SO2 concentrations up to 95 ppm (95 000 ppb) were recorded on 19 May at 13:00 UTC above the vent during the helicopter flight. Higher concentrations (up to 167 ppm) were also recorded in the near-vent ground-based experiments. Two other phases of high mean emissions at 1000 and 1840 t d−1 were measured during the second eruption at the beginning of September and at mid-October respectively. The daily average was computed by weighting each measurement by its uncertainty and duration.

This is necessary because, as can be seen in Fig. 7, the uncertainty varies among individual measurements due to changing measurement conditions, and in some cases can be quite high. The main sources of uncertainty are uncontrolled radiative transfer effects (Kern et al., 2010), and uncertainties in the plume speed. However, plume height and direction also determine whether a scanner is capable of completely covering a plume cross section or not. As the August eruption started at night-time, the DOAS network partly missed the initial, intense, but short-lived phase of high output rate on 24 August. During this phase, kilometre-long eruptive fissures opened at the south-western foot of the summit cone. The opening of a small short-

lived vent on the north-western flank of the cone shows that the feeder dyke initially crossed the entire summit cone (Fig. 8). We estimate that maximum lava output rate on 25 August on the basis of SO2 fluxes is still in the range 24–37 m3 s−1 (depending on the assumed initial amount of dissolved SO2). Volcanic activity evolved rapidly into a single-emitting source and the eruption focused to build a single and large eruptive cone, feeding a broad lava field (Fig. 8). The temporal trend in SO2 emission, together with satellite data on lava fluxes (Coppola et al., 2017), permit the following phases of the major 2015 eruption to be identified :

– Phase 1 (24 August 2015–10 September 2015) involves an initial slightly decreasing phase of lava output, and moderate SO2 emissions, following a short-lived initial opening phase of intense effusion during the first day.

– Phase 2 (11 September 2015–13 October 2015) is a month-long phase of increasing lava and SO2 emission rates.

– Phase 3 (14 October 2015–1 November 2015) comprises three short-lived (ca. 2-day-long) pulses of lava and SO2 emissions. Peaks in instantaneous (i.e. single scan) SO2 fluxes were highest (in the range 5–6 kt d−1) at the beginning of the eruption (25–27 August) and in the period 25 September to 30 October. Bulk rock analysis suggest that the increase in lava and SO2 emission rates during phase 2 is linked to a change in magma composition. During most of the eruption, SO2 fluxes have been lower than 1.5–2 kt d−1. In the 11–17 September period, very low SO2 emission rates (< 300 and 600 t d−1 respectively) were estimated. Possibly, these weak emissions may correspond to a phase of low altitude of the gas plume, mostly confined inside the Enclos Fouqué caldera, during the end of phase 1. Weak emissions in the 1–6 October period might be related to a phase of intense rain, which might have partly scavenged SO2 from the atmosphere and introduced radiative transfer effects on the flux measurements (e.g. Kern et al., 2010). NOVAC data suggest that magma and gas output rate and magma effusion rate increased during the second part of phase 2 (i.e. between 8 and 18 October). Interestingly, the strong increase in mass flow rate on 15–17 October is associated with a strong increase in gas plume height (up to 5.1 km above sea level) over the period 16–18 of October. During the pulsating final phase (phase 3) of the eruption, SO2 emissions were stronger during the second and final eruptive pulse (Figs. 6and 7). During the first eruptive pulse of phase 3, fast lava propagation triggered a major fire and aerosol/ash emissions from the southern walls of the Enclos Fouqué caldera. Using the Hibert et al. (2015) approach and average daily SO2 emission rates a total lava bulk volume of 21–39 M m3 is obtained. This value is similar but on average lower than that estimated by photogrammetry (36 ± 3 M m3; see Peltier et al., 2016) and by satellite data (45 ± 15 M m3; see Cop- pola et al., 2017). As discussed by Coppola et al. (2017), pre-eruptive S degassing of shallow stored magma might explain this discrepancy. This hypothesis is consistent with the preliminary analysis of MultiGAS data, which confirms previous findings at Piton the la Fournaise that concentrated, high-temperature gases are water dominated (Di Muro et al., 2016b). The MultiGAS data acquired in near-field studies suggest that high-temperature gases emitted in 2015 had high H2O / CO2 molar ratios (May : 126 ± 102 and August– October : 116 ± 48) and that S was the second most abundant species before C (CO2 / SO2 molar ratio measured in 2015 is < 0.6). CO2 / SO2 ratios increased only slightly from May (0.12 ± 0.07) to August (0.19 ±

0.23). The combination of DOAS and MultiGAS permits an estimation that the May eruption emitted a minimum of 258 kt H2O, 4.8 kt SO2 and 0.8 kt CO2, while the August–October eruption emitted 2649 kt H2O, 33.8 kt SO2 and 9.3 kt CO2. The May eruption was fed by a single and relatively homogeneous magmatic source, while the long-lasting August eruption involved at least two magma sources during phases 1 and 2 (Di Muro et al., 2016a). However, evolved and degassed magmas were largely dominant during the whole sequence of 2015 eruptions. These events provoked the progressive draining of the upper and chemically zoned portion of the volcano feeding system and were triggered by the ascent of new deep inputs.

4.3. Examples of volcanic plume distribution and chemical properties

On 21 May 2015, the plume was forecasted by FLEXPART to be located west of the volcano (Fig. 9). We therefore performed measurements between Saint-Pierre and the OVPF site in Bourg Murat in order to cross the plume with our mobile lidar system. Figure 9 shows the time series of the backscattered signal along the track. The plume is clearly visible and seems to flow along the relief with a quasi-constant vertical extension from 0 to 1200 m a.g.l. (the blank period was due to a failure of the system). The high values of the backscattered signal observed at the track's start are plausibly due to a mixing of volcanic and marine aerosols, the latter increasing notably the aerosol loading close to the coast. Figure 9 shows the extinction profile retrieved using simultaneous sun photometer measurements at 06:14 UTC (vertical black dashed line on Fig. 9). The measured AOT355 and Ångström (Å) coefficient between 500 and 675 nm are 0.20 ± 0.05 and 0.91 ± 0.14 respectively, and the retrieved LR at 355 nm (LR355) is 63 ± 16 sr. The extinction profile shows a vertical extension of the plume up to 2500 m a.s.l. with a maximum extinction value of 0.19 km−1 reached at 2200 m a.s.l. and a second maximum value of 0.16 km−1 reached at 1100 m a.s.l. The complex structure of this observed aerosol extinction profile is probably due to the mixing of (i) sea salt and anthropogenic pollution-loaded coastal air masses lifted up by the sea breeze (Lesouëf et al., 2011) and (ii) volcanic aerosol-loaded air masses flowing down the slope. In this case, each aerosol type (oceanic, anthropogenic, and volcanic) brings its own contribution to the observed Å and LR355 values, which reflect this aerosol mixture (see Cattrall et al. (2005) for typical values of optical aerosol parameters observed for oceanic and anthropogenic urban aerosols). In addition, the processes influencing the volcanic aerosol growth (such as coagulation) could impact the observed size of the encountered aerosols. Figure 9 also shows the tracer profile simulated by FLEXPART at 06:00 UTC (10 h LT) at the same location. Note that this approach allows an assessment of the ability of the model to simulate the tracer vertical distribution, not the resulting extinction profile. In other words, the simulated distribution can only be compared qualitatively to the observed one. Moreover, the model provides hourly outputs, which prevents us from comparing the simulated distribution at the exact same time of the observations. Finally, the model only simulates the volcanic tracer distribution, and does not take into account other types of aerosol (marine and anthropogenic in our case), possibly encountered and mixed with the volcanic ones. Having these caveats in mind, one can see that the model shows the same vertical plume extension up to 2500 m a.s.l., and the same two tracer loading peaks at 1000 and 2000 m a.s.l., which are shifted 200 m below the observed ones. However, in contrast to the observations, a higher loading is simulated at 1000 m than at 2000 m. On 2 September 2015, the plume was forecasted to be

located north-west of the volcano. Two maxima were modelled by FLEXPART (above the OVPF and above the Maido area) in relation to the evolution of the wind intensity above the vent. The lidar was consequently installed at the OVPF (16 km north-west from the volcanic vent, Fig. 10). On Fig. 10, the aerosol layer is clearly visible between approximately 1600 and 3000 m a.s.l. (0 and 1500 m a.g.l.) with a highly loaded aerosol layer up to 2100 m a.s.l. (500 m a.g.l.). The lidar backscattered signal increases from 2.2 up to 2.6–3.5 (au) between 0 and 500 m a.g.l. at 10:30 UTC (14:30 h LT) until the end of the measurement period. This shows the passage of a freshly emitted aerosol plume that likely comes from the vent. Figure 10 shows the extinction profile retrieved using simultaneous sun photometer measurements during this fresh aerosol passage at 13:10 UTC (17 10 h LT; vertical black dashed line on Fig. 10). The measured AOT355 and Å are 0.15 ± 0.04 and 1.26 ± 0.19 respectively, and the retrieved LR355 equals 42 ± 10 sr. The extinction profile locates the plume top at 3000 m a.s.l. (1400 m a.g.l.) and shows the highest aerosol loading below 2400 m a.s.l. (800 m a.g.l.) with a maximum value of 0.20 km−1 reached at 2000 m a.s.l. (400 m a.g.l.). The relatively high Å value (1.26 ± 0.19) measured in this case indicates the presence of small particles and the retrieved LR355 value (42 ± 10 sr) is in agreement with LR values retrieved by Pisani et al. (2012) for freshly emitted volcanic aerosols (30–45 sr at 532 nm at about 7 km from the Etna summit crater). These observations are therefore in agreement with the hypothesis of a fresh volcanic plume partially made of sulfuric acid aerosols. The tracer profile simulated by FLEXPART (Fig. 10) shows a plume located between 2600 and 3000 m a.s.l. (1000 and 1600 m a.g.l.). This poor agreement between the simulation and the observation in this case is visible on Fig. 10, which shows that the OVPF site is located at the very edge of the simulated plume. Figures 11 and 12 show examples of the evolution of SO2 and aerosol concentrations measured along the aircraft trajectories on 1 and 2 September 2015. The results of the trajectory analysis show that trade winds turned the volcanic aerosol plume towards the north-west of La Réunion during these flights. An even stronger rotation is observed when comparing modelled dispersion at 06:00 UTC (Fig. 11) with that at 13:00 UTC (Fig. 10). On 1 September 2015, the aircraft entered the plume at an altitude of around 2.5 km a.s.l. in agreement with DOAS scans. Outside the plume, low mixing ratios of SO2 (∼10 ppb) were detected, most likely due to the remote location of La Réunion, situated far from major anthropogenic influences. By entering the volcanic aerosol plumes, the concentration of SO2 increased dramatically up to 2004 ppb. The particle number concentration reached 65 250 cm−3 within the volcanic cloud and was highly correlated to SO2 concentration. Meanwhile, there was a moderate increase in coarse particle concentrations (particle diameter Dp > 1 µm). It is very likely that the particles in the volcanic plume were generated by oxidation of volcanic SO2 and sub- sequent particle nucleation or by condensation of volatile compounds onto pre-existing fine particles (Dp < 1 µm). The SO2 and submicron aerosols observed by the aircraft were concentrated in a narrow well-defined plume of about 14 k horizontal width. The dispersion of the volcanic plume simlated by the FLEXPART model is compared with in situ aiborne observations in Fig. 11. SO2 was carried out as a trace for volcanic emissions and plume transport in the dispersion model. The simulations successfully represent the main flow directions of the volcanic plume and the pronounced SO2 concentrations to the west of the vent that could be observed by in situ measurements. The good correspondence between measurements and simulations suggests that the plume transport is well characterised by the

model. The potential of retrieving plume trajectories in combination with in situ measurements provides relevant information to explore physico-chemical transformations inside the volcanic plume as the plume ages. The next day, the width of the aerosol plume was determined during the climb phase of the aircraft between 04:26 and 04:43 UTC. A 600 m-thick aerosol plume could be identified at an altitude around 2300 m a.s.l. Along this flight, the aircraft entered inside the plume several times at a distance of 2–6 km away from the vent. Peaks of SO2 mixing ratio and particle number concentrations up to 804 ppb and 43 450 cm−3 were measured during the plume traverses. The ratio between the SO2 and the observed particle number concentration is not constant when the aircraft is above the boundary layer (i.e. above 1000 m a.s.l. at this period of the day). This clearly shows that the processes of oxidation of the volcanic SO2 into H2SO4, the nucleation of H2SO4 and the coagulation of fine particles are complex and need to be analysed in detail. It will be the subject of a dedicated study. The particle size distributions of coarse particles in the volcanic aerosol plume had a similar pattern to those in the volcanic aerosol-free air masses at the same altitude (around 2.6 km a.s.l.) and do not indicate the sole presence of volcanic particles. The evolution of the SO2 mixing ratio measured at the Maïdo observatory in 2015 is shown in Fig. 13. The impact of the volcanic plume is clearly visible during a few days in May when the SO2 measurements started, and frequently during the September– October period. Interestingly, the impact is stronger during the short-lived small volume eruption of May than during the large long-lasting eruption of August–October. Moreover, the impact of the August–October eruption is larger during its weaker phase (September) than during the intense phase of activity recorded later on. Bulk aerosol samples were collected only under free tropospheric conditions (between 18:00 and 01:00 UTC) on a weekly basis. Filter samples (0.5 µm pore size diameter Teflon) were analysed for the main anions and cations by ion chromatography. Figure 13 also shows the temporal variation sulfate collected on aerosol filter. When the Piton de la Fournaise was active (SO2 showing large concentrations), sulfate showed clear peak concentrations up to 2 to 3 µg m−3 in September 2015. We have averaged SO2 data to match the sampling period of filter aerosols (between 18:00 and 01:00 UTC). The calculated molecular ratio SO2 / SO2−4 at night gives 534, 23 and 8 on 20 May, 1 September and 1 October respectively. The strong variability of this ratio needs to be further examined. It could be attributable to the strong seasonal variability of UV at La Réunion and thus to the concentration of oxidants like hydroxyl radical. The maximum daily UV index measured in clear sky by the Bentham spectrometer (Brogniez et al., 2016) at the OPAR site of Saint-Denis (80 m a.s.l., Fig. 1) is consistent with this assumption. The evolution of the UV index measured was 6.68 on 20 May, 8.35 on 1 September and 11.26 on 12 October 2015. We chose to focus on two contrasted 2-day periods in terms of SO2 mixing ratio in order to investigate the nucleation process within the volcanic plume. On 20 and 21 May, SO2 mixing ratio reached 433.5 and 288.1 ppb, while on 1 and 2 September, mixing ratios of SO2 are 81.3 and 7.9 ppb (Fig. 13). For these two distinct periods, examples of the evolution of the ion and aerosol size distribution issued from the combination of the AIS and DMPS measurements are shown, for 20–21 May and 1–2 September respectively (Fig. 14). The concentration of the smallest size distribution (1–10 nm) increases in the morning (around 06 :00 UTC/10 h LT). Examples of the fast growth of cluster ions to larger sizes can be followed on the DMPS size distributions up to 50 nm on 1–2 September, and 100 nm on 20–21 May. The concentration of

newly formed and grown particles is also significantly higher for the May period. The aerosol number concentration in the 10–20 nm size range (Fig. 15) reaches 4 × 104 and 2.5 ×105 cm−3 on 20 and 21 May and 6 ×104 and 5 ×104 cm−3 on 1 and 2 September. The order of magnitude of the aerosol number concentration observed during these periods is significantly higher than observed in non-eruptive periods. Daily maximum concentration at the Maïdo is about 3 ×103 cm−3 in normal condition and can reach 2 ×104 cm−3 when the observatory is under the influence of anthropogenic pollution. These differences show that most of the particles measured on 20–21 May and on 1–2 September have a volcanic origin. The sudden decrease in particle concentration between 16 :00 and 18 :00 UTC (20 and 22 h LT) is likely due to a shift of air mass due to nocturnal stratification and consequent location of the Maïdo observatory in the free troposphere. The morning advection of a relatively wide range of ultrafine particles (Dp < 100 nm) to the Maïdo station indicates that nucleation and early growth already took place at the vicinity of the crater and continued within the plume at least up to the Maïdo station. Due to its low saturated vapour pressure under typical atmospheric temperatures (Marti et al., 1997), the common assumption in the scientific community is that the sulfuric acid is the main gas responsible for the nucleation processes. This particle is predominantly produced by the oxidation of SO2 emitted at the volcanic vent. We estimated the H2SO4 concentration from the SO2 (ppb) concentration, the radiation (W m−2), the relative humidity (%) and the condensation sink (Pirjola et al., 1999) using the empirical proxy proposed by Mikkonen et al. (2011). Unlike other parameters, for instance anthropogenic pollutants, the variation of SO2 concentration is not periodic because it depends on whether the volcanic plume is advected to the station or not. Except on 20 May, when early morning SO2 data are missing, we observe that the H2SO4 concentration rises synchronously with the ion concentration (around 06:00 UTC) and approximately 2 h before the increase in the concentration of 10–20 nm particles. The time delay between the increase in H2SO4 and in the particle concentration is likely due to the time for new 1 nm clusters to grow into the 10– 20 nm size range. The AIS size distributions indeed show that ions in the 1–10 nm size range appear only 1 h after the rise in H2SO4 concentration. However, the concentration of 10– 20 nm particles is not directly linked to the concentration of H2SO4, although globally H2SO4 is higher during the May period, as are the concentrations of the 10–20 nm particles. For the case of 20 May, it is possible that newly formed particles are grown by condensation to sizes above the detection limit of our instrumentation. Indeed, large number concentrations of particles larger than 20 nm are detected on this day. Other factors influence the concentration of particles in the 10–20 nm size range, such as the condensational sink (higher during the May period) and coagulation effects. These factors should be taken into account to further calculate nucleation rates and their link to H2SO4.

5. Discussion

The data set acquired in the frame of the 2015 STRAP experiments have permitted a detailed characterisation of high-temperature gas emissions for the first time during two typical end-member eruptions of Piton de la Fournaise (May : small and rapidly declining; August–October : large and complex). The permanent DOAS network has provided a detailed and time-resolved measurement of plume geometry (altitude, direction of dispersion) as well as of the rate of SO2 emission during the daytime. The derived plume height shows reasonable

agreement with simultaneous ultralight aircraft and lidar measurements, while some differences are found with ground meteorological stations, because of meteorological and topographical effects. During the short-lived May eruption, the SO2 emissions declined rapidly in time, as is often observed in typical eruptions of Piton de la Fournaise. A much more complex time evolution was traced during the long-lasting August–October eruption, showing a marked increase in emission rates in its second half. Preliminary analyses of the erupted lavas highlight the involvement of several magmatic sources during the second large eruptive event. Nevertheless, near-vent MultiGAS experiments reveal that both eruptions emitted gases largely dominated by water vapour and with low CO2 / SO2 ratios (< 0.6). This is consistent with the extrusion of relatively evolved and degassed magmas stored in the plumbing system during the 2010– 2014 phase of volcano inactivity. Coupling SO2 fluxes and CO2 / SO2 and H2O / SO2 ratios has permitted an estimation of the budget of the main high-temperature gases (H2O, SO2 and CO2) emitted at the vent by PdF eruptions for the first time. These results are key parameters that will be introduced in mesoscale chemical models to represent the life cycle of the volcanic plume. FLEXPART simulations of transport-diffusion of a volcanic tracer allowed for drawing up a climatology of the plume distribution on the two most important eruptive periods (May and August–October 2015). Overall, the model shows a marked diurnal evolution. During the night-time and in the early morning, the FLEXPART model forecasts the occurrence of areas with strong pollutants accumulation in regions with rugged topography such as the Rempart valley or the cirque of Cilaos. In the afternoon, the model forecasts higher plume altitude and that in turn results in a more homogeneous distribution of the pollution due to the increase in thickness of the mixing boundary layer. The lidar measurements (600 profiles) over the study period have permitted a climatology of the plume altitude and thickness to be drawn. The distal thickness of the plume varies between 700 and 2000 m with a top around 3000 m a.s.l. that can reach 4000 m a.s.l. during the most intense activity periods. The comparisons between the lidar measurements and the FLEXPART simulations have enabled us to assign some aerosol layers to the volcanic plume. In the distal area, most of the time, the layer associated with the volcanic plume is located at 2000 m a.s.l. which roughly corresponds to the altitude of the vent. Compared with DOAS observations, the distal lidar measurements generally constrain the altitude of the plume to a lower level than the one measured near the eruptive vent. The decrease in plume height with the distance from the vent could be attributed to a subsidence of the weak eruptive plume due to an orographic effect during its advection to the north-west. Another reason could be related to the definition of the plume height : in the case of DOAS, it corresponds to the altitude of the column-weighted centre of mass of the plume while, in the case of lidar measurements, it corresponds to the base of the plume. The combination of the sun photometer measurements and of the backscattered signal of the lidar gives the aerosol optical thickness, the Ångström coefficient, the lidar ratio and the optical extinction profile of the aerosols. In the layers attributed to the freshly emitted volcanic plume, the extinction coefficient reaches 0.20 km−1, the Ångström coefficient between 500 and 675 nm is 1.26 ± 0.19 and the lidar ratio at 355 nm equals 42 ± 10 sr. These last values reveal the dominant presence of small particles and are in agreement with previously published studies. A more detailed analysis of the various AOT355, Å, LR355 and extinction profiles observed and retrieved during the 2015 Piton de la Fournaise's eruptions will be the subject of a dedicated

study. The airborne measurements consistently show the presence of the volcanic plum at about 2000 m a.s.l. in the distal area. SO2 mixing ratios measurements are very high with levels sometimes exceeding 3000 ppb a few kilometres away from the vent. Strong SO2 mixing ratios above 1000 ppb are frequently measured over 20 km of distance from the Piton de la Fournaise. The measured aerosol size distribution shows the predominance of small particles in areas with high SO2 concentration. Inside the plume, the number of particles greater than 7 nm is also very high, reaching 40 000 and 70 000 cm−3. The combination of extinction coefficient given by the aerosol lidar and the size distribution observed by the ultralight aircraft will give us the detailed physical and chemical properties of aerosols within the volcanic plume. Together with the MultiGas measurements on board the helicopter and close to eruptive vents, the ultralight measurements appear to be the most direct in situ measurements reported until now in the eruption plume of the PdF. Several measurements clearly show the passage of the volcanic plume over the Maïdo observatory. In particular, on 20 and 21 May, the SO2 mixing ratio reached 433 ppb. The combined measurements of SMPS, nanoCPC and AIS highlight a strong rate of sulfuric acid nucleation.

The size distribution of the smallest ions (1–10 nm) increases in the early morning (around 06 :00 UTC). The appearance of the cluster ions is rapidly followed by their fast growth from 10 to 50 nm on 1–2 September, and to 100 nm on 20–21 May. An analytic computation of the H2SO4 concentration derived from solar radiation and the SO2 concentration indicates that H2SO4 and the ion concentrations increase simultaneously in the morning. The AIS size distributions show that ions in the 1–10 nm size range appear only 1 h after rise in the H2SO4 concentrations. The preliminary correlation between proximal and distal observation suggests that weak eruptions like May 2015 or the weaker phases of the long-lasting August–October eruption have a stronger impact on the distal site of Maïdo, with respect to the strongest eruptive phases. We speculate that low plume height during weak eruptive phases favours plume subsidence and enhances interaction with the rugged topography of the island. The surface air pollution is then stronger around the volcano area which can represent a currently underestimated source of risk for the highly populated slopes of the volcano.

6. Conclusions

The STRAP 2015 campaign was dedicated to the observation and study of diluted volcanic plumes of the Piton de la Fournaise volcano. Plume tracking was performed during two eruptions of Piton de la Fournaise (May 2015 and August–October 2015), representative of two distinct end members of the activity of the volcano. The first one was short lived and was emitting a small volume of lava, while the second one had a long duration, a high intensity and a complex time evolution. This campaign, conducted over an extended period, required a significant human and scientific investment and a major effort for coordination of a multidisciplinary international team. These new results have been made possible by sustained efforts of cross-disciplinary collaborations between volcanologists and meteorologists, developing shared scientific language, methods and objectives during several years. After 3.5 years of rest, the reawakening of Piton de la Fournaise in 2014 and the escalation of volcanic activity in 2015 provided a unique opportunity for a major collaborative effort between several international and local partners. The 2015 STRAP experiment represents one of the first experimental campaigns, allowing careful tracking of the downwind evolution of the

plume from the proximal (near the vent) to the distal area (over La Réunion island) over tens of kilometres. We want to stress here that this is the first time that such a complete and detailed geochemical data set is acquired at Piton de la Fournaise, both during short-lived (May 2015) and long-lasting (August–October 2015) eruptions. An original element of this campaign has been the possibility of highlighting the potential influence of distinct processes like (i) eruption intensity and time evolution, (ii) weather conditions and atmosphere stability and (iii) local circulation associated with the topography. Simultaneous in situ and optical measurements have been performed over several periods : near the vent (MultiGas, DOAS), in the medial area within the plume (lidar aerosol and ultralight aircraft) and in the distal area at the Maïdo observatory. All these measurements unambiguously show an important formation of fine particles within the plume. These new particles are mainly attributable to the gas-particle conversion (nucleation and condensation) of sulfuric acid. In addition, a video of the STRAP 2015 campaign highlights the main results and the observation strategy (see doi :10.5446/30633). It is now necessary to combine all these data to quantify the formation and the dimensional evolution of the submicronic aerosols (ultrafine and fine particles) according to the properties of oxidation of the atmosphere and to the seasonal cycle of UV irradiance. Ash-poor gas-rich emissions are widespread at volcanoes worldwide both during quiescence and unrest phases. The small amount of silicate ash and primary aerosol in the plumes of Piton de la Fournaise make this volcano an ideal target to better understand the time and space evolution of volcanic gas. So this database will be useful to evaluate chemistry transport models (CTMs), especially in their ability to model the plume chemical composition and the impact of the local circulations on pollutant accumulation in densely populated areas (Durand et al., 2014). Then future studies will focus on the evolution of gas-particle formation in areas close to the vent with a significant presence of water and at a greater distance in a drier air mass. In particular, the variability of the correlation between the new particle formation rate and sulfuric acid will be studied. This will allow, for the first time to our knowledge, a parameterisation of nucleation rate specific to volcanic plumes to be derived. The STRAP 2015 database has made it possible to quantify the evolution of emissions, the injection height and the evolution of the optical and chemical properties of the plume during 85 days of eruption. The second part of the STRAP programme was held in July 2016 on the Etna volcano (Italy). This second campaign has allowed us to study the plume formed by continuous passive degassing. It will then be possible to compare the specificities of these two types of plume and to evaluate the nucleation and coagulation processes of these two target volcanoes.

Acknowledgements

The STRAP project was funded by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-14-CE03-0004-04) and the OMNCG/OSU-R programme from La Réunion University. The DOAS stations were funded by the EU-FP6 project NOVAC. The authors acknowledge P. Goloub and PHOTONS/AErosol Robotic NETwork (AERONET) for the MICROTOPS II data processing. We also want to thank all the participants involved in STRAP in 2015 from LACy, OVPF, UMS 3365/OSU-R, LaMP, INGV, Chalmers university, Cyprus Institute, and ORA. The French Meteorological Office (DIROI/Météo-France) also helped the management of the campaign by providing a day-by-day meteorological forecasting. François Levassort is

also acknowledged for his participation in the lidar measurements campaign during his vacations. The ultralight measurements would not have been possible without the availability and kindness of Didier Gouloumès from ALPHA ULM. Data availability. The database is available on the STRAP program website at http ://osur.univ-reunion.fr/recherche/strap/database/. The authors declare that they have no conflict of interest. The Supplement related to this article is available online at doi :10.5194/acp-17-5355-2017-supplement.

References

Ackerman, A., Kirkpatrick, M., Stevens, D., and Toon, O. : The impact of humidity above stratiform clouds on indirect aerosol climate forcing, Nature, 432, 1014–1017, doi :10.1038/nature03174, 2004.

Aiuppa, A., Baker, D., and Webster, J. : Halogens in volcanic systems, Chem. Geol., 263, 1–18, doi :10.1016/j.chemgeo.2008.10.005, 2009.

Albrecht, B. : Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness, Science, 245, 1227–1230, 1989.

Ångström, A. : The parameters of atmospheric turbidity, Tellus, 16, 64–75, 1964.

Baray, J.-L., Courcoux, Y., Keckhut, P., Portafaix, T., Tulet, P., Cammas, J.-P., Hauchecorne, A., Godin Beekmann, S., De Mazière, M., Hermans, C., Desmet, F., Sellegri, K., Colomb, A., Ramonet, M., Sciare, J., Vuillemin, C., Hoareau, C., Dionisi, D., Duflot, V., Vérèmes, H., Porteneuve, J., Gabarrot, F., Gaudo, T., Metzger, J.-M., Payen, G., Leclair de Bellevue, J., Barthe, C., Posny, F., Ricaud, P., Abchiche, A., and Delmas, R. : Maïdo observatory : a new high-altitude station facility at Reunion Island (21◦ S, 55◦ E) for long-term atmospheric remote sensing and in situ measurements, Atmos. Meas. Tech., 6, 2865–2877, doi :10.5194/amt-6-2865-2013, 2013.

Bonali, F., Corazzato, C., and Tibaldi, A. : Identifying rift zones on volcanoes : An example from La Réunion Island, Indian Ocean, Bull. Volcanol., 295, 195–204, 2010.

Boulon, J., Sellegri, K., Hervo, M., and Laj, P. : Observations of nucleation of new particles in a volcanic plume, P. Natl. Acad. Sci. USA, 108, 12223–12226, doi :10.1073/pnas.1104923108, 2011.

Brogniez, C., Auriol, F., Deroo, C., Arola, A., Kujanpää, J., Sauvage, B., Kalakoski, N., Pitkänen, M. R. A., Catalfamo, M., Metzger, J.-M., Tournois, G., and Da Conceicao, P. : Validation of satellite-based noontime UVI with NDACC groundbased instruments : influence of topography, environment and satellite overpass time, Atmos. Chem. Phys., 16, 15049–15074, doi :10.5194/acp-16-15049-2016, 2016.

Bursik, M., Jones, M., Carn, S., Dean, K., Patra, A., Pavolonis, M., Pitman, E. B., Singh, T., Singla, P., Webley, P., Bjornsson, H., and Ripepe, M. : Estimation and propagation of volcanic source parameter uncertainty in ash transport and dispersal model : application to the Eyjafjallajöekull plume of 14–16 April 2010, Bull. Volcanol., 74, 2321–2338, 2012.

Cattrall, C., Reagan, J., Thome, K., and Dubovik, O. : Variability of aerosol and spectral lidar and backscatter and extinction ratios of key aerosol types derived from selected Aerosol Robotic Network locations, J. Geophys. Res.-Atmos., 110, d10S11, doi :10.1029/2004JD005124, 2005.

Conde, V., Robidoux, P., Avard, G., Galle, B., Aiuppa, A., Munoz, A., and Giudice, G. : Measurements of volcanic SO2 and CO2 fluxes by combined DOAS, Multi-GaS and FTIR observations : a case study from Turrialba and Telica volcanoes, Int. J. Earth Sci., 103, 2335–2347, 2014.

Coppola, D., Villeneuve, N., Di Muro, A., Ferrazzini, V., Peltier, A., Favalli, M., Bachélery, P., Gurioli, L., Harris, A., Moune, S., Vlastélic, I., Galle, N., Arellano, S., and Aiuppa, S. : Shallow system rejuvenation and magma discharge cycles at Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island), Earth Planet. Sci. Lett., 463, 13–24, 2017.

Di Muro, A., Métrich, N., Vergani, D., Rose, M., Armienti, P., Fougeroux, T., Deloule, E., Arienzo, L., and Civetta, L. : The shallow plumbing system of Piton de la Fournaise Volcano (La Reunion Island, Indian Ocean) revealed by the major 2007 caldera-forming eruption, J. Petrol., 55, 1287–1315, doi :10.1093/petrology/egu025, 2014.

Di Muro, A., Arellano, S., Aiuppa, S., Bachelery, P., Boudoire, G., Coppola, D., Ferrazzini, V., Galle, B., Giudice, G., Gurioli, L., Harris, A., Liuzzo, M., Métrich, N., Moune, S., Peltier, A., Villeneuve, N., and Vlastelic, I. : Eruption and degassing dynamics of the major August 2015 Piton de la Fournaise eruption, Geophysical Research Abstracts Vol. 18, EGU2016-5074, 2016 EGU General, 2016a.

Di Muro, A., Métrich, N., Allard, P., Aiuppa, A., Burton, M., Galle, B., and Staudacher, T. : Magma degassing at Piton de la Fournaise volcano, Active Volcanoes of the World series, Springer, edited by : Bachelery, P., Lenat, J. F, Di Muro, A., and Michon, L., 2016b.

Duflot, V., Royer, P., Chazette, P., Baray, J.-L., Courcoux, Y., and Delmas, R. : Marine and biomass burning aerosols in the southern Indian Ocean : Retrieval of aerosol optical properties from shipborne lidar and Sun photometer measurements, J. Geophys. Res., 116, D18208, doi :10.1029/2011JD015839, 2011.

Durand, J., Tulet, P., Filippi, J., Villeneuve, N., Leriche, M., Bhugwant, C., and Di Muro, A. : Modeling the lava heat flux during severe effusive volcanic eruption : a important impact on surface air quality, J. Geophys. Res., 119, 11729–11742, doi :10.1002/2014JD022034, 2014.

Ebmeier, S. K., Sayer, A. M., Grainger, R. G., Mather, T. A., and Carboni, E. : Systematic satellite observations of the impact of Atmos. Chem. Phys., 17, 5355–5378, 2017 www.atmos-chem-phys.net/17/5355/2017/

Folch, A., Costa, A., and Basart, S. : Validation of the FALL3D ash dispersion model using observations of the 2010 Eyjafjallajöekull volcanic ash clouds, Atmos. Environ., 48, 165–183, 2012.

Gagné, S., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Schobesberger, S., Franchin, A., Yli-Juuti, T., Boulon, J., Sonntag, A., Mirme, S., Mirme, A., Hõrrak, U., Petäjä, T., Asmi, E., and Kulmala, M. : Intercomparison of air ion spectrometers : an evaluation of results in varying conditions, Atmos. Meas. Tech., 4, 805–822, doi :10.5194/amt-4-805-2011, 2011.

Galle, B., Johansson, M., Rivera, C., Zhang, Y., Kihlman, M., Kern, C., Lehmann, T., Platt, U., Arellano, S., and Hidalgo, S. : Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change (NOVAC)-A global network for volcanic gas monitoring : Network layout and instrument description, J. Geophys. Res., 115, D05304, doi :10.1029/2009JD011823, 2010.

Halmer, M. M., Schmincke, H.-U., and Graf, H.-F. : The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere : a global data set for the past 100 years, J. Volcanol. Geoth. Res., 115, 511–528, doi :10.1016/S0377-0273(01)00318-3, 2002.

Hamonou, E., Chazette, P., Balis, D., Dulac, F., Schneider, X., Galani, E., Ancellet, G., and Papayannis, A. : Characterization of the vertical structure of Saharan dust export to the Mediterranean basin, J. Geophys. Res., 104, 18257–22270, 1999.

Hanna, S. R. : Applications in air pollution modeling, in : Atmospheric Turbulence and Air Pollution Modelling, edited by : Nieuwstadt, F. T. M., Van Dop, H., and Reidel, D., Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1982.

Hibert, C., Mangeney, A., Polacci, M., Di Muro, A., Vergniolle, S., Ferrazzini, V., Taisne, B., Burton, M., Dewez, T., Grandjean, G., Dupont, A., Staudacher, T., Brenguier, F., Shapiro, N., Kowalski, P., Boissier, P.,

Catherine, P., and Lauret, F. : Multidisciplinary monitoring of the January 2010 eruption of Piton de la Fournaise volcano, La Réunion island, J. Geophys. Res., 120, 3026–3047, doi :10.1002/2014JB011769, 2015.

Hirsikko, A., Bergman, T., Laakso, L., Dal Maso, M., Riipinen, I., Hõrrak, U., and Kulmala, M. : Identification and classification of the formation of intermediate ions measured in boreal forest, Atmos. Chem. Phys., 7, 201–210, doi :10.5194/acp-7-201-2007, 2007.

Hobbs, P., Tuell, J., Hegg, D., Radke, L., and Eltgroth, M. : Particles and gases in the emissions from the 1980–1981 volcanic eruptions of Mt. St. Helens, J. Geophys. Res., 87, 11062–11086, 1982.

Kaminski, E., Tait, S., Ferrucci, F., Martet, M., Hirn, B., and Husson, P. : Estimation of ash injection in the atmosphere by basaltic volcanic plumes : The case of the Eyjafjallajökull 2010 eruption, J. Geophys. Res.-Sol. Ea., 116, B00C02, doi :10.1029/2011JB008297, 2011.

Kern, C., Kick, F., Lübcke, P., Vogel, L., Wöhrbach, M., and Platt, U. : Theoretical description of functionality, applications, and limitations of SO2 cameras for the remote sensing of volcanic plumes, Atmos. Meas. Tech., 3, 733–749, doi :10.5194/amt-3-733-201, 2010.

Knobelspiesse, K., Pietras, C., and Fargion, G. : Sun-Pointing-Error Correction for Sea Deployment of the MICROTOPS II Handheld Sun Photometer, J. Atmos. Ocean. Technol., 20, 767–771, 2003.

Lenat, J. : Construction of La Réunion, in : Active volcanoes of the Southwest Indian Ocean : Piton de la Fournaise and Karthala, Active volcanoes of the world (Chap. 3), edited by : Bachelery, P., Lenat, J. F, Di Muro, A., and Michon, L., Springer, Berlin, doi :10.1007/978-3-642-31395-0_3, 2016.

Lesouëf, D., Gheusi, F., Delmas, R., and Escobar, J. : Numerical simulations of local circulations and pollution transport over Reunion Island, Ann. Geophys., 29, 53–69, doi :10.5194/angeo-29-53-2011, 2011.

Mäkelä, J., Riihelä, M., Ukkonen, A., V. Jokinen, V., and Keskinen, J. : Comparison of mobility equivalent diameter with Kelvin-Thomson diameter using ion mobility data, J. Chem. Phys., 105, 1562–1571, 1996.

Marti, J., Jefferson, A., Cai, X., Richert, C., McMurry, P., and Eisele, F. : H2SO4 vapor pressure of sulfuric acid and ammonium sulphate solutions, J. Geophys. Res., 102, 3725–3735, doi :10.1029/96JD03064, 1997.

Martin, R., Mather, T., Pyle, D., Power, M., Allen, A., Aiuppa, A., Horwell, C., and Ward, E. : Composition-resolved size distributions of volcanic aerosols in the Mt. Etna plumes, J. Geophys. Res., 113, D17211, doi :10.1029/2007JD009648, 2008.

Mather, T., Pyle, D., and Oppenheimer, C. : Tropospheric Volcanic Aerosol, Geophys. Mono., 139, 189–212, doi :10.1029/139GM12, 2005.

Michon, L., Saint-Ange, F., Bachèlery, P., Villeneuve, N., and Staudacher, T. : Role of the structural inheritance of the oceanic lithosphere in the magmato-tectonic evolution of Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island), J. Geophys. Res., 112, B04205, doi :10.1029/2006JB004598, 2007.

Michon, L., Di Muro, A., Villeneuve, N., Saint-Marc, C., Fadda, P., and Manta, F. : Explosive activity of the summit cone of Piton de la Fournaise volcano (La Réunion island) : A historical and geological review, J. Volcanol. Geotherm. Res., 264, 117–133, 2013.

Michon, L., Ferrazzini, V., Di Muro, A., Villeneuve, N., and Famin, V. : 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, 2015.

Mikkonen, S., Romakkaniemi, S., Smith, J., Korhonen, H., Petäjä, T., Plass-Duelmer, C., Boy, M., McMurry, P., Lehtinen, K., Joutsensaari, J., Hamed, A., III, R. M., Birmili, W., Spindler, G., Arnold, F., Kulmala, M., and

Laaksonen, A. : A statistical proxy for sulphuric acid concentration, Atmos. Chem. Phys., 11, 11319–11334, doi :10.5194/acp-11-11319-2011, 2011.

Ort, M., Di Muro, A., Michon, L., and Bachelery, P. : Explosive eruptions from the interaction of magmatic and hydrothermal systems during flank extension : the Bellecombe Tephra of Piton de la Fournaise (La Réunion Island), Bull. Volcanol., 78, 1–14, doi :10.1007/s00445-015-0998-8, 2016.

Peltier, A., Bachèlery, P., and Staudacher, T. : Magma transport and storage at Piton de La Fournaise (La Réunion) between 1972 and 2007 : A review of geophysical and geochemical data, J. Volcanol. Geotherm. Res., 184, 93–108, 2009.

Peltier, A., Bianchi, M., Kaminski, E., Komorowski, J.-C., Rucci, A., and Staudacher, T. : PSInSAR as a new tool to monitor pre-eruptive volcano ground deformation : Validation using GPS, Geophys. Res. Lett., 37, l12301, doi :10.1029/2010GL043846, 2010.

Peltier, A., Massin, F., Bachèlery, P., and Finizola, A. : Internal structures and building of basaltic shield volcanoes : The example of the Piton de La Fournaise terminal cone (La Réunion), Bull. Volcanol., 74, 1881–1897, doi :10.1007/s00445-012-0636-7, 2012.

Peltier, A., Beauducel, F., Villeneuve, N., Ferrazzini, V., Di Muro, A., Derrien, A., Jourde, K., and Taisne, B. : Deep fluid transfer evidenced by surface deformation during the 2014–2015 unrest at Piton de la Fournaise volcano, J. Volcanol. Geotherm. Res., 321, 140–148, doi :10.1016/j.jvolgeores.2016.04.031, 2016.

Penner, J., Andreae, M., Annegarn, H., Barrie, L., Feichter, J., Hegg, D., Jayaraman, A., Leaitch, R., Murphy, D., Nganga, J., and Pitari, G. : Aerosols, their direct and indirect effects, Climate Change : The scientific basis, edited by : Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., Van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K., and Johnson, C. A., Cambridge University Press, UK, 289–349, 2001.

Pietras, C., Knobelspiesse, K. D., Frouin, R., Holben, B., and Voss, K. : Calibration of Sun photometers and sky radiance sensors, in : Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation, Revision 3, edited by : Mueller, L. and Fargion, G. S., NASA Tech. Memo., TM-20021-210004, 1, 76–90, 2002.

Pirjola, L., Kulmala, M., Wilck, M., Bischoff, A., Stratmann, F., and Otto, E. : Formation of sulphuric acid aerosols and cloud condensation nuclei : An expression for significant nucleation and model comparison, J. Aerosol Sci., 30, 1079–1094, 1999.

Pisani, G., Boselli, A., Coltelli, M., Leto, G., Pica, G., Scollo, S., Spinelli, N., and Wang, X. : Lidar depolarization measurement of fresh volcanic ash from Mt. Etna, Italy, Atmos. Environ., 62, 34–40, 2012.

Ripepe, M., Bonadonna, C., Folch, A., Donne, D. D., Lacanna, G., Marchetti, E., and Höskuldsson, A. : Ash-plume dynamics and eruption source parameters by infrasound and thermal imagery : The 2010 Eyjafjallajökull eruption, Earth Planet. Sci. Lett., 366, 112–121, doi :10.1016/j.epsl.2013.02.005, 2013.

Robock, A. : Volcanic eruptions and climate, Rev. Geophys., 38, 191–219, 2000.

Rose, W. I., Millard, G. A., Mather, T. A., Hunton, D. E., Anderson, B., Oppenheimer, C., Thornton, B. F., Gerlach, T. M., Viggiano, A. A., Kondo, Y., Miller, T. M., and Ballenthin, J. O. : 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.-Atmos., 111, D20206, doi :10.1029/2005JD006872, 2006.

Roult, G., Peltier, A., Taisne, B., Staudacher, T., Ferrazzini, V., and Di Muro, A. : A new comprehensive classification of the Piton de la Fournaise eruptions spanning the 1986-2011 period, Search and analysis of eruption precursors from a broad-band seismological station, J. Volcanol. Geotherm. Res., 241/242, 78–104, 2012.

Salerno, G., Burton, M., Oppenheimer, C., Caltabiano, T., Randazzo, D., Bruno, N., and Longo, V. : Three-years of SO2 flux measurements of Mt. Etna using an automated UV scanner array : Comparison with conventional traverses and uncertainties in flux retrieval, J. Volcanol. Geoth. Res., 183, 76–83, doi :10.1016/j.jvolgeores.2009.02.013, ISSN 0377-0273, 2009.

Sandu, I., Brenguier, J.-L., Thouron, O., and Stevens, B. : How important is the vertical structure for the representation of aerosol impacts on the diurnal cycle of marine stratocumulus ?, Atmos. Chem. Phys., 9, 4039–4052, doi :10.5194/acp-9-4039-2009, 2009.

Seity, Y., Brousseau, P., Malardel, S., Hello, G., Bénard, P., Bouttier, F., Lac, C., and Masson, V. : The AROME-France Convective-Scale Operational Model, Month. Weather Rev., 139, 976–991, doi :10.1175/2010MWR3425.1, 2011.

Smirnov, A., Holben, B. N., Eck, T. F., Dubovik, O., and Slutsker, I. : Cloud screening and quality control algorithms for the AERONET database, Remote Sens. Environ., 73, 337–349, 2000.

Staudacher, T. and Peltier, A. : Ground deformation at Piton de la Fournaise (La Réunion Island), a review from 20 years of GNSS monitoring, in : Active volcanoes of the Southwest Indian Ocean : Piton de la Fournaise and Karthala. Active volcanoes of the world, edited by : Bachelery, P., Lenat, J. F, Di Muro, A., and Michon, L., Springer, Berlin, doi :10.1007/978-3-642-31395-0_9, 2015.

Staudacher, T., Ferrazzini, V., Peltier, A., Kowalski, P., Boissier, P., Catherine, P., Lauret, F., and Massin, F. : The April 2007 eruption and the Dolomieu crater collapse, two major events at Piton de la Fournaise (La Réunion Island, Indian Ocean), J. Volcanol. Geotherm. Res., 184, 126–137, doi :10.1016/j.jvolgeores.2008.11.005, 2009.

Staudacher, T., Peltier, A., Ferrazzini, V., Di Muro, A., Boissier, P., Catherine, P., Kowalski, P., and Lauret, F. : Fifteen years of intense eruptive activity (1998–2013) at Piton de la Fournaise Volcano. In Active volcanoes of the Southwest Indian Ocean : Piton de la Fournaise and Karthala. Active volcanoes of the world, edited by : Bachelery, P., Lenat, J. F., Di Muro, A., and Michon, L., Springer, Berlin, doi :10.1007/978-3-642-31395-0_15, 2015.

Stevens, B., Cotton, W. R., Feingold, G., and Moeng, C.-H. : Large-eddy simulations of strongly precipitating, shallow, stratocumulus-topped boundary layers, J. Atmos. Sci., 55, 3616–3638, 1998.

Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., and Wotawa, G. : Technical note : The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, Atmos. Chem. Phys., 5, 2461–2474, doi :10.5194/acp-5-2461-2005, 2005.

Tulet, P. and Villeneuve, N. : Large scale modeling of the transport, chemical transformation and mass budget of the sulfur emitted during the April 2007 eruption of Piton de la Fournaise, Atmos. Chem. Phys., 11, 4533–4546, doi :10.5194/acp-11-4533-2011, 2011.

Villeneuve, N. and Bachèlery, P. : Revue de la typologie des éruptions au Piton de la Fournase, processus et risqué volcaniques associés, Cybergeo : European Journal of Geography, Environnement, Nature, Paysage, p. 336, http ://cybergeo.revues.org/index2536.html, 2006.

Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A. et al. : Particle mobility size spectrometers : harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle size distributions, Atmos. Meas. Tech., 5, 657–685, doi :10.5194/amt-5-657-2012, 2012.

Figures

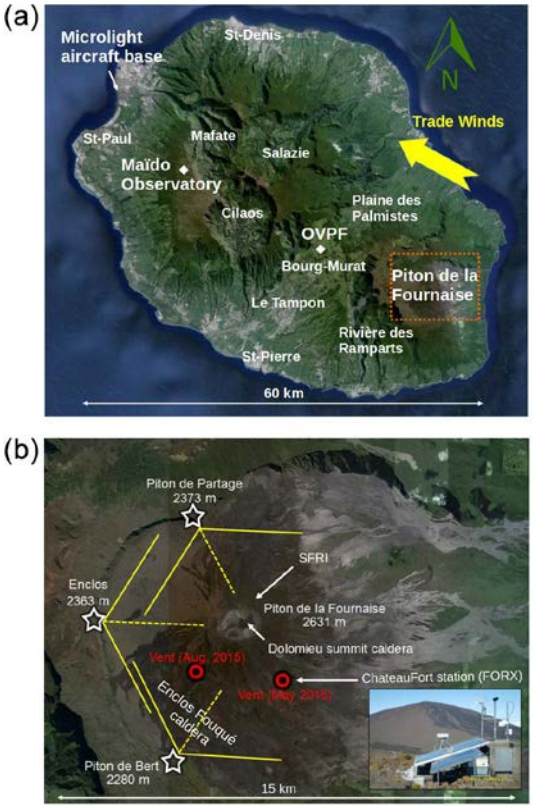


Fig. 1 : (a) Map of La Réunion island including the sites of interest quoted in the text : the locations of the principal cities, the Piton de La Fournaise volcano and the three major sites of the campaign (white). The yellow arrow indicates the mean direction of the trade winds and the dotted rectangle represents the area shown in the bot- tom panel. (b) Location of the scanning-DOAS stations of the NOVAC/OVPF network (stars; the picture shows the Enclos station). The dashed lines are the azimuths of the main axis for each station and the continuous lines the angular coverage of each scanner. The locations of the main eruptive vents of the May and August–October 2015 eruptions are also shown (concentric dots).

Date (MM/DD/YY)	MultiGAS local time; coordinates	Portable mini-DOAS local time, location	Portable FLIR camera
5/17/2015	16:00–16:24; (close to lava field; 21°15′58.9″ S, 55°42′59.8″ E))	–	X
5/18/2015	13:45–14:06; (near eruptive vent; 21°15′26.0″ S, 55°43′28.4″ E)	12:01, GPS Track	–
5/19/2015	13:26–13:41; helicopter near eruptive vent	13:25, GPS Track	X
5/20/2015	15:15–15:41; near eruptive vent	–	X
5/21/2015		10:26, GPS Track	–
5/24/2015	12:22–12:50; near eruptive vent	–	–
8/24/2015		–	X
8/25/2015	11:42–12:12; (21°15′19.1″ S, 55°42′14.9″ E)	10:20, GPS Track Plaine des Sables	–
8/27/2015		–	X
8/27/2015	12:22–12:40; (21°15′19.1″ S, 55°42′14.9″ E)	–	–
8/27/2015	10:25–10:45; (close to the vent exit and along the lava channel: 21°15′24.2″ S, 55°42′15.9″ E to 21°15′31.2″ S, 55°42′11.7″ E	–	–
8/28/2015	14:20 (Plaine des Sables)	–	–
9/01/2015		–	X
9/03/2015		–	X
9/03/2015	11:45–12:45; close to active eruptive fissure	–	–
09/07/2015	12:15–13:00; close to active eruptive fissure	12:22, GPS Track	–
09/08/2015		–	X
09/11/2015		–	X
09/11/2015	11–12:36; close to the only active cone	11:17, GPS Track	–
09/15/2015	16:30–17:05; close to the only active cone	–	X
09/18/2015	12:00–13:24; close to the only active cone	12:22, GPS Track	X
10/07/2015	11:00–11:30; close to the only active cone	–	–
10/09/2015		–	X
10/11/2015		–	X
10/16/2015		–	X
10/22/2015		–	X
10/23/2015	12:40–13:34; close to the only active cone	–	X
10/26/2015	08:30–09:04; on the rim of the active crater during the rest phase (26/10)	–	X
10/30/2015	10:37 (Plaine des Sables)	10:37, GPS Track	–
	11:37 (Plaine des Sables)	11:37, GPS Track	–
10/31/2015	15:37–15:56; close to the feeding outbreak of the new lava outburst	–	–

Table 1 : Summary of in situ chemical measurements (MultiGAS, portable mini-DOAS and FLIR camera) made on field near the vent on May–October 2015. The symbol "X" indicates when measurements using FLIR camera have been done. Date MultiGAS Portable mini-DOAS Portable (MM/DD/YY) local time; coordinates local time, location FLIR camera.

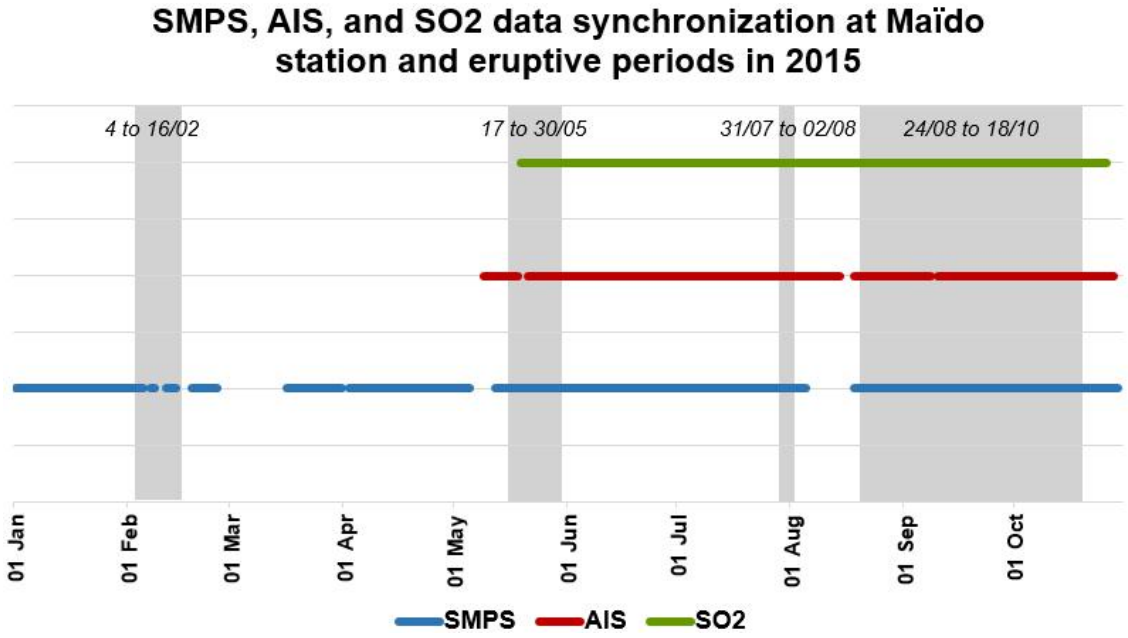


Fig. 2 : Data coverage of instrumentation for the characterisation of new particle formation events during the eruption periods (in grey) in 2015.

Date	Take off time (UTC)	Acquisition duration (mn)	Maximum SO_2 mixing ratio (ppb)	Maximum number concentration of particles (cm^{-3})	Comments on data collected
19/05/2015	04:47	60	–	44680	No SO_2 data
20/05/2015	04:53	60	744.5	33554	Good sampling
22/05/2015	04:54	55	382.8	19837	Good sampling
25/05/2015	04:39	60	282.8	18500	Good sampling
26/05/2015	03:57	51	33.7	436	Good sampling, end of the eruption
01/08/2015	05:38	60	2530.0	60310	Good sampling
25/08/2015	07:21	60	–	48700	No SO_2 data
26/08/2015	07:12	60	–	31020	No SO_2 data
27/08/2015	06:11	63	–	73020	No SO_2 data
28/08/2015	04:57	60	105.7	14510	Good sampling
29/08/2015	03:34	64	3330.0	65850	Good sampling
31/08/2015	04:42	60	669.0	31710	Good sampling
01/09/2015	04:56	58	2004.0	65250	Good sampling
02/09/2015	04:25	60	804.5	43450	Good sampling
03/09/2015	04:29	60	626.3	41270	Good sampling
10/09/2015	07:19	67	2339.0	17367	Good sampling
11/09/2015	04:39	78	12.7	5025	Good sampling
18/09/2015	05:02	66	472.0	43130	Good sampling

Table 2. Summary of flights made by the ultralight aircraft during the volcanic ash events of May–September 2015. Date Take off Acquisition Maximum SO2 Maximum number Comments on time (UTC) duration (mn) mixing ratio (ppb) concentration of data collected particles (cm−3).

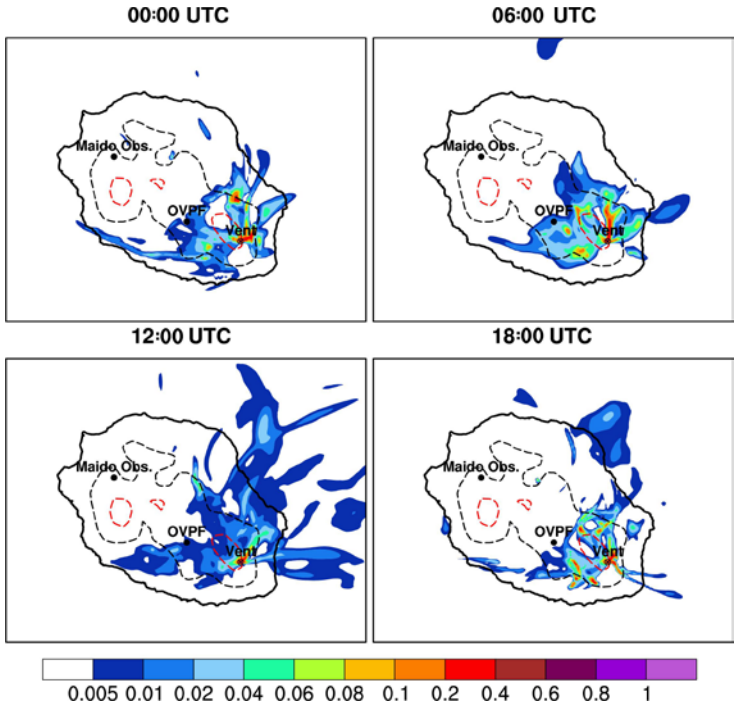


Fig. 3 : Normalised hourly temporal mean of a tracer (representing the SO2) load integrated over all model levels emitted at the vent and simulated by FLEXPART between 17 May at 00 :00 UTC and 31 May at 23 :00 UTC. The locations of the Maïdo observatory, the OVPF and the vent are indicated on the figure. The dotted lines show the 1000 m a.s.l. (black) and 2000 m a.s.l. (red) topography level contours.

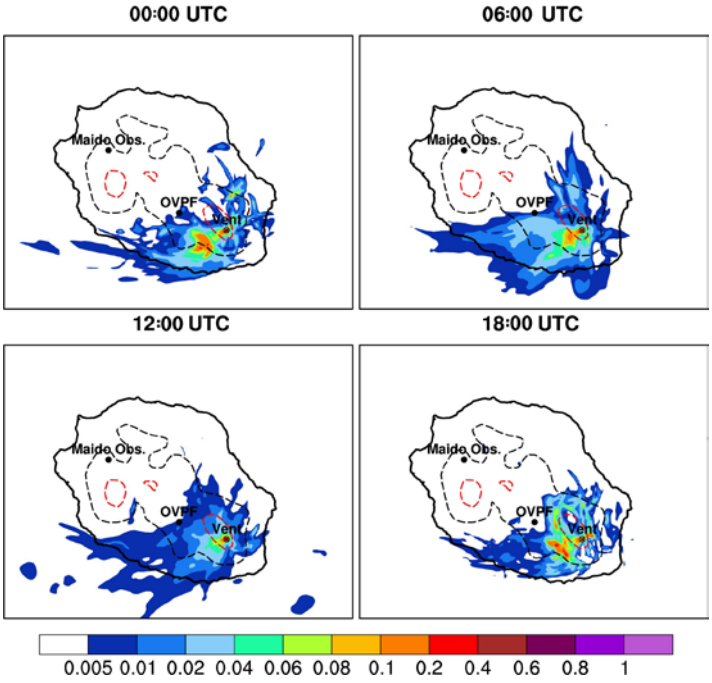


Fig. 4 : Same as Fig. 3 but for a simulation between 24 August at 00 :00 UTC and 31 October at 23 :00 UTC.

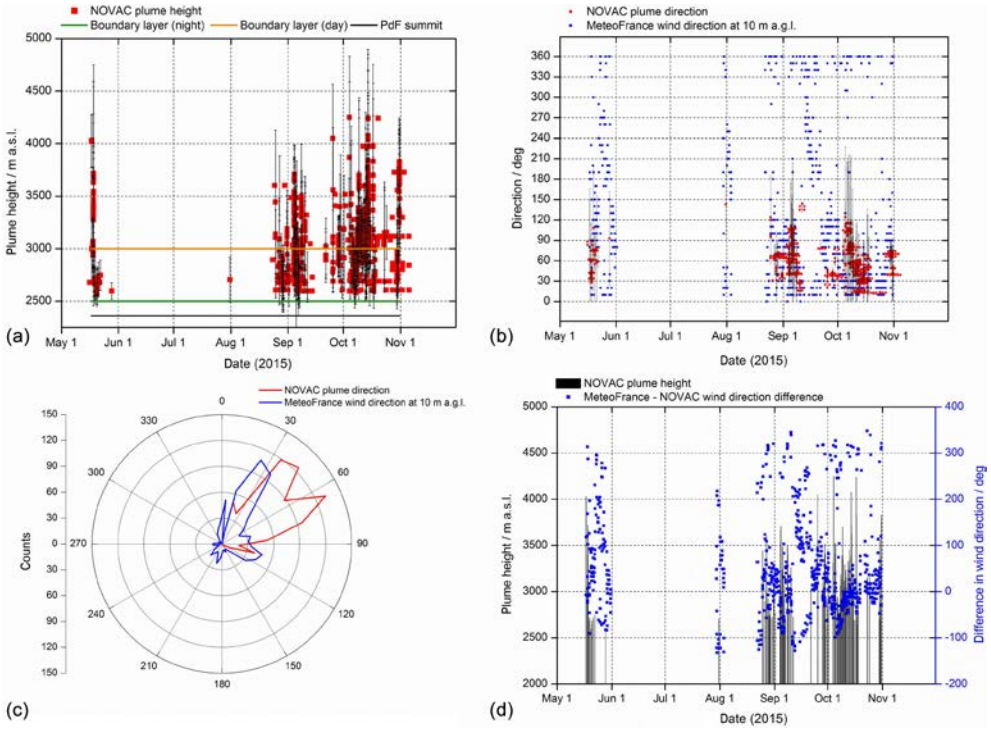


Fig. 5 : Time evolution of the plume height (a) and plume direction (b) computed by triangulation of nearly simultaneous scans of two permanent DOAS stations of OVPF (NOVAC network) and by the Météo-France station. (c) Wind rose of the wind direction as indicated by the plume trajectory measured by the scanners, and wind direction measured by the meteorological station. (d) Difference between the plume direction derived by DOAS and the wind direction at the Bellecombe Météo-France station, and plume height.

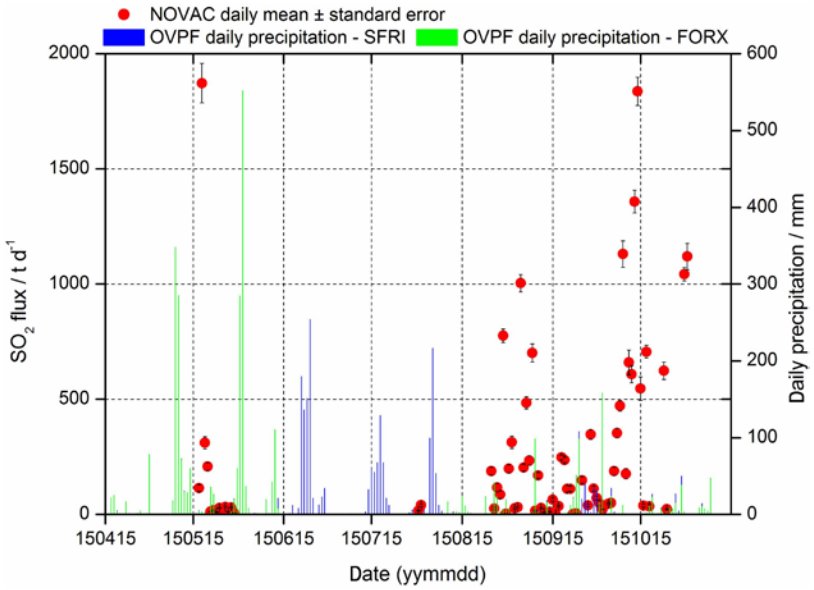


Fig. 6 : Estimated daily mean SO2 emission (t d−1) obtained by integrating the DOAS plume scans with the wind speed provided by Météo-France (Bellecombe station). Daily precipitations are from the SFRI and Châteaufort (FORX) stations of OVPF located respectively at the top and at the SE base of the central cone.

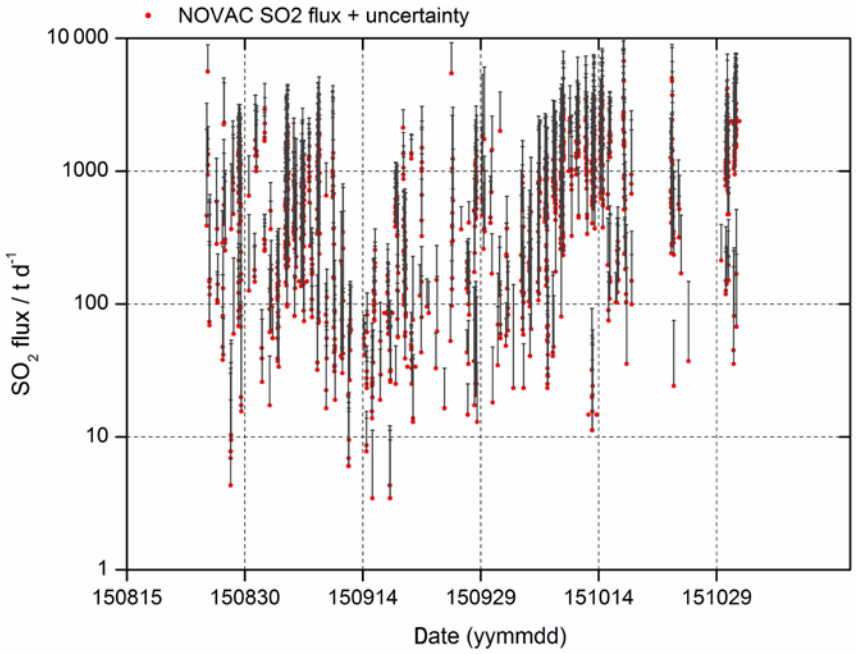


Fig. 7 : SO2 emission (t d−1) from individual scan measurements of the DOAS network (red) during the large August–October 2015 eruption. The uncertainty comes from the spectroscopic retrieval, radiative transfer, wind direction and speed and plume height. This uncertainty is used in the computation of the daily mean values as presented in Fig. 6.

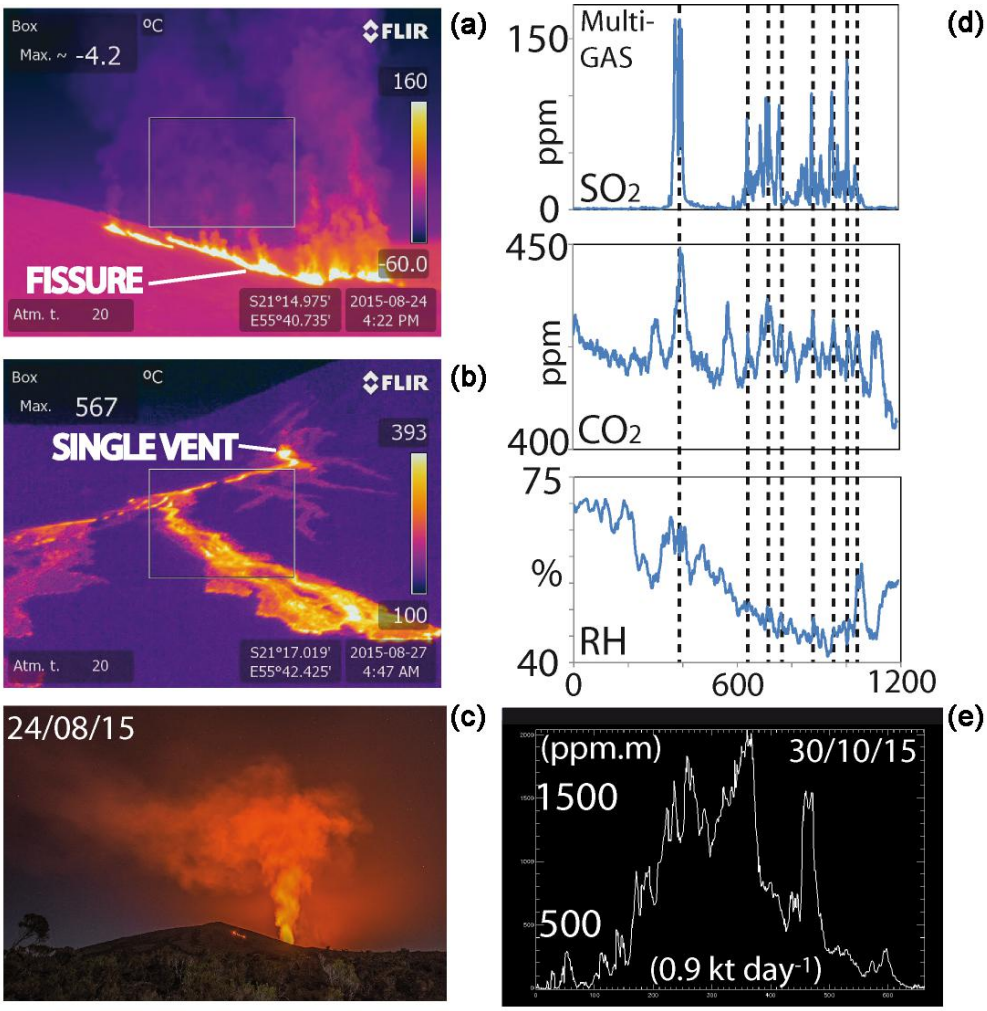


Fig. 8 : Night-time IR remote imagery (view from the Piton de Bert site on the southern cliff of the Enclos Fouqué caldeira (see Fig. 1) of the linear eruptive sources active at the beginning (a) and on the fourth day (b) of the major August 2015 eruption. (c) Tall gas and aerosol plume emitted by the linear source active at the beginning of the August 2015 eruption. (d) In situ analysis of volcanic gas emissions by the MultiGAS technique performed close to the eruptive vent (25 August 2015 eruption). Lines mark peaks which have been correlated in order to calculate molar ratios. (e) SO2 column density measured on 30 October 2015 by portable mini-DOAS in a traverse of the gas plume (Plaine des Sables site : 4.3 km northwest from the eruptive vent).

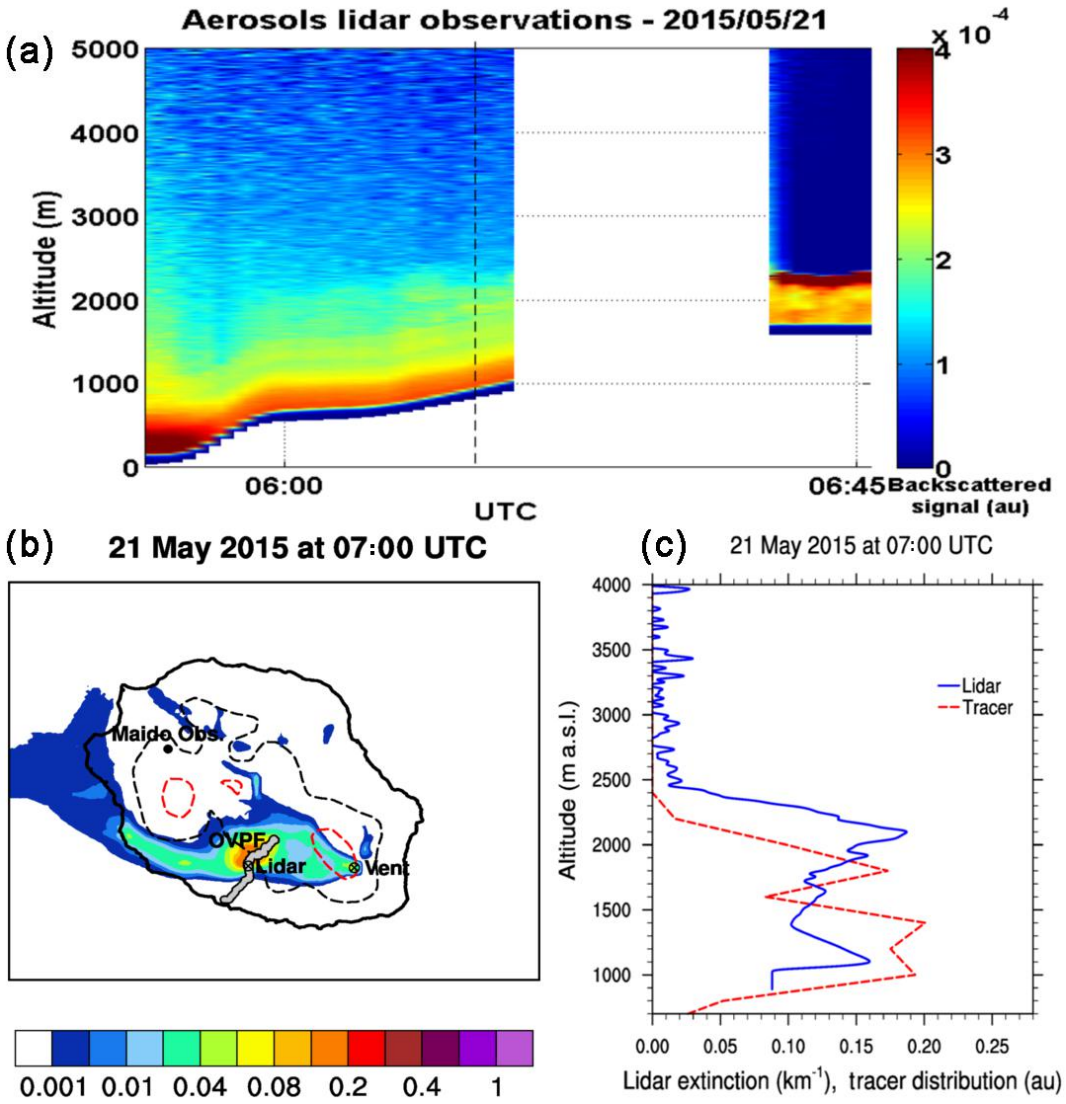


Fig. 9 : (a) Backscattered signal (arbitrary unit) along the 21 May pick-up truck's track (grey line on the bottom left panel). The black dashed line shows the profile used to retrieve the extinction profile shown in the bottom right panel. (b) FLEXPART simulation of the volcanic tracer load modelled on 21 May at 06 :00 UTC and the trace of the pick-up truck path (grey line). (c) Aerosols extinction profile retrieved on 21 May 2015 06 :14 UTC (blue line) and tracer profile simulated by FLEXPART at the same location at 06 :00 UTC (dashed red line).

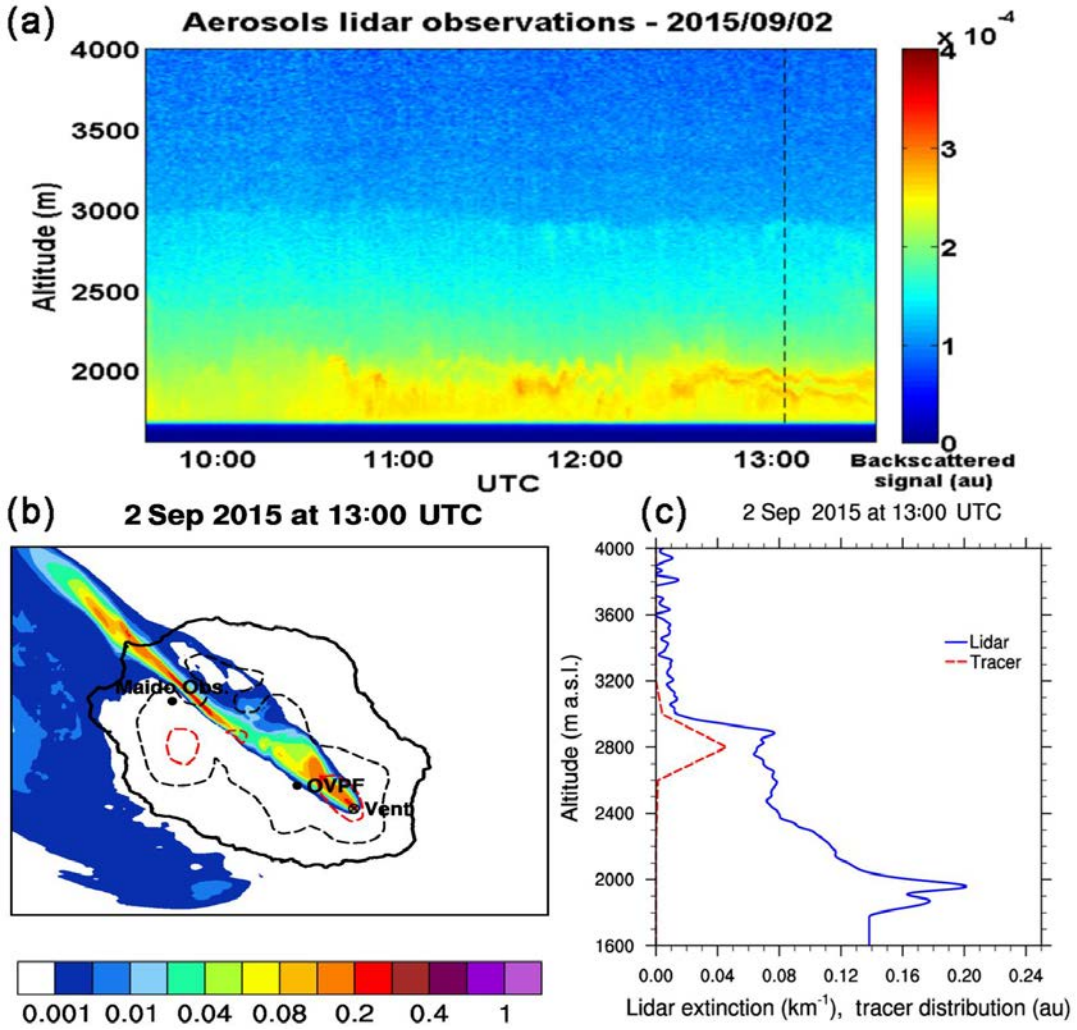


Fig. 10 : (a) Time series of the backscattered signal (arbitrary unit) and profile (black dashed line) located at the OVPF site on 2 September 2015 and used to retrieve the extinction profile shown in the bottom right panel. (b) FLEXPART simulation of the volcanic tracer load modelled on 2 September 2015 at 13 :00 UTC and location of the pick-up truck (OVPF). (c) Aerosol extinction profile retrieved on 2 September 2015 at 13 :10 UTC (blue line) and tracer profile simulated by FLEXPART at the same location at 13 :00 UTC (dashed red line).

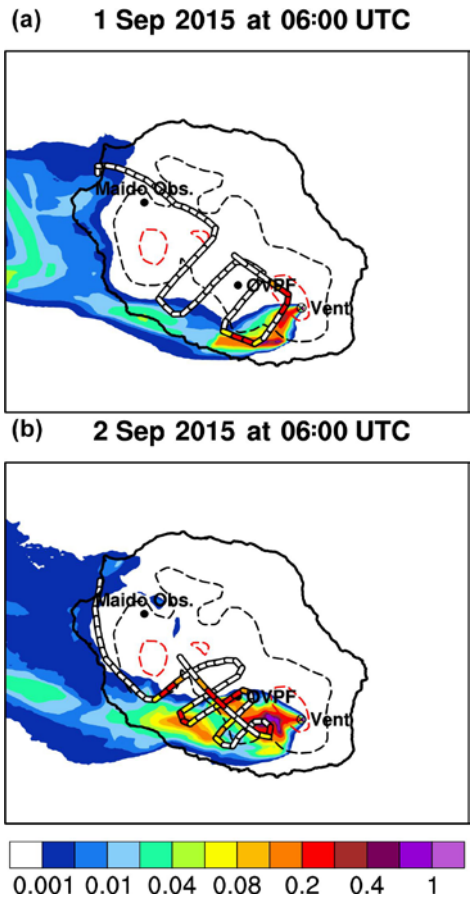


Fig. 11 : Relative mixing ratio of the tracer load emitted at the vent and simulated by FLEXPART on 1 September 2015 (a) and on 2 September 2015 (b). The flight path is coloured as a function of the measured SO2 mixing ratio (white for less than 100 ppb, yellow between 100 and 200 ppb, orange between 200 and 400 ppb and red for more than 400 ppb). The dotted lines show the 1000 (black) and 2000 m a.s.l. (red) topography.

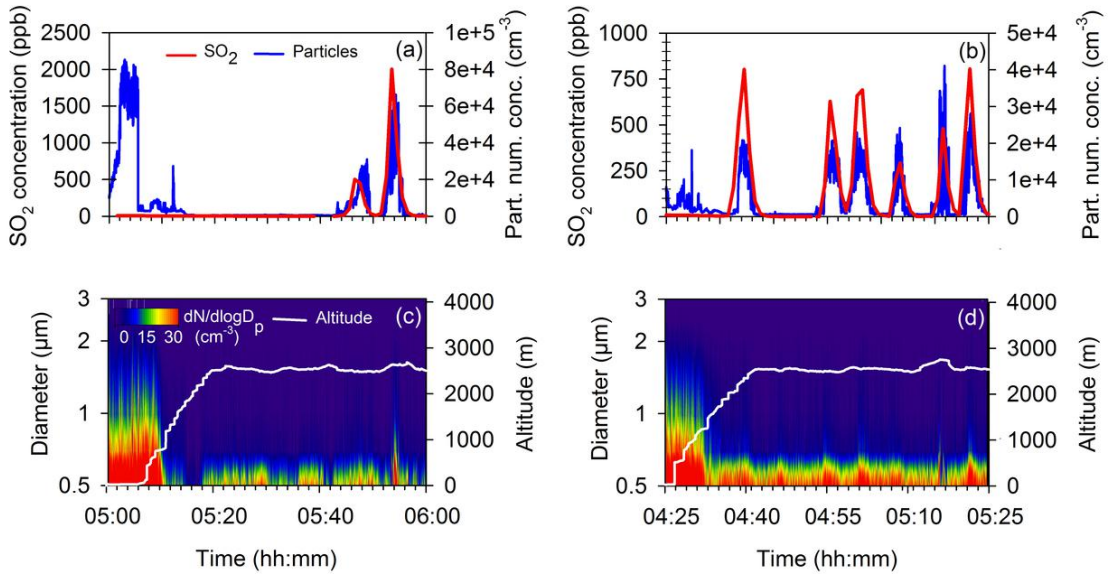


Fig. 12 : On-board ultralight aircraft measurements sampled on 1 September 2015 (a, c) and 2 September 2015 (b, d) over La Réunion. (a, b) Time series of SO2 mixing ratio (ppb, red line) and particle number concentration (cm−3, blue line). (b, c) Particle number size distribution (colour) and altitude of the aircraft (white line). The trajectories of the flights are pointed out on Fig. 11.

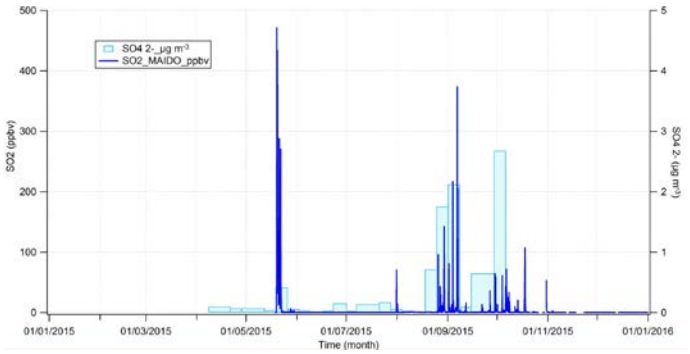


Fig. 13 : Time series of the SO2 mixing ratio (ppb) measured at the Maïdo observatory in the year 2015. Measurements started on 19 May. Time series of SO2-4 concentration (µg m−3) from filter sampled at the Maïdo observatory integrated each week at night (between 18 :00 and 01 :00 UTC).

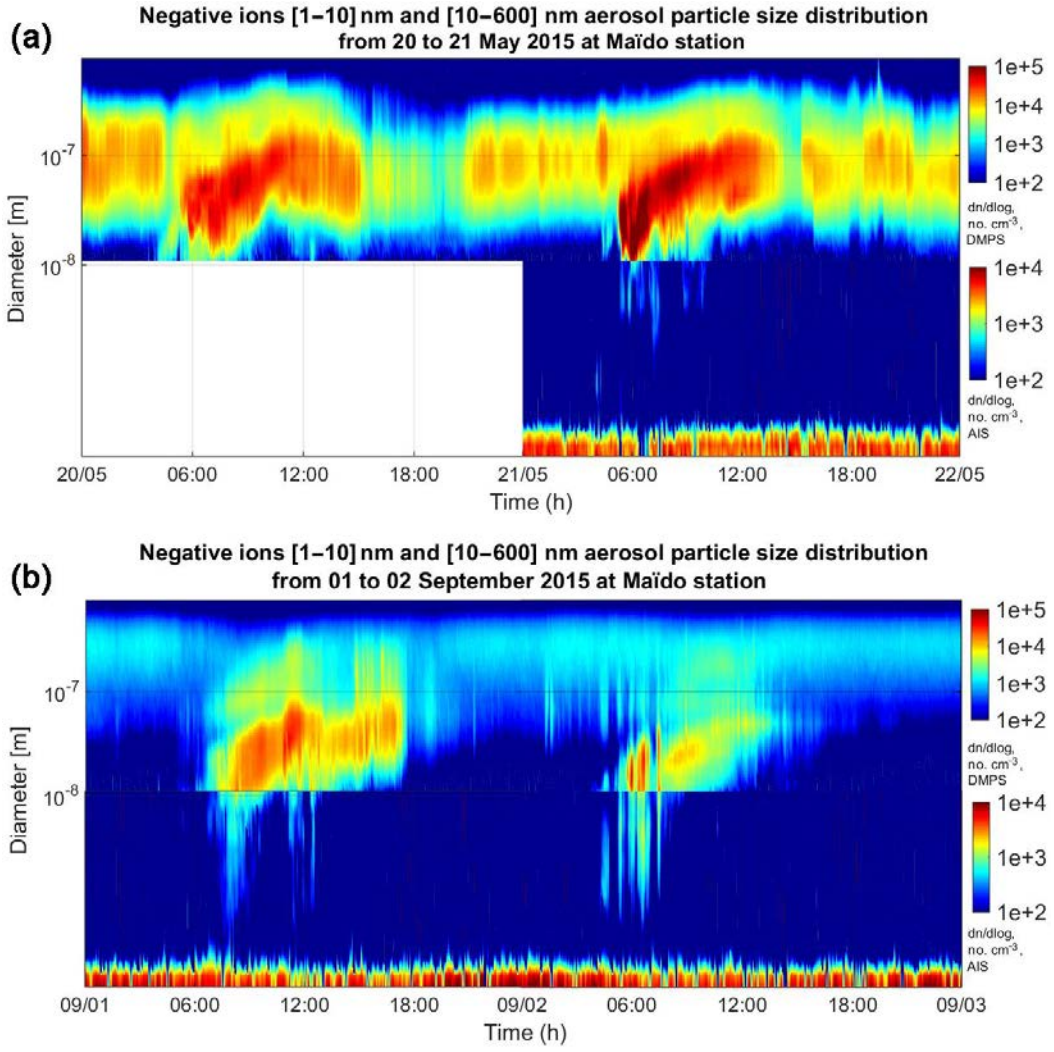


Fig. 14 : Negative ions (1–10 nm) and (10–600 nm) aerosol particle size distributions measured (a) on 20–21 May 2015 and (b) on 2–3 September when the Piton de la Fournaise plume crossed the Maïdo station. No AIS data are available between 20 May at 00 :00 UTC and 21 May at 05 :00 UTC. Colour scale (right) indicates the ratio dN / dlog in cm−3.

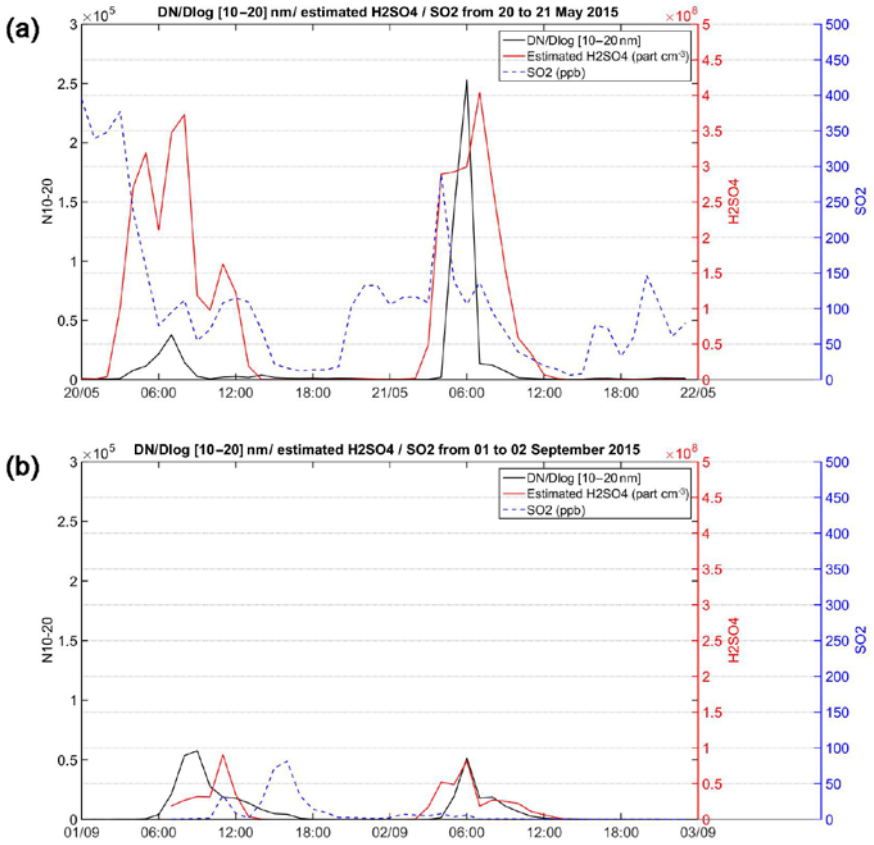


Fig. 15 : Time series of the 10–20 nm particle concentrations (black), SO2 mixing ratio (ppb in blue) and H2SO4 concentration estimated by proxy (cm−3 in red) on 20–21 May 2015 (a) and on 1–2 September 2015 (b).

Appendix

Date (MM/DD/YY)	Material type	Location	Weight (gr)	Note on texture/size
5/17/2015	lava	21°15′58.9″ S, 55°42′59.8″ E	1210.7	lava
5/18/2015	lava	21°15′26.0″ S, 55°43′28.4″ E	695.7	pyroclasts of the fountain
5/20/2015	lava	21°15′36.36″ S, 55°43′37.93″ E	311.7	lava
5/20/2015	lava	21°15′32.21″ S, 55°43′27.45″ E	312.0	pyroclasts of the fountain
5/20/2015	lava	21°15′32.21″ S, 55°43′27.45″ E	313.2	pyroclasts of the fountain
5/24/2015	lava	21°15′28.75″ S, 55°43′32,62″ E	1280	lava
5/24/2015	lava	21°14′47.72″ S, 55°43′20.48″ E	214	scoria
5/24/2015	lava	200 m north-west of Châteaufort	289	lava
5/24/2015	fumaroles	21°14′47.73″ S, 55°43′20.48″ E	264	fumarolic deposit
5/27/2015	lava		682	lava
8/25/2015	pyroclast	21°15′19.1″ S, 55°42′14.9″ E	296.0	pyroclast of the intense cone (middle)
8/25/2015	pyroclast	21°15′17.9″ S, 55°42′16″ E	201.0	pyroclasts of the strombolian cone (upper)
8/27/2015	lava	21°15′31.6″ S, 55°42′11.4″ E	213.0	lava
8/27/2015	pyroclast	21°15′31.6″ S, 55°42′11.4″ E	737.0	bombs
8/27/2015	lava	21°15′00.44″ S, 55°42′11.96″ E	696.0	lava
8/27/2015	pyroclast	21°15′19.1″ S, 55°42′14.9″ E	86.0	pyroclast of the intense cone (middle)
8/27/2015	pyroclast	21°15′18.6″ S, 55°42′12.3″ E	–	lapilli
8/27/2015	pyroclast	21°15′18.6″ S, 55°42′12.3″ E	–	lapilli
8/27/2015	pyroclast	21°15′19.1″ S, 55°42′14.9″ E	678	lapilli
8/27/2015	fumaroles	21°15′13.9″ S, 55°42′15.5″ E	428	on lava
8/28/2015	pyroclast	21°14′25.2″ S, 55°42′16.2″ E	< 20	ash and lapilli
8/28/2015	pyroclast	21°14′26.0″ S, 55°42′13.1″ E	426	ash, lapilli and bombs
8/28/2015	pyroclast	21°14′26.0″ S, 55°42′13.1″ E	< 10	lapillis
8/28/2015	pyroclast	21°15′00.3″ S, 55°42′18.5″ E	< 15	lapillis
8/28/2015	pyroclast	21°14′59.9″ S, 55°42′17.6″ E	799	lapillis and bombs
8/28/2015	pyroclast	21°15′19.1″ S, 55°42′14.9″ E	330	lapillis
9/01/2015	lava	21°15′29.28″ S, 55°42′14.46″ E	1236	lava
9/03/2015	lava	21°15′26.1″ S, 55°42′12.9″ E	713	lava
9/03/2015	pyroclast	21°15′19.1″ S, 55°42′14.9″ E	298	lapilli and bombs (dense and golden pumice)
09/07/2015	pyroclast	21°15′18.1″ S, 55°42′11.7″ E	625	lapilli and bombs (dense)
09/07/2015	pyroclast	21°15′18.1″ S, 55°42′11.7″ E	89	lapilli and bombs (golden)
09/07/2015	pyroclast	21°15′18.1″ S, 55°42′11.7″ E	< 27	Pele's hairs, fines and lapilli
09/07/2015	pyroclast	21°15′18.1″ S, 55°42′11.7″ E	433	lapilli and bombs
09/11/2015	pyroclast	21°15′18.1″ S, 55°42′11.7″ E	1013	bombs
09/11/2015	pyroclast	21°15′18.1″ S, 55°42′11.7″ E	88	lapillis and ash
09/15/2015	pyroclast	21°15′18.1″ S, 55°42′11.7″ E	338	lapillis and bombs
09/18/2015	lava	21°15′24.8″ S, 55°42′15.5″ E	1756	partially molten lava crust
09/27/2015	lava	21°15′33.1″ S, 55°42′03.35″ E	853	lava
10/07/2015	lava	21°15′22.6″ S, 55°42′11.9″ E	1280	lava
10/07/2015	pyroclast	21°15′18.1″ S, 55°42′11.7″ E	< 17	Pele's hairs, fines and lapilli
10/07/2015	lava	21°15′22.6″ S, 55°42′11.9″ E	1338	lava
10/09/2015	lava	21°15′34.47″ S, 55°42′11.14″ E	829	lava
10/09/2015	lava	21°15′33.69″ S, 55°42′10.87″ E	653	lava

Date (MM/DD/YY)	Material type	Location	Weight (gr)	Note on texture/size
10/16/2015	lava	−21°15′18.1″, 55°42′11.7″	808	lava (spatter)
10/16/2015	lava	−21°15′18.1″, 55°42′11.7″	335	lava (spatter)
10/23/2015	lava	−21°15′22.6″, 55°42′11.9″	440	lava
10/23/2015	lava	−21°15′18.1″, 55°42′11.7″	66	lapillis
10/23/2015	lava	−21°15′18.1″, 55°42′11.7″	80	ash and lapillis
10/26/2015	pyroclast	−21°14′49.56″, 55°42′17.46″	1044	lapillis
10/26/2015	pyroclast	−21°14′49.56″, 55°42′17.46	580	bombs, lapillis
10/26/2015	pyroclast	−21°14′49.56″, 55°42′17.46	472	bombs
10/26/2015	pyroclast	−21°14′49.84″, 55°42′12.78	1670	bombs
10/26/2015	lava	−21°14′52.13″, 55°42′18.27	580	pahoehoe upper crust; tip of the flow
10/26/2015	pyroclast	−21°14′52.13″, 55°42′18.27	250	lapillis
10/26/2015	pyroclast	−21°14′52.13″, 55°42′18.27	662	bombs, lapillis
10/31/2015	lava	−21°15′22.6″, 55°42′11.9″	440	lava
10/31/2015	lava	−21°15′22.6″, 55°42′11.9″	440	lava
10/31/2015	lava	−21°15′22.6″, 55°42′11.9″	440	lava
10/31/2015	lava	−21°15′22.6″, 55°42′11.9″	440	lava

Table A1 : Summary of material collected on field near the vent on May–October 2015. Contact the OVPF/IPGP for further details about the samples. Date Material Location Weight Note on texture/size (MM/DD/YY) type (gr).

Date (MM/DD/YY)	Portable mini-DOAS begin time (UTC)	Portable mini-DOAS $t\,d^{-1}$	NOVAC scan mid-scan time (UTC)	NOVAC scan $t\,d^{-1}$	NOVAC-daily $t\,d^{-1}$	Wind mini-DOAS mini-DOAS $m\,s^{-1}$	Wind NOVAC $m\,s^{-1}$
02/05/2015	08:30	52	–	–	–	4.7	–
01/06/2015	06:09	2	–	–	–	3.6	–
05/18/2015	08:01	234	08:11	3221	2704	2.4	2.4
05/19/2015	09:25	–	09:23	48	386	4.2	5.0
05/21/2015	06:26	568	05:51	277	152	3.9	2.7
08/25/2015	10:20	–	11:42	73	823	1.3	1.0
09/07/2015	08:22	255	07:34	273	620	2.3	2.8
09/11/2015	07:17	140	06:39	209	114	2.7	2.2
09/18/2015	08:22	360	08:13	406	408	3.8	3.4
10/30/2015	10:37	893	06:20	1489	1182	2.8	2.3
10/30/2015	11:27	1002	07:27	1427	1182	2.7	3.3

Table A2 : Summary of mini-DOAS and NOVAC scan measurements. Date Portable Portable NOVAC scan NOVAC scan NOVAC-daily Wind mini-DOAS Wind mini-DOAS mini-DOAS mid-scan t d−1 t d−1 mini-DOAS NOVAC (MM/DD/YY) begin time (UTC) t d−1 time (UTC) m s−1 m s−1.

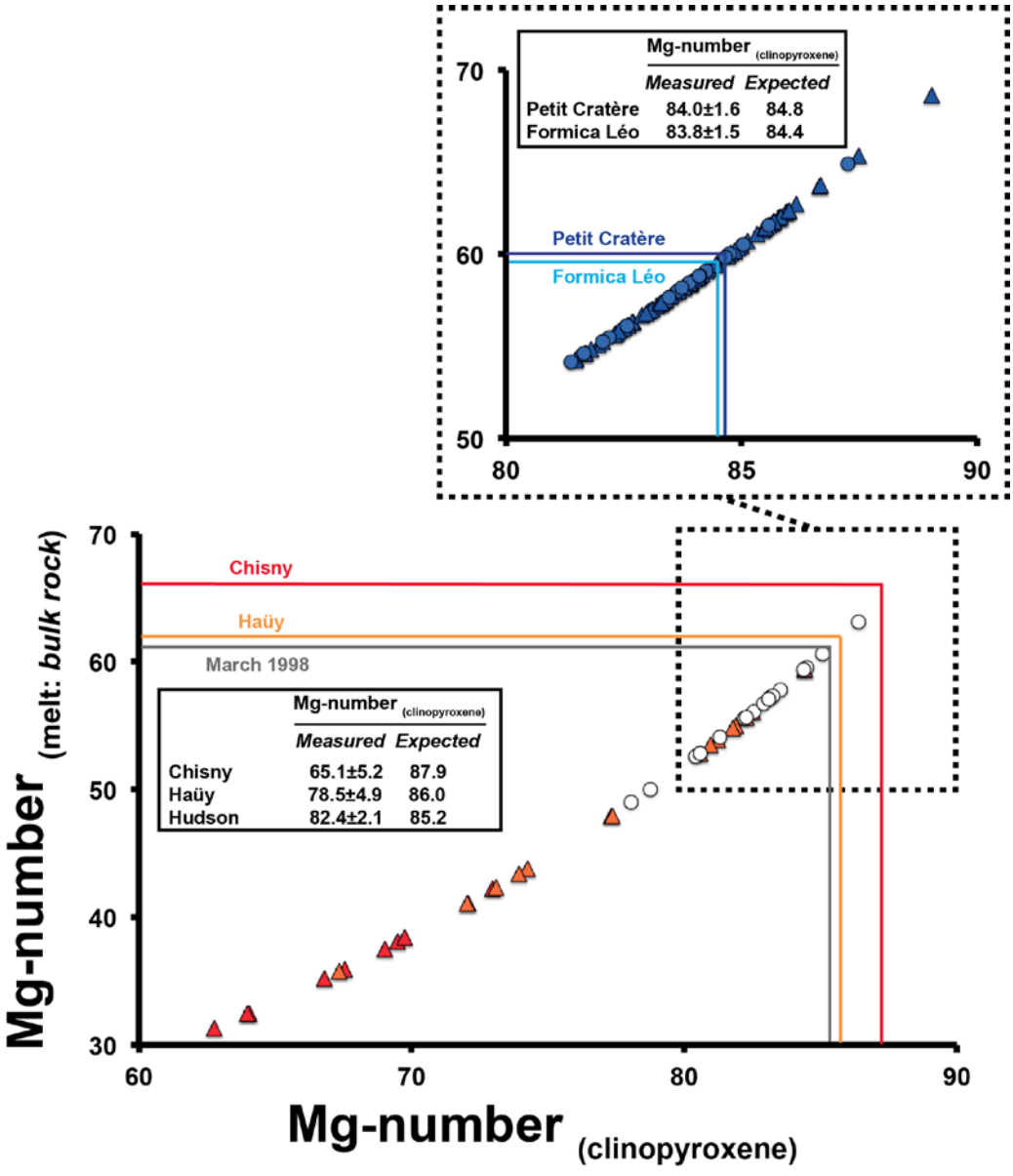
Annexe M5 : Boudoire *et al.* (en préparation - JPet)

Sites	Age (BP)	Sample type	Analysis (This study)	Other data (Litterature)
Peripheral (NWRZ) eruptions				
Olivine-bearing lavas				
Piton de Caille - PdC	> 4175	Free minerals in fallout bed		Petrology (Welsch *et al.*, 2013) + Fluid and melt inclusions (Bureau *et al.*, 1998)
Chisny - CHI	≈ 381	Spatter + Lava + Lapilli	Petrology + Thin section + Bulk rocks + Fluid inclusions	Petrology (Brugier, 2016)
Haliy - HA	< 4175	Spatter + Lapilli	Thin section + Bulk rocks + Fluid inclusions	Petrology (Brugier, 2016)
Demi-Piton - DP	> 4175	Spatter	Thin section + Bulk rocks	Petrology (Brugier, 2016)
Clinopyroxene-bearing lavas				
Piton sous le Gite - PsG	1465	Bomb	Thin section + Bulk rock	
Piton Rampe 14 - PR14	140	Scoria	Bulk rock	
Piton de la Rivière de l'Est - PRE	?	Lava	Thin section + Bulk rock	
Petit Cratère - PC	470	Lava + Bomb	Petrology + Thin section + Bulk rock + Fluid inclusions	
Cratère Commerson - CC	< 1890	Spatter	Bulk rock + Thin section	
Enclaves				
Chisny - CHI	?	Dunites - Wehrlites	Fluid inclusions	Thin section + Petrology (Brugier, 2016) + Fluid inclusions (Bureau *et al.*, 1998)
Bellecombe - BC	≈ 3700	Gabbros	Thin section + Petrology	
Central eruptions				
Clinopyroxene-bearing lavas				
Cratère Séry - CS	< 300	Scoria	Thin section	
Formica Léo - FL	> 300	Bomb	Thin section + Bulk rock + Petrology + Fluid inclusions	
Major zoned sequences				
1998 (Hudson-Kapor)	1998 CE	Lava		Petrology + Bulk rocks + Fluid and melt inclusions (Bureau *et al.*, 1999; Vlastélic *et al.*, 2005; Boivin & Bachèlery, 2007)
2007 (Tremblet)	2007 CE	Lava + Lapilli		Petrology + Bulk rocks (Villemant *et al.*, 2009; Salaün *et al.*, 2010; Vlastelic *et al.*, 2013; Di Muro *et al.*, 2014)
1972-2010 lavas	1972-2010 CE	Lava		Petrology + Bulk rocks + Fluid inclusions (Vlastélic *et al.*, 2005, 2007, 2013; Peltier, 2007; Boivin & Bachèlery, 2009; Famin *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2015, 2016)

Electronic Appendix 1 : Sampled eruptions, eruption age, textures and analyses of products studied in this research. A recent review of ^{14}C ages of recent central and peripheral eruptions can be found in Morandi *et al.* (2016).

VOIR ANNEXE M14 POUR LES BASES DE DONNEES VOLUMINEUSES

Electronic Appendix 2 : Bulk rocks and isotopes analysis. Complementary data from previous studies (references therein this study).



Electronic Appendix 3 : Comparison between Mg-numbers from clinopyroxenes and bulk rocks using a $Kd_{Fe\text{-}Mg}$ of 0.27±0.03 (Putirka, 2008b) in central (Formica Léo, 1998 AbG-Hudson) and peripheral (Petit Cratère, Chisny, Haüy) products. Expected Mg-number at the equilibrium with the bulk rock was calculated (continuous lines). Clinopyroxenes from Chisny, Haüy and 1998 AbG-Hudson are not at the equilibrium with their hosting bulk rocks.

Sites	Analyses Number	Pressure (P) distribution from clinopyroxene barometry												Average (P)	σ
		Pressure (kbar)													
Cpx-melt (bulk rocks) from Putirka *et al.* (2003)		*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*	*11*	*12*		
Central products															
Central Activity (1977-2010)	89	0	1	4	16	**20**	**25**	12	6	1	0	0	0	**5.0**	**1.4**
March 1998 (Hudson)	20	**No equilibria between bulk rocks and minerals (Mg#melt = 85.2 - Mg#cpx = 82.4)**													
Formica Léo (dark sector)	8	0	0	0	0	0	**1**	**7**	0	0	0	0	0	**6.4**	**0.5**
Peripheral (NWRZ) products															
Piton Chisny	0	**No equilibria between bulk rocks and minerals (Mg#melt = 87.9 - Mg#cpx = 67.1)**													
Piton Haüy	0	**No equilibria between bulk rocks and minerals (Mg#melt = 86.0 - Mg#cpx = 78.5)**													
Petit Cratère (dark sector)	40	0	0	0	1	4	**19**	**16**	0	0	0	0	0	**5.7**	**0.7**
		Pressure (kbar)													
Cpx-only (Eq. 32a) from Putirka (2008)		*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*	*11*	*12*		
Central products															
Central Activity (1977-2010)	320	20	42	**68**	**75**	55	36	15	9	0	0	0	0	**3.5**	**1.7**
March 1998 (Hudson)	20	0	0	0	4	**9**	6	0	1	0	0	0	0	**4.7**	**1.1**
Formica Léo (dark sector)	7	0	2	**5**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	**2.2**	**0.4**
Peripheral (NWRZ) products															
Petit Cratère (dark sector)	44	0	0	2	**18**	**21**	2	1	0	0	0	0	0	**4.1**	**0.7**
Dunite - Wehrlite	13	2	1	1	0	2	**4**	**3**	0	0	0	0	0	**4.2**	**2.4**
Gabbros	160	12	**44**	**49**	31	13	9	2	0	0	0	0	0	**2.7**	**1.3**

Electronic Appendix 4 : Clinopyroxene crystallisation pressures in PdF magmas. Clinopyroxene-melt geothermobarometry (Putirka *et al.*, 2003) based on iterative determination of pressure and temperature produces results with a 0.5-1 kbar error. Only clinopyroxenes cores in equilibrium with the bulk rocks (Kd=0.27 ± 0.03) are here reported (Putirka, 2008b). Clinopyroxenes microlites from peripheral olivine basalts (Chisny, Haüy) and for central 1998 AbG-Hudson products are in disequilibrium with the bulk rock (equilibrium with <5 wt% MgO melts). Pressure distribution from clinopyroxene-only geothermobarometry (Putirka, 2008b) was calculated for dry melts with the equation 32a with a nominal 1.5-2.5 kbar precision. Consistent and similar pressure ranges are obtained with the equation 32b calibrated for hydrous melts, assuming 0.8 wt% dissolved water content described in Piton de la Fournaise melts (Di Muro *et al.*, 2016). Temperature is estimated from bulk rock composition based on MgO-thermometer developed by Helz and Thornber (1987). For gabbroic cumulates temperature was fixed at 1200°C in accordance with the average temperature of Piton de la Fournaise magmas (Pichavant *et al.*, 2016). Higher temperature (1250°C) was computed for dunites and wehrlites corresponding to the average temperature of clinopyroxene appareance (c.f. *Modeling* section). Systematic shift is observed between the two methods. Cpx-only equations provide pressure estimations systematically lower than those computed with cpx-melt equation. The important difference between the two methods for Formica Léo results could result from the limited number of analysis available for the calculations. Pressure estimation based on light (Al-rich) sectors is systematically higher than that based on dark (Al-poor) sectors. Average values are discussed in the text and compared with fluid inclusions barometry.

AlphaMELTS simulations of magmatic evolution from primary melt (Fretzdorff and Haase, 2002)

Primary melt from Fretzdorff and Haase (2002)

SiO_2 (wt%)	TiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	FeO_T (wt%)	MnO (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Na_2O (wt%)	P_2O_5 (wt%)	K_2O (wt%)
45.50	1.96	11.09	11.30	0.15	17.20	9.09	1.88	0.25	0.25

Simulation 1 - Clinopyroxene appareance for isobaric crystallization from 1350°C

Initial Conditions			Clinopyroxene appearance conditions							
P (kbar)	*NNO*	*H_2O (wt%)*	*MgO (wt%)*	*H_2O (wt%)*	*CaO/Al_2O_3*	*T (°C)*	*Fo (liquidus)*	*Fo (cotectic)*	*Ti/Al (cpx)*	*CaO/Al_2O_3 (cpx)*
9	- 0.5	0.0	12.4	0.00	0.79	1330	89	88	0.06	1.16
9	- 0.5	0.8	10.2	1.09	0.70	1260	90	86	0.14	2.26
9	- 0.5	1.3	9.7	1.74	0.73	1240	90	86	0.17	2.38
9	+ 1	0.0	12.2	0.00	0.70	1310	91	89	0.10	1.02
9	+ 1	0.8	11.3	1.03	0.72	1270	92	89	0.14	2.26
9	+ 1	1.3	10.5	1.72	0.70	1240	92	89	0.17	1.61
6	- 0.5	0.8	8.2	1.14	0.71	1200	91	85	0.16	2.31
6	- 0.5	1.3	7.8	1.82	0.74	1180	91	85	0.23	2.34
6	+ 1	0.8	9.3	1.08	0.73	1210	92	88	0.16	2.41
6	+ 1	1.3	8.5	1.82	0.71	1180	92	88	0.22	2.34
4	- 0.5	0.8	7.1	1.16	0.74	1160	91	84	0.22	2.28
4	- 0.5	1.3	*No clinopyroxene appareance above 1140°C*							
4	+ 1	0.8	8.1	1.10	0.75	1170	93	88	0.19	2.36
4	+ 1	1.3	7.4	1.87	0.72	1140	93	87	0.27	2.12
3	- 0.5	0.8	6.5	1.17	0.75	1140	91	84	0.25	2.37
3	- 0.5	1.3	*No clinopyroxene appareance above 1140°C*							
3	+ 1	0.8	*No clinopyroxene appareance above 1140°C*							
3	+ 1	1.3	*No clinopyroxene appareance above 1140°C*							

Simulation 2 - Simple crystallization PT-paths at NNO-0.5 and H_2O 0.8wt%

PT-path Conditions					Magmatic evolution and solid residue per step					
P (kbar)	*H_2O (wt%)*	*MgO (wt%)*	*Tinitial (°C)*	*Tfinal (°C)*	*MgO (wt%)*	*H_2O (wt%)*	*CaO/Al_2O_3*	*Fo (cotectic)*	*Ti/Al (cpx)*	*Fractionated solid assemblage*
PT-paths for "Chisny melts" at NNO-0.5 and H_2O 0.8wt%										
6	1.00	10.3	1270	1190	7.9	1.18	0.67	85	0.17	4% ol + 12% cpx
PT-paths for "Petit Cratère melts" at NNO-0.5 and H_2O 0.8wt%										
4	1.00	10.3	1270	1160	7.1	1.14	0.74	84	0.23	8% ol + 5% cpx
3	1.00	10.3	1270	1130	6.3	1.21	0.71	83	0.27	9% ol + 8% cpx

Simulation 3 - PT-path at NNO-0.5 and H2O 0.8wt% without solid assemblage separation

PT-path Conditions					Magmatic evolution and solid residue per step					
P (kbar)	*H_2O (wt%)*	*MgO (wt%)*	*Tinitial (°C)*	*Tfinal (°C)*	*MgO (wt%)*	*H_2O (wt%)*	*CaO/Al_2O_3*	*Fo (cotectic)*	*Ti/Al (cpx)*	*Fractionated solid assemblage*
6	1.00	10.3	1270	1190	7.9	1.18	0.7	85	0.17	4% ol + 12% cpx
4	1.18	7.9	1190	1190	8.1	1.06	0.8	-	No cpx	2% ol

Electronic Appendix 5 : AlphaMELTS modeling (Ghiorso & Sack, 1995; Asimow & Ghiorso, 1998; Ghiorso *et al.*, 2001; Asimow *et al.*, 2003; Smith & Asimow, 2005; Thompson *et al.*, 2007; Antoshechkina *et al.*, 2010; Antoshechkina & Asimow, 2010) of PdF magma evolution starting from the primary melt determined by Fretzdorff & Haase (2002) in equilibrium with highest forsteritic olivine found in submarine products ($Fo_{90.4}$). Simulation 1 models the clinopyroxene appearance on the liquidus for different oxygen fugacity and water contents estimated for PdF products (Di Muro *et al.*, 2014; Pichavant *et al.*, 2016). Initial temperature determined at 1350°C from MgO-thermometer (Helz & Thornber, 1987). Simulation 2 computes theorical melts evolution starting from a residual melt experiencing 19 wt% of olivine fractionation at 9 kbar from the primary melt of Fretzdorff & Haase (2002) to reach Chisny and Petit Cratère bulk rocks composition respectively. Oxygen fugacity is fixed at NNO-0.5 (Pichavant *et al.*, 2016) and water content at 1.0 consistently with that in the most primitive PdF melt inclusions (Bureau *et al.*, 1998; Di Muro *et al.*, 2016). Simulation 3 studies the stability of the clinopyroxene-olivine assemblage in the Chisny modeled path and clinopyroxene dissolution when melt reaches shallower levels (4 kbar at 1190 °C). Clinopyroxene resorption is facilated by the slightly higher water content in these melts (Simulation 1) that in turns results from early clinopyroxene + olivine crystallization at deeper levels.

Annexe M6 : Boudoire *et al.* (en préparation – Contrib.)

VOIR ANNEXE M14 POUR LES BASES DE DONNEES VOLUMINEUSES

Electronic Appendix 1 : Composition (major and trace elements) of minerals analysed in this study.

VOIR ANNEXE M14 POUR LES BASES DE DONNEES VOLUMINEUSES

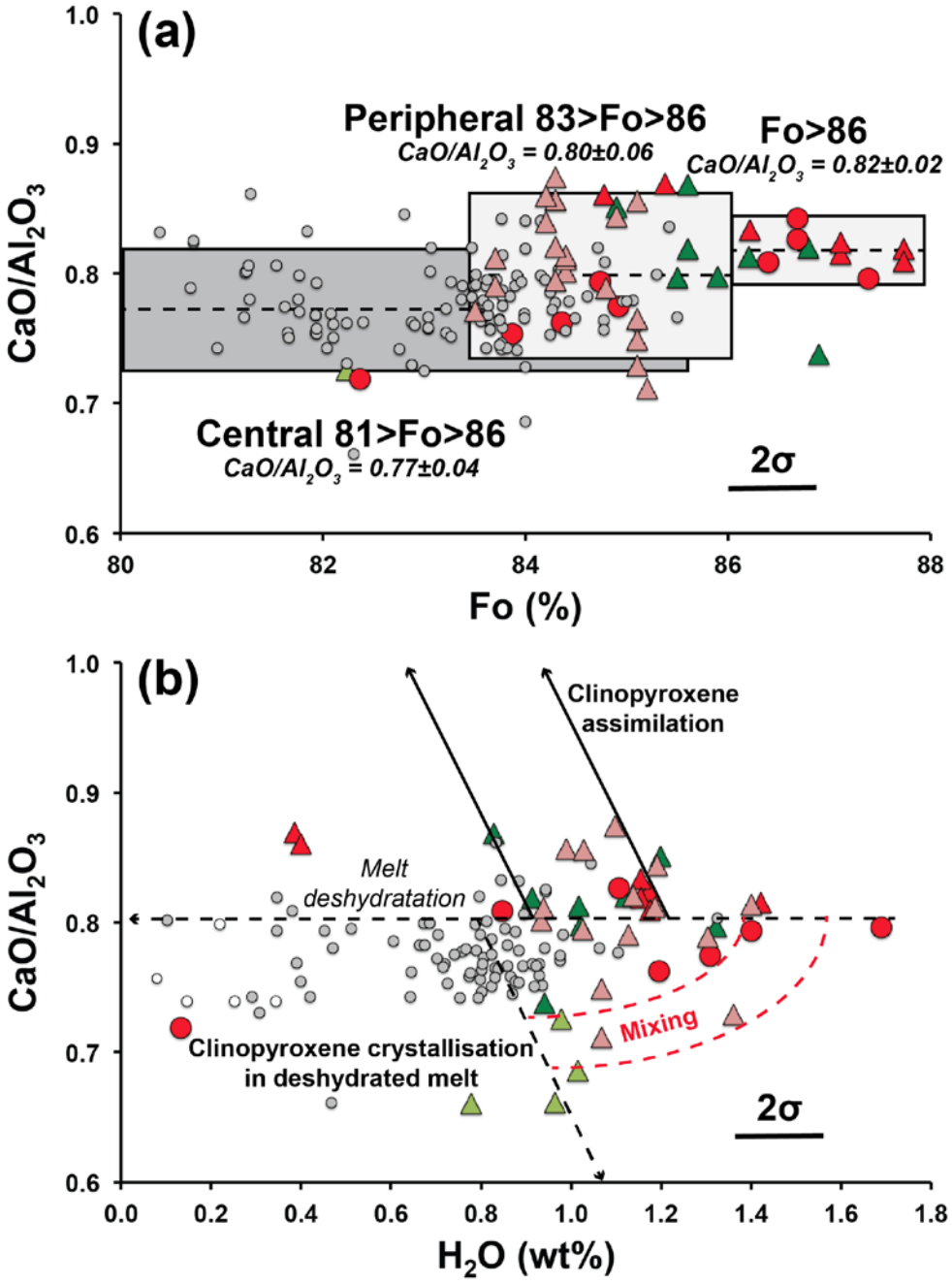
Electronic Appendix 2 : Composition (major, trace and volatiles) of melt inclusions and glassy groundmass analysed in this study.

		Number of Analysis	Density (g.cm^{-3})		Pressure (kbar)	
			d_{min}	d_{max}	P_{min}	P_{max}
Peripheral transitional basalts	Below Petit Cratère (BPC)*	44	0.17	0.87	0.4	4.2
	Trous Blancs (TB)*	5	0.75	0.86	3	3.9
	Piton Chisny (CHI)				*3.5*	*3.9*
	Piton Haüy (HA)				*3.9*	*4.2*
	Piton de Caille (PdC)				*3.1*	*5.7*
	Petit Cratère (PC)				*2.9*	*2.9*
Central transitional basalts	March 1998 (H)				*3.5*	*4.4*
	Classical eruptions (98-10)				*0*	*0.9*

Electronic Appendix 3 : Range of CO_2 densities and pressure calculation from fluid inclusions. * for new data documented in this study.

Eruptive center	Sample	Nature	Variably incompatible elements ratios			Canonical ratios		Sr-Nd isotopes	
			Th/Yb	Nb/Y	La/Yb	Nb/U	Ce/Pb	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$^{143}Nd/^{144}Nd$
PdN (Younger Lavas) *Smietana (2011)*	PdN 17	Pintade	0.95	0.98	10.7	39.3	17.5	0.704266	0.512846
	PdN 11	Plagioclase Basalt	1.26	0.64	9.8	43.2	25.0	0.704251	0.512852
	PdN 25	Aphyric Basalt	1.22	0.80	12.7	54.4	32.5	0.704229	0.512845
	PdN 29	Mugearite	1.39	0.96	12.2	45.8	28.7	0.704336	0.512831
	Average (n = 3)		**1.21**	**0.84**	**11.4**	**45.7**	**25.9**	**0.704271**	**0.512844**
Peripheral (NWRZ) Mis *This study*	Fo87.1 core	Alkaline affinity	**1.39**	**1.21**	**11.7**	**38.9**	**21.3**	**0.704298***	**0.512838***
	Fo84.3*	Tholeiitic affinity	**0.84**	**0.70**	**8.3**	**36.1**	**29.3**	**0.704151***	**0.512849***
PdF (5th April 2007) *Di Muro et al. (2014)*	**REU0704-051**	Oceanite	**0.88**	**0.64**	**7.9**	**35.0**	**36.5**	**0.704120**	**0.512865**

Electronic Appendix 4 : Comparison between ratios of variably incompatible elements, canonical ratios of highly incompatible elements and Sr-Nd isotopy in PdN Younger Lavas (Smietana, 2011), PdF 5th April 2007 melt (Di Muro *et al.*, 2014) and our melt inclusions with either an alkaline affinity (Fo87.1) or a tholeiitic one (Fo84.3*). Sr-Nd isotopy in PdN Younger Lavas (Smietana, 2011) are consistent with previous findings of Bosch *et al.* (2008). *Sr-Nd isotopy from bulk rock of TB (alkaline affinity; Boudoire et *al.*, in prep) and of PdC (tholeiitic affinity; Valer, 2016).



Electronic Appendix 5 : CaO/Al_2O_3 variability in melt inclusions (recalculated) as a function of (a) the forsterite content of hosted-olivines and (b) the dissolved water content.

Annexe M7 : Correction et validation des inclusions vitreuses au Piton de la Fournaise

We have listed (Chapter 2) many post-trapping processes that may affect the geochemical composition of melt inclusions. At Piton de la Fournaise, melt inclusions are usually corrected from the post-entrapment crystallization assuming a $Kd_{Fe\text{-}Mg}$ between olivine and melt of 0.306, determined experimentally by Fisk *et al.* (1988) for La Réunion magmas (Bureau *et al.*, 1998a, 1998b, 1999; Famin *et al.*, 2009; Vigouroux *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014, 2016; Valer, 2016; Gurioli *et al.*, submitted to G[3]). Conversely, Villemant *et al.* (2009) evidenced, based on the MELTS code modeling, that the use of a constant Kd may result in inaccurate corrections. Evaluating the effect of post-trapping correction on melt recalculation is thus extremely important when dealing with slight geochemical variations like for the PdF magma system.

Based on a compilation of published and new data acquired in this study, we highlight a good correlation (r^2 = 0.96; Fig. 1) between the forsterite content in olivine and the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio of hosted spinel (SpinCalc). This was previously suggested by Bureau *et al.* (1996, 1998a) and is used in this study to estimate the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio in melt (Maurel and Maurel, 1982) when no spinel was analysed in olivine.

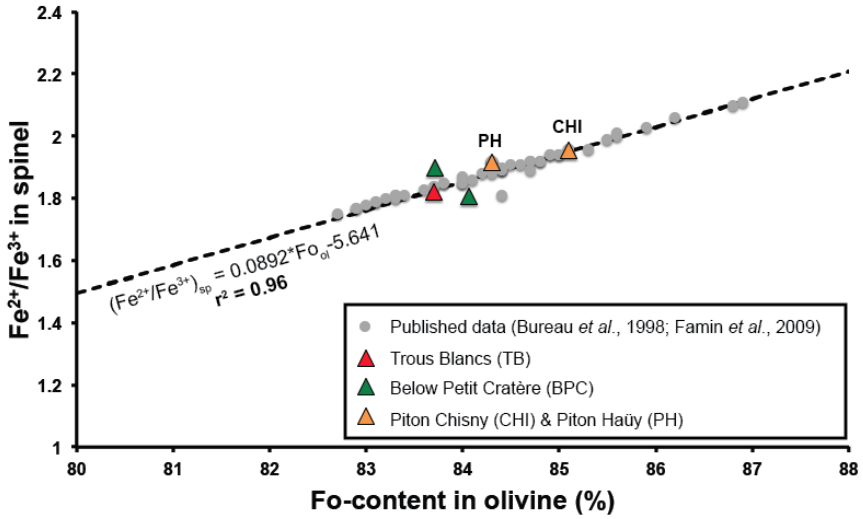
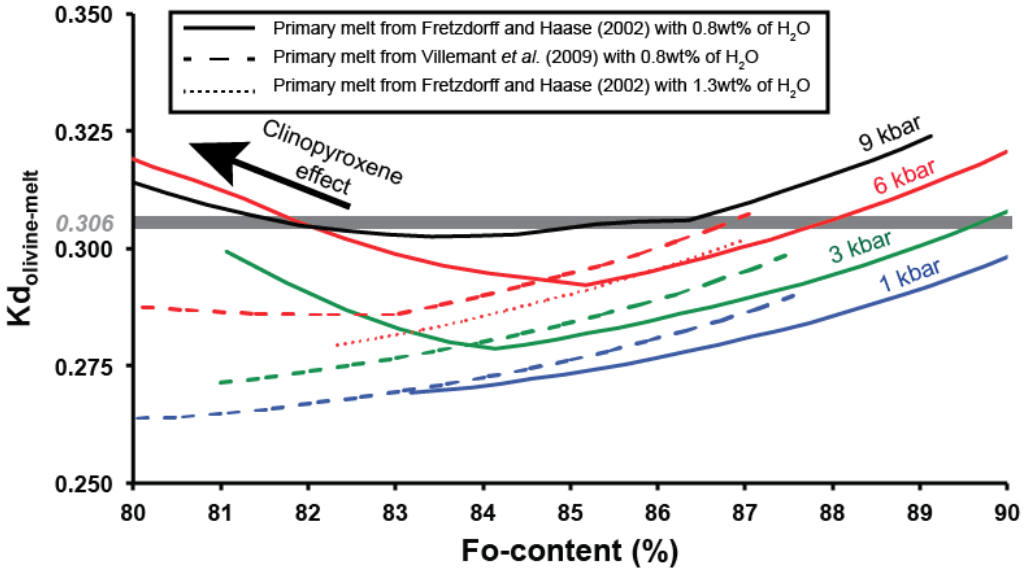


Fig. 1 : Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio in spinel relative to the forsterite (Fo) content of the hosting olivine.

To evaluate the more reliable $Kd_{olivine\text{-}melt}$ to correct the effect of the post-trapping crystallization (PEC), we have modelised the predicted Kd as a function of the pressure, melt composition and water content (Fig. 2). We have based this modeling on the AlphaMELTS code, in a similar way that described in the Chapter 4. Contrary to Villemant *et al.* (2009), we show that Kd values do not define a well linear trend but follow a more complex pattern (Fig. 2). We find that neither the water content, nor the initial melt composition strongly control the Kd. However, the evolution of the melt composition plays a major role and this is closely related to (1) the crystallisation sequence, and (2) the pressure of magma ponding. For

instance, we observe an inflexion point when the clinopyroxene starts to crystallize, leading to an increase of Kd values (Fig. 2). As (1) polybaric clinopyroxene crystallisation plays a major role in PdF melts, and (2) multiple magma ponding zones are present at PdF, it is thus challenging to propose a reliable estimation of the Kd, if neither the pressure, nor the extent of clinopyroxene crystallisation are constrained.

Fortunately, in our case (see Kdav on Fig. 2), we are dealing with melt inclusions in relatively deep peripheral products (3-6 kbar). In this pressure range, the use of an average Kd = 0.306 (Fisk *et al.*, 1988) seems reliable (Fig. 2). Actually, this Kd value is in accordance with the average Kd (0.31) determined by Brugier (2016) from various experimental measurements performed in recent PdF melts. Anyway, we estimate that a variation of the Kd from 0.306 to 0.296, only involves a variation <0.4 wt% for MgO, <0.15 wt% for Al_2O_3, <0.1 wt% for SiO_2, FeO, CaO and <0.02 wt% for other species (Na_2O, K_2O, NiO, P_2O_5, TiO_2) that fully overlaps the analytical error related to the microprobe analysis.



Primary Melt	H_2O (wt%)	Pressure (kbar)	Kdmin	Kdmax	Kdav
Fretzdorff and Haase (2002)	0.8	9	0.303	0.325	0.311 ± 0.007
		6	0.292	0.323	0.303 ± 0.010
		3	0.279	0.313	0.287 ± 0.010
		1	0.269	0.307	0.284 ± 0.012
Villemant *et al.* (2009)	0.8	6	0.286	0.312	0.295 ± 0.008
		3	0.271	0.298	0.283 ± 0.009
		1	0.264	0.29	0.274 ± 0.008
	1.3	6	0.279	0.302	0.289 ± 0.007

Fig. 2 : Variations of the Fe-Mg equilibrium partition coefficient between olivine and melt (Kd) in function of the primary melt composition (Fretzdorff and Haase, 2002; Villemant *et al.*, 2009), the water content and the pressure. The experimental value (Kd = 0.306) determined by Fisk *et al.* (1988) is reported.

The role of the Fe-loss on the composition of melt inclusions has never been investigated at Piton de la Fournaise. In order to evaluate its effect, we have compared the FeO_T content in melt inclusions with (1) the forsterite content of the hosting olivine (Fig. 3), and with (2) the range of FeO_T content in PdF bulk rocks and glasses (Chapter 4). We find that the FeO_T content in both bulk rocks and glasses is systematically higher than the majority of the FeO_T content from melt inclusions. On one hand, this may be indicator of a potential Fe-loss affecting Piton de la Fournaise melt inclusions. On another hand, we do not document any high $Kd_{ol\text{-}melt}$ in this study that is expected by both Fe-depletion and MgO-enrichment induced by FeO_T-loss (Danyushevsky *et al.*, 2002).

In order to constrain the observed variability of the FeO_T content in melt inclusions, we have modelised, using the AlphaMELTS code, the evolution of the FeO_T content as a function of the forsterite content (Fo) for different primary melts and pressures (Fig. 3). The initial water content was fixed at 0.8 wt% and the oxygen fugacity at NNO-0.5, in accordance with the best fit conditions described in the Chapter 4. We find that clinopyroxene crystallisation plays a major role in the evolution of the FeO_T content : if the olivine crystallisation tends to decrease the FeO_T content, the clinopyroxene crystallisation has the opposite behaviour. Starting from the primary melt composition of Fretzdorff and Haase (2002), our modeling overlaps the majority of melt inclusions, supporting the role of polybaric clinopyroxene crystallisation in Piton de la Fournaise melts (Fig. 3). Conversely, starting from the primary melt composition calculated by Villemant *et al.* (2009), we only fit a restricted part of the melt inclusions. But in this case, it is worth noting that their estimation of the primary melt composition was performed (1) starting from initially FeO_T-rich melt inclusions and, (2) by background olivine addition, without taking into account the potential role of the early clinopyroxene crystallisation. These result raises major issues regarding any attempt to correct potential Fe-loss in melt inclusions. In fact, we stress that the evaluation of the role of magma processes in the FeO_T variability has to be evaluated before performing a systematic Fe-loss correction in melt inclusions.

Anyway, whatever the starting conditions described above, some melt inclusions in our dataset remain below the modeled curves : part of those from the November 2002 eruption and the majority of those from the March 1998 eruption at the Hudson Crater (Fig. 3, 4a). These melt inclusions are mostly hosted in $Fo_{>85}$ olivines and are thus more prone to be affected by a Fe-loss process (Danyushevsky *et al.*, 2002).

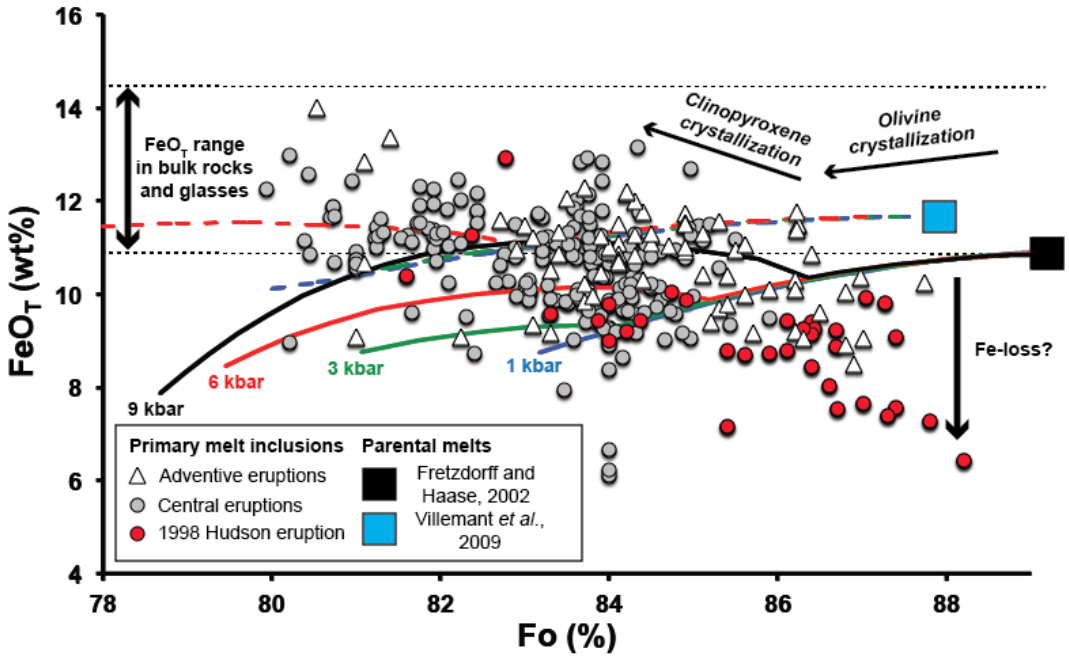


Fig. 3 : Olivine composition vs. FeO$_T$ content in hosted melt inclusions. Theorical curves of melt evolution by crystallisation are modeled (AlphaMELTS code) for a wide range of pressures and starting melt compositions.

The Fe-loss is often related to a S-loss due to the change of the oxidation state in melt inclusions, and is often linked to sulphur globules formation (Danyushevsky, 2000). No such such observation is made for PdF melt inclusions, (Fig. 4a). Only part of the melt inclusions from November 2002 and from March 1998 (Hudson) eruptions could be affected by Fe-loss. However, even in those melt inclusions, this process is not clearly highlighted because of the absence of a well-identified MgO-enrichment. For instance, the majority of melt inclusions from March 1998 (Hudson) overlaps part of the melt inclusions from adentive products (Trend 1; Fig. 4b). Similarly, melt inclusions from the November 2002 products are not totally distinguishable from the FeO$_T$-MgO trend defined by melt inclusions from central products (Trend 2; Fig. 4b).

Even if the effect of the Fe-loss seems limited in PdF melt inclusions, we have decided to determine the influence of the Fe-loss correction (with respect to a single PEC correction) on the contents of major elements in order to identify the most significative changes. Calculations were performed using the Petrolog3 software of Danyushevsky and Plechov (2011). One of the major issue to fullfil such aim, considering the potential magma processes affecting the FeO$_T$ content, is to constrain the initial FeO$_T$ content. To limit the influence of both contamination and crystallisation processes we have determined the initial FeO$_T$ from bulk rocks (instead of glasses, more prone to be affected by these processes). To reconstruct the initial FeO$_T$ content of the melt, we have recalculated the composition of the bulk rock at the equilibrium with the most magnesian hosted olivine (Table 1). This approach allows also taking into consideration the effect of crystal recycling (e.g. oceanites) on the bulk rock composition. We have used the same Kd than for the PEC correction (0.306; Fisk *et al.*, 1988).

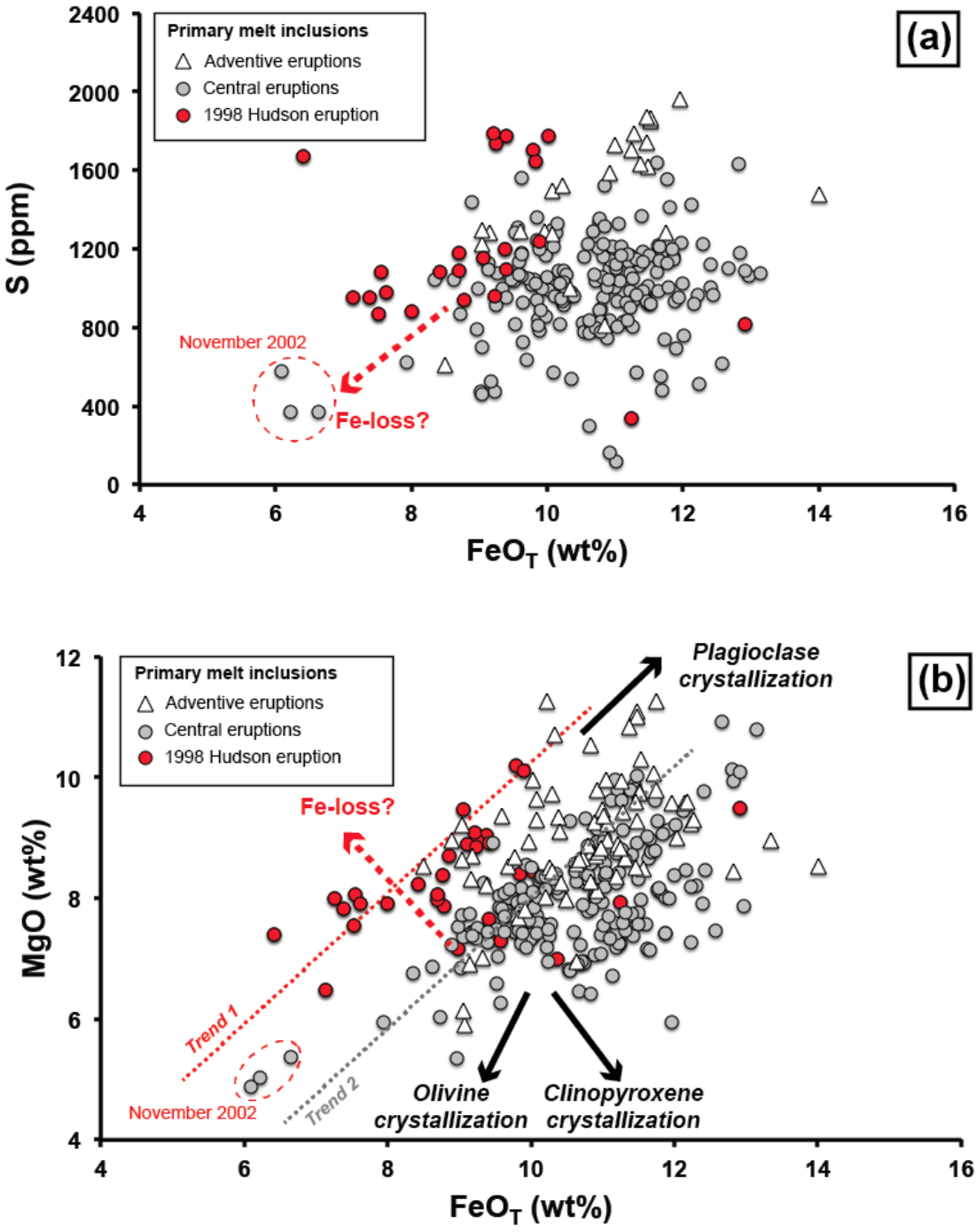


Fig. 4 : (a) FeO_T vs. S in melt inclusion suggesting that Fe-loss is limited in PdF melt inclusions. (b) FeO_T vs. MgO contents in melt inclusions supporting this hypothesis.

	Composition (wt%)											
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO_T	MnO	MgO	CaO	Na_2O	P_2O_5	K_2O	Fo_{max}	Kd_{Fe-Mg}
Bulk Rocks (Vlastelic *et al.*, 2005, 2007; Di Muro *et al.*, 2014; Valer, 2016; Boudoire *et al.*, in prep; Gurioli *et al.*, in prep; unpublished data from Vlastelic)												
Adventive activity												
Piton de Cailles	45.92	2.30	11.79	11.90	0.18	14.43	9.35	1.81		0.45	87.0	0.364
Piton Haüy	46.70	2.76	13.78	11.88	0.18	9.06	9.42	2.86	0.38	0.90	87.0	0.229
Trous Blancs	46.61	2.65	13.41	11.91	0.18	10.16	9.97	2.51	0.33	0.81	87.7	0.240
Piton Chisny	47.16	2.76	14.33	11.47	0.18	7.97	9.85	3.01	0.39	0.94	85.1	0.249
Below Petit Cratère	*47.96*	*2.85*	*13.91*	*11.85*	*0.17*	*8.33*	*10.71*	*2.71*	*0.33*	*0.76*	*85.2*	*0.249*
Petit Cratère	48.20	2.41	14.42	10.87	0.17	7.55	10.93	2.53	0.27	0.58	82.2	0.315
Central activity												
Kapor 1998	49.46	2.61	14.34	11.33	0.17	6.61	11.10	2.73	0.46	0.67	87.3	0.171
Hudson 1998	47.96	2.86	13.46	12.05	0.18	8.90	9.50	2.70	0.50	0.80	88.2	0.197
November 2002	48.29	2.62	13.95	11.15	0.17	7.63	11.16	2.65	0.33	0.74	84.0	0.269
March 2007	49.38	2.60	13.89	11.21	0.16	7.43	11.04	2.56	0.30	0.67	84.3	0.255
April 2007	48.62	2.39	12.62	11.63	0.17	10.34	10.07	2.29	0.27	0.60	85.5	0.305
November 2009	49.03	2.59	13.84	10.74	0.17	8.28	11.38	2.58	0.30	0.65	85.4	0.268
June 2014	48.70	2.83	14.29	11.36	0.17	6.68	11.08	2.78	0.37	0.74	85.9	0.196
August 2015	47.49	2.41	12.05	11.50	0.18	11.03	10.78	2.27	0.29	0.62	84.5	0.361
Glasses (Bureau *et al.*, 1998; Villemant *et al.*, 2009; Di Muro *et al.*, 2014; Gurioli *et al.*, in prep; this study; unpublished data from Vlastelic)												
Adventive activity												
Piton de Cailles												
Piton Haüy	47.28	2.81	13.65	11.17	0.16	8.44	10.58	2.74	0.34	0.77		
Trous Blancs	47.65	2.82	13.87	11.32	0.19	7.98	10.85	2.87	0.34	0.86		
Piton Chisny	47.90	2.97	15.59	11.18	0.17	7.07	10.04	2.85	0.37	0.86		
Below Petit Cratère	47.96	2.85	13.91	11.85	0.17	8.33	10.71	2.71	0.33	0.76		
Petit Cratère	48.04	3.68	12.88	14.30	0.22	4.84	9.57	3.09	0.30	0.90		
Central activity												
Kapor 1998	50.03	3.46	12.92	13.60	0.17	5.35	10.27	2.88	0.45	0.88		
Hudson 1998	49.40	4.14	13.10	13.23	0.19	5.17	10.11	2.98	0.54	1.13		
November 2002												
March 2007	50.16	3.44	13.44	12.84	0.21	5.25	10.44	2.95	0.43	0.83		
April 2007	49.66	2.60	13.80	11.14	0.20	8.12	10.90	2.62	0.31	0.65		
November 2009	49.86	2.96	14.82	11.54	0.14	5.59	10.96	2.94	0.37	0.81		
June 2014	50.00	3.27	13.97	12.00	0.18	5.78	10.72	2.81	0.39	0.87		
August 2015	48.96	2.97	13.81	11.31	0.17	6.58	11.90	3.19	0.36	0.75		

Table 1 : Composition of the bulk rock, the most magnesian olivine and the glasses for each eruptive product. A Kd of 0.306 between olivine and melt is used in order to estimate the composition of the parental melt at the equilibrium with the most magnesian olivine.

Bulk rock-glass line is a common tool used to evaluate the extent of the Fe-loss in melt inclusions (Head *et al.*, 2011; Tuohy *et al.*, 2016). Unaffected melt inclusions should be close to the line if we exclude any other magmatic processes affecting the FeO_T content than olivine crystallisation. Regarding melt inclusions from adventive (i.e. peripheral) products analysed in this study (Fig. 5), the effect of the Fe-loss is limited. Only part of melt inclusions from Piton de Caille (Fig. 5a) and Piton Haüy (Fig. 5b) may be affected. Melt inclusions from Trous Blancs (Fig. 5c), Piton Chisny (Fig. 5d) and the Below Petit Cratère deposit (Fig. 5e) fall close to the bulk rock-glass line. Those from Petit Cratère (Fig. 5f) are more widespread and may reflect at least partially the effect of the clinopyroxene crystallisation.

.

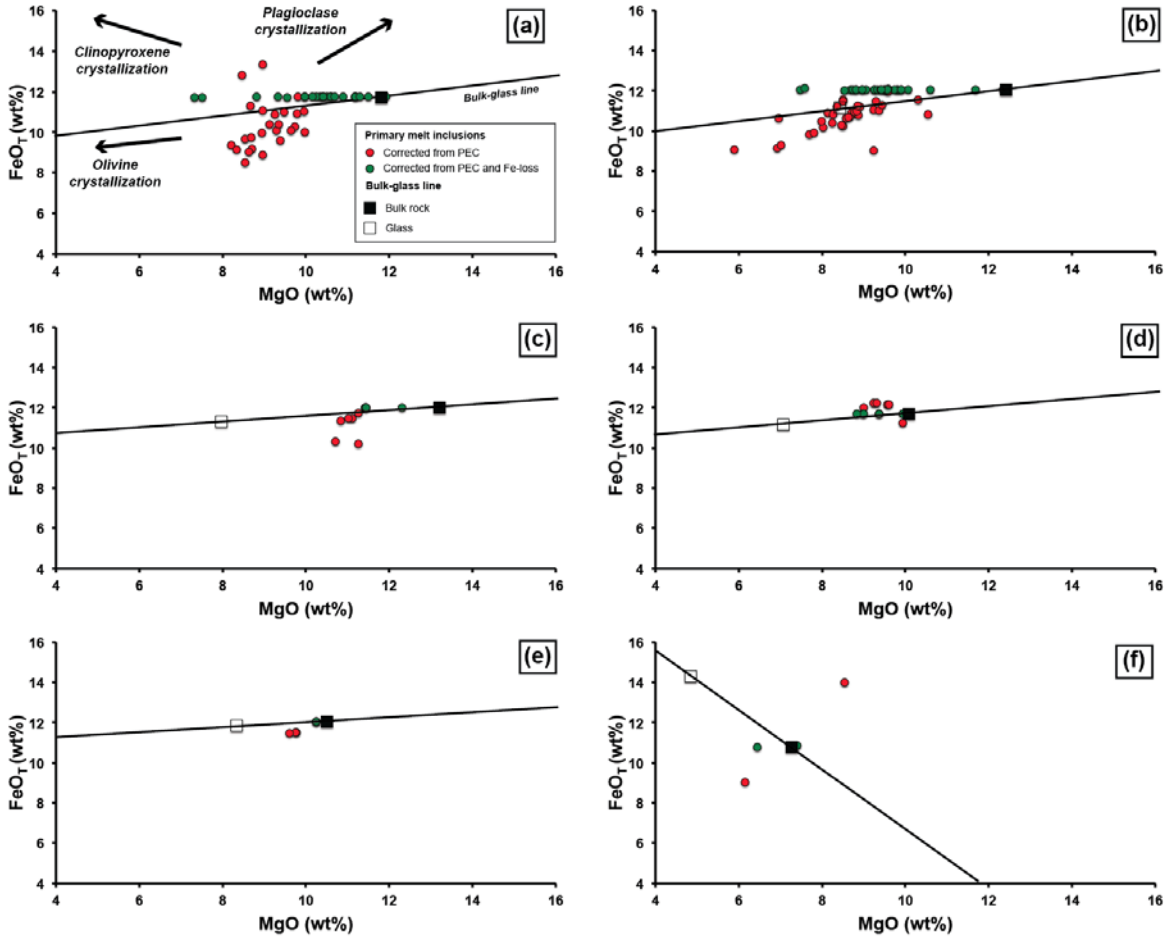


Fig. 4 : Comparison between PEC-corrected melt inclusions (in red) and Fe-loss-corrected melt inclusions (in green) from peripheral (adventive) products. The theorical bulk rock-glass lines are reported (Table 1). (a) Piton de Caille. (b) Piton Haüy. (c) Trous Blancs. (d) Piton Chisny. (e) Below Petit Cratère. (f) Petit Cratère.

In melt inclusions from central products (Fig. 5), the Fe-depletion seems more marked, especially in melt inclusions from the March 1998 products (Fig. 5a, b) and from the November 2002 products (Fig. 5c). Melt inclusions from the March 2007 (Fig. 5d), April

2007 (Fig. 5e), November 2009 (Fig. 5f), June 2014 (in a lesser extent, Fig. 5g) and August 2015 (Fig. 5h) products do not evidence significative Fe-depletion.

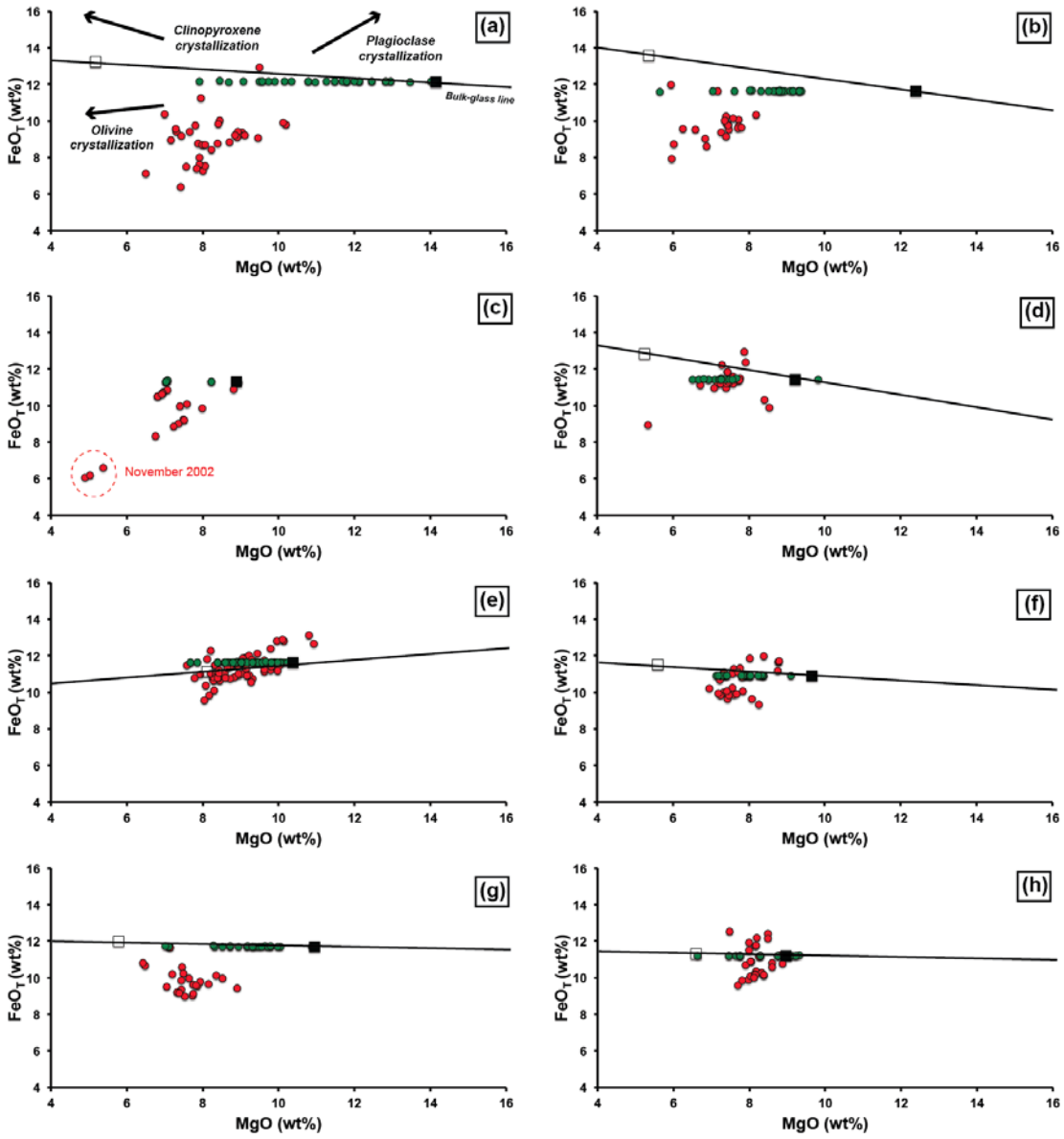


Fig. 5 : Comparison between PEC-corrected melt inclusions (in red) and Fe-loss-corrected melt inclusions (in green) from central products. The theorical bulk rock-glass lines are reported (Table 1). (a) March 1998 (Hudson). (b) March 1998 (Kapor). (c) November 2002. (d) March 2007. (e) April 2007. (f) November 2009. (g) June 2014. (h) August 2015.

	Compostitionnal variations (wt%) between primary melt inclusions corrected from PEC or from PEC + Fe-loss													
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	FeO_T	MnO	MgO	CaO	Na_2O	P_2O_5	K_2O	H_2O	CaO/Al_2O_3	K_2O/TiO_2
Min (wt%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Max (wt%)	2.90	0.78	3.83	0.91	5.15	5.75	0.05	6.61	3.04	0.67	0.12	0.29	0.29	0.00	0.00
Average (wt%)	0.86	0.16	0.84	0.24	1.27	1.47	0.01	1.22	0.67	0.15	0.02	0.04	0.05	0.00	0.00
Standard Deviation (wt%)	0.65	0.14	0.68	0.18	1.02	1.15	0.01	1.13	0.55	0.12	0.02	0.04	0.05	0.00	0.00
Number	348	348	348	348	348	348	347	348	348	348	339	348	142	348	348
95%-confidence (wt%)	0.07	0.01	0.07	0.02	0.11	0.12	0.00	0.12	0.06	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
$Min_{95\%}$ (wt%)	**0.79**	**0.15**	**0.77**	**0.22**	**1.16**	**1.35**	**0.01**	**1.10**	**0.62**	**0.14**	**0.02**	**0.04**	**0.04**	**0.00**	**0.00**
$Max_{95\%}$ (wt%)	**0.92**	**0.18**	**0.91**	**0.26**	**1.37**	**1.60**	**0.01**	**1.34**	**0.73**	**0.16**	**0.02**	**0.05**	**0.06**	**0.00**	**0.00**

Table 2 : Evaluation of the extent of compositional variations between a single PEC-correction and a Fe-loss-correction.

When we compare the results by applying a simple PEC-correction or coupled with a Fe-loss-correction (Table 2) we show that Fe and Mg are the most affected elements (1.1-1.6 wt% variations in a 95% confidence interval) in accordance with the previous findings of Tuohy *et al.* (2016). SiO_2, CaO, Al_2O_3 are less affected (0.6-0.9 wt% variations) whereas TiO_2, MnO, Na_2O, P_2O_5, K_2O and H_2O only record minor variations (<0.2 wt%). Interestingly, CaO/Al_2O_3 and K_2O/TiO_2 ratios are not affected, and the Alkalinity Index differs only slightly (0.12-0.16 higher after Fe-loss correcting).

Considering the effect of magma processes potentially involved in the variability of the FeO_T content in Piton de la Fournaise melts (crystallisation, contamination, crystal recycling, source heterogeneities), we thus stress that (1) correcting the Fe-loss effect is not adapted in our case, and (2) a simple PEC-correction is recommanded to not create any bias in our database. Even if some melt inclusions may be affected by Fe-loss, this process seems limited in our case and a systematic correction will obviously introduce a bias. We point out that any slight variability of the FeO_T and MgO contents have to be considered carefully regarding the potential effect of the Fe-loss in some products.

Fe-gain can also occurs in melt inclusions, mainly related to reheating processes (Danyushevsky *et al.*, 2002). In this study, melt inclusions were not reheated and were selected in crystals from fresh lapilli and/or bomb in order to limit post-crystallisation processes related to slower cooling. Furthermore, no sytematic H_2O-loss is observed with Fe-enrichment (Fig. 6a).

Finally, we note a larger variability of major elements contents in melt inclusions displaying high PEC values (Fig. 6b). In order to define a PEC threshold able to provide a confident dataset of corrected melt inclusions, we have developed a code in Python language, using the Mahalanobis distance aimed to recognize outliers in multivariate datasets (De Maesschalk *et al.*, 2000). We find a greater dispersion for major elements contents in melt inclusions whose PEC values >7.5%. For instance the FeO_T contents in melt inclusions show a greater variability for PEC values >7.5% (2σ = 3.4wt%) than for PEC values <7.5% (2σ = 2.2wt%). This could suggest the effect of uncorrected post-trapping processes as Fe-loss or Fe-gain (Fig. 6b) rather than a true geochemical variability (not observed for lower PEC, even in high magnesian olivines).

In conclusion, considering (1) the above results, (2) the clinopyroxene role in PdF melts (inducing variations of both Kd and FeO_T content), and (3) the abundance of xenocrysts in PdF melts, we stress that the current best way to take into account post-trapping effect affecting PdF melt inclusions without introducing any bias is to :

(1) keep a constant Kd as experimentally defined by Fisk *et al.* (1988) and Brugier (2016), i.e. a Kd = 0.306;

(2) correct melt inclusions from post-trapping crystallisation (PEC) only. If potential Fe-loss may occur in some particular samples, it mainly affects the FeO_T and MgO contents. This effect may be probably limited excluding melt inclusions whose PEC values are higher than 7.5%.

We specify that in this study, where we compile a huge melt inclusions database from PdF products, we choose to not include some data. They refer to melt inclusions (1) that show evidence of Si-Na migration related to the electronic beam (EPMA), (2) for which, it is not possible to estimate the PEC with the same protocol (and thus to guarantee the homogeneity of the database) and (3) for which, no distinction between primary and secondary melt inclusions is made.

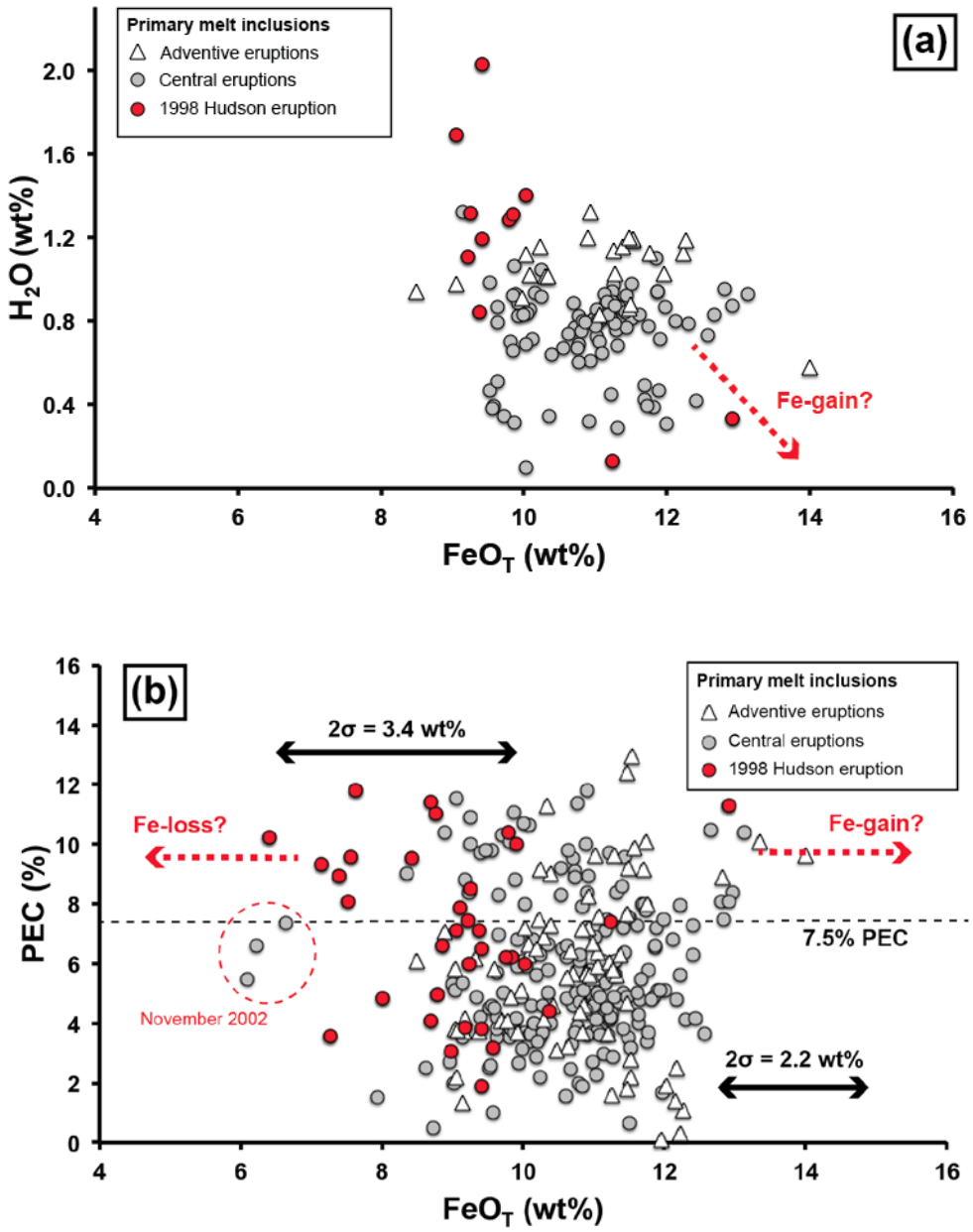


Fig. 6 : (a) FeO_T vs. H_2O content in melt inclusions. (b) Evaluation of the FeO_T content variability as a function of the PEC rate.

Références complémentaires

De Maesschalck, R., Jouan-Rimbaud, D. and Massart, D.L., 2000. The mahalanobis distance. Chemometrics and intelligent laboratory systems, 50(1), pp.1-18.

Annexe M8 : Boudoire *et al.* (en préparation - EPSL)

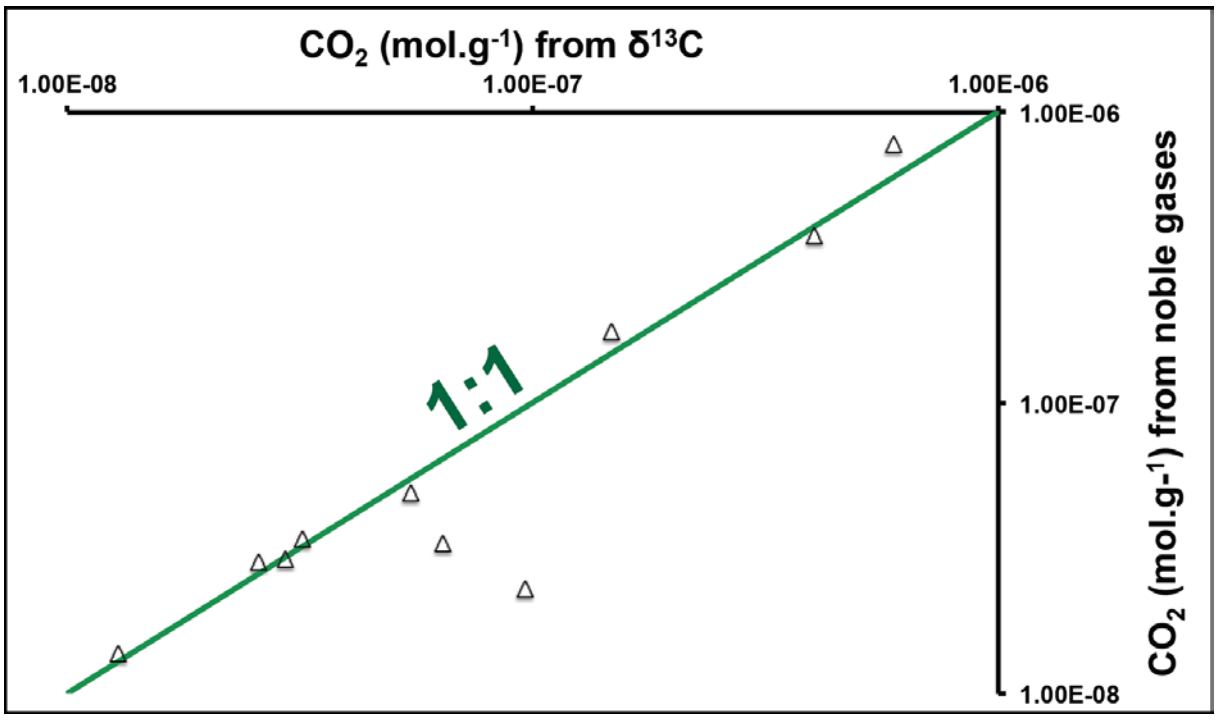


Fig. A1 : Comparison between measured CO_2 contents for $\delta^{13}C$ analysis and estimated CO_2 content from noble gases crushing evidencing a good reliability. In these study, noble gases are compared with CO_2 resulting from the same crushing in order to avoid any biais related to the different methods inferred for some points out of the 1 :1 line.

VOIR ANNEXE M14 POUR LES BASES DE DONNEES VOLUMINEUSES

Table A1 : Raman spectra analysis and phase identification. Peak intensity : (--) very weak, (-) weak, (+) strong, (++) very strong. Additional data from Piton Chisny and Piton Haüy peripheral lavas are provided (Boudoire et al., in prep).

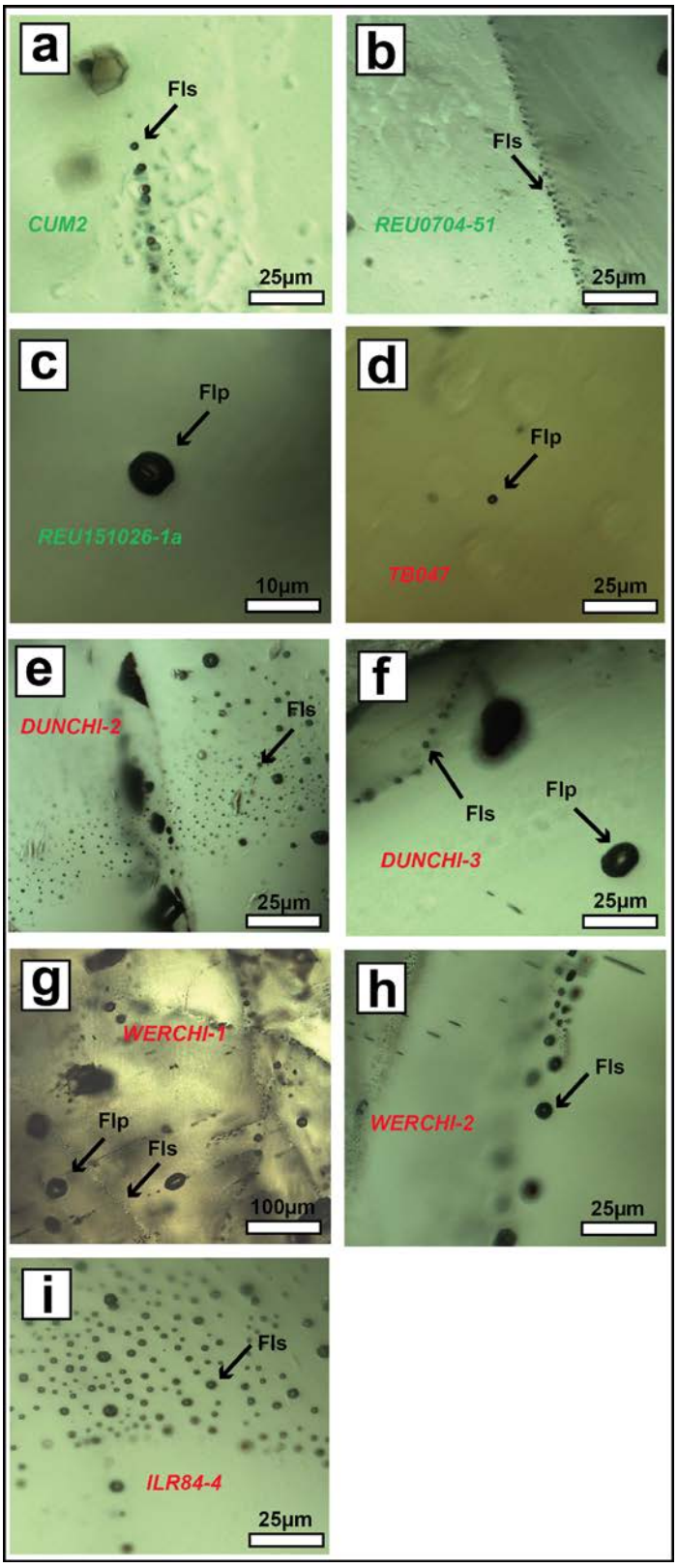


Fig. A2 : Microphotographs of primary (FIp) and secondary (FIs) fluid inclusions from the other samples not represented in Fig. 2 : (a) CUM2 : enclave; (b) REU0704-51 : lava; (c) REU151026-1a : pyroclast; (d) TB047 : pyroclast; (e) DUNCHI-2 : enclave; (f) DUNCHI-3 : enclave; (g) WERCHI-1 : enclave; (h) WERCHI-2 : enclave; (i) ILR84-4 : enclave.

Annexe M9 : Boudoire *et al.* (2017a)

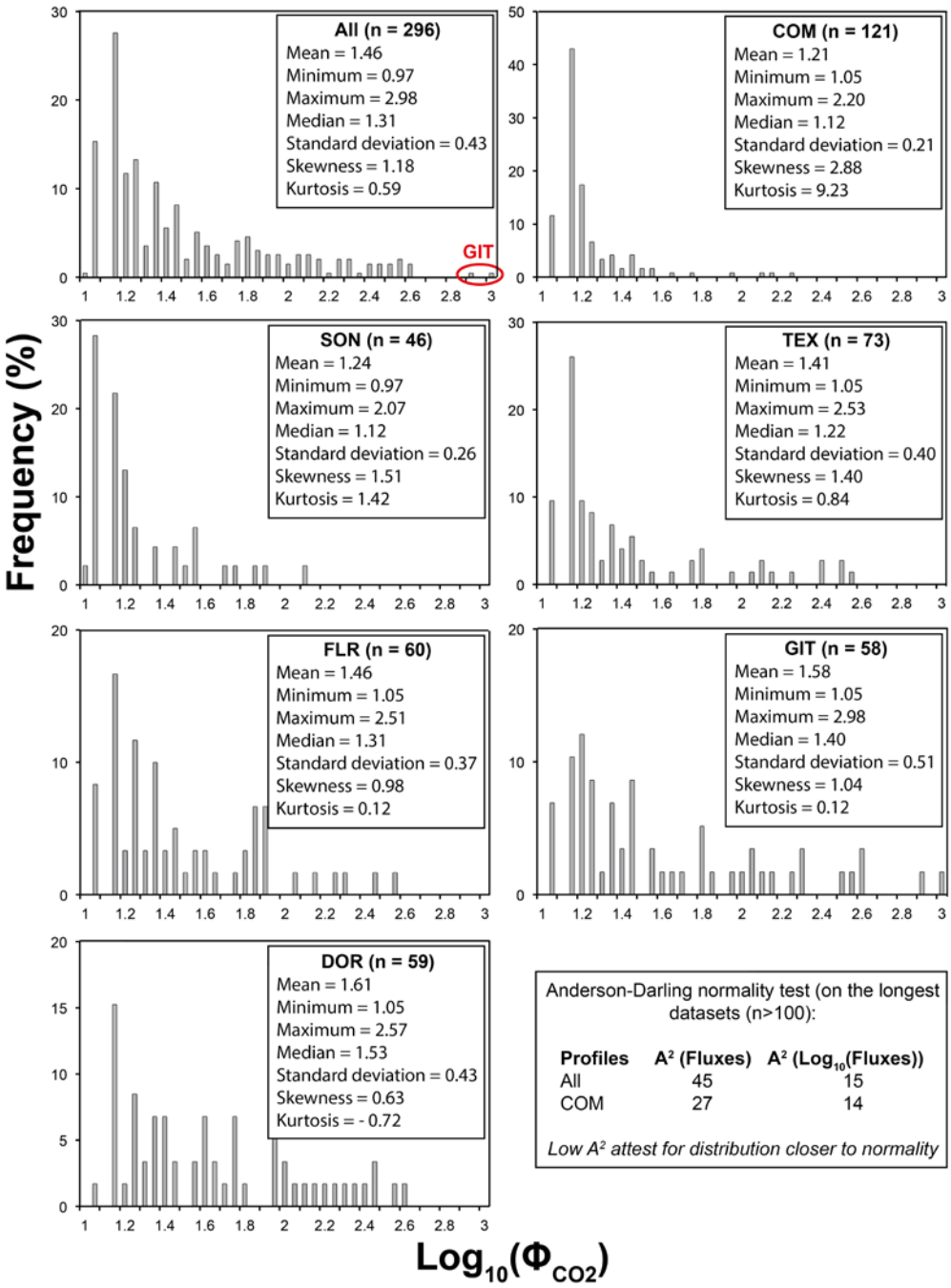


Fig. A1 : Main statistical parameters for each profile of diffuse CO_2 soil emissions. The highest fluxes have been measured at the proximal GIT profile, measured 3 months before the other profiles. Profiles have been analyses independently one from the other because of the time delay of data acquisition at different profiles and variable spacing. "n" : number of measured points. The skewness measures the asymmetry of the normal distribution about its mean. The kurtosis measures the tallness of the distribution. Both parameters are close to zero in symmetric normally distributions. Data are closer to log normal distribution (Giammanco *et al.*, 1998; Liuzzo *et al.*, 2015).

Profiles	Latitude	Longitude	Soil CO_2 fluxes ($g.m^{-2}.d^{-1}$)	CO_2 content (ppm in vials)	$\delta^{13}C$ (‰)
SON	-21.149096	55.605845	117	3987	-13.33
DOR	-21.172383	55.623876	186	15401	-24.15
DOR	-21.170963	55.625781	373	20513	-20.83
DOR	-21.162616	55.624930	261	22793	-13.14
TEX	-21.190973	55.653634	160	8276	-24.20
TEX	-21.191139	55.654285	227	9233	-17.99
TEX	-21.189905	55.656943	119	6646	-22.99
FLR	-21.211659	55.679801	160	8650	-23.51
FLR	-21.214110	55.679924	132	10074	-23.33
FLR	-21.214403	55.679453	261	12559	-22.81
GIT	-21.219125	55.683997	762	47000	-13.34
GIT	-21.218875	55.684296	309	25470	-14.93
GIT	-21.216072	55.688109	951	52618	-23.16

Table A1 : Sample sites for carbon isotopic analysis.

Annexe M10 : Boudoire *et al.* (en préparation - JGR)

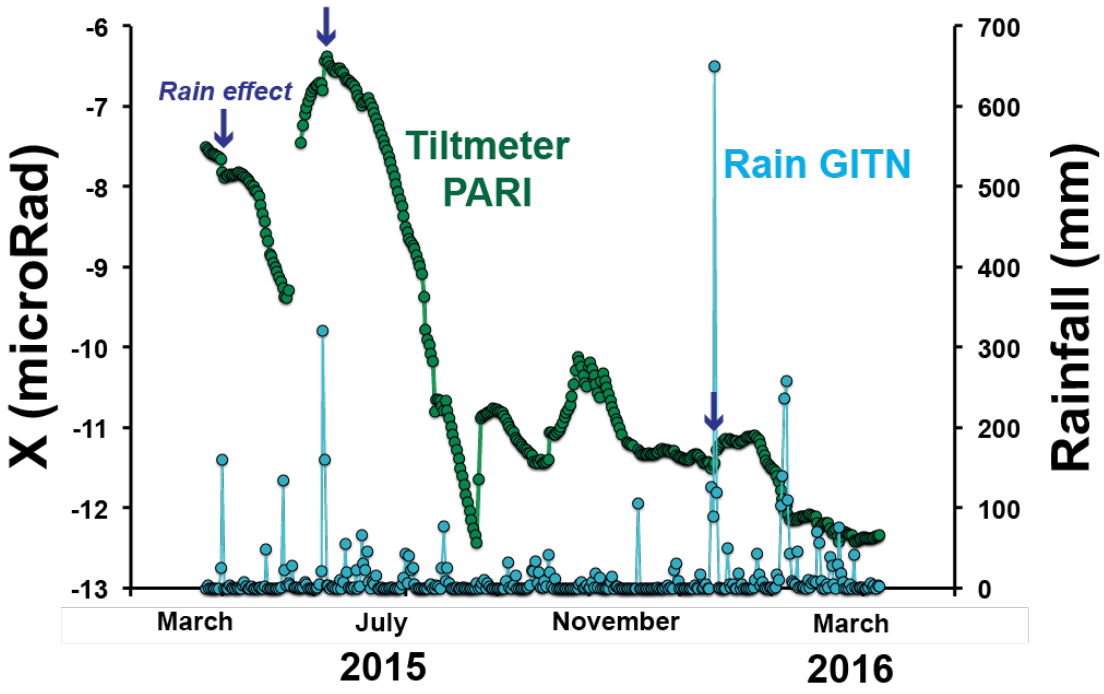


Fig. S1: Comparison between the rainfall recorded at GITN and the tiltmeter signal (EW component) recorded at PARI close to GITN (see Fig. 1a for location).

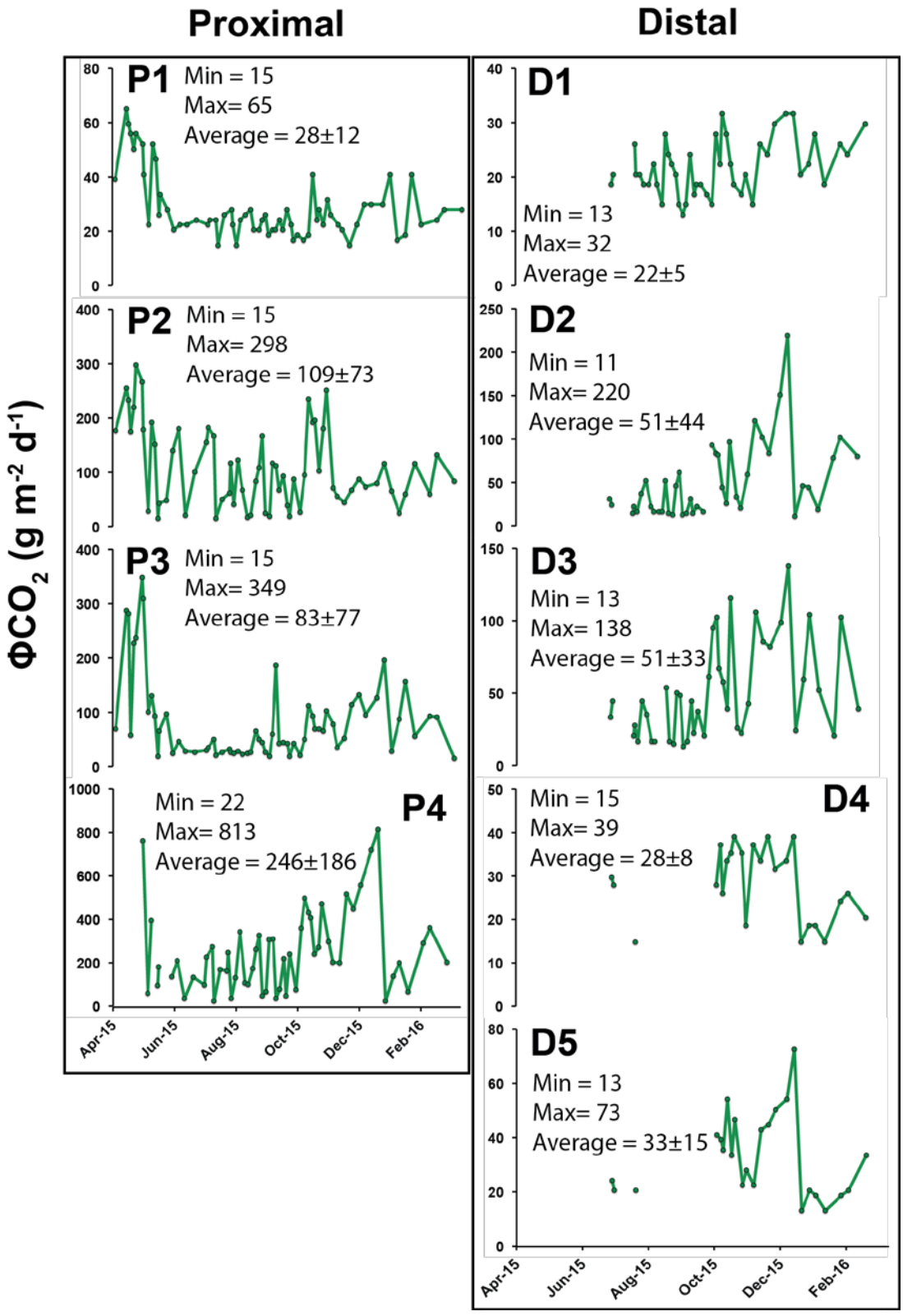


Fig. S2: Raw soil CO_2 fluxes for each control point and corresponding statistics.

Environmental parameters	Control points									
	D5		D4		D3		D2		D1	
	Hourly	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*
Pressure (P)	0.01	0.01	0.06	**0.10**	**0.21**	0.20	**0.15**	0.15	**0.16**	0.13
Temperature (T)	0.08	0.02	0.08	**0.19**	**0.14**	0.08	**0.11**	0.08	0.08	0.04
Wind Speed (W)	0.02	0.06	0.03	0.06	0.03	0.10	0.00	0.06	0.00	0.01
Air Moisture (rh)	**0.14**	0.10	**0.15**	0.01	**0.10**	0.05	0.06	0.09	0.06	**0.11**
Radiance (Ra)	0.05	0.00	0.07	0.02	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02
TOTAL	**0.30**	**0.19**	**0.39**	**0.38**	**0.53**	**0.43**	**0.34**	**0.38**	**0.30**	**0.31**
Pluviometry (H-24)	0.00		0.08		0.00		0.00		0.04	
Pluviometry (H-48)	0.01		0.06		0.02		0.02		0.02	
Pluviometry (Week)	0.04		0.01		0.03		0.01		0.03	

	P5		P3		P2		P1		Average (P1-P2-P3)	
	Hourly	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*
Pressure (P)	0.08	0.07	**0.15**	0.13	0.06	0.05	**0.13**	0.12	**0.15**	0.13
Temperature (T)	0.09	0.05	0.09	0.07	0.06	0.03	0.07	0.10	0.10	0.10
Wind Speed (W)	0.03	**0.12**	0.02	0.06	0.04	**0.14**	0.01	0.09	0.03	0.12
Air Moisture (rh)	0.06	0.08	0.03	0.04	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02
Radiance (Ra)	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	**0.28**	**0.33**	**0.30**	**0.30**	**0.18**	**0.23**	**0.22**	**0.32**	**0.29**	**0.37**
Pluviometry (H-24)	0.00		0.00		0.02		0.02		0.00	
Pluviometry (H-48)	0.03		0.01		0.05		0.05		0.04	
Pluviometry (Week)	0.03		0.01		0.01		0.01		0.01	

Table S1: Correlation coefficients between soil CO_2 fluxes and environmental parameters (daily and hourly) for each control points. In bold, environmental parameters with a >10%-contribution to the raw signal. In green: the most important contributing factor used to correct the signal. In red: important contributing factor for which the correcting model is not accurate (unreliable t-test), requiring to consider the second most important contributing factor.

(a) CORRELATION COEFFICIENTS WITH RAW DATA

ALL VALUES	Control points							
	P5		P3		P1		Average (P1-P3-P5)	
	Hourly	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*
Pressure sea (P)	**0.18**	0.17	**0.20**	0.17	**0.18**	0.17	**0.26**	0.24
Pressure onsite (P)	0.05		0.13		0.09		0.12	
Temperature (T)	**0.12**	0.09	**0.10**	0.10	0.07	**0.13**	**0.13**	0.13
Wind Speed (W)	0.02	**0.15**	0.02	0.07	0.00	0.08	0.01	**0.13**
Air Moisture (rh)	0.02	0.06	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.06
Radiance (Ra)	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02
TOTAL	**0.42**	**0.49**	**0.46**	**0.37**	**0.36**	**0.39**	**0.55**	**0.58**
Pluviometry (H-24)	0.01		0.00		0.02		0.01	
Pluviometry (H-48)	0.05		0.01		0.04		0.04	
Pluviometry (Week)	0.01		0.01		0.00		0.01	

BACKGROUND VALUES	P5		P3		P1		Average (P1-P3-P5)	
	Hourly	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*
Pressure sea (P)	0.00	0.00	0.00	0.00	**0.11**	0.10	0.01	0.04
Pressure onsite (P)	0.00		0.00		0.02		0.00	
Temperature (T)	0.01	0.02	0.02	0.00	0.04	0.01	0.01	0.00
Wind Speed (W)	**0.12**	0.07	0.01	0.02	0.00	0.05	0.02	**0.10**
Air Moisture (rh)	**0.12**	0.03	0.03	0.00	0.00	0.08	0.00	0.01
Radiance (Ra)	0.01	0.06	**0.19**	0.08	0.00	0.01	0.01	0.01
TOTAL	**0.26**	**0.18**	**0.25**	**0.10**	**0.17**	**0.25**	**0.05**	**0.16**
Pluviometry (H-24)	0.02		0.02		0.03		0.00	
Pluviometry (H-48)	0.01		0.00		0.02		0.00	
Pluviometry (Week)	0.03		0.05		0.00		0.01	

(b) CORRELATION COEFFICIENTS AFTER SIMPLE LINEAR REGRESSION CORRECTION

FROM ALL VALUES	Control points							
	P5		P3		P1		Average (P1-P3-P5)	
	Hourly	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*
Pressure sea (P)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pressure onsite (P)	0.01		0.00		0.00		0.01	
Temperature (T)	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Wind Speed (W)	0.02	0.05	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03
Air Moisture (rh)	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Radiance (Ra)	0.03	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.04
TOTAL	**0.12**	**0.10**	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.08

FROM BACKGROUND VALUES	P5		P3		P1		Average (P1-P3-P5)	
	Hourly	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*	*Hourly*	*Daily*
Pressure sea (P)	**0.18**	0.17	**0.17**	0.15	0.09	0.09	**0.26**	0.24
Pressure onsite (P)	0.05		0.13		0.04		0.12	
Temperature (T)	**0.12**	0.09	0.07	0.08	0.04	0.08	**0.13**	0.13
Wind Speed (W)	0.02	**0.15**	0.03	0.07	0.00	0.06	0.01	**0.13**
Air Moisture (rh)	0.02	0.06	0.04	0.02	0.00	0.01	0.02	0.06
Radiance (Ra)	0.03	0.02	0.03	0.04	0.01	0.00	0.01	0.02
TOTAL	**0.42**	**0.49**	**0.47**	**0.36**	**0.18**	**0.24**	**0.55**	**0.58**

Table S2: (a) Correlation coefficients between soil CO_2 fluxes and environmental parameters (daily and hourly) for each control points considering the whole dataset or only the values form the background population (see text for explanations). In bold, environmental parameters with a >10%-contribution to the raw signal. In green: the most important contributing factor used to correct the signal. In red: important contributing factor for which the correcting model is not accurate (unreliable t-test), requiring to consider the second most important contributing factor. (b) Correlation coefficients between soil CO_2 fluxes and environmental parameters after linear regression correction. Correction based on the whole dataset lead to weak correlations with

environmental parameters (<5 %). Correction based on the values from the background population are lead to corrected values indistinguishable to raw data.

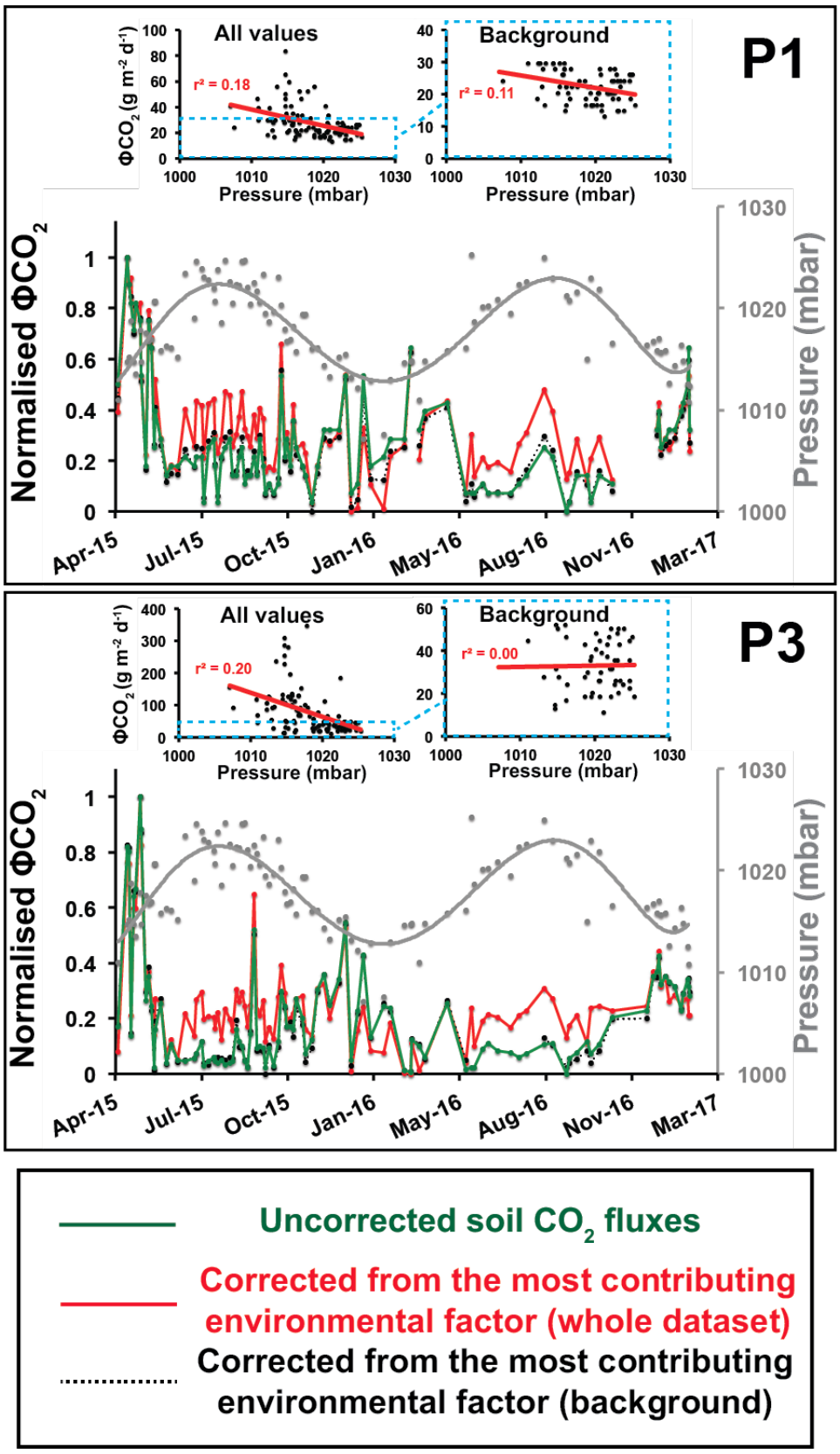


Fig. S3: Comparison between uncorrected raw soil CO_2 signal, corrected soil CO_2 signal (based on all values) and corrected soil CO_2 signal (based on values from the background population) at P1 and P3 where (1) a longer time-serie is available (≈ 100 values) and; (2) the null-hypothesis is rejected by the t-test at a 5% level of significance (see text for explanations).

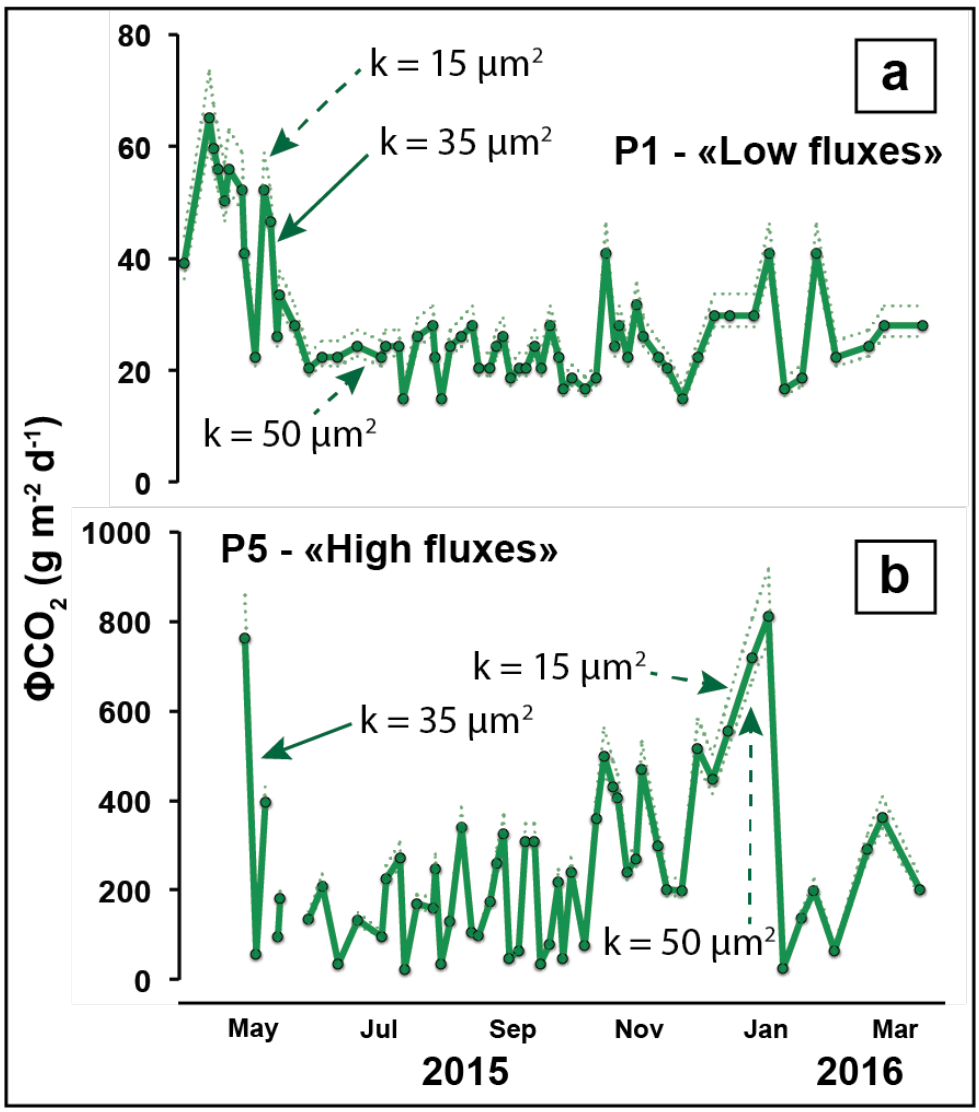


Fig. S4: Soil CO_2 fluxes time-series using different soil permeabilities (from k = 15 µm² up to 50 µm2). No significant change is noticeable for both (a) low fluxes (20-70 $gm^{-2}d^{-1}$) and, (b) high fluxes (up to 900 $gm^{-2}d^{-1}$)

Annexe M11 : Flux de CO_2 à travers le sol au Piton de la Fournaise

Comparison between dynamic concentration and accumulation chamber methods

In this study, the soil CO_2 survey (Boudoire *et al.*, 2017a) was performed using both the « dynamic concentration » method and the « accumulation chamber » method (see Chapter 2 for a description of each method). The 262 measurements performed with each method reveal that there is a huge discrepancy between soil CO_2 fluxes calculated from dynamic concentrations (using the equation of Camarda *et al.*, 2006) and measured soil CO_2 fluxes on the floor by the accumulation chamber (Fig. 1). Similar results were also reported in other volcanic edifices (Carapezza et Granieri, 2004; Toutain *et al.*, 2012). Actually, only 7% of the dataset falls close the 1:1 line and is defined by the lowest soil CO_2 fluxes (<30 $g.m^{-2}.d^{-1}$). These low values are often related to an organic production in various volcanic systems (Chiodini *et al.*, 2001, 2008; Granieri *et al.*, 2003; Giammanco *et al.*, 2010). Similarly Camarda *et al*. (2012) highlight that soil CO_2 respiration ranges between 0.2 and 21 $g.m^{-2}.d^{-1}$. On the contrary, 21% of the dataset is described by high estimated soil CO_2 fluxes (up to 370 $g.m^{-2}.d^{-1}$) with respect to measured ones (less than 20 $g.m^{-2}.d^{-1}$). Finally for 72% of the dataset measured soil CO_2 fluxes are null whereas the estimated ones are more than 30 $g.m^{-2}.d^{-1}$.

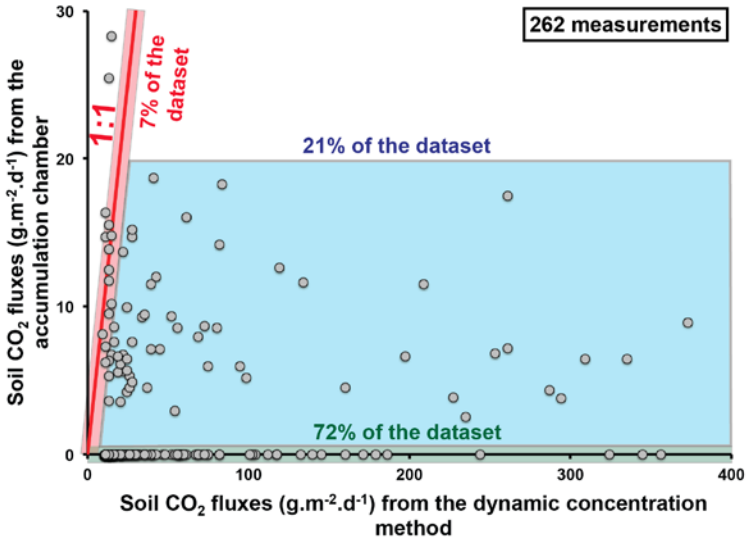


Fig. 1 : Comparison between soil CO_2 fluxes estimated from the dynamic concentration method (k = 35 μm^2; Liuzzo *et al.*, 2015) and measured from the accumulation chamber.

Regarding the methodology related to each method, such discrepancy between estimated and measured soil CO_2 fluxes could result from (1) a different permeability than predicted by Camarda *et al.* (2006) in the estimation of fluxes from the dynamic concentrations, or (2) the presence of an impermeable layer on the floor, which avoid a direct

vertical ascent of CO_2 (the dynamic concentration method being a measurement at 50 cm-depth whereas the accumulation chamber measures CO_2 fluxes on the floor).

Camarda *et al.* (2006a) highlighted that their equation is available for a large range of volcanic soil permeabilities leading only to minor uncertainty on fluxes (<5 %). Thus, the first hypothesis (1) seems unrealistic here. In order to test the second hypothesis (2) we have made a test comparing (2a) estimated soil CO_2 fluxes from dynamic concentrations (Flux 1; Fig. 2) with (2b) measured soil CO_2 fluxes by the accumulation chamber, exactly at the same place but clogging the hole (Flux 2; Fig. 2), (2b) measured soil CO_2 fluxes by the accumulation chamber opening the hole (Flux 3; Fig. 2) and, (2c) estimated soil CO_2 fluxes at 50 cm-depth considering an extrapolation between the section of the hole and the section of the accumulation chamber (Flux 4; Fig. 2).

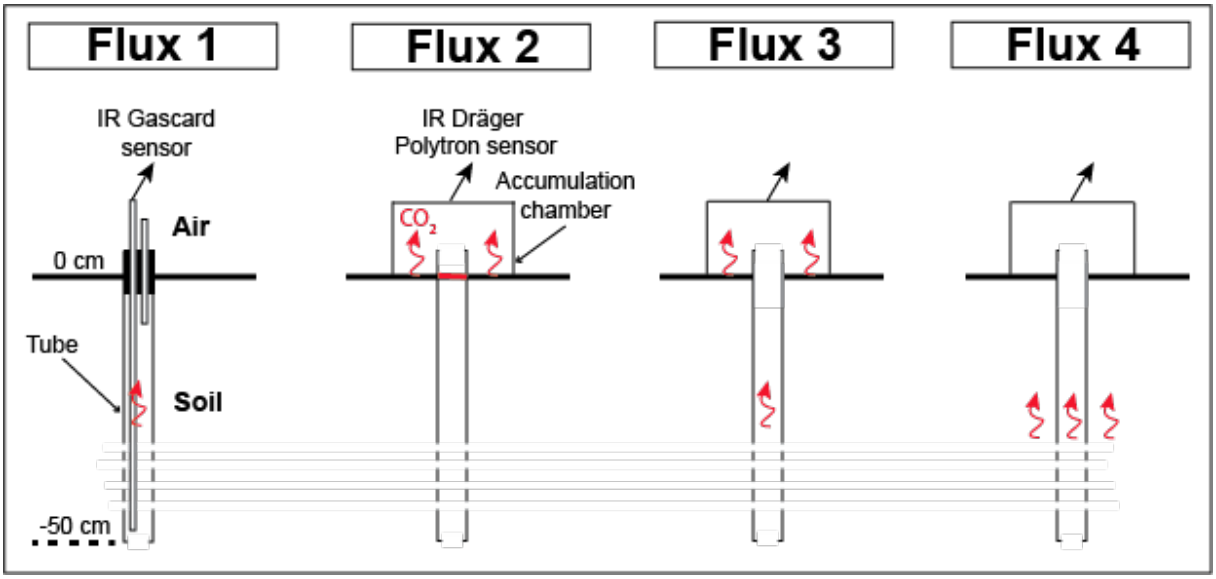


Fig. 2 : Test of soil CO_2 flux measurements. Flux 1 for soil CO_2 fluxes from the dynamic concentration method (50 cm-depth). Flux 2 for soil CO_2 fluxes from the accumulation chamber (on the floor). Flux 3 for soil CO_2 fluxes from the accumulation chamber, opening the hole (on the floor but creating a hole by-passing the first soil layer up to 50 cm-depth). Flux 4 for soil CO_2 fluxes from the accumulation chamber estimated at 50 cm-depth considering an extrapolation of Flux 3 to the whole chamber section and subtracting Flux 2 on the floor.

The test was performed on four control points (P1, P2, P3, P5) at GITN (see Chapter 5), close to the central area, which is the place where the highest soil CO_2 fluxes were measured in this study by the dynamic concentration method (FLUX 1). P1 and P2 are defined by low fluxes during the test (<32 $g.m^{-2}.d^{-1}$) with respect to P3 and P5 (>181 $g.m^{-2}.d^{-1}$). On the contrary, soil CO_2 fluxes measured on the floor by the accumulation chamber (FLUX 2) are always <35 $g.m^{-2}.d^{-1}$ and mostly <4 $g.m^{-2}.d^{-1}$, in accordance with the results highlighted by the soil CO_2 survey.

We firstly analyzed the evolution of soil CO_2 fluxes (FLUX 1 and FLUX 3) during 10 minutes for each point (Fig. 3). It is worth noting that the beginning of the measurements is generally set by more important concentration values (suggesting CO_2 accumulation at 50 cm-depth) followed after few seconds by a stabilization of the signal (when the CO_2 overflow is drained). We note that measured (Fig. 3a) and calculated fluxes (Fig. 3b) were constant during

the measurements at P1 and P2. Inversely, temporal variations were observed for the highest fluxes set at P3 and P5. We point out that P3 and P5 are also the only points at GITN where a small but detectable correlation between fluxes and windspeed was evidenced (see Chapter 5). Such windspeed effect was also described at Stromboli (Carapezza *et al.*, 2009) and was attributed to the Venturi effect within the soil. Consequently it makes difficult to extract a single flux value for these points, and we have considered the 10 min-average in the followings as representative of the soil CO_2 fluxes.

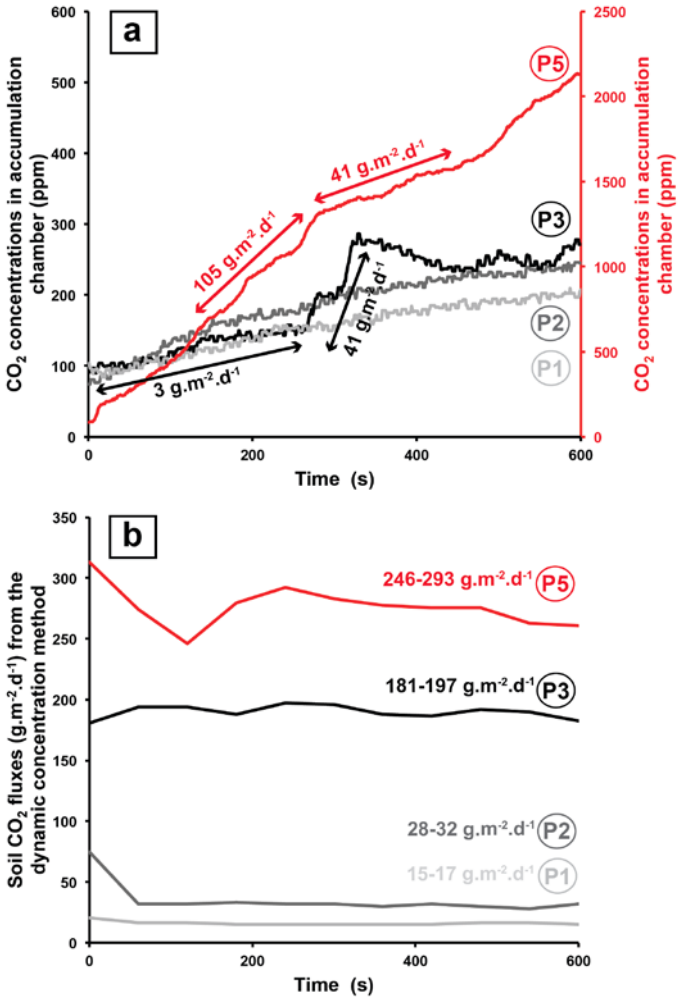


Fig. 3 : Comparison of FLUX 3 (a) and of FLUX 1 (b) temporal signal during 10 minutes of continuous measurements on four distinct points (P1, P2, P3 and P5) at GITN.

This test was performed three times during periods representative of the soil CO_2 fluxes temporal variability at GITN (see 5.1.), i.e. during periods of low, medium and high soil CO_2 fluxes. We have then compared the 4 different obtained fluxes (FLUX1-4) considering all the points (Fig. 4a) then filtering the data potentially affected by a windspeed effect during the measurments (Fig. 4b). Better correlations are obtained in the second case. However in both cases we highlight that :

(1) FLUX 1 (at 50 cm-depth from the dynamic concentration) and FLUX 2 (on the floor from the accumulation chamber clogging the hole) confirm the huge discrepancy underlined above. FLUX 2 represents less than 9% of the FLUX 1 values;

(2) the discrepancy between FLUX 1 and FLUX 3 (on the floor from the accumulation chamber opening the hole) is lower. FLUX 3 accounts for about 20% of FLUX 1 values. It may highlight that soil CO_2 is preferentially released when the first layer of the soil is by-passed;

(3) an opposite discrepancy is observed between FLUX 1 and FLUX 4 (estimating the flux at 40 cm-depth from the accumulation chamber). Actually, in this case FLUX 1 represents less than 5% of FLUX 4;

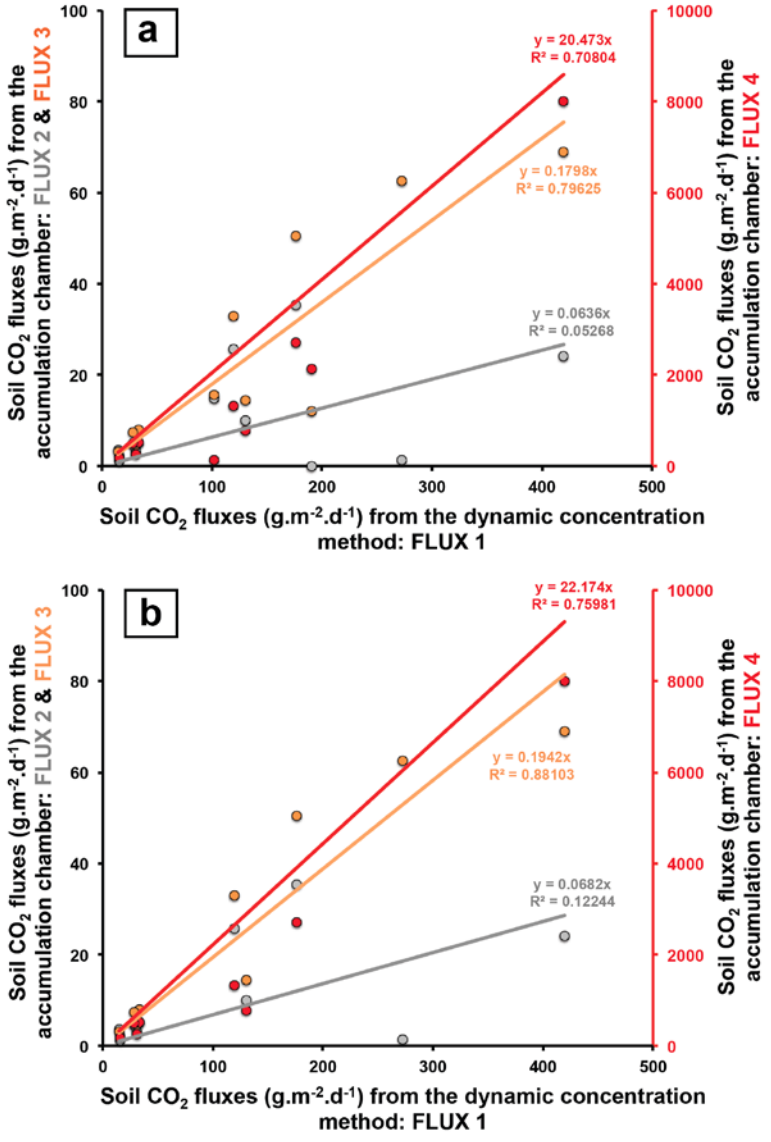


Fig. 4 : Comparison between the 4 types of fluxes described in Fig. 2 on four different points at GITN. The test was reiterated 3 times during periods of high, medium and low soil CO_2 fluxes at GITN. (a) Raw data. (b) Filtered data, removing data potentially affected by a windspeed effect (see text for explanation).

We highlight here (1) a better consistency between the « dynamic concentration » method and the « accumulation chamber » method is observed when the first soil layer is by-

passed (FLUX 3), and (2) that soil CO_2 fluxes probably involve an horizontal component potentially favored by soil heterogeneities (FLUX 4; Chapter 5).

Soil heterogeneities

In order to study the effect of the first soil layer and of potential soil heterogeneities highlighted in the previous parts (Chapter 5), we performed a 120 cm-log at P3 that is the easiest site to dig (Fig. 5). It evidences an important vertical soil variability on this restricted area :

(1) the first 25 cm (U1 on Fig. 5) are defined by the finest products (U1);

(2) the soil is progressively enriched in coarser products down to 60 cm-depth (U2). The last roots are observed at 40 cm-depth (i.e. above the depth of the probe);

(3) soil properties mark an important change between 60 and 80 cm-depth with the presence of pluridecametric rock blocks trapped in a very fine matrix (U3; clay-type);

(4) the 80-115 cm-depth section (U4) is defined by lapilli, the coarser ones were found in depth. This lapilli layer could be related to the Piton Partage eruptive activity (less than 2 km-far; Di Muro, pers. com.);

(5) at depths greater than 115 cm, lapilli are rarely present and mostly trapped in a fine matrix (U5).

With respect to this soil stratigraphy, we have sampled gas vials each 20 cm-depth in order to study the vertical evolution of CO_2 contents and carbon isotopes (Fig. 5). We note that the first centimeters host low CO_2 content (1760 ppm) but defined by the highest $\delta^{13}C$ (-14.7‰). Within U2 (reached by the probe of the « dynamic concentration » method), i.e. between this layer of fine products (U1) and the second less permeable layer (U3), the highest CO_2 contents are measured (up to 5363 ppm) with intermediate $\delta^{13}C$ values (-15.5‰). Finally, below the less permeable U3 layer, the lowest CO_2 contents (down to 745 ppm) and $\delta^{13}C$ values (-18.2‰) are recorded.

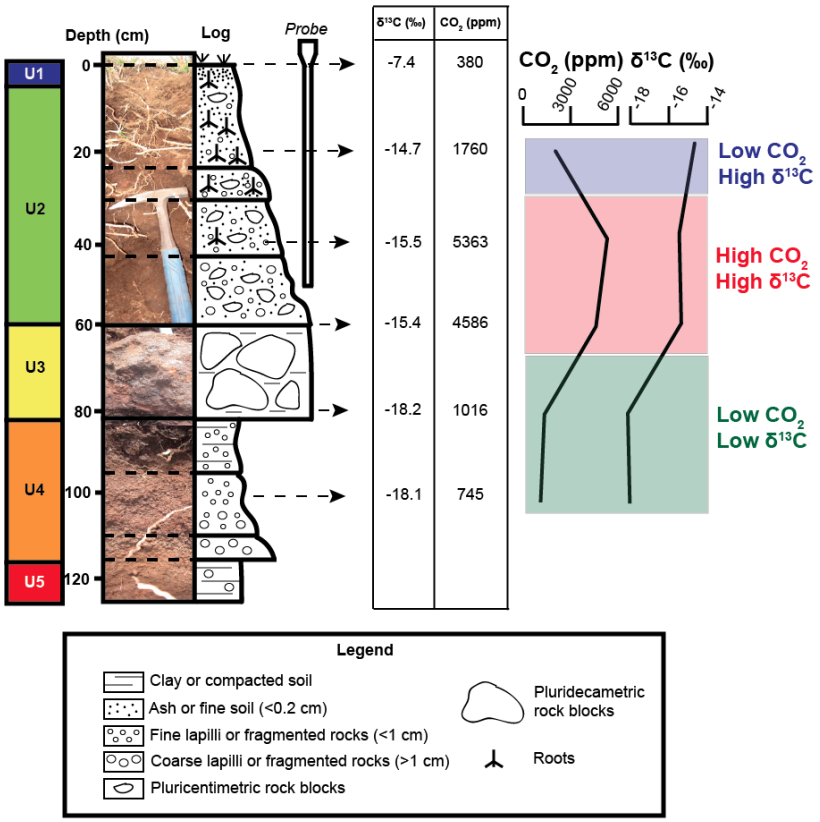


Fig. 5 : Vertical 120 cm-log of the soil at P3 (GITN) and corresponding CO_2 contents and $\delta^{13}C$ values sampled each 20 cm.

The progressive ^{13}C depletion in depth seems reminiscent of a diffusive process effect, fractionating the $\delta^{13}C$ ratio (Lewicki *et al.*, 2003; Federico *et al.*, 2010). In order to investigate such potential effect, we have performed 3 supplemental soil vertical samplings (Fig. 6) : at P5 (GITN) set by the highest soil CO_2 fluxes in this study and close to the permanent stations (PCRN, BLEN; Fig. 6).

At GITN, both sites (P3 and P5) record low CO_2 contents and $\delta^{13}C$ signature at depth >60 cm (filled in green on Fig. 6). Highest CO_2 contents and higher $\delta^{13}C$ ratio is present at 50 cm-depth (filled in red) whereas the highest $\delta^{13}C$ ratio is present at 20 cm-depth but with a low CO_2 content (filled in blue). Such high $\delta^{13}C$ ratio with low CO_2 content close to the surface can be related to air infiltration in the soil. Actually, such characteristics may be reached by a mixing process between air (32-48%; -7.4‰ -380 ppm; Liuzzo *et al.*, 2015) and the CO_2 content stored at 50 cm-depth. A similar observation may be made at PCRN whereas this phenomenon is more limited at BLEN (3% of air contribution). Federico *et al.* (2010) highlighted that such air contribution in the first soil layer is less important when measured soil CO_2 fluxes are higher. It is the case in this study, where measured soil CO_2 fluxes are higher at BLEN (15 $g.m^{-2}.d^{-1}$) than on other sites (mostly <4 $g.m^{-2}.d^{-1}$). Interestingly the depth of this layer is fully consistent with the end of the root zone (Fig. 5) and we stress that air infiltration may be facilitated by soil respiration.

Federico *et al.* (2010) also evidenced that diffusive process (and $\Delta^{13}C$ positivation up to 4‰) is characterized by a vertical gradient of CO_2 contents with higher CO_2 contents in depth. This is clearly not the case here where (1) CO_2 contents (excluding the 20 cm-depth

measurement contaminated by the air) are either constant (BLEN, PCRN) or higher close to the floor (GITN).

Lewicki *et al.* (2003) argue than such sawtooth variations of CO_2 contents in the soil is related to a wind effect trigerring CO_2 propagation in soil fractures. But, we saw that the wind influence is absent at PCRN and GITN (P3) and limited at GITN (P5). Moreover, such effect should involve a $\delta^{13}C$ positivation of the low CO_2 contents (by air mixing) that is not observed. Consequently, we stress that soil CO_2 fluxes at Piton de la Fournaise is mostly triggered by an adventive process rather than a diffusive one or by a wind effect. As a matter of fact, Granieri *et al.* (2003) observed that the presence of a pressure-dependent component in temporal series of soil CO_2 fluxes favors an adventive process rather than a diffusive one. In this study, pressure and temperature (collinear) variations are the first contributing environmental parameters to the temporal soil CO_2 signal at GITN (see Chapter 5) and this sustains the idea of a dominant advective process.

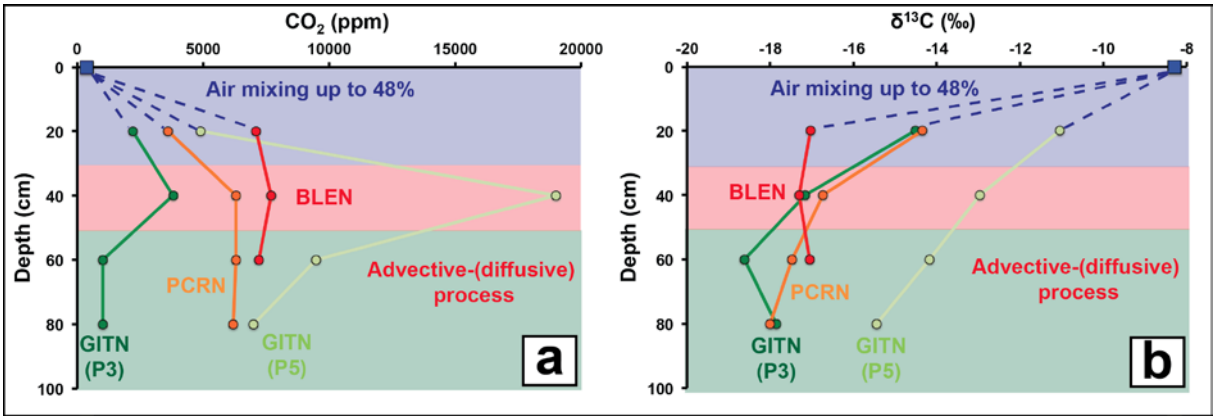


Fig. 6 : Soil CO_2 vertical profiles ($\delta^{13}C$) performed at GITN (P3,P5) and at PCRN-BLEN (OVPF permanent stations). The vertical soil heterogeneity is represented by the blue, red and green filled parts in accordance with Fig. 5.

Conceptual model to explain soil CO_2 degassing at Piton de la Fournaise

Contrary to the diffusive process, triggered by a concentration gradient, the adventive process is triggered by a pressure gradient. Lewicki *et al*. (2003) noted that the adventive process should not significantly fractionate the $\delta^{13}C$.

Temporal measurements performed at 50 cm-depth during more than one year at P5 (GITN) show a good correlation between soil CO_2 enrichment and $\delta^{13}C$ positivation (Fig. 7a). Granieri *et al.* (2003) showed that on temporal carbon isotopic series, $\delta^{13}C$ may be lowered either during rainy events (fractionation by cold water interaction; Giammanco *et al.*, 1998) or during hot seasons, favoring the contribution of the organic component. At La Réunion, during hot and rainy seasons (i.e. November-April), the $\delta^{13}C$ ratio shows the opposite behavior that limits such seasonal effect at P5 on the $\delta^{13}C$ ratio. At P5, the ^{13}C enrichment could neither be related to an interaction with the hydrothermal system (water interaction at high temperature; Giammanco *et al.*, 1998) because no hydrothermal emissions are present in this peripheral site.

Thus, on one side, we stress that the observed ^{13}C enrichment is mostly due to a higher contribution of the magmatic component (Liuzzo *et al.*, 2015). The absence of high $\delta^{13}C$ ratios in the deepest part of the vertical soil profile may be explained by a preferential upward CO_2 migration through soil (micro)fractures (Lewicki *et al.*, 2003), by-passing more impermeable layer. This hypothesis is supported at GITN by the low CO_2 contents and low $\delta^{13}C$ ratio in depth (U3-U5; Fig. 5).

In conclusion, even if this part constitutes a preliminary study and requires further investigations, we propose a potential conceptual model of soil CO_2 degassing based on the results presented above (Fig. 7b). The adventive process seems dominant at Piton de la Fournaise and thus soil CO_2 fluxes are mostly triggered by a source pressure change (ΔP on Fig. 7b). Soil heterogeneities are important and the upward CO_2 migration may be favored by a preferential microfracturation allowing the gas to by-pass some layers (Layer 3). The absence of pressure change and/or the CO_2 storage in less permeable layers may result in lower $\delta^{13}C$ ratios due to longer CO_2 residence times favoring ^{13}C organic-water depletion. On the contrary, in more permeable layer (Layer 2), CO_2 enrichment is correlated with a $\delta^{13}C$ positivation. Depending on the horizontal gradient of CO_2 concentrations in this kind of layer (ΔC on Fig. 7b), horizontal transport could occur as suggested above in our test (Fig. 3, 4). As a matter of fact, at GITN, CO_2 contents at 50 cm-depth strongly varies between points only separated by few meters (see Chapter 5). Finally, the first fine layer (Layer 1) may (1) prohibit soil CO_2 release, (2) trigger the horizontal CO_2 transport component, and (3) is more prone to be set by air contamination (roots layer).

The two main insights resulting from these measurements and from the related conceptual model are that :

(1) the presence of the first fine soil layer may prohibit CO_2 release and thus may account for the observed discrepancy between soil CO_2 fluxes measured on the floor

(accumulation chamber) and estimated at 50 cm-depth (dynamic concentration method);

(2) at Piton de la Fournaise, the « dynamic concentration » is thus more prone to track soil CO_2 fluxes and induced temporal variations related to the volcanic activity (either due to the contribution of a CO_2 magmatic component or to a simple pressure change).

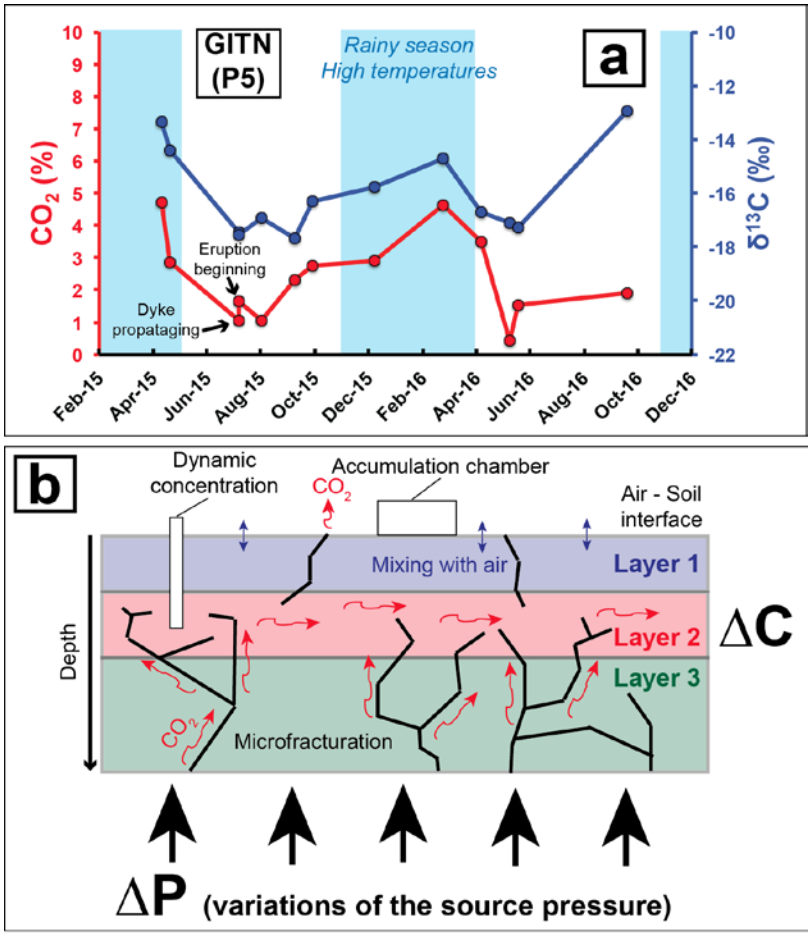


Fig. 7 : (a) Temporal evolution of CO_2 contents and $\delta^{13}C$ ratios at P5 (GITN). (b) Conceptual model of the mechanisms involved in soil CO_2 degassing at Piton de la Fournaise.

Annexe M12 : Boudoire *et al.* (2017b)

Environnemental Parameters

PCRN (957 days)

	mean	*σ*	*max*	*min*
Air Temperature	14 °C	3 °C	20 °C	14 °C
Air Temperature	*14 °C*	*3 °C*	*20 °C*	*7 °C*
Soil Temperature	*7 °C*	*4 °C*	*17 °C*	*-4 °C*
Pressure	849 mbar	3 mbar	856 mbar	835 mbar
Air moisture	**95 %**	**9 %**	**114 %**	**35 %**
Windspeed	0.4 m/s	0.5 m/s	5.9 m/s	0.0 m/s
Rainfall	*5 mm/day*	*21 mm/day*	*460 mm/day*	*0 mm/day*
Soil CO_2 molar fraction	0.70 %	0.24 %	1.20 %	0.03 %
Soil CO_2 flux	130 $gm^{-2}d^{-1}$	45 $gm^{-2}d^{-1}$	224 $gm^{-2}d^{-1}$	6 $gm^{-2}d^{-1}$

PNRN (685 days)

	mean	*σ*	*max*	*min*
Air Temperature	17 °C	2 °C	22 °C	12 °C
Pressure	900 mbar	3 mbar	907 mbar	883 mbar
Air moisture	**95 %**	**6 %**	**114 %**	**74 %**
Windspeed	0.4 m/s	0.0 m/s	1.5 m/s	0.0 m/s
Rainfall	*11 mm/day*	*33 mm/day*	*517 mm/day*	*0 mm/day*
Soil CO_2 molar fraction	0.07 %	0.01 %	0.09 %	0.05 %
Soil CO_2 flux	12 $gm^{-2}d^{-1}$	1 $gm^{-2}d^{-1}$	18 $gm^{-2}d^{-1}$	10 $gm^{-2}d^{-1}$

Instrumental sensors' terms of use

	resolution	*error*	*max*	*min*
Temperature*	x	0.3 °C	45 °C	0 °C
Pressure*	0.5 mbar	1 mbar	1150 mbar	800 mbar
Air moisture	x	2 %	100 %	0 %
Windspeed	0.4 m/s	1 m/s	70 m/s	0 m/s
Rainfall	0.2 mm	5% relative	127 mm/h	0 mm/h
Soil CO_2 molar fraction	<0.004 %	2% relative	10 %	0 %

Table S1. Meteorological and soil CO_2 flux statistics for each station (PCRN and PNRN). Instrumental sensors' terms of use are reported. * Range of parameters for an optimized correction of line broadening and linear sensor output (unreliable values in bold). Pressure and case temperature were always in the recommended pressure and temperature intervals for the acquisition of measurements presented in this study. Humidity sensor of OVPF stations displays partly corrupted readings with apparent values >100%. However, comparison with accurate meteorological station (Météo France) reveals good correlation between the two distinct sensors (R^2 >0.9). In order to correlate with rainfall data close to the (shielded) PNRN station and to validate PCRN data, rainfall datasets from Météo-France stations (within La Plaine des Palmistes for PNRN and few meters far from PCRN) have been used. Soil temperature at 10 cm-depth was also provided by Météo-France for PCRN. Statistics from Météo France sensors are in italic. Estimation of soil CO_2 flux is provided, using a permeability coefficient fixed at 35 μm^2 in accordance with previous studies on Piton de la Fournaise [Liuzzo *et al.*, 2015; and references therein].

PCRN

		Environnemental Parameters							
		Temperature (Air)	Temperature (Soil)	Pressure	Air Moisture	Wind Direction	Wind Speed	Rain	Tide-gauge
R^2	Raw data	**0.61**	**0.38**	**0.31**	0.00	0.01	0.00	0.02	**0.20**
	After LRA 1	0.00	0.00	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00

PNRN

		Environnemental Parameters							
		Temperature (Air)	Temperature (Soil)	Pressure	Air Moisture	Wind Direction	Wind Speed	Rain	Tide-gauge
R^2	Raw data	**0.09**	X	**0.05**	**0.05**	0.00	0.03	0.02	0.01
	After LRA 1	0.00	X	0.00	0.04	0.00	**0.08**	0.01	0.00
	After LRA 2	0.00	X	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00

Table S2. Correlation between soil CO_2 flux and environmental parameters before and after linear regressions for the two stations, PCRN and PNRN. For the correction, linearly correlated data are regressed to the average environmental parameter calculated for the whole time series (2013-2016). Daily average data were preferred to hourly data because of better correlation with environmental parameters and minimization of fast changing environmental factors. Gaps that did not exceed a few days were filled by linear interpolation. Multi-collinearity between parameters permits linear regression analysis (LRA). Environmental parameters contributing more than 5% to the signal noise in bold (temperature is the main contributing factor). PNRN is less affected by environmental parameters due to its location in shelters below a building built on pillars, making it completely isolated from rain. A second correction is applied to remove the minor influence of wind speed on soil CO_2 fluxes larger than 0.10% (identification of population by graphical approach; Sinclair, 1974) where the contribution is most important (R^2 = 0.18).

PCRN

Multilinear Regression Analysis

	coeff	σ	t	P > Abs(t)	Adj. R^2	F-stat	Cond. No.
Temperature (Air)	2.69	0.41	6.63	0.00	0.64	524	**325000**
Temperature (Soil)	1.16	0.39	2.99	0.00			
Pressure	-12.87	0.67	-19.31	0.00			
Constant	-1982.31	348.89	-5.68	0.00			

Linear Regression Analysis 1

	coeff	σ	t	P > Abs(t)	Adj. R^2	F-stat	Cond. No.
Temperature	-12.84	0.39	-37.87	0.00	0.61	1440	
Constant	314.17	4.21	63.81	0.00			

PNRN

Multilinear Regression Analysis

	coeff	σ	t	P > Abs(t)	Adj. R^2	F-stat	Cond. No.
Temperature	0.00	0.00	-0.42	**0.67**	0.18	27	**396000**
Pressure	4.83	0.71	6.76	0.00			
Air Moisture	0.02	0.01	3.59	0.00			
Windspeed	-0.02	0.02	-1.54	**0.12**			
Pluviometry	0.12	0.02	5.51	0.00			
Constant	29.45	14.43	2.04	0.04			

Linear Regression Analysis 1

	coeff	σ	t	P > Abs(t)	Adj. R^2	F-stat	Cond. No.
Temperature	0.12	0.02	7.48	0.00	0.09	56	
Constant	9.84	0.32	31.11	0.00			

Linear Regression Analysis 2 (on values >0.10%)

	coeff	σ	t	P > Abs(t)	Adj. R^2	F-stat	Cond. No.
Windspeed	7.22	2.04	3.53	0.00	0.17	12	
Constant	11.80	0.37	32.14	0.00			

Table S3. Results from multi-linear regression analysis and simple linear regression analysis calculations (coefficient : coeff, and standard deviation : σ). High (in bold) condition number (Cond. No.) displayed by multi-linear regression analysis reveals important multi-collinearity between environmental parameters used for the calculations involving corrections by linear regression analysis. F-statistic (F-stat) value more than 1 rejects the null hypothesis (at least one of the coefficients of exogenous parameter is not null). Absolute t-test (t) value higher than two highlights confident relation between the exogenous parameter

and the signal. P-value (P) represents the probability to obtain the same coefficients if the null hypothesis was true. In this study, p-values are close to 0, confirming the reliability of the correcting model.

PCRN

	Anomaly Population 1	**Background** Population 2
GA Mean ($gm^{-2}d^{-1}$)	153	119
Distribution (%)	44	56
r^2	0.94	0.95
ML Mean ($gm^{-2}d^{-1}$)	158	125
ML Threshold (Mixed pop. contribution <5 %)	>145	<112

PNRN

	Anomaly Population 1	**Intermediate** Population 2	**Background** Population 3
GA Mean ($gm^{-2}d^{-1}$)	15.4	12.5	11.5
Distribution (%)	9	49	42
r^2	0.90	0.98	0.93
ML Mean ($gm^{-2}d^{-1}$)	15.9	12.3	11.5
ML Threshold (Mixed pop. contribution <5 %)	>14.0	X	<11.5

Table S4. Statistics of soil CO_2 fluxes populations for each station determined by both the graphical approach (e.g. GA) proposed by Sinclair [1974] and the maximum-likelihood (ML) method [Elio *et al.*, 2016]. Both approaches produce similar results. Two and three populations are identified in the PCRN and PNRN datasets, respectively. Population 1 represents the main anomaly with a contribution of other populations <5 %. Corresponding soil CO_2 flux anomalies are consequently >145 $gm^{-2}d^{-1}$ and >14 $gm^{-2}d^{-1}$ at PCRN and PNRN, respectively (thresholds in Fig. 3). In both datasets, the two populations with lower fluxes may be considered as representative of the background.

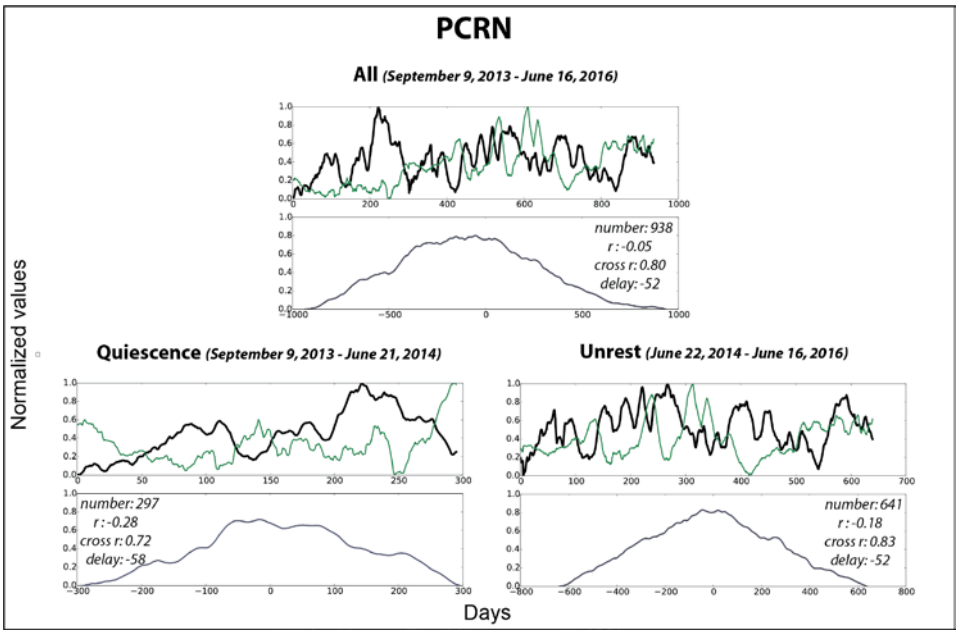


Figure S1. Results from cross-correlations between normalized 15-day moving average soil CO_2 fluxes at PCRN (black line) and GITG-PRAG baseline (green line) for the complete 2013-2016 period and for specific time windows (2013-2014 quiescence period and 2014-2016 unrest period). Absolute Pearson coefficient (r) above 0.45 and cross-correlation above 0.85 are in shaded green. Location of GITG and PRAG GNSS stations (Fig. 1), just outside the central area, and 3-4 km from the summit stations allows to minimize the effect of high amplitude ground displacement occurring at the beginning of each dyke injections [Peltier et al., 2016]. At Piton de la Fournaise, shallow (<2.5 km-depth) dyke injections to the surface are, always accompanied by pluri-cm ground displacements on the terminal cone and along the dyke path [Peltier et al., 2009]. Distant baselines, as GITG-PRAG, are instead indicators of deeper processes with smaller displacement amplitude, not exceding 2-3 cm.

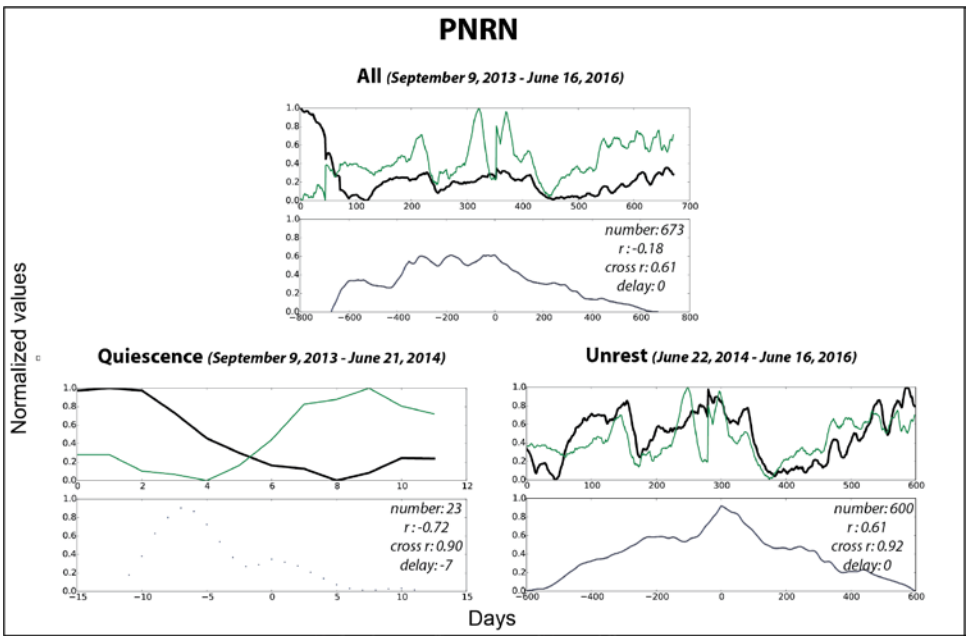


Figure S2. Results from cross-correlations between normalized 15-day moving average soil CO_2 fluxes at PNRN (black line) and GITG-PRAG baseline (green line) for the complete 2013-2016 period and specific time windows (P1, P2+P3+P4+P5). Absolute Pearson coefficient (r) above 0.45 and cross-correlation above 0.85 are in shaded green.

Annexe M13 : Nomenclature associée à l'activité éruptive du Piton de la Fournaise

La nomenclature associée aux différents types d'éruption est riche de termes (centrale, périphérique, excentrique, latérale, radiale, sommitale, terminale, proximale, distale, …), chaque édifice possédant généralement sa propre nomenclature.

Au Piton de la Fournaise, il fut d'usage de distinguer trois catégories d'éruptions selon leur localisation sur l'édifice (Bachèlery, 1981; Peltier *et al.*, 2009) : (1) sommitale (au sommet du cône terminal), (2) proximale (sur les flancs et à la base du cône terminal) et; (3) distale (à plus de 3 km du sommet du cône terminal). En complément, Bachèlery (1981) décrit les (4) éruptions excentriques comme étant à l'origine des grands cônes scoriacés caractéristiques des abords de la côte, sur les pentes basses du volcan. Michon *et al.* (2015) ont, quant à eux, récemment proposé une nomenclature basée, non pas sur la localisation des sites éruptifs, mais sur les connexions avec la plomberie magmatique. Ces auteurs distinguent ainsi : (1) les éruptions sur les rifts zones sommitales (N25-30 et N120) et externes (NE, SE, E) issues de la partie centrale superficielle de la plomberie magmatique et, (2) les éruptions sur la rift zone NO en lien avec les parties les plus profondes de la plomberie magmatique.

Au Nyamuragira, autre volcan bouclier en République Démocratique du Congo, une distinction est faite entre (Smets *et al.*, 2015) : (1) les éruptions sommitales et sur les flancs supérieurs, (2) les éruptions de flancs classiques (<8 km du sommet), (3) les éruptions longues de flancs (10-15 km du sommet) et, (4) les éruptions atypiques ou isolées (>15 km du sommet). Les deux premiers groupes représentent la majorité des éruptions (68%) et sont interprétés comme liés au système central superficiel (3-7 km de profondeur) et au champ de contraintes lié au poids de l'édifice. Le troisième groupe est pétrologiquement similaire mais émet des volumes plus conséquents sur de longues éruptions. Il est rattaché également au système central superficiel mais souligne parfois une contribution plus profonde. Le dernier groupe est cependant distinct des autres, avec des arguments pétrologiques en faveur d'une source plus profonde, présentant un lien plus direct avec la tectonique régionale.

Sur l'Etna, Neri *et al.* (2011) distinguent pour les éruptions sur les flancs de l'Etna, (1) les éruptions « centrales-latérales » alimentées par un transfert de magma depuis le conduit central le long de zones de faiblesse structurales (dykes radiaux) aboutissant à la propagation de longs systèmes fissuraux (jusqu'à 5 km en 2002) et (2) les éruptions « excentriques » à partir d'un nouveau conduit, indépendant du conduit central superficiel, se restreignant à une fissure courte et/ou à quelques évents localisés. Ce type d'activité est caractérisé par un indice d'explosivité plus élevé (dégazage indépendant du dégazage central). Romano et Sturiale (1982) proposent en ce sens que les éruptions excentriques soient liées à des structures tectoniques régionales et donc à une dynamique plus large.

Au regard de la terminologie décrite sur ces différents édifices, il apparaît qu'une certaine confusion naît du fait que, selon les auteurs, l'activité éruptive est décrite par rapport (1) à la localisation géographique des évents (e.g. Piton de la Fournaise; Peltier *et al.*, 2009), (2) à la partie de la plomberie magmatique mise à contribution (e.g. Etna; Neri *et al.*, 2011;

Piton de la Fournaise; Michon *et al.*, 2015), ou (3) à une combinaison des deux (e.g. Nyiamulagira; Smets *et al.*, 2015). Nous proposons ici un possible consensus, basé sur notre étude au Piton de la Fournaise, en recoupant les différents termes usités dans la littérature.

Distinguer les éruptions « centrales-latérales » rattachées à une dynamique centrale superficielle et les éruptions « excentriques » témoignant de processus plus profonds, indépendamment de l'activité de la zone centrale, nécessite une connaissance des processus magmatiques associés et est difficilement utilisable pour catégoriser les évents éruptifs de manière purement informelle. Par exemple au Piton de la Fournaise, le Cratère Hudson se situe dans l'Enclos Fouqué et témoigne de processus profonds, proches de la notion d'éruption « excentrique », alors que les éruptions du type 1977, en dehors de l'Enclos (sur les rift zones NE et SE), sont quant à elles issues d'une dynamique centrale superficielle. De plus la notion de « profond » et d' « indépendance par rapport à l'activité centrale » est difficilement quantifiable.

En conséquence, nous préconisons dans un premier temps de distinguer les éruptions par leur localisation géographique. Cette distinction se base généralement sur la présence d'un contraste géomorphologique marqué telles les bordures d'une caldeira ou les limites topographiques du cône terminal (Villeneuve et Bachèlery, 2006; Peltier *et al.*, 2009; Smets *et al.*, 2015). Au Piton de la Fournaise, la caldeira de l'Enclos Fouqué représente un tel contraste géomorphologique, permettant de distinguer les éruptions dans l'Enclos Fouqué (les plus fréquentes) des éruptions hors Enclos (moins fréquentes mais affectant les zones peuplées; Villeneuve et Bachèlery, 2006). D'une manière générale, cela revient à distinguer les éruptions dites « centrales » des éruptions « périphériques », i.e. « sur le pourtour de quelque chose » (cf. Larousse) en l'occurrence sur le pourtour de l'Enclos Fouqué.

A noter, que d'un point de vue purement étymologique l'activité magmatique « périphérique » sur les édifices volcaniques est souvent désignée comme :

(1) « parasitique », i.e. « vivant sur un organisme différent »;

(2) « excentrique », i.e. « située loin du centre »;

(3) « satellite », i.e. « géographiquement séparée d'un centre plus important mais qui a des relations étroites avec lui »;

(4) « adventive », i.e. « se dit de cônes et de cratères secondaires qui se développent sur les pentes d'un volcan ».

La première définition (1) est davantage à connotation biologique que géologique et n'est donc pas adaptée au contexte volcanique. La notion (2) d' « excentrique » semble mieux adaptée que celle de (3) « satellite » qui implique des connexions étroites avec les systèmes centraux, chose difficilement quantifiable sans réaliser une étude fine sur l'origine des produits associés. Mais ceci est également valable pour la notion (2) d'« excentrique » au sens de Rittman et Sato (1973) qui la définit comme liée à une activité magmatique profonde par rapport à l'activité centrale. Le terme (4) « adventif » fait quant à lui référence à une localisation sur les pentes d'un volcan. Cependant, au Piton de la Fournaise, deux types

d’évents adventifs sont décrits pouvant générer une certaine confusion dans la nomenclature : (4a) ceux présents dans la zone centrale (i.e. délimitée par la bordure de la caldeira en U formant l’Enclos Fouqué). Ces évents sont situés sur les pentes du cône terminal (cratère Bory et Dolomieu), et sont majoritairement liés à une dynamique centrale superficielle et, (4b) ceux présents sur les pentes du massif en-dehors de la zone centrale (i.e. en dehors de l’Enclos Fouqué). La notion de « périphérique » semble donc la plus adaptée pour décrire les éruptions d’un point de vue essentiellement géographique.

Dans un second temps, il est possible de préciser cette nomenclature purement géographique si des contraintes sont fixées sur l’origine des produits émis. A ce titre, les éruptions peuvent être soit :

(1) terminales si issues de la partie superficielle de la plomberie magmatique. Ces éruptions peuvent être soit sommitales (i.e. dans la zone centrale; e.g. 2014, 2015) ou latérales (i.e. dans la zone périphérique; e.g. 1977, 1986);

(2) radiales (e.g. Formica Léo, Hudson) si issues de la partie profonde centrée de la plomberie magmatique;

(3) excentriques (e.g. Piton Chisny) si issues de niveaux profonds décentrés par rapport à la plomberie magmatique centrale.

Références complémentaires

Rittmann, A. and Sato, M., 1973. Structure and Evolution of Mount Etna [and Discussion]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 274(1238), pp.5-16.

Romano, T. and Sturiale, C., 1982. The historical eruptions of Mt. Etna (volcanological data). Mem. Soc. Geol. It., 23, pp.27-48.

Annexe M14 : Matériel supplémentaire

Les tables suivantes sont disponibles sous forme électronique avec la version électronique du mémoire ou sur demande auprès de l'auteur du manuscrit :

→ Table analyse en roche totale (Boudoire *et al.*, en préparation - JPet)

→ Table analyse des minéraux (Boudoire *et al.*, en préparation - Contrib.)

→ Table analyse des inclusions vitreuses (Boudoire *et al.*, en préparation - Contrib.)

→ Tables analyse des inclusions fluides (Boudoire *et al.*, en préparation - EPSL)

POLE RECHERCHE
Ecoles **D**octorales

LETTRE D'ENGAGEMENT DE NON-PLAGIAT

Je, soussigné(e) M. BOUDOIRE Guillaume ,

en ma qualité de doctorant(e) de l'Université de La Réunion, déclare être conscient(e) que le plagiat est un acte délictueux passible de sanctions disciplinaires. Aussi, dans le respect de la propriété intellectuelle et du droit d'auteur, je m'engage à systématiquement citer mes sources, quelle qu'en soit la forme (textes, images, audiovisuel, internet), dans le cadre de la rédaction de ma thèse et de toute autre production scientifique, sachant que l'établissement est susceptible de soumettre le texte de ma thèse à un logiciel anti-plagiat.

Fait à ST DENIS le : 15/09/2017

Signature :

Extrait du Règlement intérieur de l'Université de La Réunion
(validé par le Conseil d'Administration en date du 11 décembre 2014)

Article 9. Protection de la propriété intellectuelle – Faux et usage de faux, contrefaçon, plagiat

L'utilisation des ressources informatiques de l'Université implique le respect de ses droits de propriété intellectuelle ainsi que ceux de ses partenaires et plus généralement, de tous tiers titulaires de tels droits.
En conséquence, chaque utilisateur doit :
- utiliser les logiciels dans les conditions de licences souscrites ;
- ne pas reproduire, copier, diffuser, modifier ou utiliser des logiciels, bases de données, pages Web, textes, images, photographies ou autres créations protégées par le droit d'auteur ou un droit privatif, sans avoir obtenu préalablement l'autorisation des titulaires de ces droits.

La contrefaçon et le faux
Conformément aux dispositions du code de la propriété intellectuelle, toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle d'une œuvre de l'esprit faite sans le consentement de son auteur est illicite et constitue un délit pénal.
L'article 444-1 du code pénal dispose : « Constitue un faux toute altération frauduleuse de la vérité, de nature à causer un préjudice et accomplie par quelque moyen que ce soit, dans un écrit ou tout autre support d'expression de la pensée qui a pour objet ou qui peut avoir pour effet d'établir la preuve d'un droit ou d'un fait ayant des conséquences juridiques ».
L'article L335_3 du code de la propriété intellectuelle précise que : « Est également un délit de contrefaçon toute reproduction, représentation ou diffusion, par quelque moyen que ce soit, d'une œuvre de l'esprit en violation des droits de l'auteur, tels qu'ils sont définis et réglementés par la loi. Est également un délit de contrefaçon la violation de l'un des droits de l'auteur d'un logiciel (…) ».

Le plagiat est constitué par la copie, totale ou partielle d'un travail réalisé par autrui, lorsque la source empruntée n'est pas citée, quel que soit le moyen utilisé. Le plagiat constitue une violation du droit d'auteur (au sens des articles L 335-2 et L 335-3 du code de la propriété intellectuelle). Il peut être assimilé à un délit de contrefaçon. C'est aussi une faute disciplinaire, susceptible d'entraîner une sanction.
Les sources et les références utilisées dans le cadre des travaux (préparations, devoirs, mémoires, thèses, rapports de stage…) doivent être clairement citées. Des citations intégrales peuvent figurer dans les documents rendus, si elles sont assorties de leur référence (nom d'auteur, publication, date, éditeur…) et identifiées comme telles par des guillemets ou des italiques.

Les délits de contrefaçon, de plagiat et d'usage de faux peuvent donner lieu à une sanction disciplinaire indépendante de la mise en œuvre de poursuites pénales.